

N° d'ordre: 373

50376
1989
145

50376
1989
145

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en SPECTROCHIMIE

par

Patrice CODDEVILLE

Formation de l'ozone, polluant de la troposphère:
- étude expérimentale dans l'environnement et par
modélisation lagrangienne
- évaluation de l'impact de l'heure d'été sur la
pollution photooxydante



Soutenue le 5 juillet 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

MM. P. LEGRAND

Président du Jury

JC. DECHAUX
C. ELICHEGARAY
P. FOSTER
D. LANSIAUX
R. GUILLERMO

Examineurs



50376 1989 145

Ce travail a été réalisé conjointement au Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai et au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois.

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

J'exprime toute ma gratitude à **Monsieur LUCQUIN**, Directeur du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois ainsi qu'à son successeur **Monsieur SOCHET**, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je prie **Monsieur LEGRAND**, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, 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.

Je remercie très sincèrement **Monsieur ELICHEGARAY**, Directeur du service recherche de l'Agence pour la Qualité de l'Air, **Monsieur LANSIAUX**, Directeur des Recherches à l'Ecole des Mines de Douai et **Monsieur FOSTER**, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury de cette thèse.

J'exprime mes plus chaleureux remerciements à **Monsieur DECHAUX**, Maître de conférence à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, qui a été l'inspirateur de ce travail et dont la connaissance scientifique et la constante disponibilité m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier **Monsieur GUILLERMO**, Responsable du Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, pour l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail, ainsi qu'à la disponibilité constante dont il a fait preuve pour l'interprétation des résultats et la rédaction de ce mémoire. Ceci a été rendu plus aisé, guidé de ses conseils techniques éclairés par une grande rigueur scientifique.

Je remercie **Monsieur BOULANGER**, Responsable du Centre de Calcul de l'Ecole des Mines de Douai, ainsi que **Messieurs DEVELTER**, **THERY** et **CORDONNIER**, pour l'aide technique dont ils ont bien voulu me faire bénéficier en matière d'informatique.

	<u>Pages</u>
<u>CHAPITRE 2 : Modélisation et pollution photooxydante</u>	23
1 - Buts et intérêts de la modélisation	23
2 - Les classes de modèles	24
2.1 - Modèles eulériens	24
2.2 - Modèles lagrangiens	24
3 - Les principaux modèles existants	27
3.1 - Le modèle EKMA	27
3.2 - Le modèle AERE	28
3.3 - Le modèle RTM	28
3.4 - Les modèles du CIT	30
3.5 - Le modèle de PETERS	30
3.6 - Le modèle du laboratoire d'aérodologie de Toulouse	32
4 - Etude comparative des modèles	32
<u>CHAPITRE 3 : Description du modèle EKMA</u>	36
1 - Principales caractéristiques du modèle	36
1.1 - Définition du volume réactionnel	36
1.2 - Concentrations en polluants	36
1.3 - Ensoleillement	37
1.4 - Mécanisme réactionnel	37
1.5 - Cinétique des réactions et équations résolues par le modèle	37
2 - Données d'entrée	39
2.1 - Option MECH	39
2.1.1 - Les mécanismes chimiques	40
2.1.2 - Les constantes photolytiques	41
2.2 - Option PLAC	48
2.3 - Option TIME	49
2.4 - Option TEMP	49
2.5 - Option DILU ou MIXI	49
2.6 - Option EMIS	51
2.7 - Option CALC	52
2.8 - Option INIT	52
2.9 - Option REAC	52
2.10 - Option TRAN	52
2.11 - Options PLOT - ISOP - SPEC	54

Ce travail a été réalisé conjointement au Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai et au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois.

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

J'exprime toute ma gratitude à **Monsieur LUCQUIN**, Directeur du Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois ainsi qu'à son successeur **Monsieur SOCHET**, pour m'avoir accueilli dans leur laboratoire.

Je prie **Monsieur LEGRAND**, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, 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.

Je remercie très sincèrement **Monsieur ELICHEGARAY**, Directeur du service recherche de l'Agence pour la Qualité de l'Air, **Monsieur LANSIAUX**, Directeur des Recherches à l'Ecole des Mines de Douai et **Monsieur FOSTER**, Professeur à l'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de participer au jury de cette thèse.

J'exprime mes plus chaleureux remerciements à **Monsieur DECHAUX**, Maître de conférence à l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois, qui a été l'inspirateur de ce travail et dont la connaissance scientifique et la constante disponibilité m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je tiens à remercier **Monsieur GUILLERMO**, Responsable du Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, pour l'intérêt qu'il a toujours porté à ce travail, ainsi qu'à la disponibilité constante dont il a fait preuve pour l'interprétation des résultats et la rédaction de ce mémoire. Ceci a été rendu plus aisé, guidé de ses conseils techniques éclairés par une grande rigueur scientifique.

Je remercie **Monsieur BOULANGER**, Responsable du Centre de Calcul de l'Ecole des Mines de Douai, ainsi que **Messieurs DEVELTER, THERY** et **CORDONNIER**, pour l'aide technique dont ils ont bien voulu me faire bénéficier en matière d'informatique.

Je tiens à remercier *Mademoiselle MEUNIER* 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.

J'associe à ces remerciements *Mademoiselle ZIMMERMANN*, Docteur en Chimie de l'Université de Lille Flandres Artois, qui par une étroite collaboration lors de l'exploitation des résultats et un bon esprit de travail a contribué à la réalisation de ce travail.

Enfin, que *Monsieur HOUDRET*, *Monsieur GALLOO* ainsi que toute l'équipe du Département Chimie et Environnement soit remerciés pour leurs conseils avisés et leur bonne humeur communicative, rendant mon séjour enrichissant et agréable. Je leur exprime toute mon amitié.

SOMMAIRE

	<u>Pages</u>
<u>INTRODUCTION</u>	1
<u>CHAPITRE 1 : La pollution photooxydante</u>	3
1 - Premières observations	3
2 - Mécanisme de formation des oxydants photochimiques	3
2.1 - Fondements de la photochimie atmosphérique	3
2.2 - Cycle photolytique des oxydes d'azote	4
2.3 - Influence des hydrocarbures	7
3 - Origine et nature des polluants	8
3.1 - Les oxydes d'azote notés NO _x	8
3.2 - Les hydrocarbures	12
3.3 - Les oxydants photochimiques	14
3.3.1 - L'ozone	14
3.3.2 - Le nitrate de peroxyacétyle (PAN) et ses homologues	17
3.3.3 - Autres oxydants photochimiques	18
4 - Transport des oxydants photochimiques	20
5 - Pollution et météorologie	20
5.1 - Les vents	21
5.2 - Les inversions de température	21

	<u>Pages</u>
<u>CHAPITRE 2 : Modélisation et pollution photooxydante</u>	23
1 - Buts et intérêts de la modélisation	23
2 - Les classes de modèles	24
2.1 - Modèles eulériens	24
2.2 - Modèles lagrangiens	24
3 - Les principaux modèles existants	27
3.1 - Le modèle EKMA	27
3.2 - Le modèle AERE	28
3.3 - Le modèle RTM	28
3.4 - Les modèles du CIT	30
3.5 - Le modèle de PETERS	30
3.6 - Le modèle du laboratoire d'aérodologie de Toulouse	32
4 - Etude comparative des modèles	32
<u>CHAPITRE 3 : Description du modèle EKMA</u>	36
1 - Principales caractéristiques du modèle	36
1.1 - Définition du volume réactionnel	36
1.2 - Concentrations en polluants	36
1.3 - Ensoleillement	37
1.4 - Mécanisme réactionnel	37
1.5 - Cinétique des réactions et équations résolues par le modèle	37
2 - Données d'entrée	39
2.1 - Option MECH	39
2.1.1 - Les mécanismes chimiques	40
2.1.2 - Les constantes photolytiques	41
2.2 - Option PLAC	48
2.3 - Option TIME	49
2.4 - Option TEMP	49
2.5 - Option DILU ou MIXI	49
2.6 - Option EMIS	51
2.7 - Option CALC	52
2.8 - Option INIT	52
2.9 - Option REAC	52
2.10 - Option TRAN	52
2.11 - Options PLOT - ISOP - SPEC	54

<u>CHAPITRE 4</u> : Application du modèle EKMA à l'étude de l'influence de l'heure d'été sur la pollution photooxydante	55
1 - Présentation de l'étude	55
2 - Etude sur modèle : impact du profil d'émission	57
2.1 - Sélection des jours servant de base à la modélisation	58
2.2 - Simulations effectuées en utilisant le profil d'émission automobile parisien	58
2.3 - Simulations effectuées en utilisant un profil d'émission industriel	65
2.4 - Simulations réalisées en utilisant un profil d'émission mixte	69
2.5 - Premières conclusions	74
2.6 - Modélisation sur une période de deux jours	74
2.7 - Conclusion	77
3 - Etude comparative terrain-modèle de l'influence de l'heure d'été	78
3.1 - Résultats provenant des réseaux automatiques de mesure de la pollution atmosphérique	78
3.2 - Etude sur modèle et comparaison avec les résultats du terrain	79
3.3 - Conclusion	83
<u>CHAPITRE 5</u> : Validation du modèle EKMA à partir de campagnes de mesures	84
1 - Introduction	84
2 - Rapport technique sur l'équipement d'analyse des laboratoires mobiles	85
2.1 - Véhicules utilisés	85
2.2 - Equipement d'analyse des polluants	85
2.2.1 - Oxydes d'azote NO et NO ₂	85
2.2.2 - Ozone	85
2.2.3 - Hydrocarbures totaux et non méthaniques	86
2.2.4 - Dioxyde de soufre	86
2.3 - Mesure des paramètres météorologiques	86
2.3.1 - Température et humidité	86
2.3.2 - Pression atmosphérique	86
2.3.3 - Vitesse et direction du vent	87
2.3.4 - Stockage des données	87

	<u>Pages</u>
3 - Méthode de détermination de la trajectoire et des données d'entrée du modèle	87
3.1 - Détermination de la trajectoire suivie par la masse d'air	87
3.2 - Détermination des autres données d'entrée	88
3.2.1 - Mécanismes chimiques	88
3.2.1.1 - Mécanisme de Dodge	88
3.2.1.2 - Mécanismes du Carbon Bond	89
3.2.2 - Mesures d'hydrocarbures non méthaniques Application aux mécanismes chimiques	90
3.2.3 - Polluants en altitude	91
3.2.4 - Emissions	92
3.2.5 - Hauteur de mélange	93
3.2.6 - Atténuation des constantes photolytiques	93
4 - Campagne du Nord - Pas de Calais	94
4.1 - Bilan de la campagne de mesures	94
4.2 - Exploitation des résultats	96
4.2.1 - Journée du 9 Octobre 1986	96
4.2.1.1 - Résultats des mesures	96
4.2.1.2 - Données d'entrée du modèle	97
4.2.1.3 - Comparaison simulation-mesures	99
4.2.2 - Journée du 10 Octobre 1986	100
4.2.2.1 - Résultats des mesures	100
4.2.2.2 - Données d'entrée du modèle	102
4.2.2.3 - Comparaison simulation-mesures	106
4.2.3 - Journée du 14 Octobre 1986	107
4.2.3.1 - Résultats des mesures	107
4.2.3.2 - Données d'entrée du modèle	109
4.2.3.3 - Comparaison simulation-mesures	110
4.3 - Etude comparative des résultats simulés les 9, 10 et 14 Octobre	111
5 - Campagne de Fos-Berre	117
5.1 - Bilan de la campagne de mesures	117
5.2 - Exploitation des résultats	119
5.2.1 - Journée du 17 Septembre 1987	119
5.2.1.1 - Résultats des mesures	119
5.2.1.2 - Données d'entrée du modèle	119
5.2.1.3 - Comparaison simulation-mesures	128

	<u>Pages</u>
5.2.2 - Journée du 19 Septembre 1987	133
5.2.2.1 - Résultats des mesures	133
5.2.2.2 - Données d'entrée du modèle	136
5.2.2.3 - Comparaison simulation-mesures	143
5.3 - Tracé d'isopleths	144
5.4 - Réduction des émissions	152
5.5 - Examen critique des résultats	155
6 - Conclusions	156
<u>CONCLUSION</u>	157
<u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES</u>	160
<u>ANNEXE A</u>	167
<u>ANNEXE B</u>	172

I N T R O D U C T I O N

Les problèmes liés à l'ozone atmosphérique sont, depuis quelques années, parmi les préoccupations importantes des scientifiques mais aussi des pouvoirs publics de nombreux pays.

Nécessaire en altitude, dans la stratosphère, où il joue le rôle de filtre nous protégeant des rayons ultra-violet de forte énergie, l'ozone devient un polluant dans les basses couches de l'atmosphère en raison de sa toxicité vis à vis des organismes vivant à son contact et de son rôle dans la modification des équilibres physicochimiques.

C'est à l'ozone, polluant de la troposphère que nos recherches sont consacrées, notre but étant de tenter d'améliorer l'état de nos connaissances du processus de sa formation en vue de trouver les moyens les plus efficaces pour parvenir à sa réduction.

L'ozone et les autres oxydants photochimiques tels que l'acide nitrique ou le nitrate de peroxyacétyle (PAN), sont générés par un ensemble de réactions mettant en jeu les rayonnements ultra-violet ainsi que les composés hydrocarbonés et les oxydes d'azote résultant de l'activité humaine.

Les moyens mis en oeuvre au cours de cette étude pour établir les relations entre les polluants précurseurs et les composés du smog photochimique ont comporté des mesures en différents sites associées à des simulations sur ordinateur. L'intérêt des modèles mathématiques, reconnu aujourd'hui par la CEE, les USA ou le Japon, est de permettre d'évaluer l'importance de certains paramètres intervenant dans le processus de la formation de l'ozone et, donc, de prévoir l'effet des réductions envisageables.

Ces résultats ne sont dignes de confiance que lorsque le modèle utilisé a été validé, c'est à dire lorsqu'un accord satisfaisant a été trouvé entre les résultats expérimentaux du terrain et les résultats calculés par simulation numérique. Ceci ne peut être réalisé qu'à partir de données fiables concernant les émissions, le rayonnement solaire, les paramètres météorologiques et la cinétique des réactions intervenant dans l'atmosphère et à condition que la structure du modèle soit une bonne représentation de la réalité.

Ce mémoire présente les applications du modèle lagrangien EKMA-OZIPM, transféré depuis l'Agence pour la Protection de l'Environnement des Etats-Unis, à deux études de la formation de l'ozone.

Au cours de la première, nous avons tenté d'évaluer l'influence de l'adoption de l'heure d'été sur la pollution atmosphérique par l'ozone et le PAN. En effet, le mécanisme de formation de ces corps est initié par les réactions photochimiques entre les différents polluants précurseurs. L'émission de ces composés étant fortement liée au rythme des activités humaines comme la circulation automobile, il apparaît un lien étroit entre le choix de l'heure d'intense activité et le moment où l'éclairement dû aux rayons UV est important.

La seconde partie de notre travail a consisté en l'élaboration de campagnes de mesures dans le cadre de nos activités soutenues par le Ministère de l'Environnement et l'Agence pour la Qualité de l'Air dans le but de collecter un ensemble de données permettant d'effectuer ensuite des simulations dont les résultats sont comparés aux mesures. Le modèle EKMA a ainsi été testé dans des conditions très différentes correspondant à la campagne d'Octobre 1986 menée dans le Nord - Pas de Calais et de Septembre 1987 réalisée dans la région de Fos-Berre.

L'exploitation des résultats de ces études a permis d'effectuer le calcul des réductions des émissions à envisager pour abaisser les concentrations en ozone et les ramener à des niveaux non préjudiciables à l'environnement.

CHAPITRE I

La pollution photooxydante

1 - PREMIERES OBSERVATIONS

C'est en 1944 que fut observé pour la première fois le "smog photochimique" dans le bassin de Los Angeles. Ce smog, contraction des mots anglais "smoke" : fumée et "fog" : brouillard, est dit photochimique car il est formé de composés issus de réactions chimiques ayant eu lieu sous l'influence des radiations ultra-violettes (UV) solaires. Cet état de l'atmosphère est caractérisé par la présence simultanée de polluants gazeux à propriétés oxydantes et de particules solides ou liquides en suspension dans le milieu gazeux, nommées aérosols. Le smog se manifeste par des dégâts à la végétation, une irritation des yeux et une réduction de la visibilité.

Ce n'est qu'au début des années 1950, qu'HAAGEN-SMIT (1) démontre que l'irradiation de mélanges d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures produit des substances aux propriétés analogues à celle du smog photochimique. Ces composés, dénommés précurseurs, peuvent être d'origine naturelle aussi bien qu'artificielle provenant de l'activité humaine.

Plusieurs des polluants qui sont formés durant le processus de réactions se produisant dans l'atmosphère sous irradiation UV sont appelés oxydants photochimiques. Ce sont des composés qui oxydent certains réactifs difficilement oxydés par l'oxygène.

2 - MECANISME DE FORMATION DES OXYDANTS PHOTOCHIMIQUES

2.1 - Fondements de la photochimie atmosphérique

L'énergie d'activation nécessaire pour qu'une réaction s'accomplisse peut être fournie aux molécules réagissantes soit par chocs, soit par absorption de photons.

Dans le cas de la pollution atmosphérique, les réactions initiées par la radiation solaire sont très importantes du fait de l'intensité de cette radiation dans certaines conditions d'éclairement et d'angle d'arrivée des rayons solaires à la surface de la terre.

Rappelons les deux lois fondamentales de la photochimie.

Pour qu'une réaction photochimique puisse avoir lieu, il faut que la lumière soit absorbée par l'un des corps réagissants, ce corps sera alors coloré dans le domaine spectral considéré. Ainsi, le dioxyde d'azote NO_2 , coloré en rouge-orangé, joue le rôle de photo-accepteur dans le spectre visible.

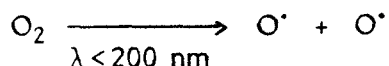
La deuxième loi de la photochimie stipule que l'une des molécules réagissantes doit être activée par absorption d'un quantum d'énergie $h\nu$ au moins égale à l'énergie d'activation.

Cette deuxième loi montre que dans le domaine infrarouge (IR), donc à fréquence peu élevée, $h\nu$ est inférieur à la valeur de l'énergie nécessaire pour rompre une liaison chimique carbone-carbone ou carbone-hydrogène. Dans ce domaine spectral, l'absorption d'un quantum augmente l'énergie de vibration ou de rotation de la molécule sans provoquer de rupture de liaison.

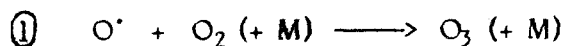
Par contre, dans le visible et surtout dans l'ultra-violet, les liaisons chimiques peuvent être rompues. La seule limite imposée aux réactions photochimiques dans les basses couches de l'atmosphère provient du fait que seules les radiations de longueur d'onde supérieure à 290 nm arrivent à la surface terrestre, les radiations de longueur d'onde plus courte sont arrêtées en haute altitude comme il est indiqué sur la figure 1 (d'après FRIEDMAN (2)).

2.2 - Cycle photolytique des oxydes d'azote

Dans la très haute atmosphère, à une altitude supérieure à 60 km, les molécules d'oxygène O_2 sont rares par suite de la photodissociation :



A plus basse altitude, vers 20 à 30 km, là où la concentration en O_2 commence à croître, un nouveau type de réaction apparaît :

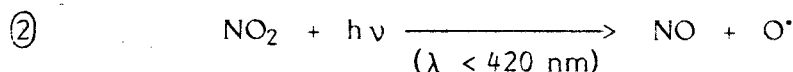


(M) molécule quelconque de l'atmosphère

La concentration en ozone (O_3) croît donc lorsque l'altitude diminue, en même temps que la production d'atomes d'oxygène décroît jusqu'à s'annuler par suite de l'absorption des radiations de l'UV lointain par l'ozone. Corrélativement, la production d'ozone va décroître à son tour, de sorte qu'entre 15 et 30 km d'altitude, il existe une véritable couche d'ozone qui filtre les radiations solaires jusqu'à 290 nm. Cependant, par suite des brassages de l'atmosphère et de l'existence de phénomènes de diffusion, une faible proportion d'ozone finit par atteindre les basses couches de l'atmosphère.

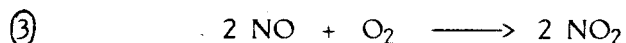
On peut donc dire qu'à basse altitude, il ne devrait y avoir qu'une faible concentration d'ozone naturel et une concentration négligeable en atomes d'oxygène et en oxydes d'azote. La présence de ces derniers est due aux émissions naturelles ainsi qu'aux activités humaines, industries, transports... De plus, l'insolation étant encore suffisante au niveau de la troposphère (voir figure 2 la dénomination des différentes couches atmosphériques), les oxydes d'azote, et en particulier NO, subissent une photodissociation génératrice d'atomes d'oxygène. L'origine de ces atomes est donc tout autre que celle invoquée dans la haute atmosphère (mésosphère).

La réaction de photolyse de NO_2 est la suivante :

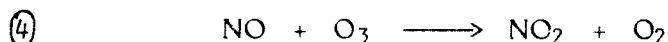


L'oxygène atomique formé réagit très rapidement avec l'oxygène moléculaire O_2 pour former de l'ozone comme le décrit l'équation $\textcircled{1}$.

Le monoxyde d'azote NO peut, soit réagir sur l'oxygène moléculaire selon la réaction globale :



soit réagir sur l'ozone formé par (1) selon :



La vitesse de la réaction $\textcircled{3}$ est lente, ce qui montre que, dans une atmosphère où la concentration en NO est faible, la vitesse de transformation en NO_2 est quasi nulle.

En revanche, la réaction $\textcircled{4}$ est très rapide, comme l'était la $\textcircled{2}$, de sorte que les réactions $\textcircled{1}$, $\textcircled{2}$ et $\textcircled{4}$ constituent le cycle photolytique des oxydes d'azote dans l'air, nommé cycle de Chapman.

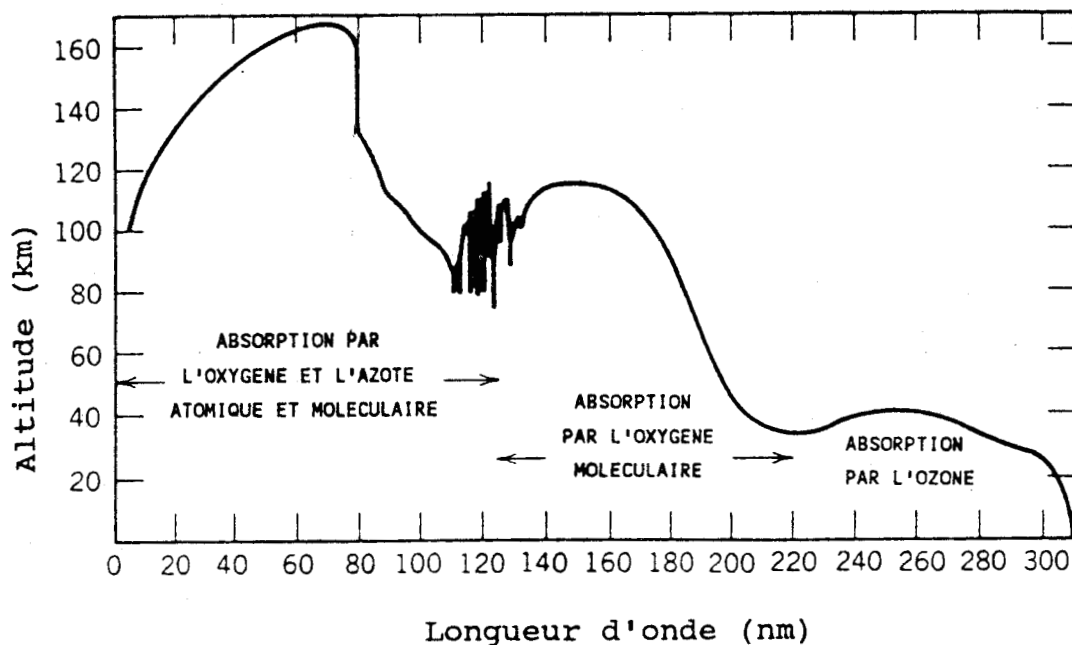


Figure 1 : Domaine d'absorption des radiations solaires par les différentes espèces atomique et moléculaire en fonction de l'altitude

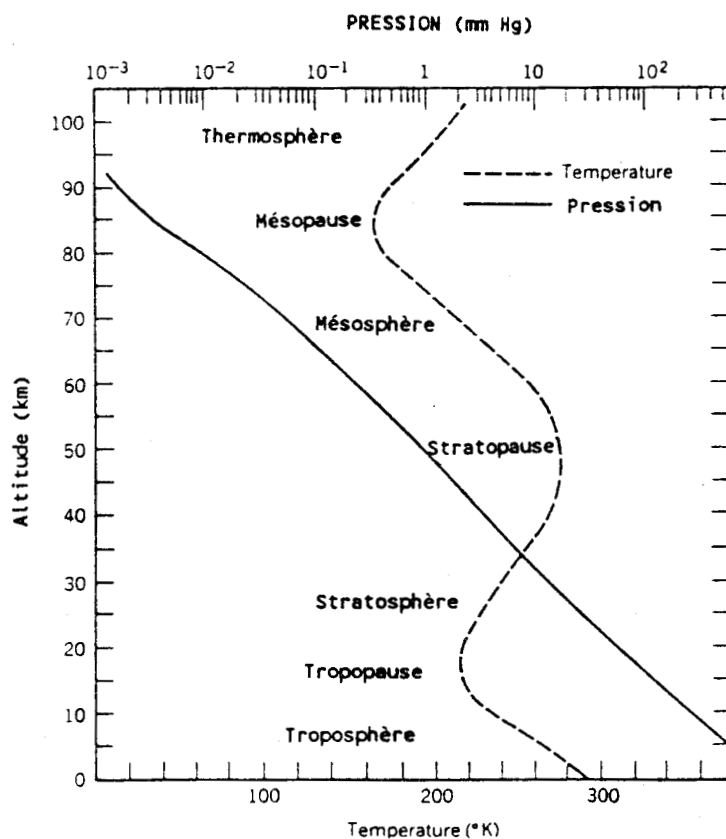


Figure 2 : Couches atmosphériques. Evolution de la température et de la pression en fonction de l'altitude

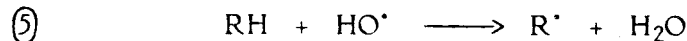
D'après les mesures effectuées en différents sites, tôt le matin donc avant l'action des rayonnements UV, le monoxyde d'azote NO est le constituant majeur de l'atmosphère et le rapport des concentrations NO₂/NO varie de 0,25 à 0,5. S'il croît pour dépasser 10, entraînant une augmentation de la concentration en ozone, c'est que de nouvelles réactions interviennent, s'insérant dans le cycle précédent.

2.3 - Influence des hydrocarbures

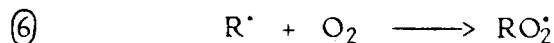
Il ressort des équations (1), (2) et (4) que la concentration en O₃ ne peut augmenter que lorsque la majeure partie de NO présent dans l'atmosphère est oxydée en NO₂. Pour que cela puisse se produire, il faut un processus compétitif d'oxydation de NO en NO₂ qui ne consomme pas l'ozone formé par l'équation (1).

Cette oxydation peut se faire par l'intermédiaire de produits d'oxydation de dérivés organiques réactifs, notamment les hydrocarbures RH, selon des mécanismes très complexes et décrits dans de nombreux articles (2 à 9).

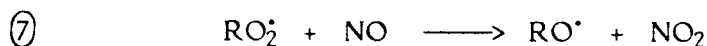
En effet, RH réagit avec les radicaux hydroxyles HO[•] pour donner un radical alkyl R[•] suivant l'équation (5) :



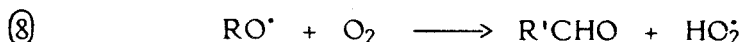
Ce radical additionné de l'oxygène moléculaire O₂ forme le radical RO₂[•] suivant l'équation (6) :



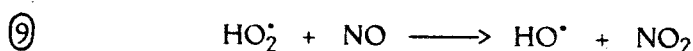
Le radical peroxyde RO₂[•] est susceptible d'oxyder NO en NO₂ suivant l'équation (7) :



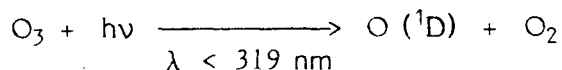
Le radical RO[•] qui en résulte réagit avec O₂ pour donner un aldéhyde R'CHO et le radical hydroperoxyde HO₂[•] suivant la réaction (8) :



Ce radical HO₂[•] oxyde à son tour NO en NO₂ en régénérant le radical HO[•] (équation (9)), et le cycle décrit par les équations (5) à (9) recommence :



Dans les équations décrites précédemment, il faut noter l'importance des radicaux HO[•], principaux "agresseurs" de la plupart des molécules organiques, et dont la source principale dans la troposphère est bien connue :



La connaissance des données cinétiques des réactions de radicaux avec les composés organiques est aujourd'hui bien connue (10, 11), et des corrélations ont été établies entre les constantes de vitesse k_{OH} et la structure des composés organiques (11).

Afin de se rendre compte de la complexité de la chimie troposphérique, un schéma simplifié des mécanismes d'oxydation est présenté figure 3.

3 - ORIGINE ET NATURE DES POLLUANTS

Pour ce qui concerne les zones particulièrement polluées que sont les agglomérations et les sites industriels, il est maintenant bien admis que les polluants peuvent provenir de trois sources principales : les foyers domestiques, les foyers et les émissions industriels, enfin les gaz d'échappement des véhicules automobiles. En un lieu donné, la pollution de l'air peut être due à une ou plusieurs sources. Le cas le plus simple est celui d'une pollution provoquée par une usine isolée, plus complexes sont les cas de pollutions causées par un ensemble industriel ou une grande agglomération.

La connaissance et la mesure de la pollution émise par une source est déjà un problème généralement complexe, car une source unique émet plusieurs polluants en quantité variable dans le temps, compte tenu des conditions de fonctionnement des appareils ou des moteurs, et les techniques et appareils de mesures actuels des émissions permettent difficilement d'obtenir, dans toutes les conditions de fonctionnement, des résultats précis et comparables entre eux.

Néanmoins, de nombreuses substances issues de ces sources ont pu être identifiées, notamment depuis les années 1970 où une réglementation des émissions polluantes en Europe a été établie.

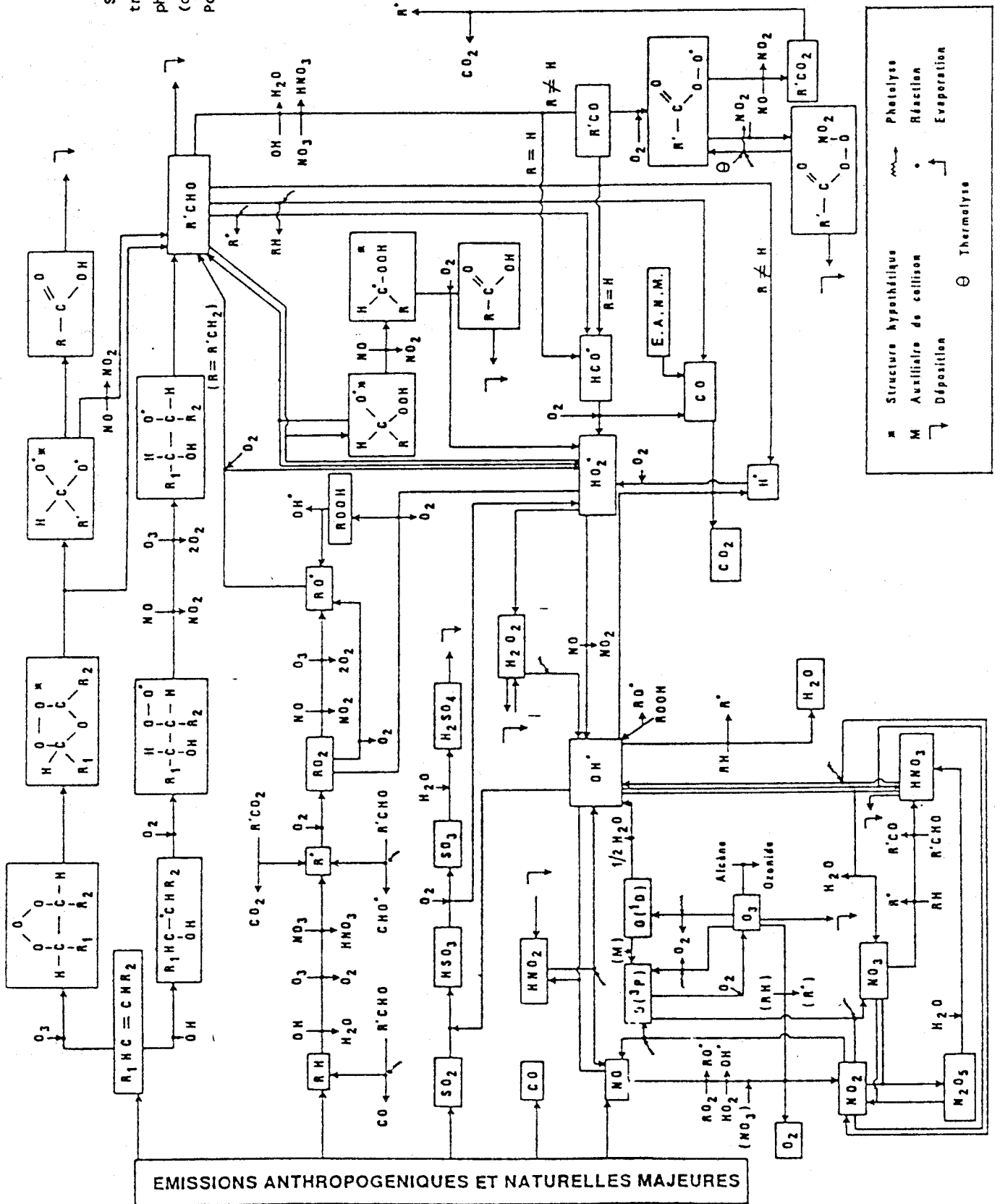
Parmi ces polluants, nous nous intéresserons surtout à ceux qui interviennent dans la formation du smog photochimique, les paragraphes qui suivent donnent leurs caractéristiques.

3.1 - Les oxydes d'azote notés NO_x

Sous le nom d'oxydes d'azote sont rassemblés un certain nombre de composés jouant un rôle plus ou moins important dans les problèmes de pollution.

Figure 3 :

Schéma simplifié des mécanismes troposphériques d'oxydation en phase gazeuse homogène (d'après Carlier P., Mouvier G., Pollu. Atmos. 88)



Le protoxyde N_2O , le sesquioxyde N_2O_3 ou le pentoxyde N_2O_5 ne tiennent qu'un rôle mineur dans la chimie troposphérique car ces composés sont très peu réactifs.

Au contraire, le dioxyde NO_2 et le monoxyde NO sont des éléments prépondérants dans la formation du smog oxydant. Ils s'y trouvent présents du fait de phénomènes naturels, tels que le travail des bactéries au sol, les orages ou les éruptions volcaniques. Cependant, du fait des activités humaines, ces composés ont dans l'air des villes, une concentration plus élevée ; ils proviennent principalement des combustions à haute température, tant dans les foyers thermiques divers que dans les moteurs à combustion interne.

Une répartition des émissions d'oxydes d'azote en 1984 en France est présentée figure 5.

La plupart des NO_x sont émis dans la troposphère sous forme de monoxyde NO qui est ensuite rapidement oxydé en NO_2 par réaction avec l'ozone ou avec les radicaux peroxyés (HO_2 , RO_2 ...). Il faut rappeler que NO_2 est reconverti en NO par photolyse.

Le dioxyde d'azote NO_2 est un composé très important de la chimie troposphérique, il intervient notamment dans les problèmes de dépérissement des forêts en interaction avec les photooxydants (12). Les principales réactions initiées par l'ozone et les oxydes d'azote sont présentées figure 4.

NO_2 contribue par exemple à l'acidification des retombées atmosphériques par réaction avec le radical $HO\cdot$ en formant de l'acide nitrique suivant l'équation :

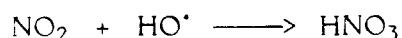
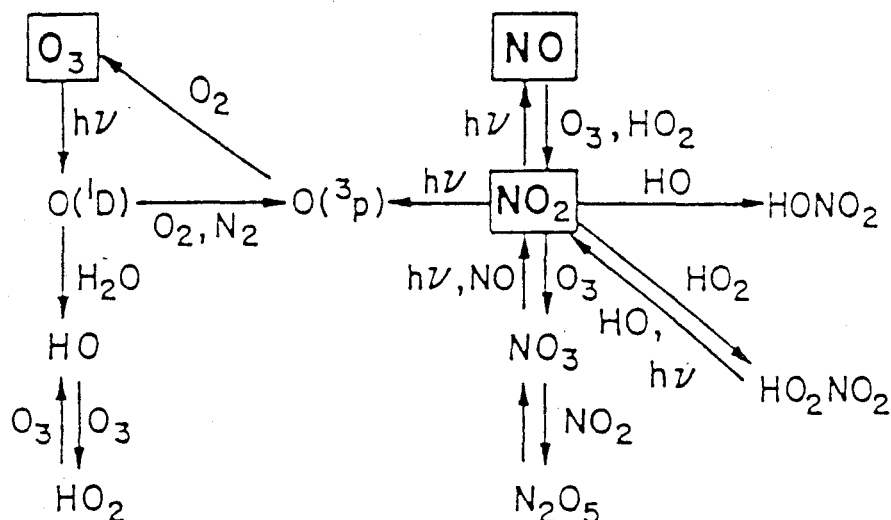
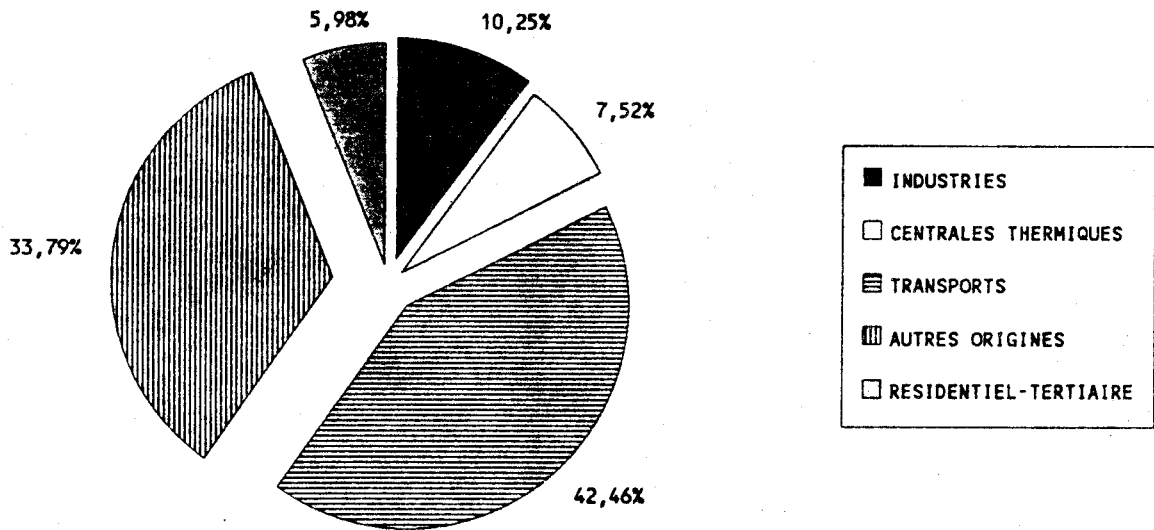


Figure 4 : Principales réactions atmosphériques initiées par l'ozone et les oxydes d'azote

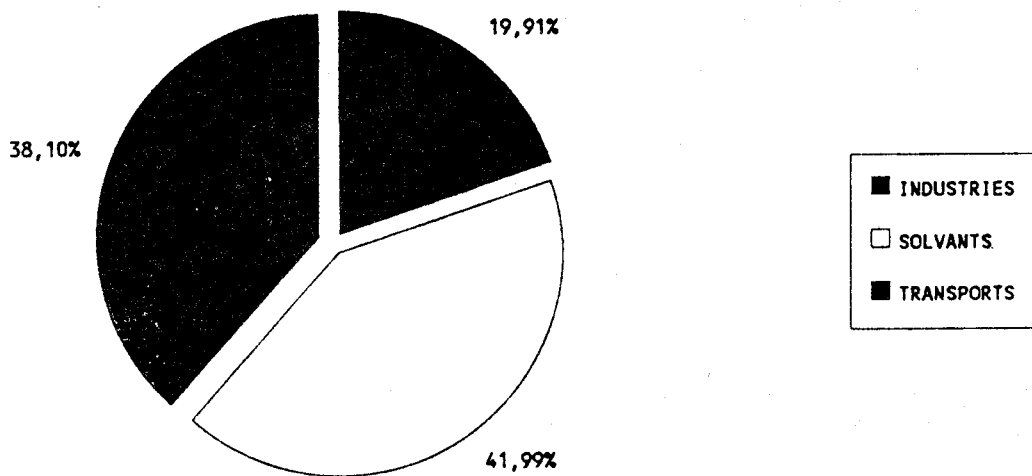


EMISSIONS D'OXYDES D'AZOTE 1984



TONNAGE TOTALE : 2447600 T

EMISSIONS D'HYDROCARBURES 1983



TONNAGE TOTALE : 2310000 T

Figure 5 : Répartition des émissions d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote en France

3.2 - Les hydrocarbures

Les hydrocarbures proviennent de sources naturelles ou de sources technologiques. Parmi les premières, il faut considérer les mines de charbon et les régions dans lesquelles le sous-sol renferme des gaz naturels ou des huiles de pétrole. Il faut encore ajouter les terpènes, émis par certaines variétés de plantes ou d'arbres, qui apportent une contribution non négligeable aux hydrocarbures naturels présents dans l'atmosphère.

Les sources technologiques peuvent être fixes ou mobiles. Les sources fixes sont les processus de production, de dérivés du pétrole et les pertes de solvants organiques dans certaines industries. Les raffineries, les réservoirs de stockage de carburants, le remplissage des réservoirs d'automobiles à la station de distribution, constituent autant de points d'émission d'hydrocarbures.

Les sources mobiles sont exclusivement constituées par les modes de transport, et notamment les gaz d'échappement des moteurs à combustion interne.

Une répartition des émissions d'hydrocarbures en 1983 est présentée figure 5.

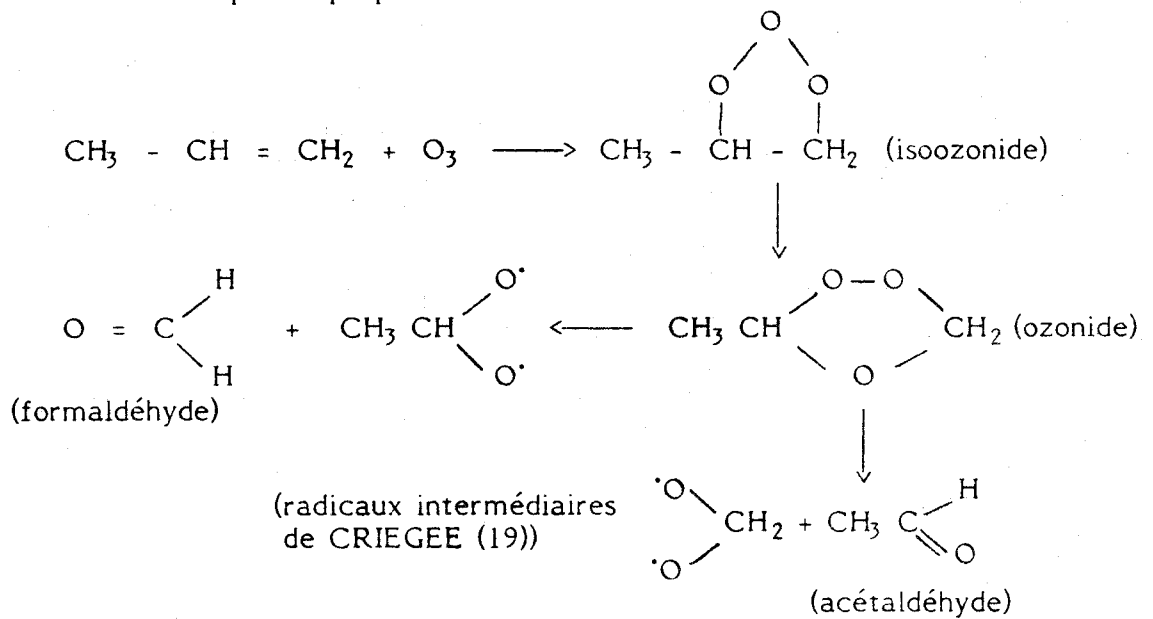
Il faut également préciser que des programmes sectoriels de dépollution sont en cours d'élaboration notamment dans le domaine de la fabrication et de l'application des peintures, des impressions et du stockage des hydrocarbures, la France s'étant fixé un objectif de réduction de 30 % des composés organiques volatils d'ici à l'an 2000.

Tous les hydrocarbures ne participent pas de manière égale aux réactions photochimiques, ainsi le méthane est considéré comme très peu réactif, c'est pourquoi seules les concentrations en hydrocarbures non méthaniques (HCNM) sont intéressantes. La différence de réactivité entre ces hydrocarbures est un facteur très important du point de vue de la lutte contre la pollution, car il faudra envisager une réduction sélective des émissions organiques en lieu et place d'une réduction générale indistincte.

La procédure généralement suivie pour les mesures de réactivité consiste à irradier en chambre de simulation de smog un mélange "d'air propre" et de vapeur organique, de NO et de NO₂ à des concentrations déterminées et à mesurer la quantité d'oxydants et/ou d'autres espèces formées (13 à 17).

Les hydrocarbures les plus réactifs sont les oléfines qui réagissent non seulement avec les radicaux HO[•] et NO₃ mais également avec l'ozone pour donner des ozonides qui se décomposent rapidement en radicaux libres et en produits stables comme les aldéhydes (18).

Prenons l'exemple du propène :



Une autre espèce hydrocarbonée, à la fois très abondante et réactive, intervient dans les processus photochimiques, ce sont les composés aromatiques. Ils représentent une fraction non négligeable, 20 à 30 %, des HCNM présents dans l'air ambiant et sont contenus principalement dans les imbrûlés de combustions (20), en particulier le toluène.

La cinétique des réactions des composés aromatiques est très rapide, excepté pour le plus simple d'entre eux, le benzène. Le mécanisme de photooxydation du toluène induit par le radical HO[·] est présenté figure 6 à titre d'exemple.

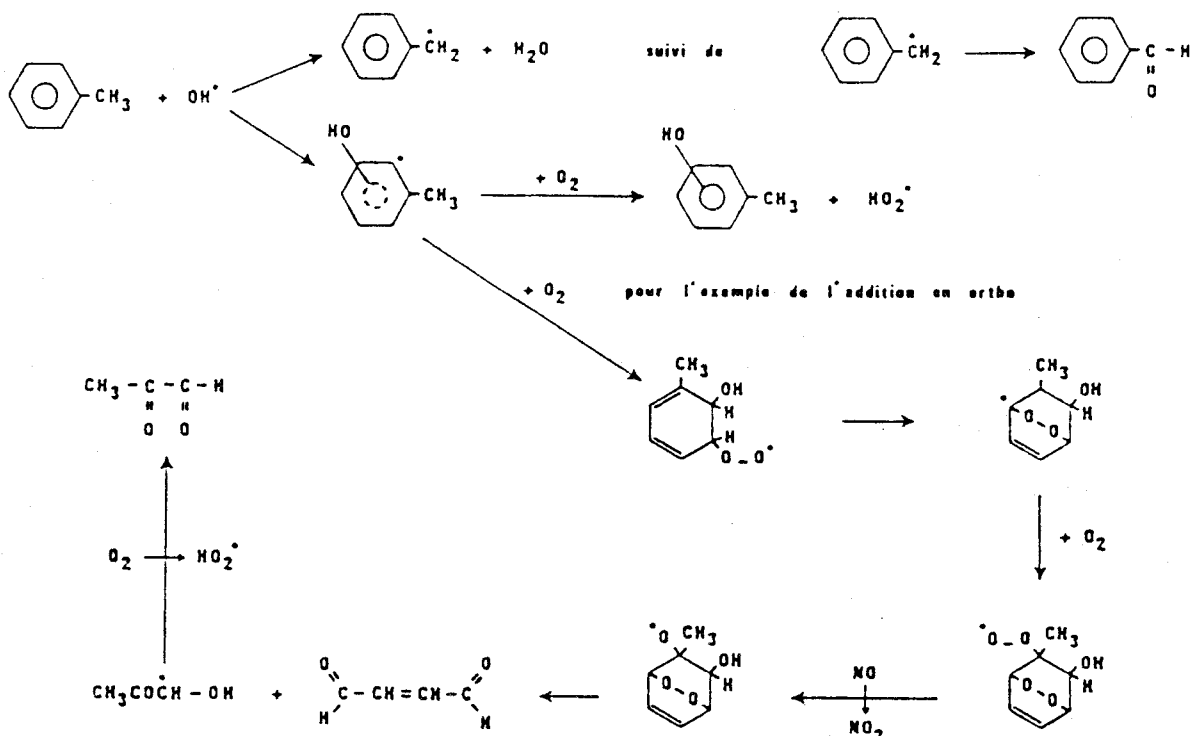


Figure 6 : Mécanisme de photooxydation du toluène induit par le radical hydroxyle

Enfin, pour clore la liste des principaux polluants carbonés rencontrés dans la troposphère et surtout dans les villes, il faut citer les aldéhydes : ils proviennent des gaz d'échappement des véhicules automobiles, des fumées d'incinérateurs et d'une façon générale, de la combustion incomplète de diverses matières organiques. Ils peuvent également se former par oxydation des hydrocarbures comme l'a montré l'exemple précédent du propène. Le formaldéhyde ($H_2C = O$), l'acroléine ($CH_2 = CH - CHO$) et l'acétaldéhyde (CH_3CHO) sont les trois principaux représentants de cette classe de composés responsables de l'irritation des muqueuses de l'oeil ressentie en période de pollution élevée.

Le tableau I rassemble les teneurs de quelques composés hydrocarbonés en différents sites.

3.3 - Les oxydants photochimiques

C'est le nom qui est donné aux polluants secondaires formés dans l'atmosphère dans certaines conditions météorologiques et d'ensoleillement, à partir des polluants primaires (principalement hydrocarbures et oxydes d'azote) émis par des sources anthropogéniques (trafic routier, centrales thermiques, industries...). Les plus importants sont l'ozone (O_3), le peroxyacétylnitrate ($CH_3 - C - O - O - NO_2$) ou PAN,



(NO_2), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), les acides nitrique (HNO_3) et nitreux (HNO_2) et en quantités beaucoup moins importantes, d'autres peroxyacétylnitrates et peroxydes organiques.

La figure 7 montre l'évolution des concentrations en ozone et en PAN relevées au niveau du sol à Harwell (Grande Bretagne) pendant deux jours consécutifs.

3.3.1 - L'ozone

L'ozone est formé dans la stratosphère, à des altitudes supérieures à 30 km, où les radiations ultra-violettes (UV) solaires de longueurs d'ondes inférieure à 240 nm décomposent lentement les molécules d'oxygène comme décrit au paragraphe 2.2. L'ozone absorbe fortement les radiations solaires de longueurs d'ondes comprises entre 240 et 320 nm et c'est cette absorption par l'ozone stratosphérique qui protège la terre de ces rayons UV nocifs d'un point de vue biologique.

Les inquiétudes actuelles concernent l'intrusion dans la stratosphère de polluants primaires tels que les fréons (CF_2Cl_2 ou CFC 12, CF_3Cl ou CFC 13,...) qui peuvent subir une décomposition photolytique formant des atomes de chlore (Cl) qui réagiraient avec l'ozone stratosphérique et donc diminueraient sa concentration, atténuant en même temps notre couche de protection des rayons UV nocifs.

A l'opposé, dans les basses couches de l'atmosphère, l'ozone est à considérer comme polluant et serait, entre autres, responsable du dépérissement des forêts (12, 27).

T A B L E A U 1

*Concentrations de quelques hydrocarbures relevées en zone
urbaine et industrielle (Fos-Berre)*

Hydrocarbures (ppbC)	Denver ^a (Colorado)	Los-Angeles ^b (Californie)	Sydney ^c (Australie)	Vosges ^d (France)	Nord ^d (France)	Fos-Berre ^d (France)
Propane	104	88	18	9	4	36
Isobutane	58	45	19	32	11	20
2-Méthyl pentane	95	102	16	12	15	51
n-hexane	85	117	13	36	22	86
Propène	n.r.	25	22	16	8	22
Acétylène	48	64	20	68	17	n.r.
Benzène	44	60	16	11	17	86
Toluène	135	248	62	51	76	40
(m+p) xylène	100	173	31	n.r.	31	41
Ethyl benzène	n.r.	n.r.	10	29	16	17
Acétaldéhyde	n.r.	16	n.r.	35	56	14

n.r. : non référencé

a : FERMAN - 1981 (21)

b : MAYRSOHN - 1975 (22) : Moyenne sur trois périodes d'échantillonnage (2 h-5 h, 6 h-9 h, 11 h-14 h)
en Juillet 1974

c : NELSON - 1983 (23) : Moyenne sur dix mois de mesures

d : concentrations maximales enregistrées lors de campagne de mesures en 1986, 1987 (24, 25, 26)

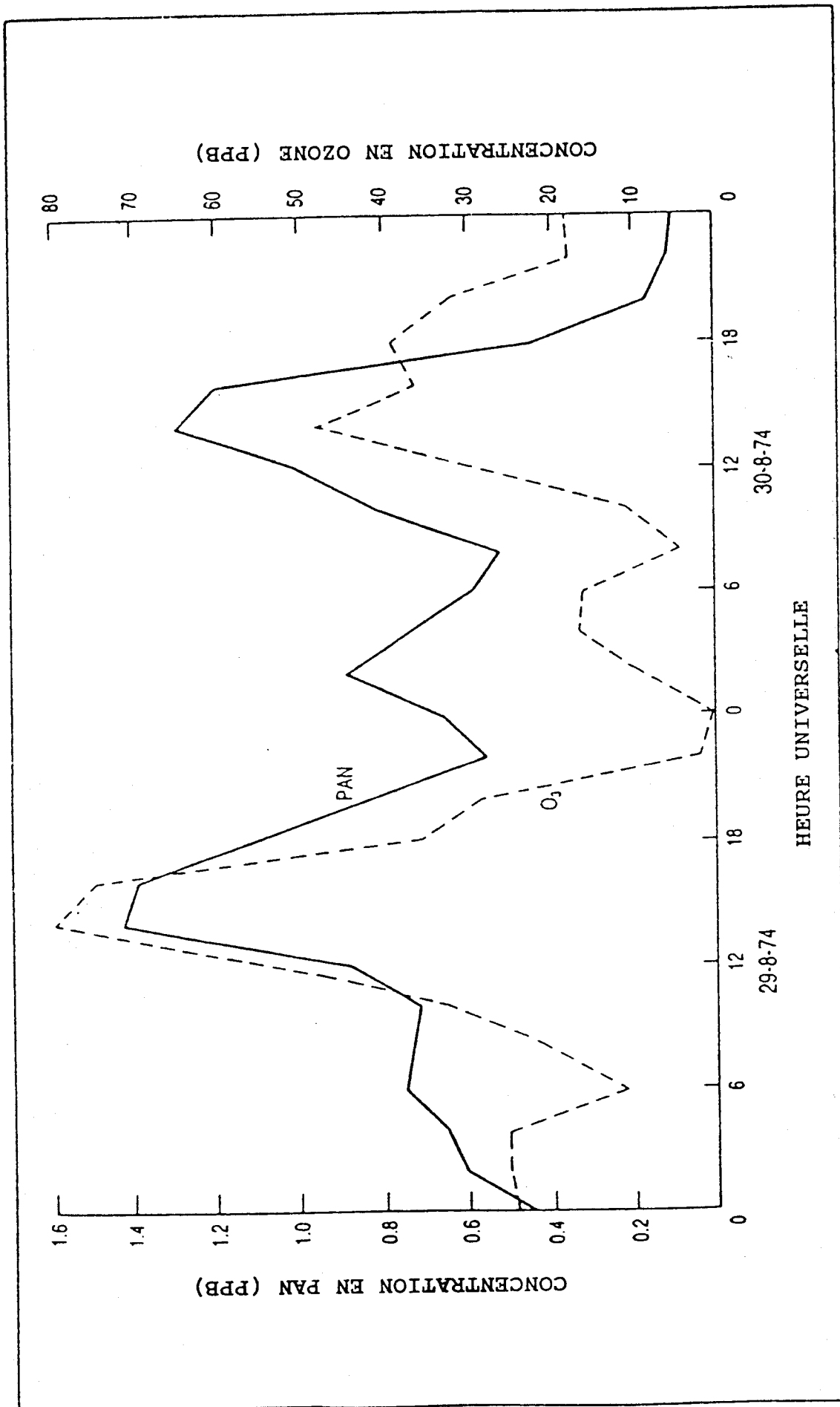


Figure 7 : Evolution des concentrations en ozone et en PAN relevée au niveau du sol à Harwell (GB)

Les concentrations en ozone observées loin de toute zone urbaine sont de l'ordre de quelques dizaines de ppb (1 ppb = $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).

En milieu non urbain, les teneurs vont de 20 à 50 ppb en moyenne, avec des pointes de pollution pouvant atteindre 250 ppb à plus de 50 km des sources (26) et mettant en cause le phénomène de transport à longue distance des polluants.

En zone urbaine, les concentrations peuvent être très élevées, principalement lorsque se manifeste le phénomène de brouillard photochimique. Dans le tableau 2 figurent quelques pointes de concentrations horaires en ozone observées dans plusieurs pays.

T A B L E A U 2

*Quelques pointes de pollution observées
dans différents pays*

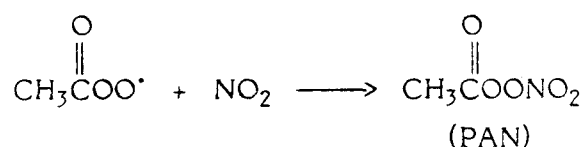
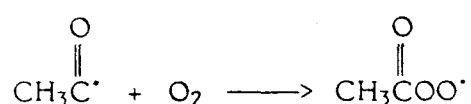
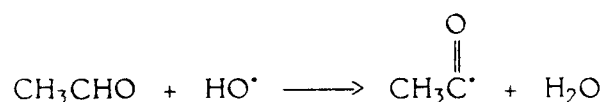
Lieu	Période	Concentration d'ozone moyenne horaire maximale (ppb)
Tokyo (Japon)	1981	250
Passadena (U.S.A.)	1973	590
Claremont (U.S.A.)	1978	450
Upland (U.S.A.)	1980	400
Sydney (Australie)	1977	340
Vlaardingen (Pays-Bas)	1976	270
Port de Bouc (France)	1975	180
Roubaix (France)	1982	290
Fos-Berre (France)	1987	280
Mexico City (Mexique)		700

3.3.2 - Le nitrate de peroxyacétyle (PAN) et ses homologues

STEPHENS (28), en 1956, fut le premier à identifier le PAN en laboratoire. Ce composé est reconnu à l'heure actuelle comme un des meilleurs indicateurs de la pollution photooxydante.

C'est un agent très irritant pour l'oeil humain, et phytotoxique pour les plantes. Sa présence est fortement liée à celle des aldéhydes générateurs de radicaux acétyles.

Un des nombreux mécanismes de formation est résumé ci-dessous à partir de l'oxydation de l'acétaldéhyde (CH_3CHO) :



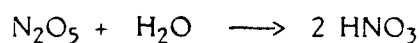
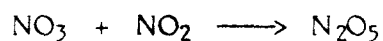
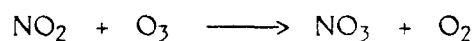
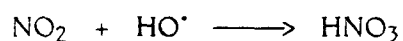
La concentration en PAN dans la troposphère est de l'ordre de la ppb mais il a déjà été trouvé à une teneur de 53 ppb en Californie (29). Des mesures effectuées au col du Donon (27) ont permis d'enregistrer des niveaux variant de 0,5 à 5 ppb.

Les homologues supérieurs du PAN, tels que les nitrates de peroxypropionyle (PPN), de perbutyryle (PBN) et de perbenzoyle (PBZN) possèdent les mêmes propriétés que le PAN, mais sont plus difficiles à analyser à cause de leur instabilité thermique et/ou leurs faibles concentrations.

3.3.3 - Autres oxydants photochimiques

Le dioxyde d'azote NO_2 est à considérer comme un produit de réactions photochimiques. Rappelons qu'il est formé par réaction de l'ozone et des radicaux avec NO .

L'acide nitrique est également un composé formé lors de réactions photochimiques, avec une durée de vie en phase gazeuse assez importante. Il peut provenir des réactions suivantes :



Les concentrations généralement observées sont toujours inférieures à 50 ppb (d'après PITTS (30)).

Enfin, rappelons que l'ozone et les autres oxydants photochimiques peuvent participer à la formation d'aérosols organiques et inorganiques et augmenter ainsi indirectement le trouble atmosphérique et les précipitations acides (oxydation de SO_2 et NO_x respectivement en H_2SO_4 et HNO_3).

Un schéma présentant les interactions des principaux oxydants troposphériques est présenté figure 8.

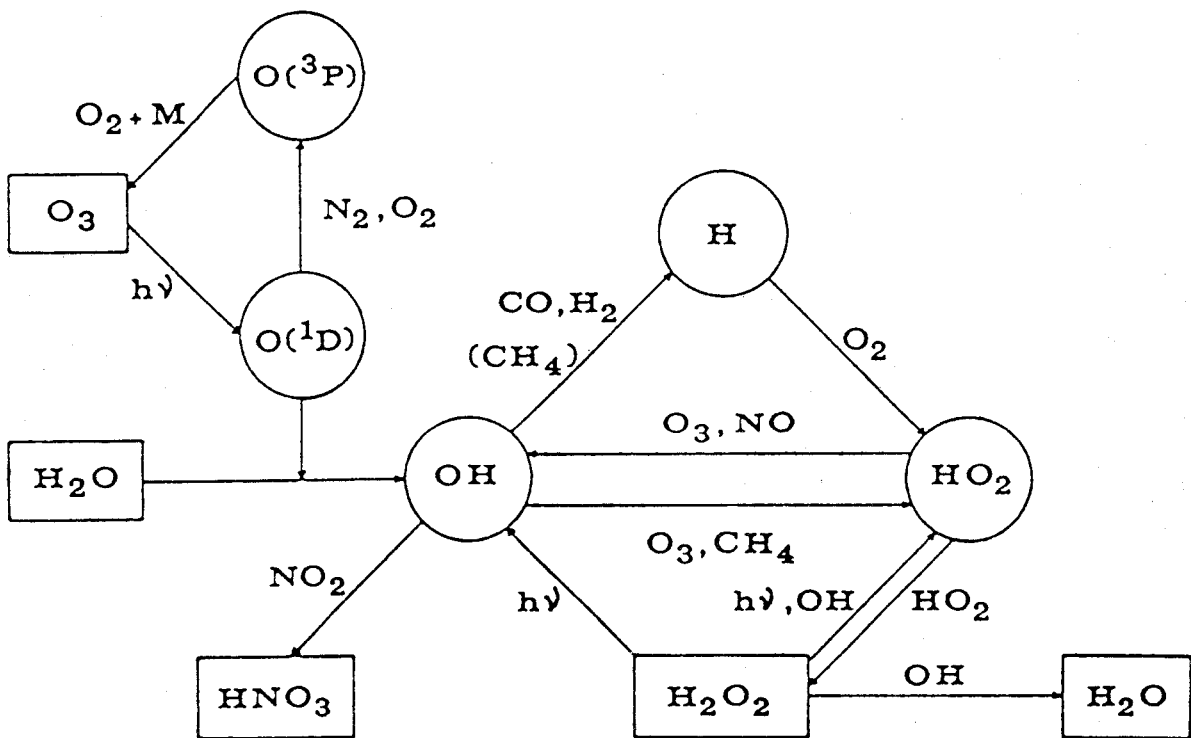


Figure 8 : Interaction des principaux oxydants troposphériques

4 - TRANSPORT DES OXYDANTS PHOTOCHEMISTIQUES

L'accumulation et le transport des oxydants photochimiques dépendent essentiellement des conditions météorologiques dans le voisinage des sources émettrices de précurseurs. Tous les polluants peuvent être transportés sur des dizaines, voire des centaines de kilomètres.

Le déplacement très lent d'un anticyclone au-dessus d'une région crée les conditions les plus favorables à la formation d'oxydants. Ces régimes anticycloniques étant souvent très étendus et très lents, de fortes concentrations en ozone persistent fréquemment plusieurs jours.

En milieu rural, des concentrations moyennes annuelles en ozone ont même été notées supérieures aux valeurs de la zone urbaine proche des émissions (31).

L'explication qui est donnée est la suivante : en milieu urbain, l'ozone se forme dès l'aurore et atteint des concentrations maximales en début d'après-midi ; sa concentration diminue ensuite pour atteindre des valeurs très basses en fin de journée et pendant la nuit à cause, non seulement de l'arrêt de l'activité photochimique, mais également des fortes émissions de NO_x dues au trafic automobile, contribuant à éliminer l'ozone par oxydation de NO en NO_2 .

En milieu rural, la concentration maximale en ozone se produit généralement plus tard dans l'après-midi, dépendant essentiellement des conditions météorologiques ; mais en fin de journée ou même pendant la nuit, l'ozone ne sera pas détruit en l'absence d'émissions locales d'oxydes d'azote, et pourra même persister plusieurs jours.

Les implications du transport sont capitales pour le choix d'une stratégie de réduction des oxydants photochimiques. Des paramètres comme la durée d'irradiation, la dilution, la dispersion des polluants, le rapport HCNM/NO_x , le type d'émissions (fraîches ou anciennes) doivent être pris en compte.

5 - POLLUTION ET METEOROLOGIE

L'établissement d'un niveau de pollution donné doit toujours être considéré comme la résultante de plusieurs tendances dont certaines s'exercent parfois en sens opposé, parfois dans le même sens : ainsi, aux émissions qui tendent à accroître les concentrations s'opposent les facteurs de diffusion qui tendent à provoquer la décroissance. L'équilibre qui peut ainsi s'établir dans l'atmosphère est plus ou moins stable, plus ou moins fluctuant, et si l'homme peut agir sur les émissions en les réduisant, il ne peut pratiquement pas influencer les conditions météorologiques dont dépendent finalement, à volumes d'émissions constants, les niveaux atteints.

5.1 - Les vents

Les vents sont la conséquence de l'instabilité fondamentale de l'atmosphère. Ils sont conditionnés par les variations de pression et de température.

Le pouvoir de dispersion des vents débute à partir de très faibles valeurs de vitesse (1-2 m/s).

Plus la vitesse s'élève, plus le balayage des émissions est important, impliquant un transfert de masses importantes de polluants qui ont pu s'accumuler au-dessus d'une ville ou d'un complexe industriel en l'absence de vent. Ce transfert peut s'opérer à courte distance et les villes ont quelquefois à en souffrir lorsqu'elles se trouvent momentanément sous le vent d'émissions importantes ; il peut aussi intervenir sur de très longues distances : c'est ainsi que les pays scandinaves ont prétendu qu'ils "importaient" de la pollution de Grande-Bretagne, par delà la Mer du Nord.

5.2 - Les inversions de température

Lorsqu'une masse d'air stagne ou arrive sur une région avec une certaine trajectoire, elle possède des caractères de température et d'humidité particuliers, variables avec l'altitude. Des sondages aérologiques permettent de connaître ces valeurs.

En règle générale, lorsque l'altitude croît, la température baisse régulièrement, mais il peut arriver qu'à partir d'une certaine altitude, le gradient s'inverse et devienne positif : l'air se réchauffe avec l'altitude. Le gradient peut de nouveau devenir négatif avec l'altitude et la couche dans laquelle est observé le gradient de température positif est dite couche d'inversion comme le montre la figure 9.

Cette couche d'inversion va jouer le rôle de "couvercle thermique", bloquant toute ascendance de polluants à une altitude supérieure, car pour s'élever dans les airs une "fumée chaude" doit rencontrer autour d'elle une atmosphère plus froide. Si l'inversion de température est de basse altitude et si les émissions sont d'importance, la concentration au sol des polluants peut croître dangereusement jusqu'à former le smog photochimique.

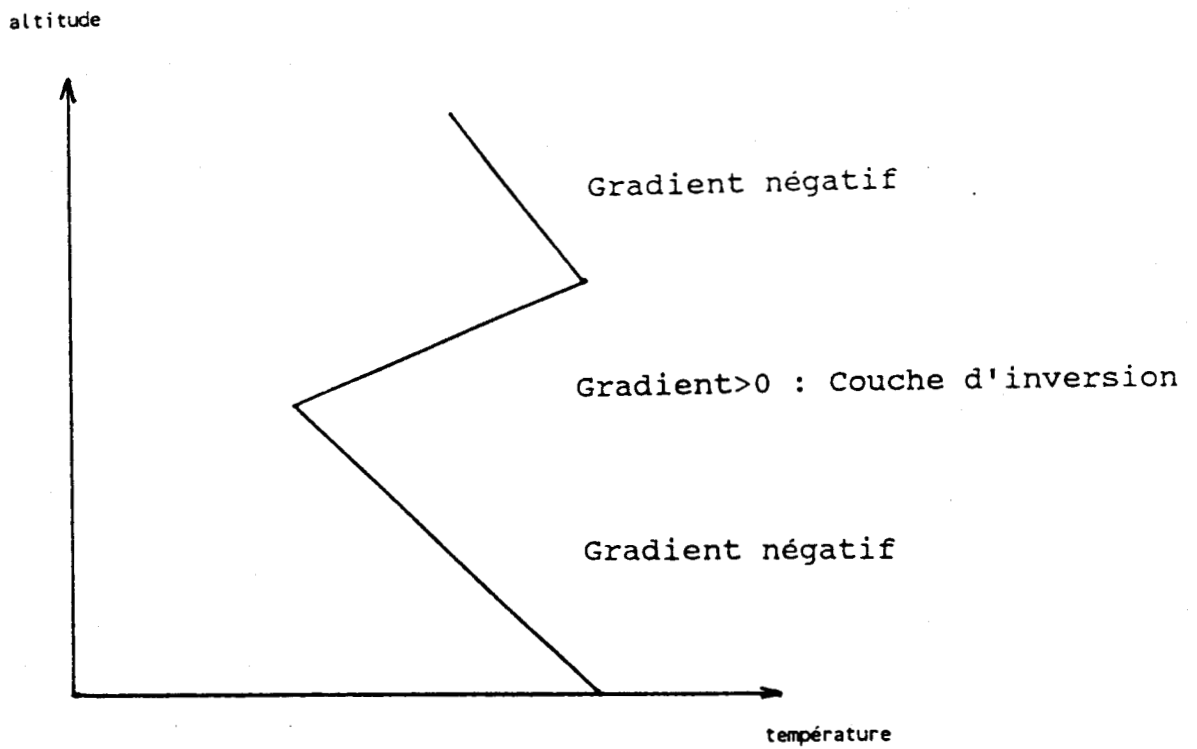


Figure 9 : Variation de la température de l'atmosphère avec l'altitude

CHAPITRE 2

Modélisation et pollution photooxydante

1 - BUTS ET INTERETS DE LA MODELISATION

Les polluants émis dans l'atmosphère sont soumis à un ensemble complexe de phénomènes chimiques et physiques, déjà évoqués dans le chapitre précédent. Une première approche de la compréhension des processus chimiques s'est faite par l'utilisation des chambres de simulation de smog, dans le but d'établir des relations entre la formation de l'ozone et la présence d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote. Cette méthode fut complétée par l'emploi de modèles mathématiques qui permettent de tenir compte des phénomènes physiques tels que les variations de champ de vent, la dilution dans l'atmosphère et les variations de l'intensité du rayonnement solaire.

Il existe une grande variété de modèles mathématiques décrivant les relations entre les émissions de polluants primaires et la formation de polluants secondaires. Elle s'étend du modèle empirique le plus simple, basé sur de simples observations de l'air ambiant, aux modèles les plus sophistiqués incorporant les émissions de précurseurs, la météorologie et les mécanismes des réactions.

Les autorités politiques nationales et internationales, désireuses d'abaisser les niveaux en ozone, orientent leurs efforts sur les études de modélisation à l'échelle locale et régionale comme l'indiquent BARTAIRES* et ZIEROCK** dans un article récent (32). Cependant, l'élaboration d'un modèle fiable n'est pas chose simple car il faut avant tout qu'il soit bien structuré et représentatif de la réalité.

Il faut ensuite l'appliquer en utilisant des données d'entrée de bonne qualité et, si ces exigences sont respectées, le modèle devra être validé dans des conditions et des situations aussi variées que possible, en comparant les mesures réelles en atmosphère libre et les résultats des simulations. Si cette validation s'avère correcte, le modèle doit permettre d'évaluer l'incidence de chacun des facteurs sur le résultat en oxydants formés.

* Expert national à la Commission des Communautés Européennes

** ENVICON, Environmental Consultancy

Cette étude de sensibilité aux différents polluants primaires est particulièrement importante car, appliquée à un modèle fiable, elle doit permettre d'orienter les politiques de réduction à envisager. La figure 10 résume les différentes étapes nécessaires à l'orientation de ces politiques.

Du fait des limitations nécessaires des temps de calcul, la modélisation impose des simplifications dans la mise en équations des processus chimiques et physiques conduisant ainsi à diverses classes de modèles.

2 - LES CLASSES DE MODELES

Ces classes diffèrent principalement dans le degré de sophistication du traitement de la photochimie, des sources d'émissions, de la météorologie et des algorithmes de calcul.

Dans la plupart des cas, les modèles de dispersion sont utilisés pour estimer les réductions de précurseurs à envisager pour abaisser les niveaux d'ozone (33 à 35), mais il existe également des modèles ne donnant des informations que sur certains polluants (NO₂, sulfate, nitrate...) (36, 37).

2.1 - Modèles eulériens

Les modèles eulériens partagent l'espace à étudier selon une grille régulière dans un système de coordonnées fixes. Un élément de cette grille peut couvrir une région de 2 à 10 km de large sur une hauteur de quelques centaines de mètres à 2 km (figure 11). L'évolution de la concentration d'un polluant est calculée dans chacun des volumes élémentaires de la grille et prend en compte une description détaillée de la physique atmosphérique.

La complexité et la sophistication de ce type de modèle nécessitent de nombreuses données d'entrée, souvent difficiles à obtenir, et rendent très coûteux le prix de revient d'une modélisation sur le plan du temps de calcul. En Europe, une version nommée PHOXA, destinée à la modélisation d'épisodes de smog en Allemagne et sur les côtes du Bénélux, est développée conjointement par les Pays-Bas et la RFA (38).

2.2 - Modèles lagrangiens

Les modèles lagrangiens, beaucoup plus simples que les modèles eulériens dans leur conception, sont plus adaptés à des problèmes de pollution locale ou régionale. Ils sont utilisés dans l'étude de panaches urbains ou industriels et considèrent une parcelle cylindrique évoluant suivant les champs de vent comme le ferait une mongolfière. Lors de son passage au-dessus des sources réparties sur le sol, elle se charge de polluants soumis ensuite à l'action du rayonnement solaire. La trajectoire suivie par la masse d'air ainsi considérée est déterminée, soit par des réseaux météorologiques fixés au sol, soit par des véhicules laboratoires équipés de mâts météorologiques.

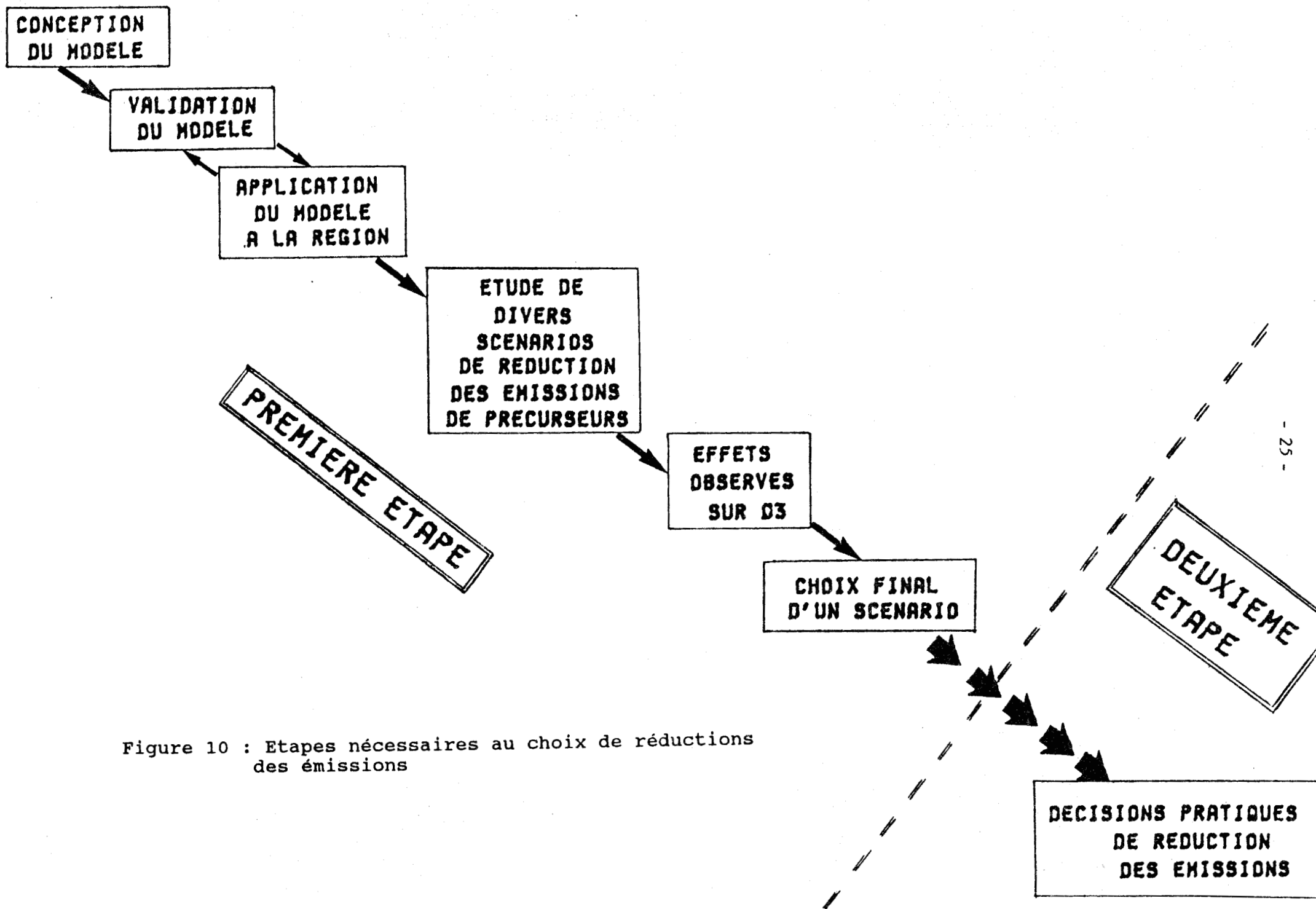


Figure 10 : Etapes nécessaires au choix de réductions des émissions

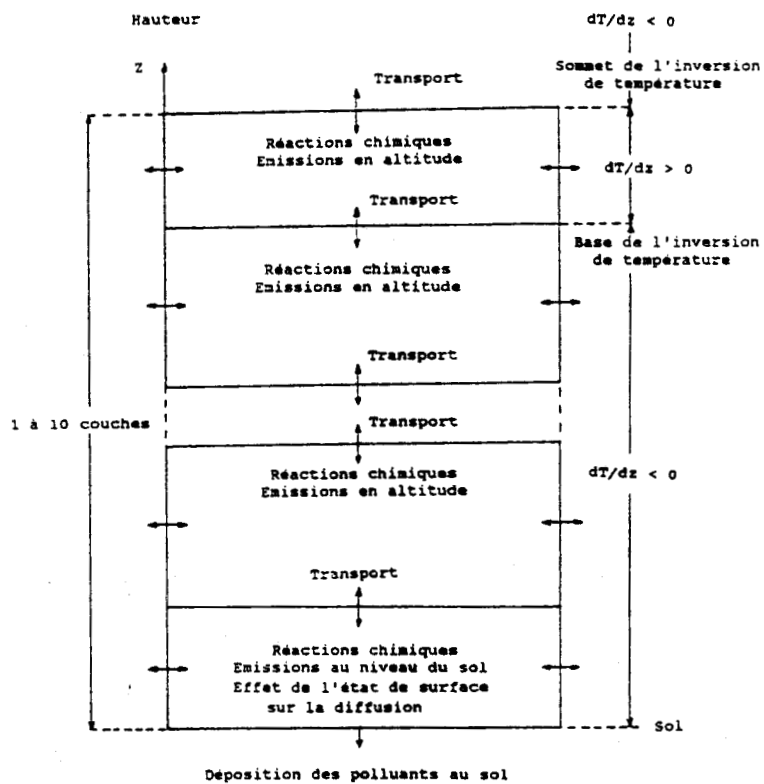
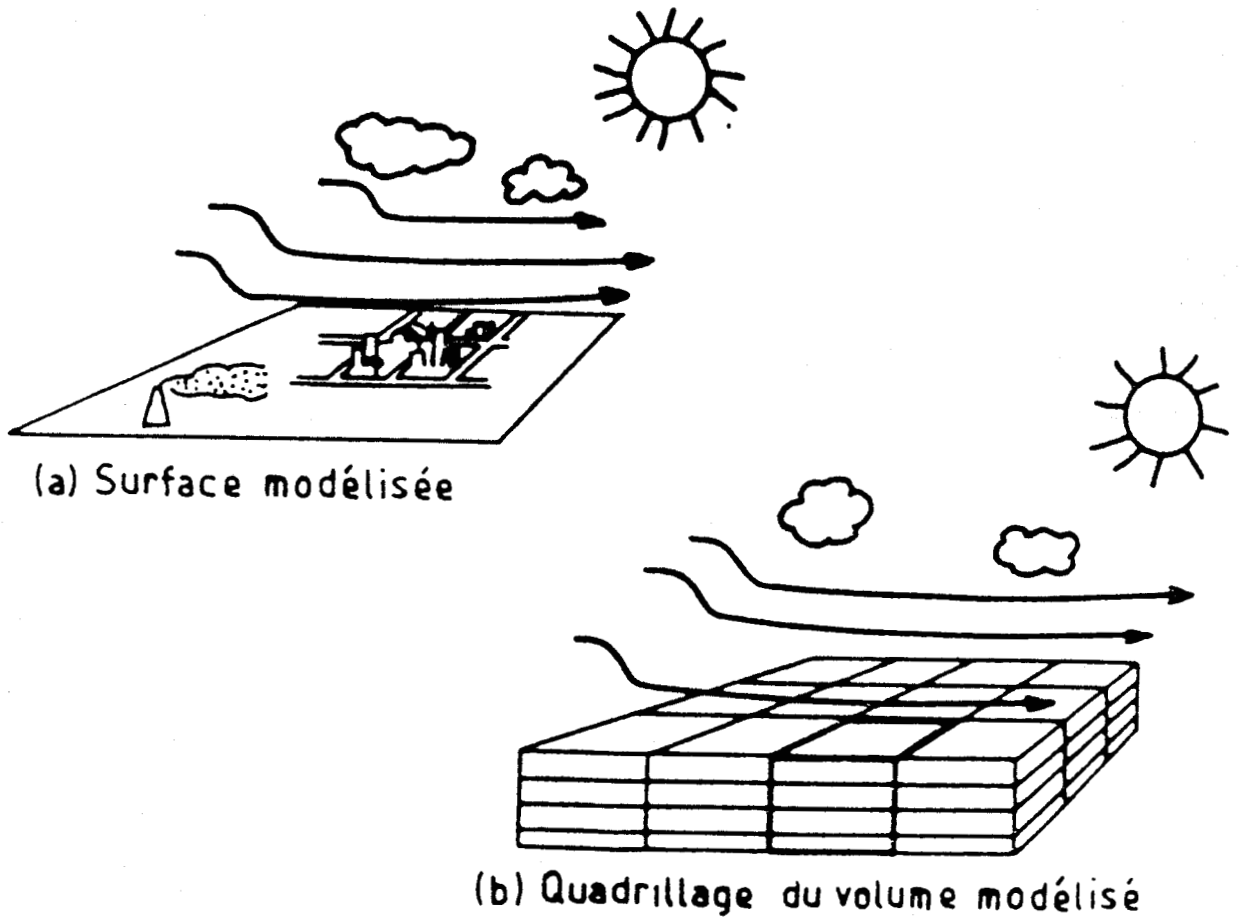


Figure 11 : Principe du modèle eulérien

Le modèle le plus utilisé est le modèle EKMA (Empirical Kinetics Modeling Approach) mis au point en 1977 (51, 52) à la demande de l'Agence pour la Protection de l'Environnement (EPA) des Etats Unis et validé dans le cas de Los Angeles.

3 - LES PRINCIPAUX MODELES EXISTANTS

3.1 - Le modèle EKMA

Ce modèle lagrangien, dans sa version de base, a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études aux Etats Unis et en Europe (53 à 58).

Le programme initial, dénommé OZIPP (Ozone Isopleths Plotting Package) (39), a subi depuis 1977 un certain nombre de modifications. La dernière version, appelée OZIPM 4 (Ozone Isopleths Plotting with Optional Mechanisms) permet :

- de suivre l'évolution des concentrations de tous les polluants intervenant dans le mécanisme chimique (O_3 , PAN, HNO_3 ,...) et susceptibles d'apparaître dans la journée ou durant la nuit à partir de concentrations initiales données en oxydes d'azote, hydrocarbures non méthaniques (HCNM), ozone (O_3) ou en d'autres espèces.
- de tracer des courbes d'égale concentration maximale de tout polluant en fonction des teneurs initiales en HCNM et NO_x , les autres paramètres étant implicitement pris en compte dans les calculs. Ces courbes, dénommées isopleths, permettent d'estimer la réduction en polluants primaires à envisager afin de réduire les concentrations maximales en ozone par exemple, à des teneurs n'ayant aucun effet néfaste sur la santé et l'environnement.

Les premières applications de ce modèle ont été effectuées aux Etats Unis dans le bassin de Los-Angeles ainsi que dans la région de Saint-Louis. Dans la plupart des cas, le modèle utilisé à partir des données statistiques a abouti à une sous estimation des teneurs en oxydants par rapport aux valeurs réelles.

L'application du modèle au site du bassin de Cologne en République Fédérale d'Allemagne a montré des écarts entre les mesures et les simulations que STERN et SCHERER (60) attribuent au fait que, dans cette zone industrielle, il existe des sources élevées (cheminées) et que ceci doit entraîner une distribution non homogène des polluants dans la colonne d'air.

Néanmoins, il ne s'agit là que d'une étude partielle qui ne permet que difficilement l'élaboration d'une conclusion valable.

Une première application de ce modèle à la zone de Roubaix dans le Nord de la France en 1985 a permis de modéliser l'épisode européen de smog de 1982. Cette étude a établi une comparaison avec les valeurs des réseaux automatiques de mesure de pollution (58). Les figures 12 et 13 rassemblent les principaux résultats obtenus pour deux jours modélisés, les 15 et 17 Septembre. Malgré des incertitudes sur certaines données d'entrée, on observe une assez bonne concordance entre les mesures et les simulations.

Des applications du même type, c'est à dire à partir de données de réseaux automatiques de mesure ont été effectuées pour les régions de Madrid (Espagne), Athènes (Grèce) et Syracuse (Italie) (61).

Des études de sensibilisation du modèle ont également prouvé que la qualité des données d'entrée est un facteur primordial et que le développement d'une stratégie de contrôle visant à réduire les quantités d'ozone formé ne pouvait être envisagée sans une bonne détermination de tous les paramètres (hauteur de mélange, émissions, concentrations initiales,...).

3.2 - Le modèle AERE

Ce modèle lagrangien, élaboré en Grande-Bretagne par DERWENT et HOV (40, 41), est représenté par une "boîte", supposée homogène, d'environ 40 km de côté et variable en altitude selon la hauteur de mélange. Le mécanisme chimique est sophistiqué puisqu'il comporte 169 espèces chimiques et 320 réactions dont 26 sont photolytiques. Des polluants comme SO₂, NO, CO, NO₂ et 37 composés hydrocarbonés provenant de sources industrielles ou automobiles interviennent dans les données d'entrée.

Une étude de sensibilité des divers paramètres d'entrée a permis d'établir leur incidence sur la formation d'un polluant donné. Ainsi, le PAN semble très sensible aux émissions d'hydrocarbures, et l'acide nitrique (HNO₃) aux émissions de NO_x (41).

3.3 - Le modèle RTM**

Ce modèle eulérien, décrit en 1979 par REYNOLDS (42), a été élaboré dans les laboratoires de la Société SAI* en Californie et est à la base du projet PHOXA européen.

Il considère une grille tridimensionnelle, formée de volumes élémentaires de 10 à 80 km de large, répartis en trois couches atmosphériques s'étendant jusqu'à 6000 m au-dessus du niveau du sol. Le mécanisme chimique est nommé Carbon Bond 4 (voir annexe A) et est décrit en détail dans ce mémoire au chapitre 5.

* Systems Applications, Incorporated

** RTM : Regional Transport Model

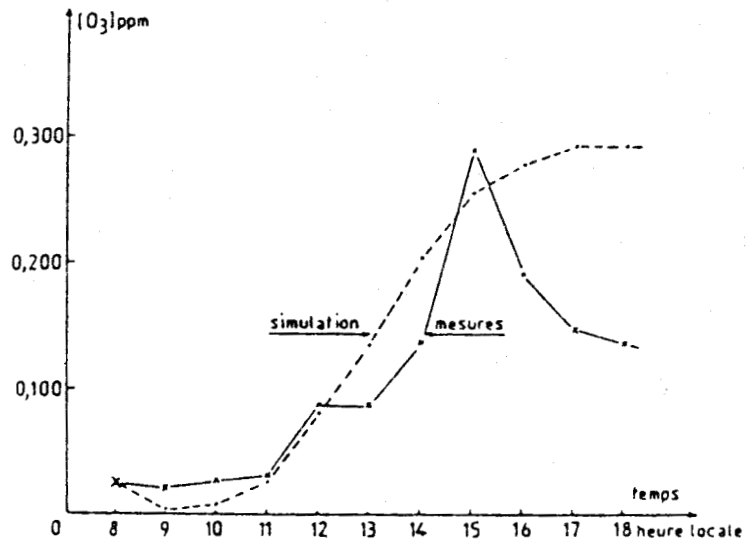


Figure 12 : Comparaison des concentrations en ozone mesurées et calculées à Roubaix le 15 septembre 1982

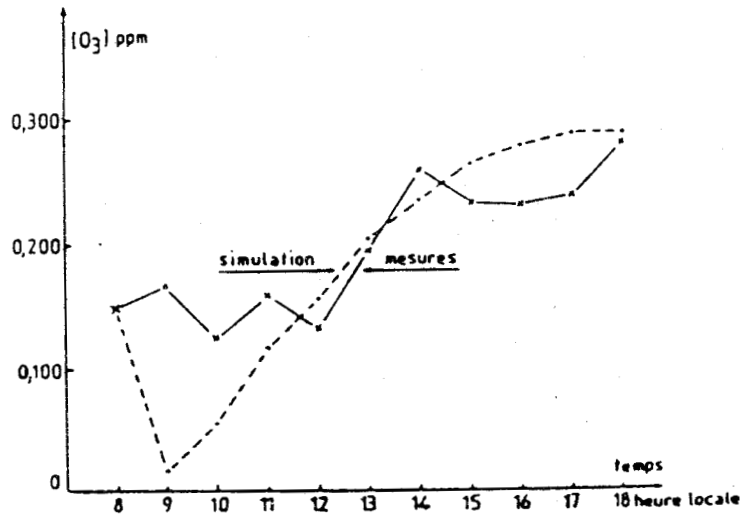


Figure 13 : Comparaison des concentrations en ozone mesurées et calculées à Roubaix le 17 septembre 1982

En plus des paramètres déjà évoqués, ce modèle tient compte de phénomènes comme le dépôt sec, les diffusions horizontale et verticale, la rugosité du sol.

Tous ces paramètres nécessitent par conséquent de nombreuses mesures au sol mais aussi en altitude.

Ce modèle a été appliqué dans une douzaine de villes comme Los Angeles, Denver, Las-Vegas, Saint-Louis aux Etats Unis mais également en Europe, à Turin, Cologne et aux Pays-Bas. Les polluants étudiés sont non seulement l'ozone mais également NO_2 et NO . Une application de ce modèle dans le bassin de Los Angeles (44, 45) lors de deux épisodes photochimiques, l'un en été, l'autre en automne, a montré la bonne corrélation entre les mesures et les simulations pour ces deux périodes différentes, ceci pour l'ozone et NO_2 .

3.4 - Les modèles du CIT

Ces modèles, élaborés au CIT (California Institute of Technology) par l'équipe de SEINFELD (46, 47) consistent en une approche lagrangienne implantée sur des grilles eulériennes. Les résultats obtenus par ces modèles sont en général en bon accord avec les mesures notamment en ce qui concerne l'ozone et NO_2 .

Un exemple d'application est présenté sur les figures 14, 15 et 16. Il concerne le bassin de Los Angeles (figure 14) et étudie la formation d'ozone, de NO_2 , d'acide nitrique et de PAN. Pour ces modèles, la chimie des composés azotés est très importante notamment pour les processus ayant lieu la nuit.

Les données météorologiques, les détails topographiques et les inventaires d'émissions en CO , NO_x et hydrocarbures spécifiques (figure 15) ont été introduits dans un système de grilles de 5 km x 5 km sur une surface de 150 km x 400 km. La grille est divisée verticalement en cinq cellules de 38, 116, 154, 363 et 429 m représentant donc 1100 m par rapport au niveau du sol.

Les comparaisons simulations-mesures pour six stations de mesures indiquées sur la figure 16 montrent une bonne corrélation pour l'ozone, le PAN et les nitrates inorganiques. Une comparaison entre ce modèle et un modèle de trajectoire lagrangien a montré quelques écarts expliqués par la différence entre les méthodes de calcul de transport, incluant une meilleure résolution verticale du modèle lagrangien mais l'absence de diffusion horizontale.

3.5 - Modèle de PETERS

Ce modèle eulérien, dit de seconde génération, fut initialement proposé par BAZELL et PETERS (48) et amélioré ensuite par BAKLO et PETERS (49).

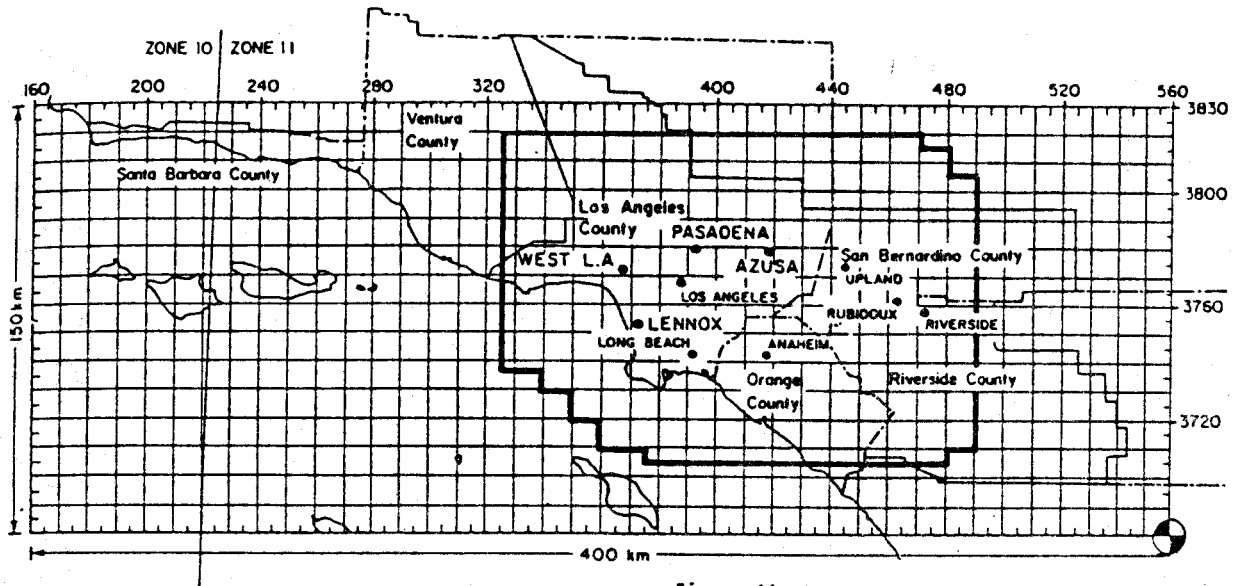


Figure 14 : Délimitation de la zone modélisée en Californie. Les émissions et les données météorologiques sont calculées dans une grille de 150km * 400km

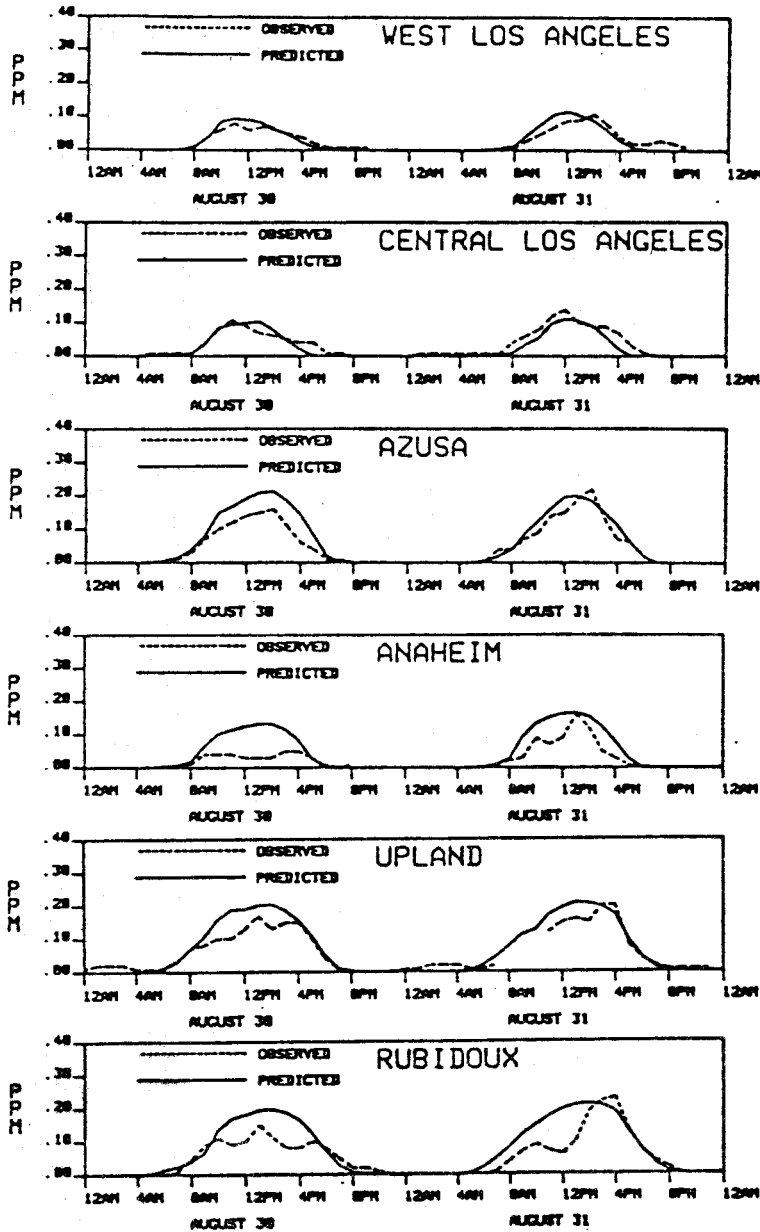


Figure 16 : Comparaison des concentrations en ozone modélisées et mesurées

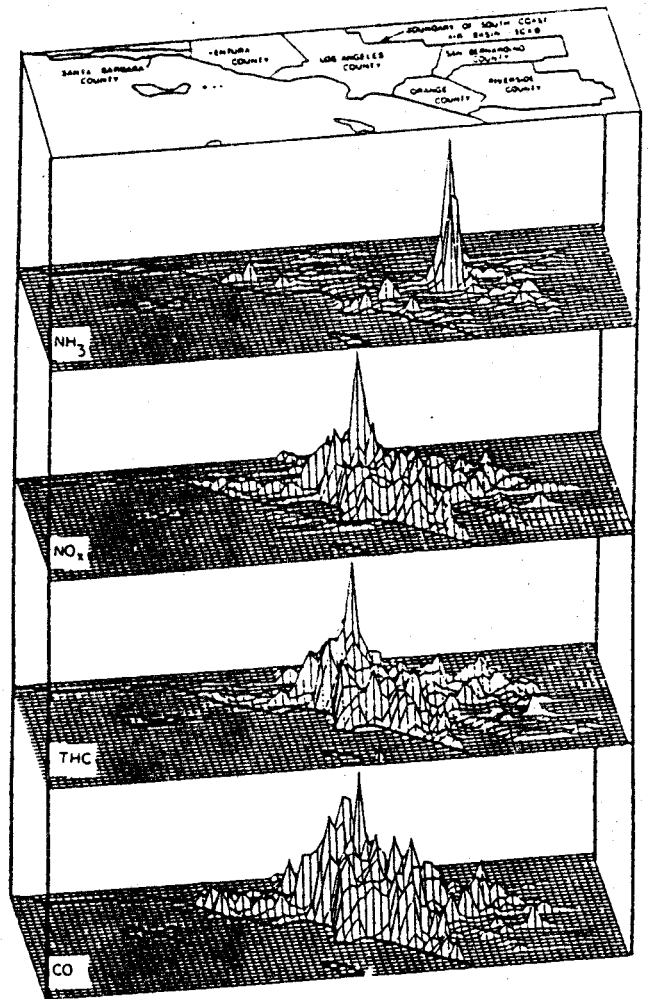


Figure 15

Distribution spatiale de NH₃, NO_x, les hydrocarbures totaux et CO dans la grille pour l'été 1982

Ce modèle est appliqué aux phénomènes de transport à longue distance, il prend en compte la chimie en phase aqueuse dans les nuages et en dehors des nuages. Le mécanisme chimique comprend 41 espèces dont SO_2 , le formaldéhyde HCHO , HNO_3 , H_2SO_4 , l'éthylène C_2H_4 , CO , NH_3 , O_3 , les familles alcanes, aromatiques et oléfiniques. La figure 17 rassemble le principe de traitement chimique utilisé dans ce modèle. Jusqu'à présent, ce modèle n'a fait l'objet que de peu d'études comparatives mesures-simulations.

3.6 - Le modèle du laboratoire d'aérodologie de Toulouse

Ce modèle, de type lagrangien (50), appliqué au problème de l'ozone dans les basses couches, comporte un mécanisme chimique mettant en jeu 150 réactions principalement basées sur les hydrocarbures légers tels que les alcanes, alcènes et sur la chimie des terpènes (alpha-pinène). Il tient compte également de tous les phénomènes d'échanges latéraux et de turbulence dans les basses couches, et par conséquent de tout l'aspect dynamique atmosphérique.

Ce modèle a été appliqué à plusieurs types de pollution, les résultats ont montré que la variation journalière de l'ozone près du sol avec un maximum l'après-midi et un minimum la nuit était surtout liée, dans le cas d'une zone "propre", à la capture par le sol, liée à la dynamique des basses couches.

4 - ETUDE COMPARATIVE DES MODELES

Une étude comparative des différents modèles existants sur le plan européen a été effectuée par la CEE. Ce travail repose sur deux types de modèles ayant déjà été appliqués avec succès, à savoir :

- le modèle EKMA-OZIPM pour les épisodes locaux,
- le modèle SAI-RTM III pour les épisodes régionaux.

Le modèle EKMA s'est montré parfaitement applicable à l'échelle locale, décrivant correctement le comportement de l'ozone et d'autres substances (PAN , HC , NO_x ,...) pendant les épisodes de smog. Un effort est quand même souhaité quant à la qualité des données d'entrée, dans le but de développer une stratégie de contrôle visant à réduire les concentrations d'ozone en particulier.

Les tableaux 3 et 4 résument les principaux résultats obtenus avec les modèles tout en indiquant l'influence d'une éventuelle réduction en NO_x et HCNM sur la concentration en ozone.

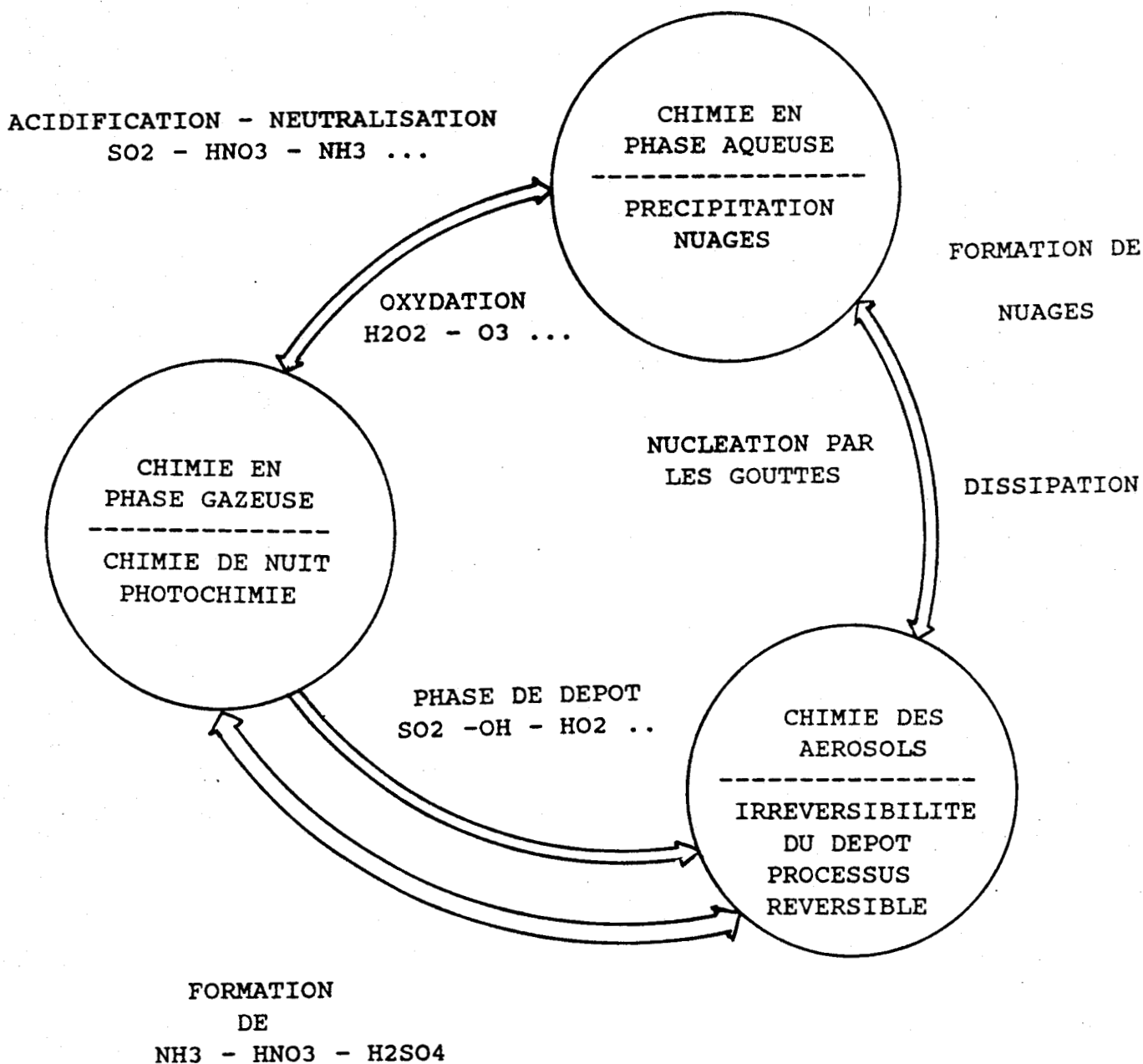


Figure 17 : Schéma de principe du modèle de Peters

TABLEAU 3

*Comparaison des résultats obtenus en utilisant
le modèle EKMA à l'échelle locale*

Ville	COV/NO _x Ratio	Différence dans les pics d'ozone en % si						Référence
		NO _x est réduit de			COV est réduit de			
		20 %	40 %	60 %	20 %	40 %	60 %	
Gothenburg (S)	4.2	+ 1	- 5	n.r.	- 14	- 30	- 38	OCDE, 1985 ⁽¹⁾
Oslo (NOR)	4	+ 8	+ 8	n.r.	- 26	- 54	- 64	OCDE, 1985 ⁽¹⁾
Athènes (GR)	2.5 ⁽⁴⁾ /8 ⁽⁵⁾	- 2	- 7	- 16	- 7	- 23	- 45	Déchaux et al. ⁽²⁾
Madrid (SP)	3 ⁽⁴⁾ /39 ⁽⁵⁾	- 10	- 25 ⁽³⁾	- 40 ⁽³⁾	Légère augmentation			Déchaux et al. ⁽²⁾
Syracusa (I)	1.3 ⁽⁴⁾ /100 ⁽⁵⁾	- 8	- 14	- 19	+ 8	+ 15	+ 19	Déchaux et al. ⁽²⁾

n.r. : non calculé

(1) : calculé avec EKMA, version OZIPP

(2) : calculé avec EKMA, version OZIPM

(3) : estimé

(4) : estimé à partir des données d'émission

(5) : concentration initiale estimée à partir de mesures effectuées dans l'air ambiant

COV : composés organiques volatils

T A B L E A U 4

Comparaison des résultats obtenus par modélisation à l'échelle régionale

Modèle	Différence dans les concentrations moyennes d'ozone en % si					Référence
	NO _x est réduit de		COV est réduit de			
	25 %	50 %	17 ⁽³⁾ %	25 %	50 %	
NILU/EMEP ⁽⁶⁾	n.r.	- 16 ⁽¹⁾	n.r.	n.r.	- 37 ⁽¹⁾	Hov et al., 1985
PHOXA-RTM III ⁽⁶⁾	- 2 ⁽²⁾	- 13 ⁽²⁾	n.r.	- 10 ⁽²⁾	- 21 ⁽²⁾	Builtjes, 1986
AERE-Harwell ⁽⁵⁾	n.r.	+ 1 ⁽⁷⁾	n.r.	n.r.	- 10 ⁽⁷⁾	Hough, 1986
AERE-Harwell ⁽⁵⁾	n.r.	n.r.	- 14 ⁽³⁾	n.r.	n.r.	Derwent et al., 1986
	NO _x est réduit de 22 % ⁽³⁾ et COV est réduit de 25 % ⁽³⁾					
AERE-Harwell ⁽⁵⁾	- 16 ⁽³⁾					Derwent et al., 1986
	NO _x est réduit de 50 % et COV est réduit de 50 %					
PHOXA-RTM III	- 28 ⁽²⁾					Builtjes, 1986

COV : composés organiques volatils

n.r. : non calculé

- (1) : changement dans la concentration moyenne d'ozone observée aux neuf points de mesure quand un ou plusieurs d'entre eux dépassa 100 ppb pendant l'épisode du 4 au 9 sept. 80
- (2) : modification de la somme des concentrations d'ozone inférieures à 40 ppb sur vingt matrices durant l'épisode du 27-07-1980
- (3) : estimé par les auteurs à partir des données publiées par Derwent
- (4) : changement de la valeur maximale en O₃
- (5) : abaissement des émissions des véhicules aux pourcentages indiqués
- (6) : abaissement de toutes les émissions des pourcentages indiqués
- (7) : modification de la concentration moyenne d'O₃ en zone urbaine

Remarque :

Les pourcentages donnés ne sont pas directement comparables car ils se réfèrent à des points de comparaison différents trouvés dans les publications, par exemple concentration maximale O₃ ou concentrations moyennes d'O₃.

CHAPITRE 3

Description du modèle EKMA

Le modèle EKMA a subi, depuis sa création en 1977, un certain nombre de modifications quant à la conception du programme. La première version, dénommée OZIPP, ne permettait pas, par exemple, d'utiliser d'autres mécanismes chimiques que celui établi par DODGE (51, 52). Une description détaillée de la nouvelle version (OZIPM 4) est donc nécessaire ainsi qu'un rappel des principales caractéristiques du modèle.

I - PRINCIPALES CARACTERISTIQUES DU MODELE

1.1 - Définition du volume réactionnel

Ce modèle considère l'évolution d'une masse d'air qu'on peut assimiler à une colonne verticale en contact avec le sol et qui se déplace avec les vents, le modèle admet donc implicitement l'existence physique d'un panache. La hauteur de la colonne varie en fonction du temps, elle s'étend du niveau du sol jusqu'à une hauteur correspondant à la première inversion de température ou hauteur de mélange. Le diamètre de la colonne est tel qu'il recouvre, soit une zone urbaine, soit une zone industrielle et par conséquent il s'agit d'un "panache" de grande taille.

1.2 - Concentrations en polluants

La colonne possède initialement, au début de la simulation, une certaine concentration en ozone et en polluants précurseurs. Ces corps peuvent avoir une origine très locale, mais peuvent également être issus d'un transport à moyenne ou à longue distance. En se déplaçant suivant la vitesse et la direction du vent, la base de la colonne balaie au sol des sources de polluants qui vont se mélanger avec les polluants initialement présents.

De plus, il existe au-dessus du volume réactionnel ainsi défini une certaine concentration des divers corps considérés ; quand la hauteur de la colonne augmente, ces polluants sont captés. Ces variations des concentrations sont prises en compte par le modèle.

On admet qu'il n'y a pas de gradient de concentration dans la colonne, ce qui impose de définir avec soin des concentrations moyennes représentatives. On considère également qu'il n'y a pas d'échange latéral, ce qui est acceptable si le gradient de concentration est faible.

1.3 - Ensoleillement

La colonne est soumise à un ensoleillement qui varie selon le lieu, la date et l'heure, ce qui provoque des réactions chimiques photolytiques amorçant le mécanisme réactionnel.

1.4 - Mécanisme réactionnel

Un mécanisme réactionnel comporte des réactions chimiques et des réactions photolytiques. Chacune de ces réactions étant définie par une constante de vitesse et une énergie d'activation si cette dernière est connue.

Beaucoup de travaux sont consacrés à la détermination des constantes de vitesse, mais également à l'étude du mécanisme chimique par l'utilisation de chambres de simulation de smog photochimique.

Le modèle, dans sa version de base (1977), ne permettait d'utiliser qu'un seul mécanisme réactionnel : le mécanisme de Dodge (51). Aucune modification n'était possible tant au niveau des valeurs de constantes de vitesse qu'au niveau des espèces chimiques. Actuellement, le programme OZIPM 4 permet l'emploi de plusieurs mécanismes réactionnels au choix de l'utilisateur, avec la possibilité d'ajouter ou de modifier des réactions, d'actualiser certaines valeurs de constantes de vitesse ou d'introduire l'énergie d'activation pour une réaction donnée.

1.5 - Cinétique des réactions et équations résolues par le modèle

L'ordinateur résoudra un système d'équations différentielles prenant en compte tous les processus décrits précédemment, au moyen d'une méthode classique d'intégration basée sur l'algorithme de GEAR (17).

Une espèce chimique quelconque peut intervenir dans diverses réactions et y jouer le rôle de produit formé ou de réactif initial.

La vitesse de variation de la concentration C_i de l'espèce i est égale à la somme Σv_{fi} des vitesses de formation de i moins la somme Σv_{di} des vitesses de disparition de i :

$$v_i = \left(\frac{dC_i}{dt} \right)_{\text{chim}} = \Sigma v_{fi} - \Sigma v_{di}$$

Par ailleurs, l'espèce i est diluée du fait de l'augmentation de la hauteur de mélange au cours de la journée, la contribution de la dilution à la vitesse de variation de la concentration de i est :

$$(dC_i/dt)_{\text{dilu}} = - D \cdot C_i$$

$$\text{avec : } D = d(\ln H_t)/dt = \frac{1}{H_t} (dH_t/dt)$$

H_t = hauteur de mélange à l'instant t

De plus, si le constituant i est présent au-dessus de la colonne à une concentration $(C_i)_E$, il s'y trouve entraîné quand la hauteur de mélange augmente et la contribution de ce phénomène à la variation de concentration de i s'écrit :

$$(dC_i/dt)_{\text{Ent}} = D \cdot (C_i)_E$$

Enfin, si l'espèce i est émise par les sources, l'influence de cette émission sur la variation de la concentration de i sera :

$$(dC_i/dt)_{\text{Emis}} = E_i/H_t$$

avec H_t = hauteur de mélange à l'instant t

$E_i = f(t)$ = masse de l'espèce i émise par unité de temps à l'instant t

En résumé, pour chaque espèce i , l'ordinateur devra résoudre l'équation différentielle :

$$\left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{\text{Total}} = \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{\text{Dilu}} + \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{\text{Emis}} + \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{\text{Ent}} + \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{\text{Chim}}$$

dont l'intégration numérique donne :

$$C_i = C_i^0 + \int_{t_0}^t \left(\frac{dC_i}{dt}\right)_{\text{TOTAL}} dt$$

avec : C_i^0 : concentration initiale de l'espèce i à t_0 , début de simulation

2 - DONNEES D'ENTREE

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

Une description détaillée de toutes les options utilisées pour les études de modélisation décrites dans ce mémoire est présentée ci-après.

2.1 - Option MECH

Cette option permet d'entrer le mécanisme réactionnel choisi pour les simulations.

La dernière version OZIPM 4 peut contenir jusqu'à 200 réactions et/ou 90 espèces, avec une extension possible par une simple modification dans le programme de base.

Chaque réaction du mécanisme est définie par une constante de vitesse et une énergie d'activation si celle-ci est connue. Il faut rappeler que l'énergie d'activation permet de calculer la valeur de la constante de vitesse à toute température par la relation :

$$k_T = k_{298} \cdot \exp \left[\frac{E}{R} \left(\frac{1}{298} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

ou k_T = constante de vitesse à la température T [exprimée en kelvin (K)]

k_{298} = constante de vitesse à 298 K

E = énergie activation [$\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$]

R = constante des gaz parfaits

2.1.1 - Les mécanismes chimiques

Le mécanisme chimique doit, en toute rigueur, rendre compte de la dégradation photooxydante de tous les composés présents dans la troposphère, or, comme l'ont montré nos travaux récents effectués en Alsace en 1987 (61, 62) près de 400 espèces hydrocarbonées ont pu être identifiées. Par conséquent, à l'heure actuelle, il est exclu d'écrire un mécanisme comprenant tous ces composés et ceci pour deux raisons :

- un tel schéma réactionnel fait intervenir des espèces dont la cinétique de réaction est peu connue notamment en ce qui concerne les hydrocarbures lourds.
- les moyens informatiques nécessaires à la résolution de toutes les équations cinétiques, si elles étaient connues, demanderaient un investissement considérable.

Il faut donc utiliser des mécanismes simplifiés et non pas des mécanismes exhaustifs ou explicites rendant compte de la dégradation de ces 400 corps.

Les mécanismes explicites tiennent compte de la chimie d'un grand nombre d'espèces et d'intermédiaires de réactions (radicaux). Ils sont répartis en plusieurs centaines de réactions et introduits généralement dans les modèles atmosphériques tridimensionnels (eulérien). L'élaboration de tels mécanismes est issue de données obtenues dans les chambres de simulation de smog de grandes dimensions, certaines atteignant un volume de 65 m³ (15).

La complexité de ces mécanismes a amené les spécialistes des modèles à élaborer des mécanismes plus "simples" basés sur le groupement de certaines espèces en fonction de leur réactivité atmosphérique. Ces mécanismes simplifiés peuvent être répartis en trois catégories :

- les mécanismes comportant des composés de remplacement dans lesquels un nombre très limité d'hydrocarbures est censé représenter l'ensemble de ces composés. Le mécanisme de Dodge (51) fait partie de cette catégorie en considérant quatre espèces représentatives :

. le butane (C₄H₁₀)

. le propylène (C₃H₆)

. l'acétaldéhyde $\left[\text{CH}_3 - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array} \right]$

. et le formaldéhyde $\left[\text{H} - \text{C} \begin{array}{l} \text{=O} \\ \text{H} \end{array} \right]$

- les mécanismes condensés en familles moléculaires pour lesquels des espèces types représentent la chimie de chacune des classes d'hydrocarbures comme par exemple les alcanes, les alcènes, les aromatiques, les carbonyles... ; le mécanisme d'Atkinson (7) appartient à cette catégorie mais il faut citer également les mécanismes de Demerjian (66), Mc Rae et Seinfeld (67) et Penner - Walton (68).
- les mécanismes condensés en familles structurales pour lesquels une molécule donnée peut être répartie dans plusieurs familles selon les types de liaisons carbone-carbone. Un exemple est fourni par les mécanismes du "Carbon-Bond" développés par WHITTEN et KILLUS (4). Dans ce mécanisme, si l'on considère par exemple 3 ppm exprimée en Carbone (ppmC) de propylène ($\text{CH}_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$), il faut attribuer 1 ppmC à la famille paraffinique et 2 ppmC dans une autre famille, celle des oléfiniques caractérisée par des liaisons $\text{C} = \text{C}$.

Un schéma de la classification des mécanismes de réactions photochimiques est résumé figure 18.

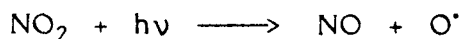
2.1.2 - Les constantes photolytiques

Dans la troposphère, la quasi-totalité des réactions chimiques ayant lieu en phase gazeuse procèdent d'un mécanisme radicalaire, c'est à dire impliquant des espèces chimiques électriquement neutres, très réactives, donc de courte durée de vie, nommées radicaux libres. Ils résultent généralement de la fragmentation d'une molécule par rupture homolytique d'une liaison chimique soit thermiquement soit photochimiquement.

Parmi les composés minoritaires les plus courants de la troposphère, certains sont photolysables et peuvent ainsi participer à l'initiation des processus de transformations chimiques de l'ensemble des composés réactifs de l'atmosphère : ce sont le dioxyde d'azote NO_2 , l'ozone O_3 , le formaldéhyde HCHO , l'acide nitreux HNO_2 , le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 .

Par conséquent, l'étude des processus d'induction photochimique nécessite la détermination des vitesses de réaction et de tous les paramètres issus de ce calcul.

L'expression de la vitesse pour une réaction photolytique primaire telle que celle concernant NO_2 ,



s'écrit :

$$v = - \frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = k_{\text{NO}_2} \cdot (\text{NO}_2) \quad (1)$$

où k_{NO_2} est la constante photolytique de la réaction.

(NO_2) = concentration de NO_2

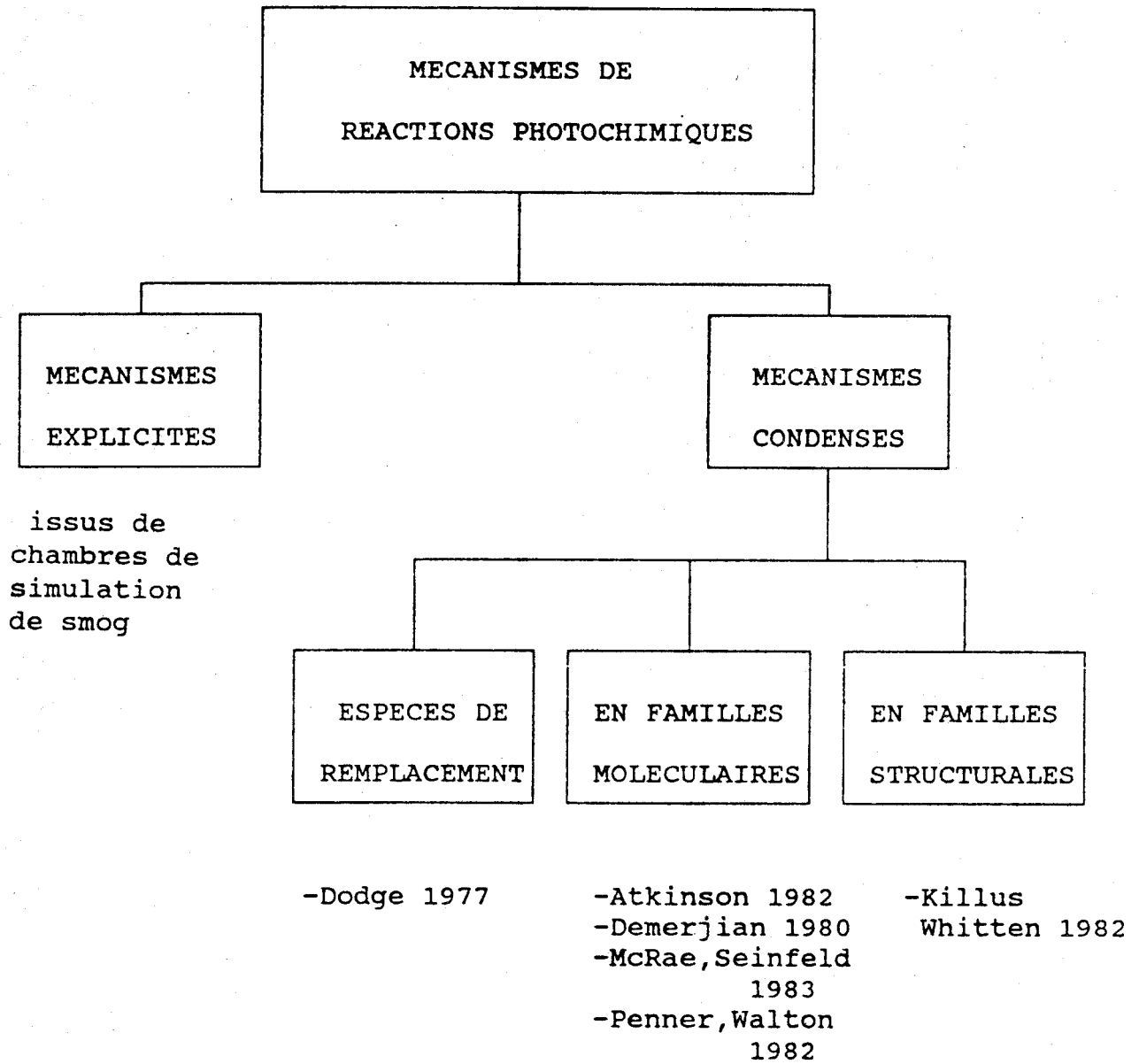


Figure 18 : Classification de mécanismes de réactions photochimiques

La vitesse de photolyse de NO_2 dépend donc de l'efficacité avec laquelle l'espèce absorbe la lumière. Cette efficacité varie suivant le domaine d'absorption de la molécule.

Pour NO_2 , le domaine d'absorption s'étend de la longueur d'onde λ égale à 290 nm jusqu'à environ 440 nm. La vitesse de photolyse peut alors s'écrire :

$$-\frac{d(\text{NO}_2)}{dt} = \sum_{\lambda = 290 \text{ nm}}^{440 \text{ nm}} I(\lambda) \phi(\lambda) \quad (2)$$

où $I(\lambda)$: vitesse d'absorption de photons lumineux par unité de volume d'air contenant NO_2 à la longueur d'onde λ

$\phi(\lambda)$: rendement quantique primaire, c'est le nombre de molécules de NO_2 dissociées divisé par le nombre de photons absorbés. Par définition, il ne peut excéder l'unité.

Des équations (1) et (2) il résulte :

$$k_{\text{NO}_2} \cdot (\text{NO}_2) = \sum_{290 \text{ nm}}^{440 \text{ nm}} I(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \quad (3)$$

$I(\lambda)$ est calculé en appliquant les lois d'absorption de la lumière (Beer-Lambert) et est donc proportionnel à :

- la concentration de l'espèce
- la section efficace d'absorption notée $\sigma(\lambda)$. Unité : $\text{cm}^2 \text{ molécule}^{-1}$
- la distribution spectrale de la lumière incidente notée $J(\lambda)$ c'est à dire le nombre de photons de longueur d'onde λ arrivant sur une surface donnée par unité de temps. Unité : $\text{photons cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$

$I(\lambda)$ s'écrit donc pour la photolyse de NO_2 :

$$I(\lambda) = (\text{NO}_2) \cdot \sigma(\lambda) \cdot J(\lambda)$$

En remplaçant $I(\lambda)$ dans l'équation (3) la constante de photolyse de NO_2 s'écrit :

$$k_{\text{NO}_2} (\text{s}^{-1}) = \sum_{290 \text{ nm}}^{440 \text{ nm}} J(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) \quad (4)$$

ou sous forme intégrale :

$$k_{\text{NO}_2} (\text{s}^{-1}) = \int_{290}^{440} J(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) d\lambda$$

Il faut préciser que le facteur J dépend également du site de mesure et de l'angle zénithal. Cet angle, noté θ et représenté sur la figure 19, est défini comme étant l'angle entre la direction du soleil au point de mesure et la verticale.

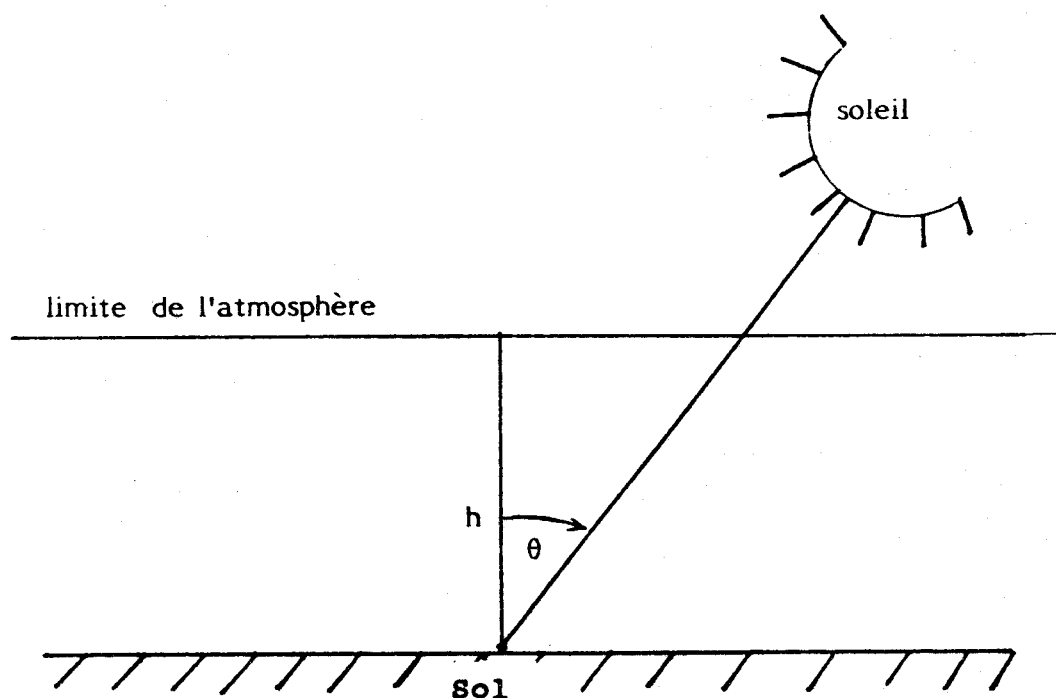


Figure 19 : Définition de l'angle zénithal θ en un point de la surface terrestre

Par conséquent, J est calculé pour un angle zénithal donné, une altitude h et une plage de longueur d'onde $\Delta\lambda$ (en général, $\Delta\lambda = 5 \text{ nm}$).

Plus généralement, la constante de vitesse pour la photodissociation d'une espèce i dans la basse atmosphère peut être exprimée comme suit :

$$k_i(\theta, h) = \sum_{\lambda = 290 \text{ nm}}^{800 \text{ nm}} J(\lambda, \theta, h) \sigma_i(\lambda) \Phi_i(\lambda)$$

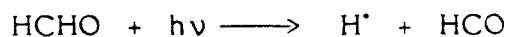
avec : $k_i(\theta, h)$: constante de vitesse photolytique (s^{-1}) d'une espèce i pour un angle zénithal θ et une altitude h

$J(\lambda, \theta, h)$: flux énergétique (photons $cm^{-2} s^{-1}$) moyenné sur un intervalle $\Delta\lambda$ centré autour de λ à un angle zénithal et une altitude donnés

$\sigma_i(\lambda)$: section efficace d'absorption (cm^2) pour l'espèce i , moyennée sur un intervalle $\Delta\lambda$ centré sur λ

$\Phi_i(\lambda)$: rendement quantique primaire de l'espèce i moyenné sur un intervalle $\Delta\lambda$ centré sur λ

Un exemple de calcul de constante photolytique est présenté dans les tableaux 6 et 7, il concerne la photolyse du formaldéhyde suivant la réaction :



en considérant le point de mesure à 40° de latitude Nord et à une date correspondant au 1er Juillet à midi.

Dans le modèle EKMA, toutes les constantes photolytiques sont exprimées en fonction de la photolyse de NO_2 qui dépend de l'angle zénithal solaire évalué pour chaque heure en utilisant l'algorithme de SHERE et DEMERJIAN (64). Cet algorithme utilise la date, la zone de temps, la latitude et la longitude comme données d'entrée pour le calcul des constantes photolytiques. Pour un angle zénithal donné, toutes les autres constantes photolytiques sont estimées comme le décrivent JEFFRIES et SEXTON (65).

La formulation mathématique pour le calcul d'une constante photolytique s'écrit :

$$k_i = f \cdot k_c \cdot k_{NO_2}$$

avec : k_{NO_2} : constante de photolyse de NO_2
 k_c : coefficient de correction pour les espèces ne variant pas de la même façon que NO_2 en fonction de l'angle zénithal (ozone, formaldéhyde, acétaldéhyde)
 f : facteur multiplicatif permettant la modification de la valeur des constantes au choix de l'utilisateur

TABLEAU 6

*Section de capture (σ) et rendement
quantique (Φ) pour la photolyse du
formaldéhyde à 300 K sous
une pression de 1 atm*

λ (nm)	$10^{-20} \sigma (\lambda)$ cm ² .molec ⁻¹	$\Phi (\lambda)$
290	2,51	0,71
300	2,62	0,78
310	2,45	0,77
320	1,85	0,62
330	1,76	0,31
340	1,18	~0
350	0,42	0
360	0,06	0

TABLEAU 7

*Flux énergétique (J) et constante photolytique
(k_{HCHO}) à 40°N, le 1er Juillet à midi*

$\Delta\lambda$ (nm)	J (λ) 10^{14} photons $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$	$T = J(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda)$ 10^{-6}s^{-1}
290 - 295	0	0
295 - 300	0,031	0,063
300 - 305	0,335	0,68
305 - 310	1,25	2,3
310 - 315	2,87	5,4
315 - 320	4,02	4,6
320 - 325	5,08	5,8
325 - 330	7,34	4,0
330 - 335	7,79	4,3
335 - 340	7,72	0
340 - 345	8,33	0
345 - 350	8,33	0
350 - 355	9,45	0
355 - 360	8,71	0
360 - 365	9,65	0
		$\Sigma T = 27,1 \cdot 10^{-6} \text{s}^{-1} = k_{\text{HCHO}}$

Le facteur f peut être utilisé afin de tenir compte d'une éventuelle couverture nuageuse atténuant l'effet du rayonnement solaire.

Les valeurs de k (NO_2) sont stockées à l'intérieur du programme OZIPM 4 suivant certaines valeurs d'angle zénithal et résumées dans le tableau 8. Une simple interpolation calcule k (NO_2) à un angle zénithal donné.

TABLEAU 8

*Constantes photolytiques k (NO_2)
stockées dans OZIPM 4 en
fonction de l'angle zénithal*

Angle zénithal	k (NO_2) (min^{-1})
0	0,5893
10	0,5851
20	0,5713
30	0,5470
40	0,5093
50	0,4537
60	0,3740
70	0,2578
78	0,1341
86	0,0242

En résumé, l'option MECH permet d'introduire le mécanisme chimique avec les valeurs des constantes de vitesse pour les réactions chimiques et les facteurs multiplicatifs pour les réactions photolytiques.

2.2 - Option PLAC

Elle concerne la situation géographique du site d'étude (latitude, longitude et zone de temps) ainsi que la date de simulation.

Ces données sont utilisées dans le calcul des constantes photolytiques décrit précédemment.

2.3 - Option TIME

Cette option indique les heures de début et de fin de simulation. Les simulations sont limitées à 24 heures et sont précises à la minute près.

2.4 - Option TEMP

Cette option récemment introduite dans le programme OZIPM 4 permet de tenir compte des variations horaires de la température au cours de la journée.

La cinétique des mécanismes chimiques dépend de la température, en général les vitesses de réaction augmentent avec la température et la quantité d'ozone formée est plus importante.

Si cette option n'est pas utilisée, le modèle utilise une valeur préprogrammée de 303 K.

2.5 - Option DILU ou MIXI

Ces options permettent de tenir compte des variations diurnes de la hauteur de mélange qui représente la hauteur de la colonne d'air dans laquelle se déroulent les différentes réactions chimiques.

Il faut rappeler que cette hauteur est déterminée suivant le gradient vertical de température (voir chapitre 1, paragraphe 5.2).

Les hauteurs de mélange évoluent au cours de la journée pour atteindre une valeur maximale aux environs de 13 heures (heure TU).

La mise en évidence des hauteurs de mélange et, par conséquent, des inversions de température, peut être effectuée de plusieurs façons :

- la plus simple consiste en la mesure de la température sur un mât ou une tour, dans ce cas, la hauteur est très vite limitée.
- plus de précision sur la mesure de la température est obtenue par radiosondages effectués à l'aide de ballons ascendants. Ces ballons, d'un à deux mètres de diamètre, sont gonflés à l'hydrogène (ou hélium) et reliés à une radiosonde.

Celle-ci comprend un baromètre anéroïde, un thermomètre, un hygromètre pour mesurer les valeurs de pression, température et humidité. Un émetteur renvoie des renseignements à une station où ils sont captés. Les ballons atteignent en moyenne 20 à 30 kilomètres d'altitude.

Ces paramètres sont reportés sur des diagrammes appelés éma-grammes donnant des indications sur la stabilité des basses couches de l'atmosphère.

Un schéma simplifié d'un émagramme est présenté figure 20.

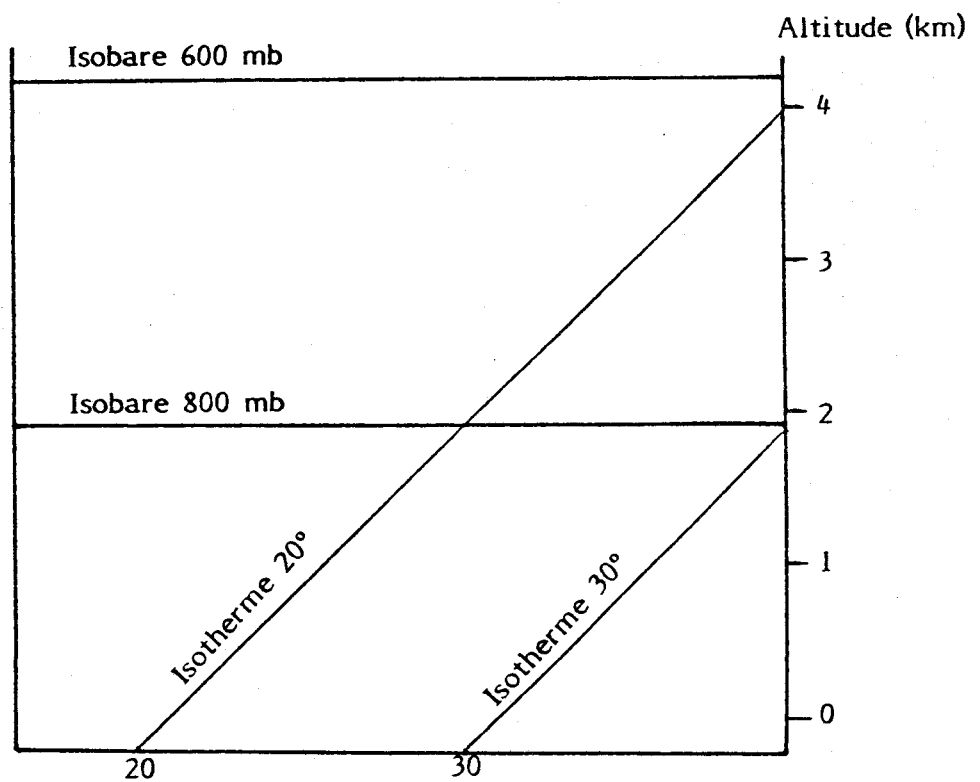


Figure 20 : Description simplifiée d'un émagramme

- le troisième moyen de mesurer la température en altitude est l'utilisation d'un sodar émettant des ondes sonores couplées avec un radar. Ces appareils appliquent un principe de physique simple : la température de l'air modifie la vitesse du son.

Le radar traite une partie de l'énergie d'une onde électromagnétique continue qui se réfléchit sur les hétérogénéités créées par l'onde acoustique pulsée de l'antenne verticale du sodar. L'analyse du signal permet d'en déduire la température de l'air.

L'emploi des options DILU et MIXI diffèrent suivant le type de données disponibles.

L'option DILU ne tient compte que de la hauteur de mélange initiale au début de simulation et de la hauteur de mélange maximale en milieu de journée. La variation de la courbe de mélange suit une courbe caractéristique développée en 1977 par SCHERE et DEMERJIAN (64).

L'option MIXI est utilisée lorsque la variation de la hauteur de mélange a pu être suivie à différents instants de la journée.

2.6 - Option EMIS

Cette option 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 comme données d'entrée en moyenne horaire, sous forme d'un facteur rendant compte de la quantité de polluants émis par rapport à sa concentration initiale.

Ce facteur ou rapport d'émission est défini par :

$$E_h = \frac{Q_h}{\alpha \cdot C_0 \cdot H_0}$$

où : E_h = rapport d'émission pour l'heure h

Q_h = densité d'émission pour l'heure h, en kg/km²

C_0 = concentration initiale en HCNM ou NO_x, en ppmC ou ppm

H_0 = hauteur de mélange au début de la simulation, en km

α = facteur de conversion :

1 ppmC = 595 kg/m³ pour les composés organiques

1 ppm = 1 890 kg/m³ pour NO_x

Il faut préciser que cette option nécessite des données qui ne sont pas toujours disponibles, et qui, de plus, sont très souvent des estimations datant de plusieurs années et non réactualisées.

2.7 - Option CALC

Les concentrations en hydrocarbures et en oxydes d'azote présents initialement dans le volume réactionnel sont entrées dans cette option.

2.8 - Option INIT

L'activation de cette option permet d'entrer la concentration initiale, si elle a été mesurée, de toutes les espèces autres que les hydrocarbures non méthaniques, les oxydes d'azote et l'ozone. On peut citer par exemple, le monoxyde de carbone (CO), le nitrate de peroxyacétyle (PAN), l'acide nitrique (HNO_3) ou l'acide nitreux (HNO_2).

2.9 - Option REAC

Cette option permet d'affecter un facteur de réactivité aux différentes espèces d'un mécanisme chimique donné.

Si l'on considère par exemple un mécanisme qui répartit les composés organiques présents dans l'atmosphère en différentes familles hydrocarbonées, comme le "Carbon Bond", décrit au paragraphe 4.2.1, la proportion de chacune des familles est entrée comme donnée.

Le nombre d'espèces organiques (ou familles) ainsi que le rapport NO_2/NO_x initial figurent également dans cette option.

2.10 - Option TRAN

Les concentrations en hydrocarbures non méthaniques, oxydes d'azote et ozone en altitude, au-dessus du volume réactionnel (ou au-dessus de la couche de mélange) sont introduites dans cette option. Ces mesures nécessitent des moyens techniques très importants (avions, montgolfière...) et ne font l'objet que de peu d'études.

Néanmoins, dans le cadre d'un programme destiné à étudier l'évolution physico-chimique des polluants émis par les centrales à charbon, EDF en collaboration avec le CEA (Commissariat à l'Energie Atomique) a mesuré certains polluants comme NO , SO_2 et les hydrocarbures non méthaniques par une technique de prélèvement d'air par avion (69). Un exemple des résultats obtenus pour les hydrocarbures est présenté par la figure 21 et le tableau 9.

Les concentrations d'ozone en altitude peuvent être obtenues par radiosondages ou sondages LASER (70).

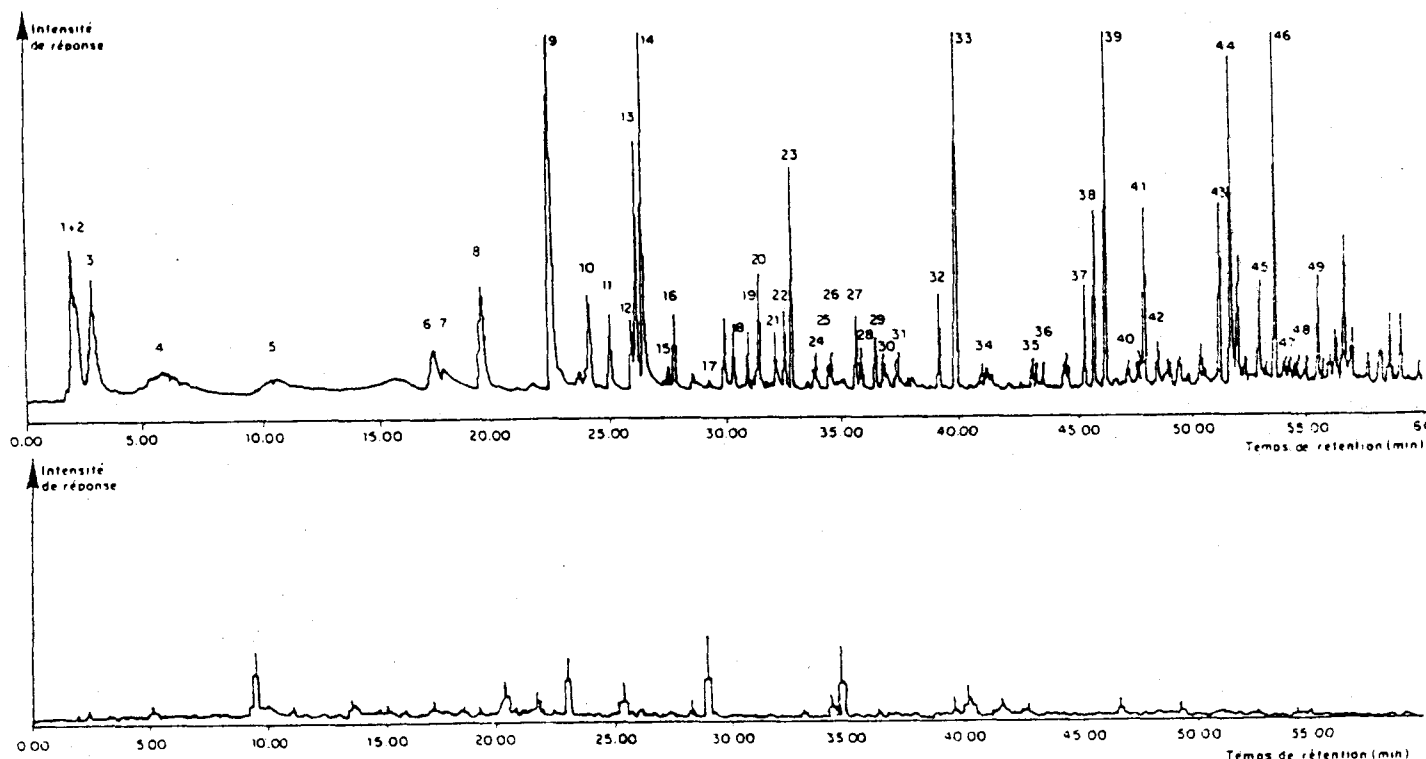


Figure 21 : Chromatogrammes obtenus en zone polluée (haut) et non polluée (bas)

Tableau 9 : Identification et quantification des hydrocarbures (résultats exprimés en ppbV)

Réf.*	Identification	Zone polluée	Zone non polluée	Réf.*	Identification	Zone polluée	Zone non polluée
1	Ethylène	33	1.5	26	Méthyl-éthyl-pentane	1.4	
2	Ethane	55	0.7	27	2, 3, 4 Triméthyl-pentane	3.5	0.2
3	Acétylène	75	< s.d.	28	Méthyl-ethyl-pentane	1.8	< s.d.
4	Propane + propène	40	< s.d.	29	4 Méthyl-heptane	3	< s.d.
5	Isobutane	18	1.8	30	Dichloro-propane		
6	N Butane	18	2.7	31	3 Méthyl-heptane	1.8	< s.d.
7	Isopentane	10	1.0	32	N octane	4	< s.d.
8	N pentane	21	1.6	33	Toluène	68	0.5
9	Blanc sac			34	Tétrachloro-éthylène		
10	Trichloroéthane + sulfure de carbone			35	4 methyl-octane	1.3	< s.d.
11	2 Méthyl-pentane	7	< s.d.	36	3 méthyl-octane	1.2	< s.d.
12	Acétone	13	< s.d.	37	N nonane	4	< s.d.
13	Trichlorométhane			38	Ethylbenzène	10	0.05
14	N hexane	38	< s.d.	39	P. Xylène + M Xylène	23	< s.d.
15	Masse 100 (C7 H 16)	0.9	< s.d.	40	Masse 142 (C10 H22)	1.3	< s.d.
16	Méthyl-cyclopentane	5	< s.d.	41	O Xylène	7	< s.d.
17	Cyclohexane	0.6	< s.d.	42	Styrène	2	0.01
18	2,3 Diméthyl-pentane	3	< s.d.	43	N décane	7.5	< s.d.
19	3 Méthyl-hexane	2.5	< s.d.	44	Triméthyl-benzène	6	< s.d.
20	2, 2, 4 Triméthyl-pentane	7	< s.d.	45	Ethyl-toluène	4.5	< s.d.
21	Méthyl-éthyl-acétone	5	< s.d.	46	Triméthyl-benzene	1.4	< s.d.
22	N Heptane	4	< s.d.	47	Limonène	3	< s.d.
23	Benzène	13	< s.d.	48	Masse 156 (C 11 H 24)	1	< s.d.
24	Méthyl-cyclohexane	2.5	< s.d.	49	Triméthyl-benzene	5	< s.d.
25	2,5 Diméthyl-hexane	0.9	< s.d.				

* Voir chromatogramme de la zone polluée.
s.d. : seuil de détection

Les concentrations des polluants au-dessus de la couche de mélange sont supposées constantes pendant toute la durée de la simulation.

Dans cette option, est introduite également la concentration initiale en ozone dans la colonne d'air mesurée sur le terrain.

2.11 - Options PLOT - ISOP - SPEC

Ces options permettent de tracer sur imprimante et sur table traçante les courbes d'égale concentration en une espèce donnée (ozone, PAN...) appelées isopleths, en fonction des concentrations initiales en hydrocarbures et en oxydes d'azote.

L'option PLOT est utilisée pour la mise en forme graphique des isopleths (dimensions du graphique, hauteur des titres et des annotations...).

L'option SPEC indique l'espèce choisie pour le tracé des isopleths.

L'option ISOP permet de fixer les valeurs maximales sur les axes (abscisse = HCNM ; ordonnée = NO_x) et les valeurs des isopleths à tracer pour l'espèce considérée. Un exemple de tracé d'isopleths en ozone est présenté figure 22, concernant l'étude faite à Roubaix en 1985 (58).

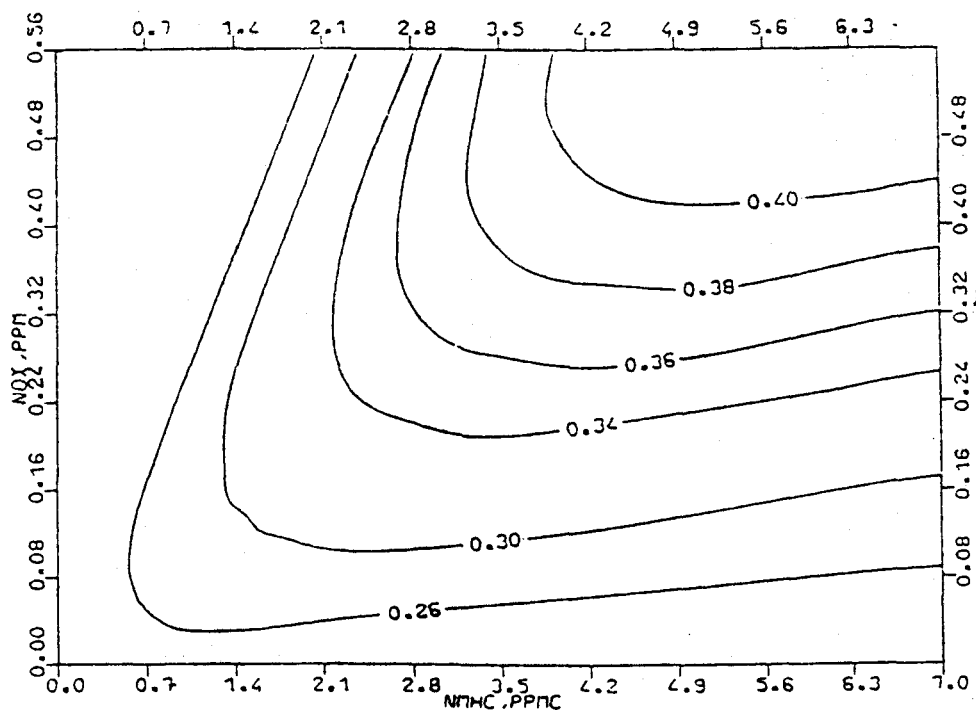


Figure 22 : Représentation des isopleths le 15 septembre 1982 à Roubaix

CHAPITRE 4

Application du modèle EKMA à l'étude de l'influence de l'heure d'été sur la pollution photooxydante

I - PRESENTATION DE L'ETUDE

Lorsque l'Agence pour les Economies d'Energie, créée après le premier choc pétrolier, réactualisa l'heure d'été en 1976, elle mit en avant les réductions potentielles importantes de la facture énergétique de la France. Elle n'a cessé depuis, tout comme l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie (AFME) qui lui a succédé, de confirmer le succès de la mesure, estimant l'économie annuelle à 300 000 tonnes d'équivalent pétrole (tep). Il faut préciser que les seuls pays européens utilisant actuellement ce régime d'heure sont la France, la Belgique, la Hollande, le Luxembourg, l'Espagne et l'URSS. Rappelons que dans ces six pays, entre le 1er Avril et le 30 Octobre, l'heure légale est en moyenne en avance de deux heures sur l'heure solaire, et que ce décalage est réduit à une heure en hiver. Dans des pays tels que la Grande-Bretagne ou l'Allemagne Fédérale, le régime d'heure est un peu différent, car ils sont à l'heure solaire en hiver et établissent un décalage d'une heure en été.

Il apparaît que l'adoption de l'heure d'été peut avoir un impact sur la pollution photooxydante car l'émission des précurseurs de l'ozone (NO_x et hydrocarbures) est fortement liée au rythme des activités humaines. Si, par exemple, on décidait de travailler la nuit et de dormir le jour, les polluants émis seraient évidemment soumis beaucoup moins longtemps aux rayons du soleil avant la dilution dans l'atmosphère et formeraient donc beaucoup moins d'ozone.

Ce facteur a même été évoqué dans le rapport sur le dépérissement forestier et les pluies acides remis au Premier Ministre par le Député VALROFF, ainsi que dans le cadre de préoccupations relatives aux écosystèmes (12).

Une première étude (71) concernant l'influence de l'heure d'été sur la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques en utilisant le modèle EKMA avait conclu à une augmentation de la concentration maximale calculée en ozone allant jusqu'à 10 %, cette augmentation pouvant atteindre 16 % pour le nitrate de peroxyacétyle (PAN) comme le montre la figure 23.

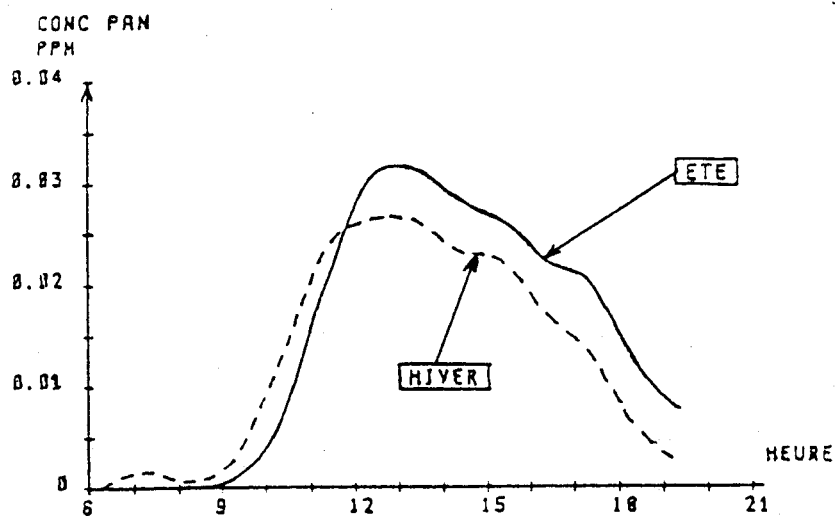
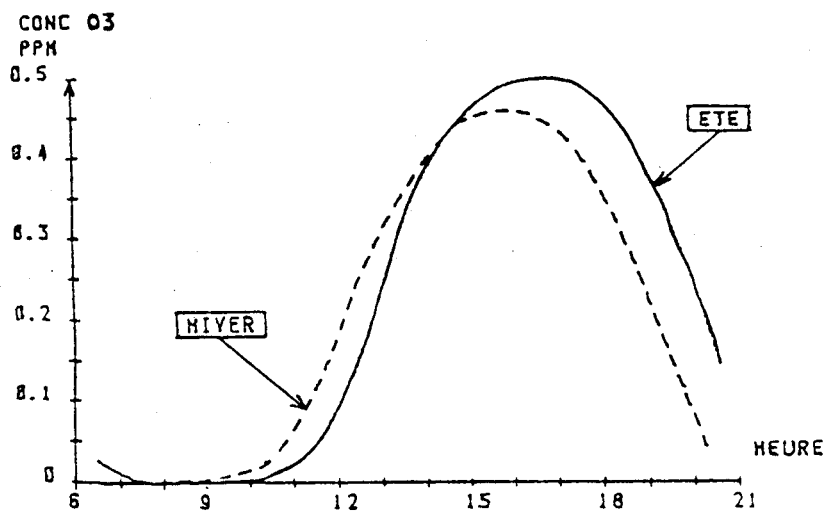


Figure 23 : Impact du régime de changement d'heure sur la formation d'ozone et de PAN (d'après réf.71)

Cette première étude avait également mis en évidence l'influence du facteur longitude sur la formation d'ozone et de PAN. Les résultats des simulations ont montré que la concentration maximale en ozone et en PAN est d'autant plus forte que le site est situé à l'Ouest. Ce décalage fut expliqué par le fait que le soleil est à son zénith plus tôt à l'Est qu'à l'Ouest.

Il semblait difficile de tirer des conclusions générales à la suite de cette première étude car les calculs ont été effectués en utilisant, parmi les données d'entrée du modèle, un profil temporel d'émission des précurseurs de l'ozone lié uniquement à la circulation automobile. De plus, les conditions initiales de concentration des polluants n'étaient pas très significatives car elles furent relevées lors d'un épisode de smog qui a affecté toute l'Europe Occidentale en Septembre 1982.

Il a donc été décidé, en accord avec l'Agence pour la Qualité de l'Air (AQA), d'étudier, dans un premier temps, l'impact de l'heure d'été en utilisant d'autres données d'entrée plus représentatives de ce qui est plus couramment observé.

Pour compléter ces informations, les résultats de cette étude ont été comparés aux mesures réelles effectuées sur le terrain par les stations automatiques de contrôle de la pollution atmosphérique afin de déceler si une tendance observable venait confirmer cette étude théorique.

2 - ETUDE SUR MODELE : IMPACT DU PROFIL D'EMISSION

Trois profils d'émissions ont servi de base à la modélisation :

- un profil d'émission caractéristique des activités industrielles,
- un profil d'émission d'origine automobile,
- un profil mixte (automobile + industriel) déduit du dernier inventaire national et représentatif de la moyenne française.

Lors de ces calculs, nous avons fait varier fortement les autres données d'entrée du modèle, en particulier les concentrations initiales en oxydes d'azote et en hydrocarbures, ce qui est illustré dans divers diagrammes isopleths.

Il faut préciser que dans cette nouvelle étude, les valeurs des hauteurs de mélange, paramètre réglant la dilution, proviennent de radiosondages effectués à Trappes dans la région parisienne. Les concentrations en polluants sont celles du réseau AIRPARIF et sont relatives à trois jours sélectionnés de façon à approcher au maximum les conditions de stagnation.

Par ailleurs, étant donné les très notables différences existant entre les performances prévisibles des différents mécanismes chimiques proposés dans la littérature, les simulations ont été effectuées avec deux mécanismes (CB3 et Dodge).

2.1 - Sélection des jours servant de base à la modélisation

Cette sélection a été faite en utilisant les résultats de mesure du vent aux quatre stations suivantes : Villacoublay, Orly, Le Bourget et Paris Montsouris, pendant les mois de Juin, Juillet et Août 1986. Les jours sélectionnés sont le 16 Juin, le 16 Juillet et le 13 Août, les vitesses journalières moyennes respectives du vent étant de 1,57 m/s - 2,12 m/s et 1,57 m/s.

Les concentrations des polluants comprenant O₃, NO, NO₂ et les hydrocarbures proviennent du réseau AIRPARIF, représenté sur la figure 24.

Afin d'obtenir les valeurs les plus représentatives de l'ensemble de la région parisienne, nous avons fait une moyenne des valeurs provenant des stations du réseau (représentées par SMR sur la figure 24).

2.2 - Simulations effectuées en utilisant le profil d'émission automobile parisien

Les caractéristiques des jours simulés sont les suivantes (indépendamment du profil d'émission) et ceci pour les coordonnées géographiques de Paris (latitude 48,52 N et longitude 357,8 W) :

- 16 Juin 1986

- simulation de 5 h 48 (heure du lever du soleil) à 20 h 48
- concentration des polluants à 5 h 48

O ₃	= 0,007 ppm	NO ₂ /NO _x	= 0,92
NO _x	= 0,025 ppm	HCNM/NO _x	= 21
HCNM	= 0,52 ppmC		

- la hauteur de mélange varie de 25 m à 300 m
- concentration des polluants en altitude

O ₃	= 0,02 ppm	HCNM	= 0,05 ppmC
NO _x	= 0,02 ppm		

- 16 Juillet 1986

- simulation de 6 h 05 (lever du soleil) à 21 h 05
- concentration des polluants à 6 h 05

O ₃	= 0,006 ppm	NO ₂ /NO _x	= 0,73
NO _x	= 0,019 ppm	HCNM/NO _x	= 19,8
HCNM	= 0,386 ppmC		

- hauteur de mélange variant de 25 à 360 m
- concentration des polluants en altitude

O ₃	= 0,02 ppm	HCNM	= 0,05 ppmC
NO _x	= 0,02 ppm		

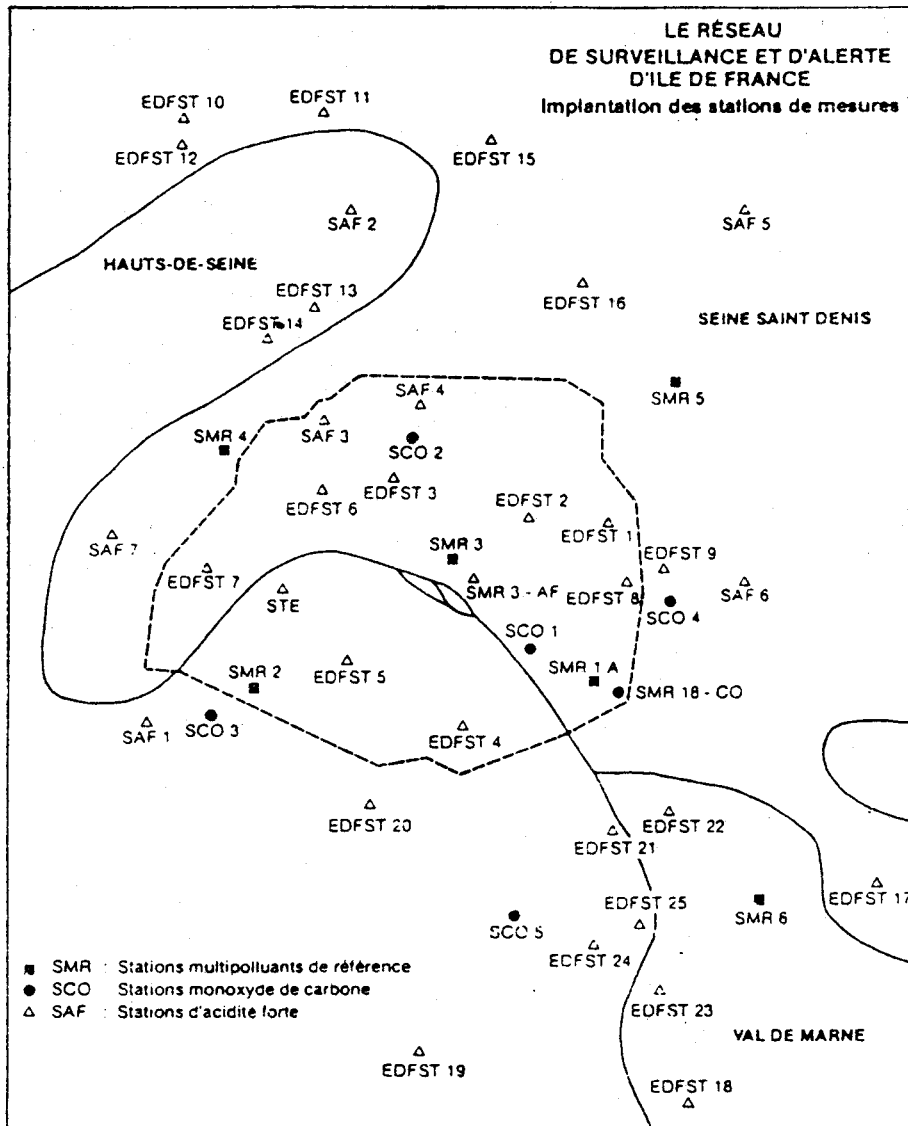


Figure 24 : Le réseau AIRPARIF

- 13 Août 1986

- simulation de 6 h 41 (lever du soleil) à 21 h 41

- concentration des polluants à 6 h 41

O ₃	= 0,003 ppm	NO ₂ /NO _x	= 0,77
NO _x	= 0,022 ppm	HCNM/NO _x	= 17,8
HCNM	= 0,392 ppmC		

- hauteur de mélange variant de 25 à 800 m

- concentration des polluants en altitude

O ₃	= 0,02 ppm	HCNM	= 0,05 ppmC
NO _x	= 0,02 ppm		

Les simulations ont été effectuées en utilisant le mécanisme du "Carbon-Bond 3" noté CB3 et le mécanisme de Dodge que nous avons remis à jour (63) noté DM (voir ces mécanismes en annexe A).

Le profil d'émission automobile est représenté sur la figure 25 ci-dessous et correspond à une moyenne établie à partir de comptages automobiles durant les mois de Juin et Décembre dans Paris en fonction de l'heure de la journée.

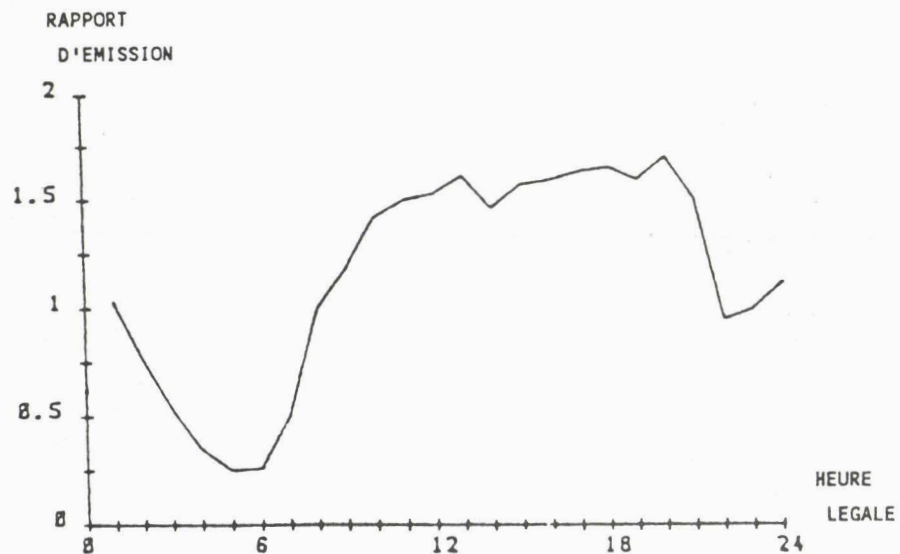
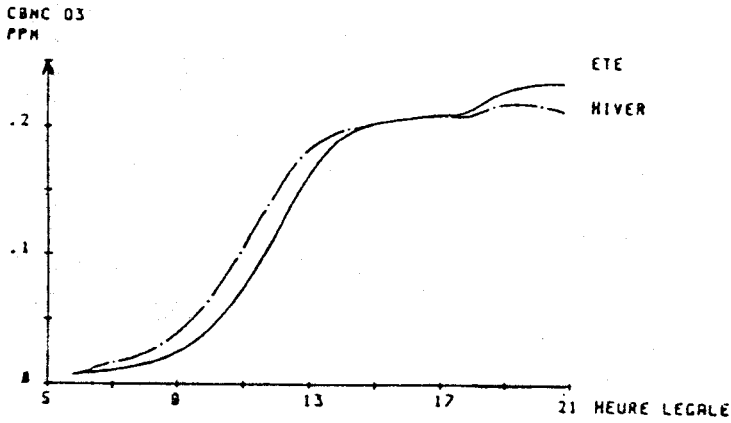
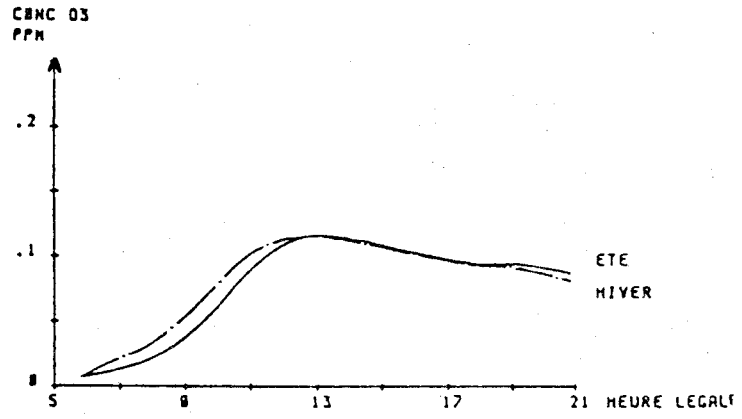


Figure 25 : Profil des émissions automobiles à Paris

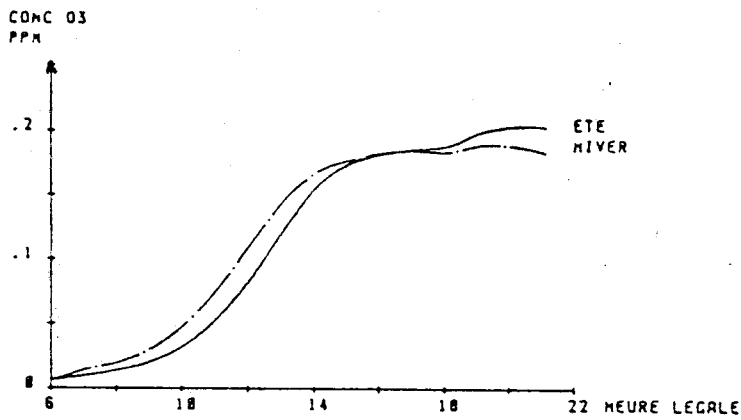
Les résultats présentés sur la figure 26 concernant l'ozone montrent que, quel que soit le mécanisme chimique, il y a augmentation de la concentration maximale calculée en ozone en heure d'été. Cependant, les augmentations varient beaucoup selon le mécanisme chimique utilisé comme indiqué dans le tableau 10.



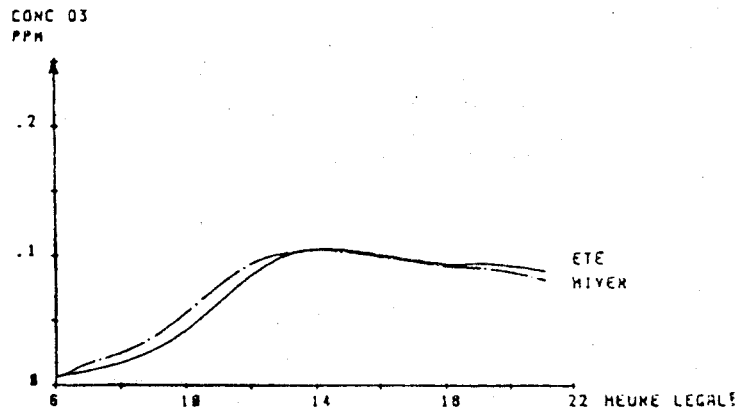
16 juin 1986 - Mécanisme CB3



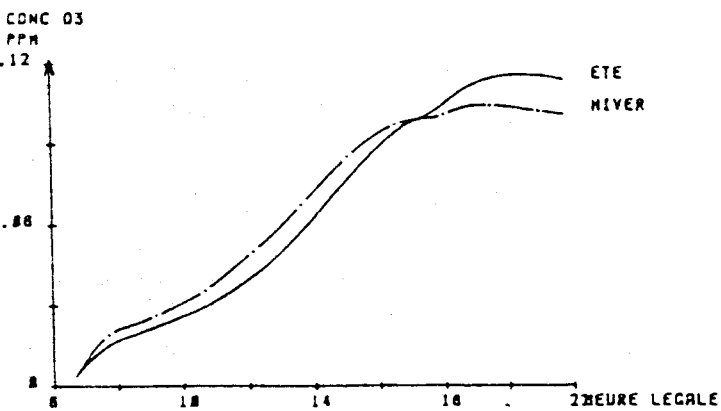
16 juin 1986 - Mécanisme de Dodge



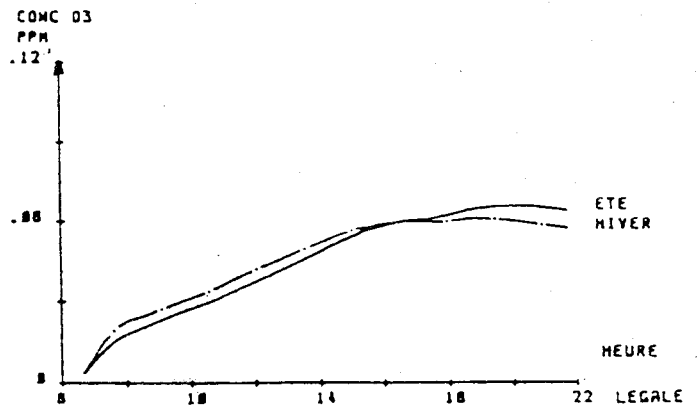
16 juillet 1986 - Mécanisme CB3



16 juillet 1986 - Mécanisme de Dodge



13 aout 1986 - Mécanisme CB3



13 aout 1986 - Mécanisme de Dodge

Figure 26 : Impact de l'heure d'été sur la formation d'ozone avec un profil d'émission automobile

En ce qui concerne le PAN, la figure 27 indique aussi une augmentation de la concentration maximale calculée. Le régime d'heure d'hiver est également caractérisé par une formation plus précoce du PAN.

Une comparaison des concentrations maximales en ozone et en PAN simulée pour les deux régimes d'heure a permis de calculer le pourcentage d'augmentation de ces deux polluants occasionné par l'adoption de l'heure d'été. Ce calcul est présenté dans le tableau 10 pour les trois jours étudiés.

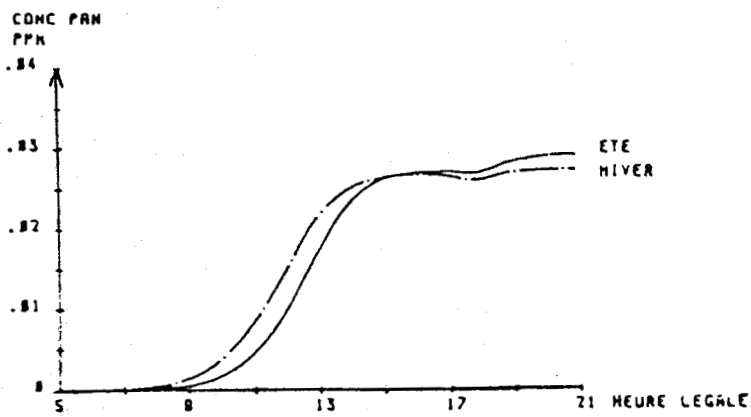
T A B L E A U 10

Pourcentage d'augmentation d'ozone et de PAN occasionné par l'adoption d'heure d'été en considérant un profil d'émission automobile

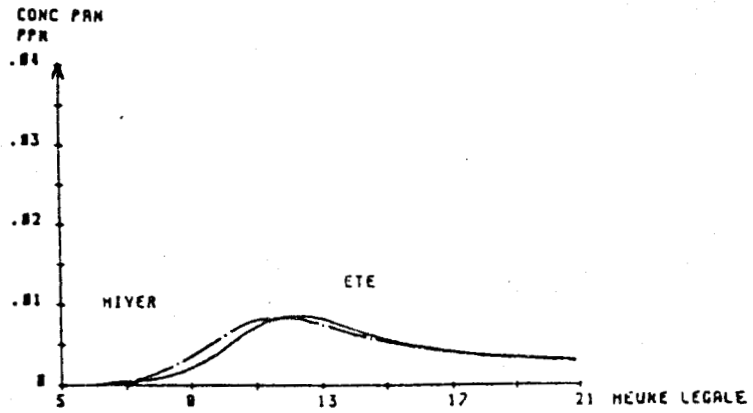
Mécanisme	O ₃		PAN	
	Dodge	CB3	Dodge	CB3
16 Juin 1986	0,9	7	6,6	1
16 Juillet 1986	1	7,5	3,9	7,8
13 Août 1986	7,8	10,8	4	15,5

Un diagramme isopleth a été tracé pour le 16 Juillet 1986 avec le mécanisme CB3. Ce diagramme est obtenu à la suite d'un grand nombre de simulations (121 au minimum) dans lesquelles les concentrations initiales en NO_x et en HCNM sont soumises à variation, toutes les autres données d'entrée restant identiques.

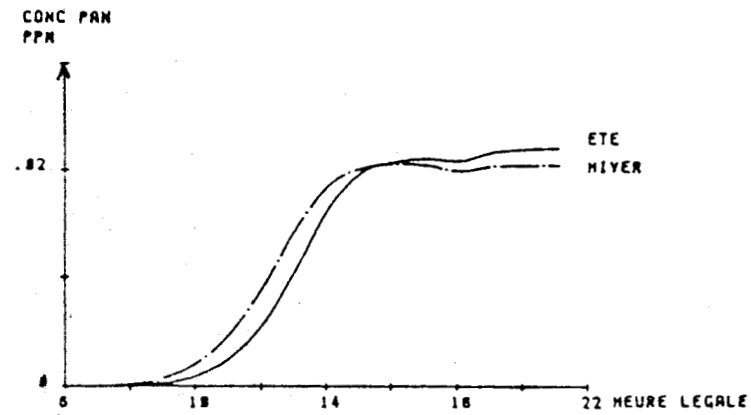
Ce diagramme est représenté sur la figure 28, et donc donne une vue d'ensemble sur les impacts calculés pour le passage de l'heure d'hiver (trait plein) à l'heure d'été (trait discontinu) ; le trait diagonal correspond à la valeur moyenne annuelle du rapport (HCNM)/(NO_x) provenant du réseau AIRPARIF pour l'année 1985 (72), soit 16,8. On constate dans tous les cas que l'isopleth à trait plein (heure d'hiver) nécessite pour être atteinte une concentration en précurseurs plus élevée que la même isopleth en trait discontinu (heure d'été) et que cet accroissement de la concentration maximale en ozone dû à l'heure d'été s'observe dans tout le domaine de concentrations envisagé.



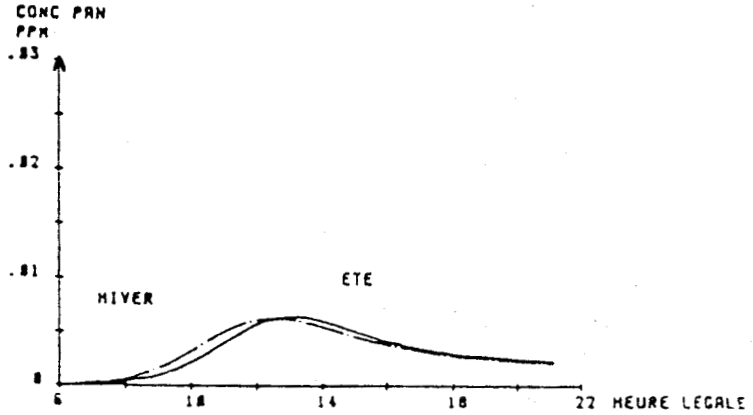
16 juin 1986 - Mécanisme CB3



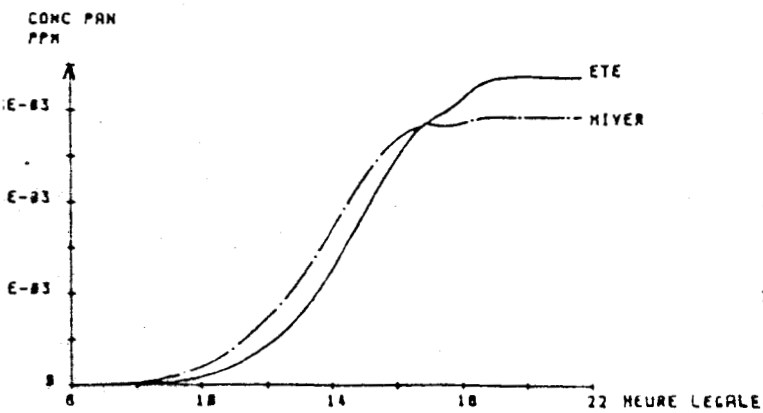
16 juin 1986 - Mécanisme de Dodge



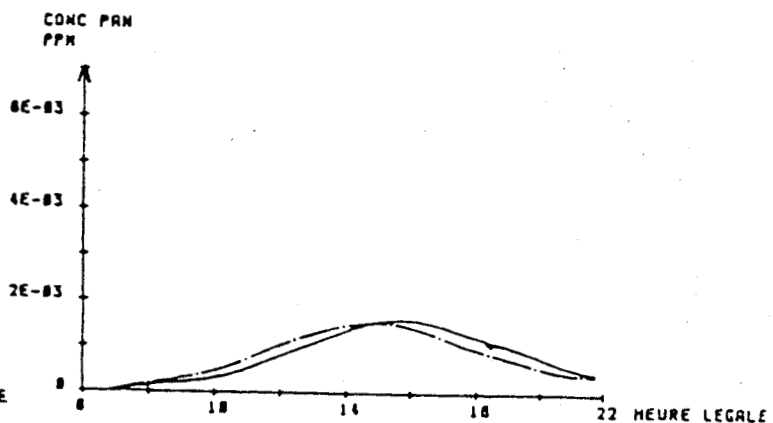
16 juillet 1986 - Mécanisme CB3



16 juillet 1986 - Mécanisme de Dodge



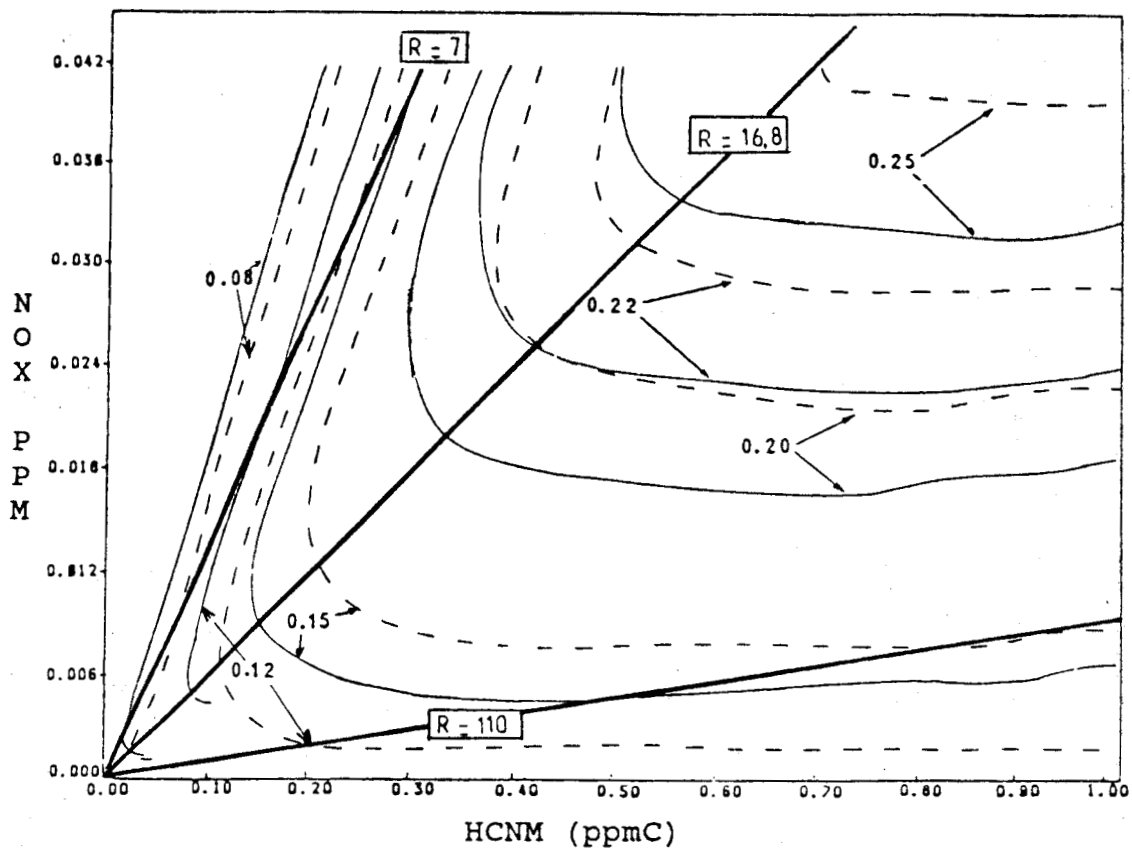
13 aout 1986 - Mécanisme CB3



13 aout 1986 - Mécanisme de Dodge

Figure 27 : Impact de l'heure d'été sur la formation de PAN avec un profil d'émission automobile

---- Hiver
—— Eté



a: le 16 juillet avec le mécanisme CB3

b: le 16 juin avec le mécanisme CB3

---- Hiver
—— Eté

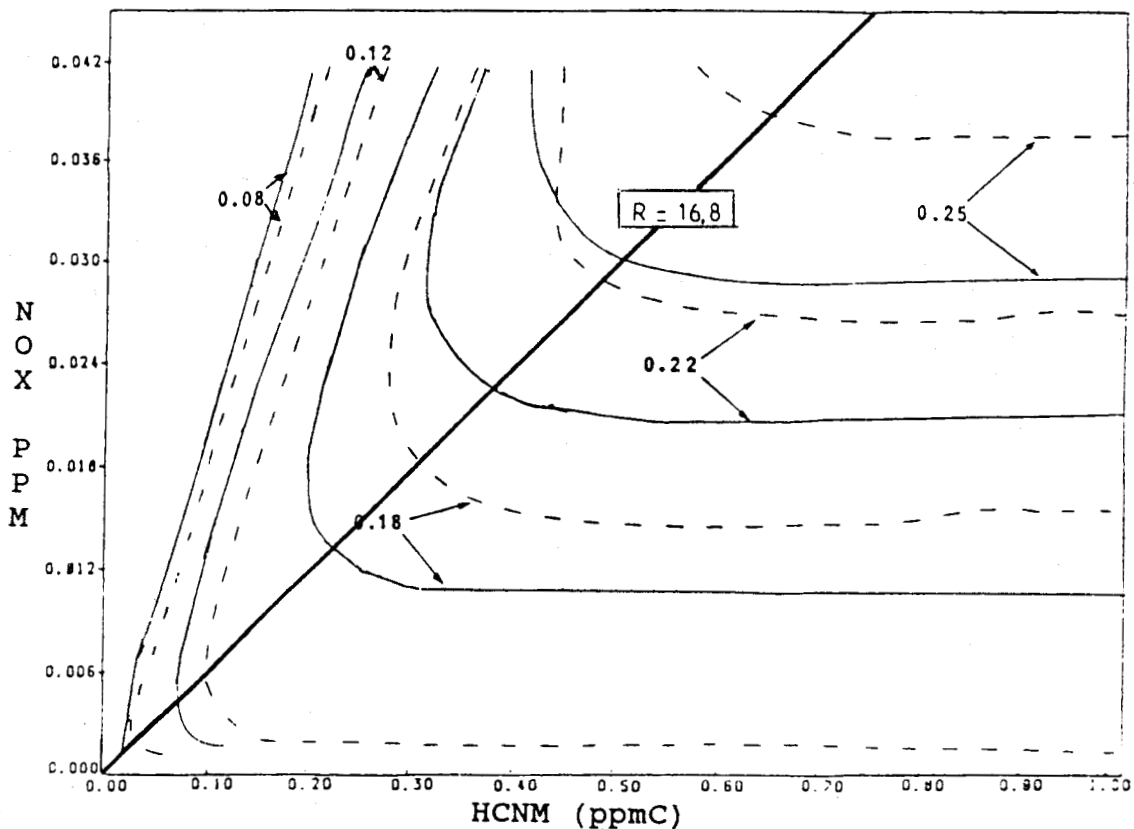


Figure 28 : Impact de l'heure d'été sur la concentration maximale d'ozone

Ce tracé d'isopleths montre également l'importance de la valeur du rapport HCNM/NO_x. En effet, si par exemple ce rapport est de 110, valeur élevée observable dans certaines zones à industries pétrochimiques (61), pour obtenir 150 ppb d'ozone il faudra :

- en heure d'hiver : 810 ppbC de HCNM + 8 ppb de NO_x
- en heure d'été : seulement 500 ppbC de HCNM + 4,6 ppb de NO_x, ce qui veut dire qu'une stratégie de contrôle imposant une réduction de 38 % en HCNM et de 42,5 % en NO_x sera anéantie par l'adoption de l'heure d'été.

Si le rapport est de 16,8, pour obtenir 200 ppb d'ozone il faut :

- en heure d'hiver : 420 ppbC de HCNM et 25,4 ppb de NO_x
- en heure d'été : seulement 332 ppbC de HCNM et 20 ppb de NO_x, ce qui signifie qu'une stratégie de contrôle imposant une réduction de 21 % en NO_x et de 21 % également en HCNM sera également anéantie par l'adoption de l'heure d'été.

Ce premier examen semble indiquer que c'est dans la zone où le rapport (HCNM)/(NO_x) a la valeur rencontrée le plus fréquemment que l'heure d'été a, heureusement, le moins d'effet pour contrecarrer l'adoption de stratégies de contrôle du smog photochimique.

Un autre diagramme isopleth pour la journée du 16 Juin 1986 est présenté figure 28b. Pour un rapport HCNM/NO_x = 16,8 et l'isopleth à 0,18 ppm en ozone, une stratégie de contrôle imposant 27,7 % de réduction en NO_x et 26 % de réduction en HCNM sera annihilée par le régime de changement d'heure.

2.3 - Simulations effectuées en utilisant un profil d'émission industriel

Un inventaire des émissions horaires de SO₂ a été fait dans l'importante zone industrielle de Fos-Berre par la Direction Régionale de l'Industrie et de la Recherche.

Etant donné la nature des industries implantées dans ce secteur, nous admettrons en première approximation que les variations temporelles des émissions de NO_x et d'hydrocarbures suivent la même évolution que celle de SO₂ représentée sur la figure 29.

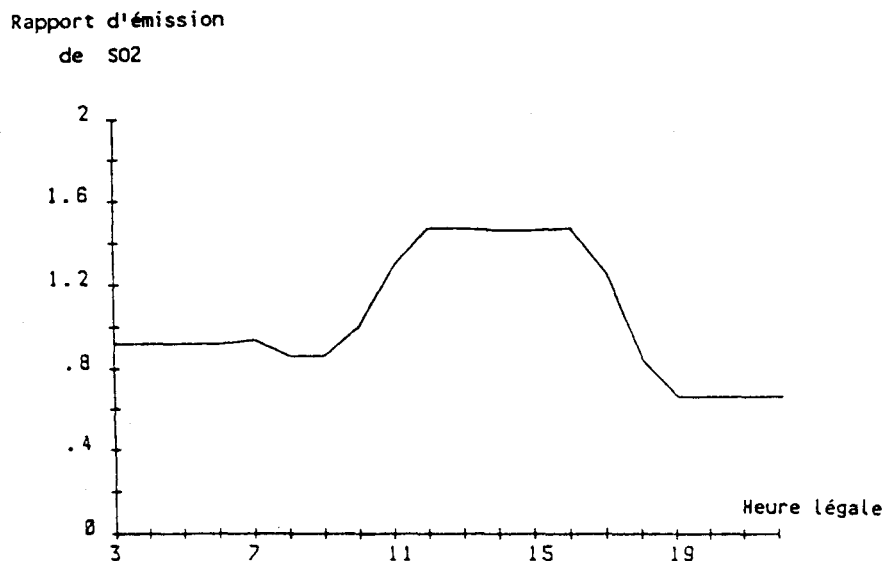


Figure 29 : Variation horaire des émissions de SO2 dans la zone industrielle de Fos-Berre

Les résultats des simulations présentés figure 30 pour l'ozone et figure 31 pour le PAN confirment la tendance précédente, à savoir une augmentation sensible de la concentration maximale de chacune des deux espèces en régime d'heure d'été. Cette augmentation est toutefois atténuée par une formation plus tardive dans la matinée.

Une comparaison entre les valeurs maximales en ozone et en PAN avec les deux mécanismes de Dodge et du CB3 pour chacune des journées simulées a permis de calculer le pourcentage d'augmentation des concentrations de chacun de ces polluants en régime d'été (tableau 11).

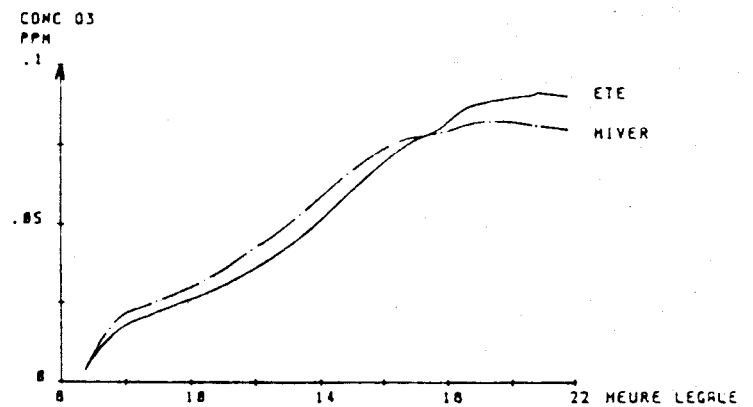
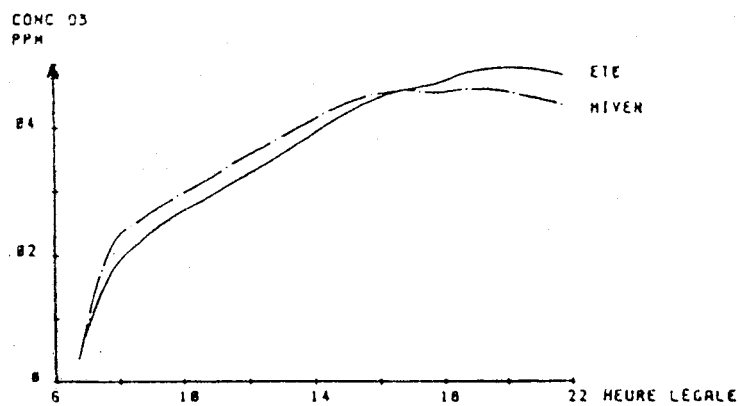
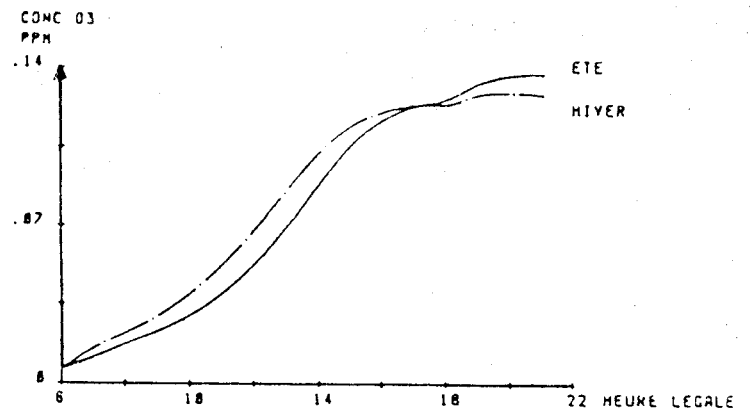
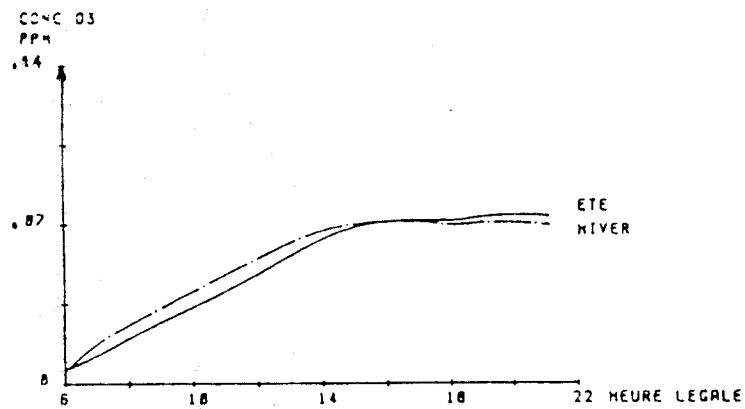
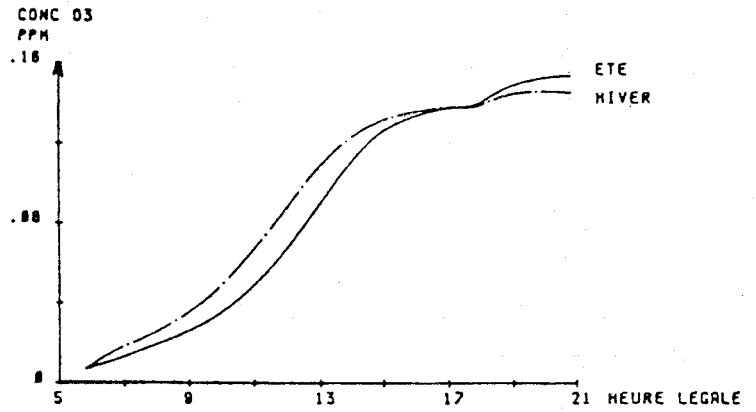
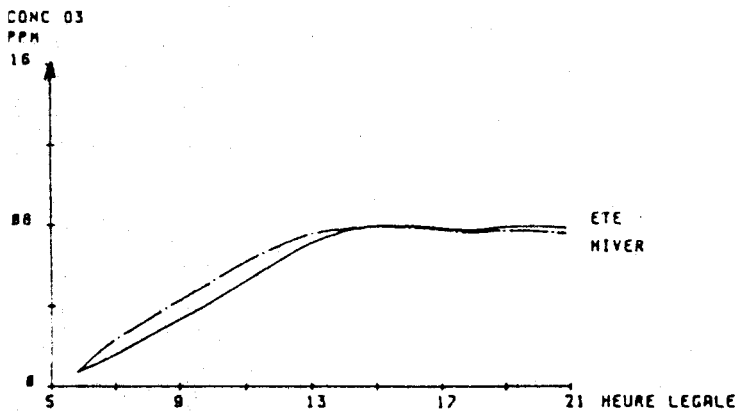
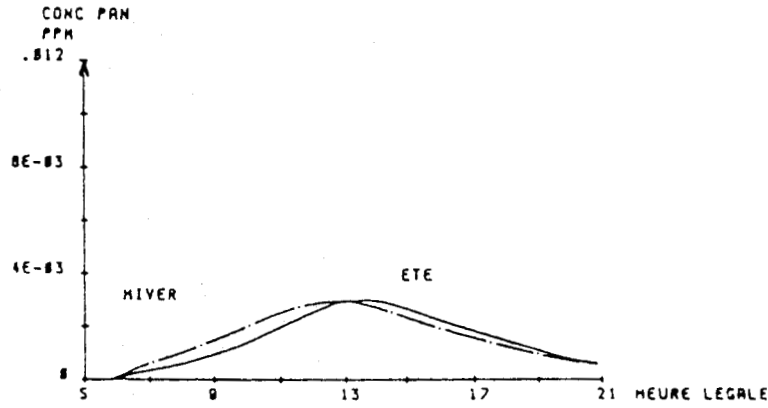
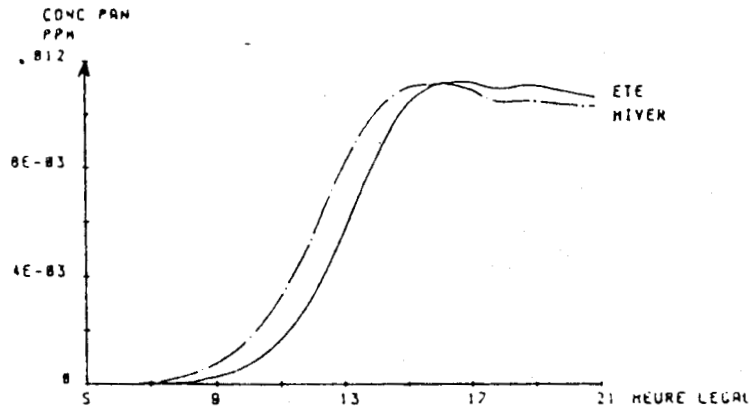


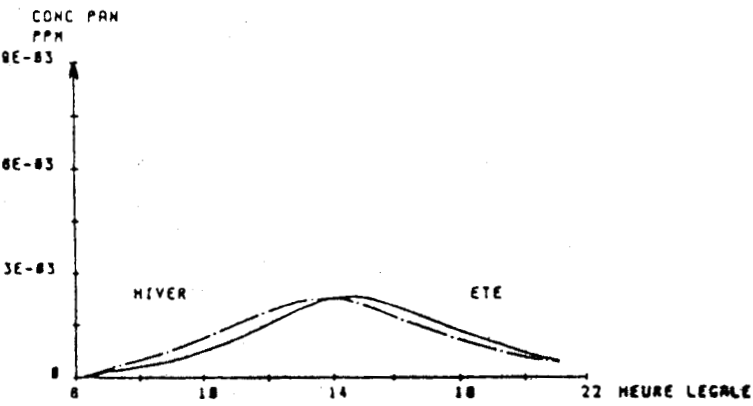
Figure 30 : Impact de l'heure d'été sur la formation d'ozone avec un profil d'émission industriel



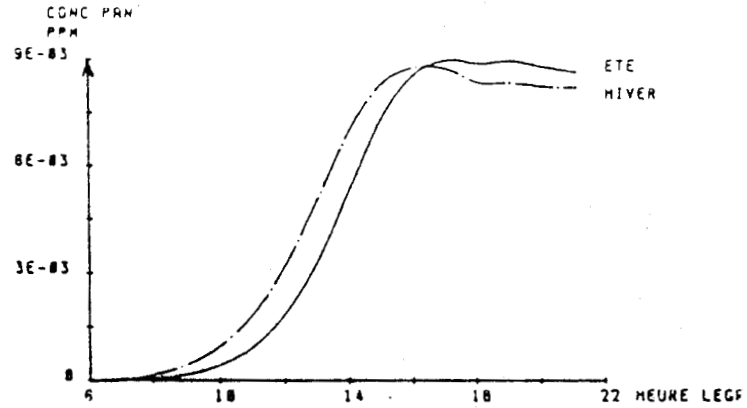
16 juin 1986 - Mécanisme de Dodge



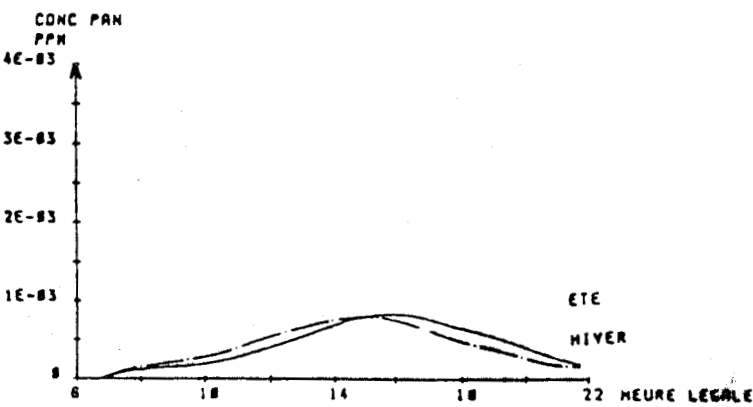
16 juin 1986 - Mécanisme CB3



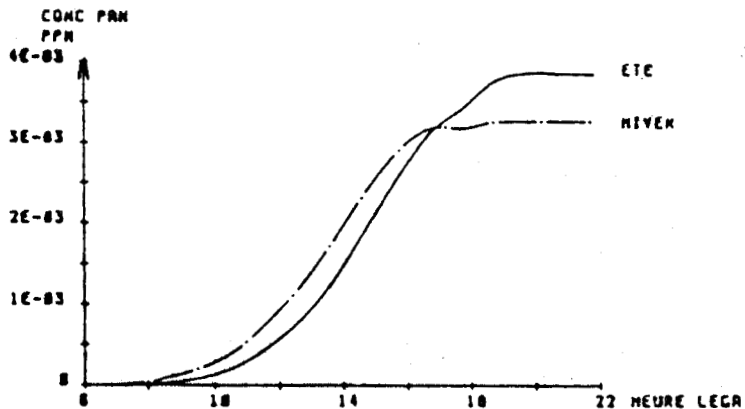
16 juillet 1986 - Mécanisme de Dodge



16 juillet 1986 - Mécanisme CB3



13 aout 1986 - Mécanisme de Dodge



13 aout 1986 - Mécanisme CB3

Figure 31 : Impact de l'heure d'été sur la formation de PAN avec un profil d'émission automobile

T A B L E A U 11

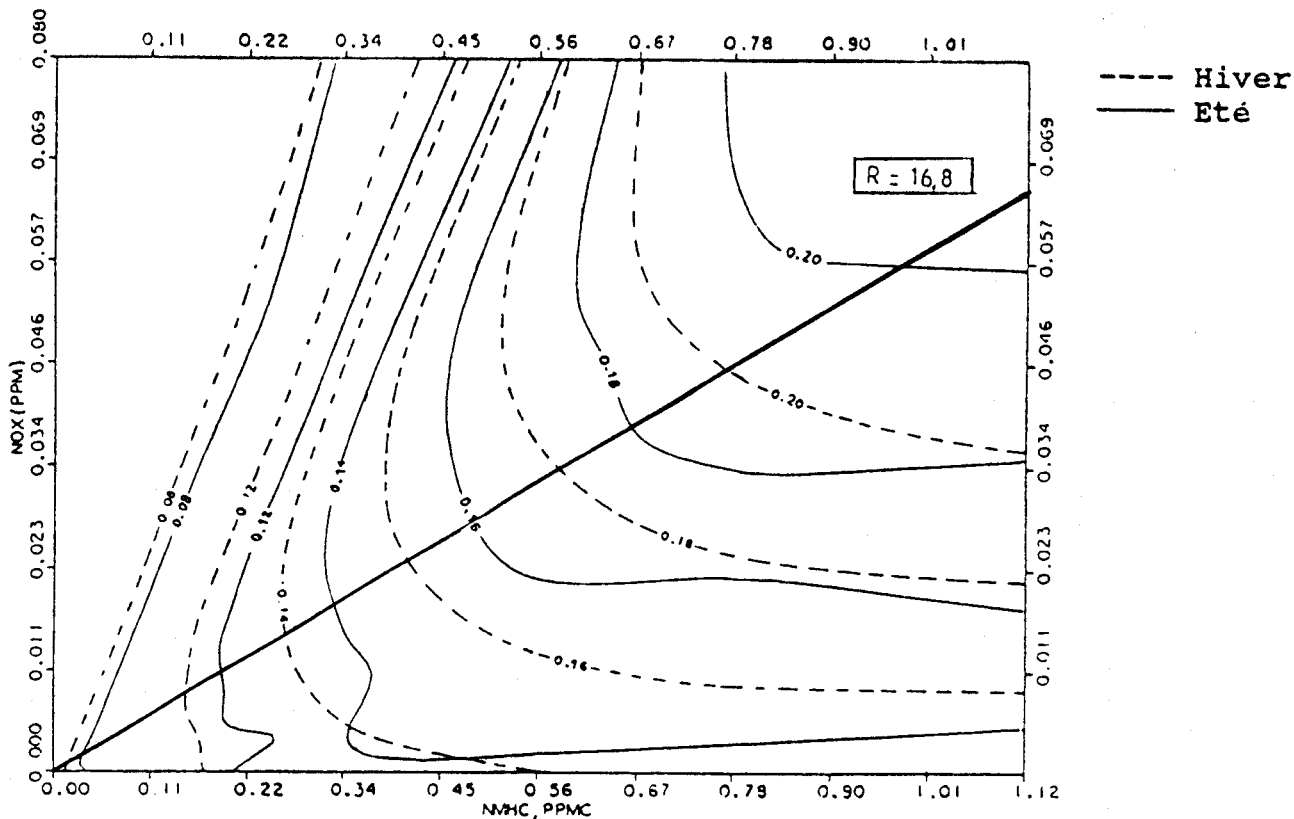
Pourcentage d'augmentation d'ozone et de PAN occasionné par l'adoption d'heure d'été en considérant un profil d'émission industriel

Mécanisme	O ₃		PAN	
	Dodge	CB3	Dodge	CB3
16 Juin 1986	0,7	5	1	0,9
16 Juillet 1986	3,8	6,3	1,8	2,3
13 Août 1986	7,3	10,3	4,5	18

Deux isopleths ont été tracés pour la journée du 16 Juin et sont présentés sur la figure 32. Pour le mécanisme de Dodge (figure 32b), les isopleths sont très proches et les effets de l'heure d'été relativement faibles. Par contre, avec le mécanisme du CB3 et en considérant par exemple l'isopleth à 0,20 ppm en ozone et un rapport HCNM/NO_x de 16,8, c'est une stratégie de contrôle imposant 17,3 % de réduction en HCNM et 23,5 % en NO_x qui sera rendue inopérante par l'adoption de l'heure d'été.

2.4 - Simulations réalisées en utilisant un profil d'émission mixte

Dans ce cas, les émissions des précurseurs ont été calculées proportionnellement aux valeurs provenant du dernier inventaire national pour NO_x d'une part, et pour les hydrocarbures d'autre part, déjà représentés sur la figure 4. Le procédé utilisé est le suivant pour NO_x : l'inventaire indique que les proportions relatives attribuables aux transports et aux diverses sources industrielles sont respectivement 72 et 28 % (les autres sources sont supposées avoir un caractère constant en fonction de l'heure de la journée). Les valeurs provenant du trafic (figure 25) ont donc été affectées d'un coefficient 0,72 et celles issues des activités industrielles (figure 29) d'un coefficient 0,28. Ceci conduit au profil mixte recherché, représenté sur la figure 33. Le même procédé a été utilisé pour les hydrocarbures (même figure). Ces deux profils sont assez représentatifs de ce qui se passe au niveau national sur l'ensemble de notre pays.



a : mécanisme CB3

b : mécanisme de Dodge

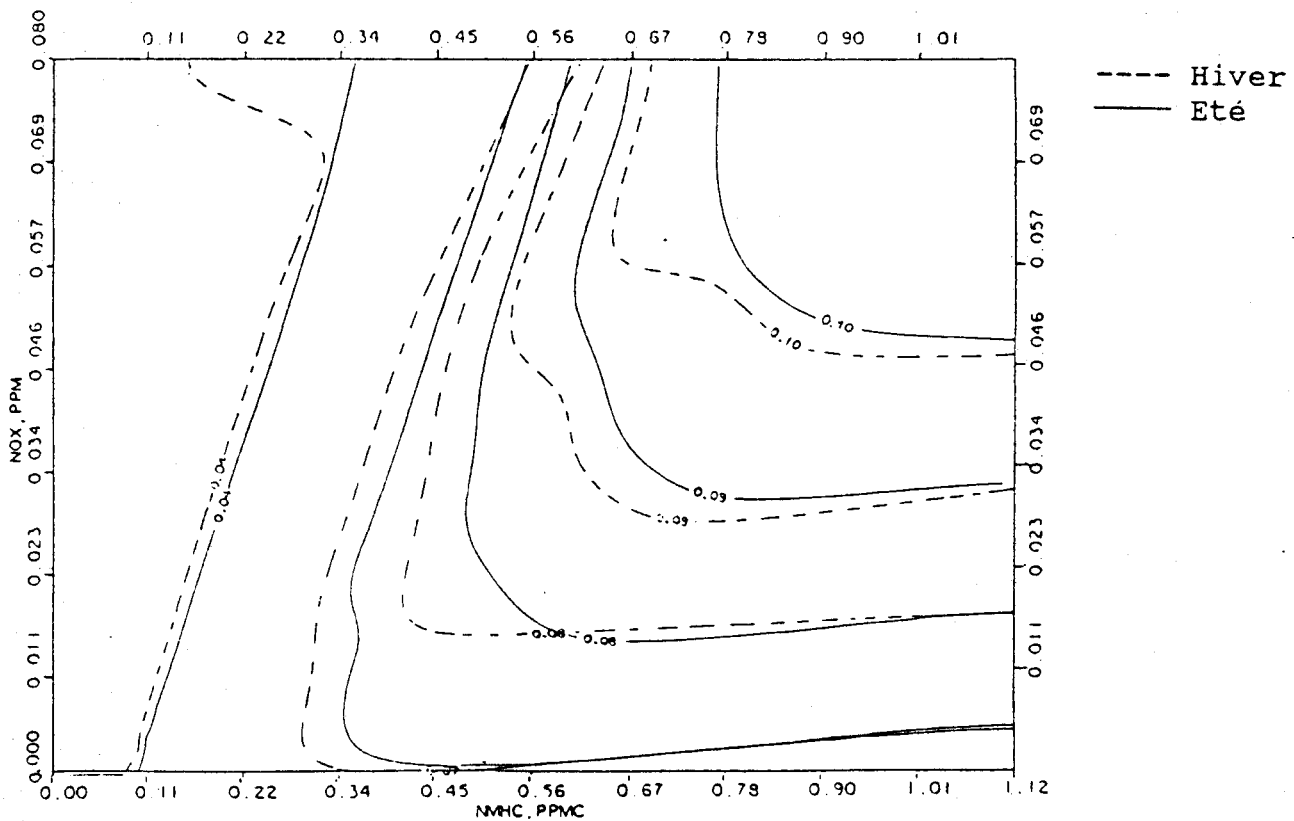


Figure 32 : Impact de l'heure d'été sur la concentration maximale d'ozone le 16 juin 1986

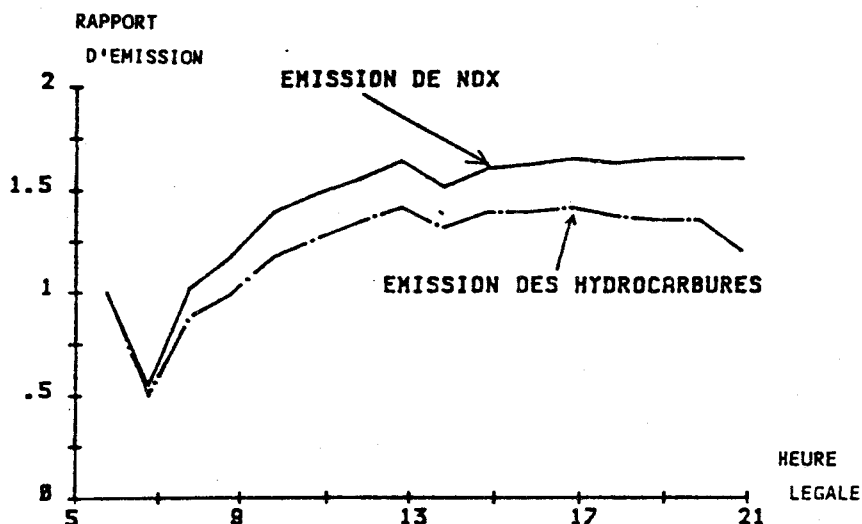


Figure 33 : Profil d'émission mixte en oxydes d'azote et en hydrocarbures

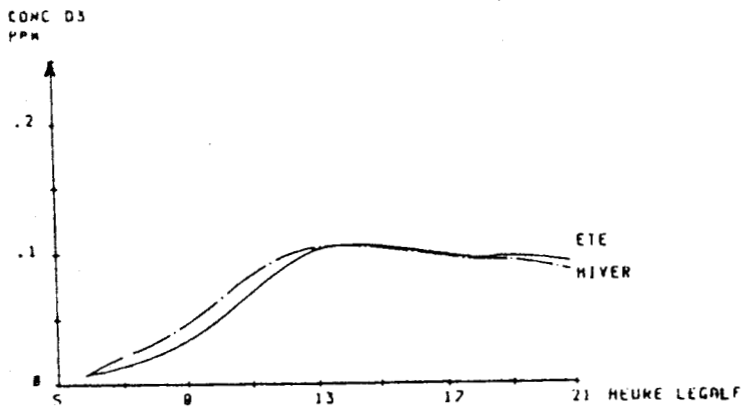
Les simulations effectuées pour les trois jours conduisent à des résultats comparables aux autres profils d'émission et sont rassemblés dans le tableau 12 et représentées sur la figure 34 pour l'ozone.

T A B L E A U 12

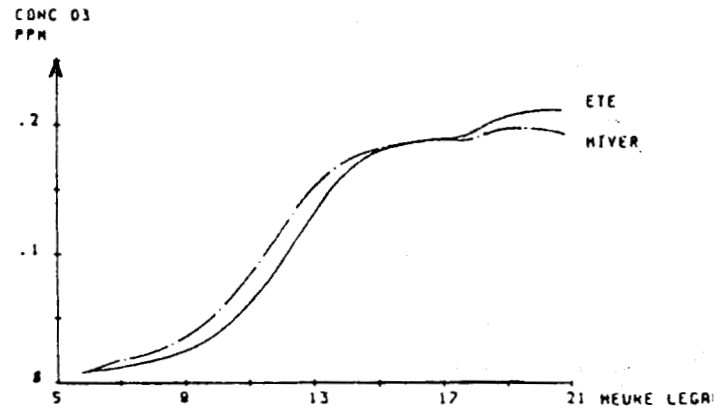
Pourcentage d'augmentation d'ozone et de PAN occasionné par l'adoption d'heure d'été en considérant un profil d'émission mixte

Mécanisme	O ₃		PAN	
	Dodge	CB3	Dodge	CB3
16 Juin 1986	1	7	4,1	7,1
16 Juillet 1986	1	7,6	1,4	8,5
13 Août 1986	8,4	11,3	4,9	17,6

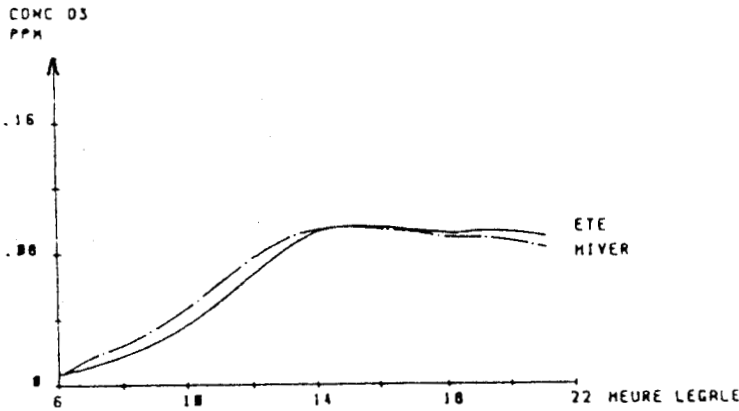
Un diagramme isopleth relatif à la journée du 16 Juin et tracé avec le mécanisme CB3 sur la figure 35 permet de constater qu'une réduction de 26 % dans les émissions de NO_x et de 26,2 % des hydrocarbures n'aurait aucun effet compte tenu du changement d'horaire.



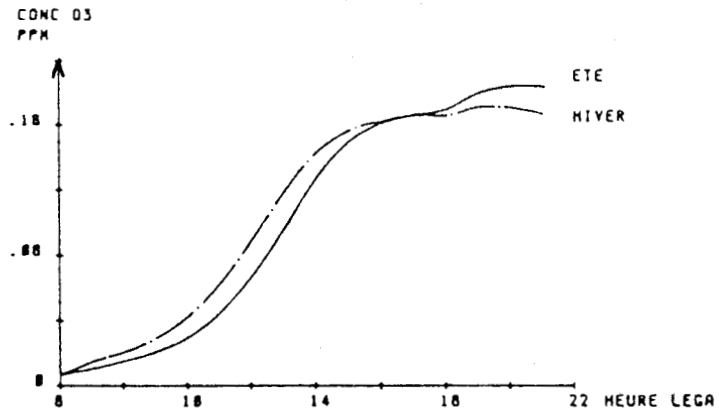
16 juin 1986 - Mécanisme de Dodge



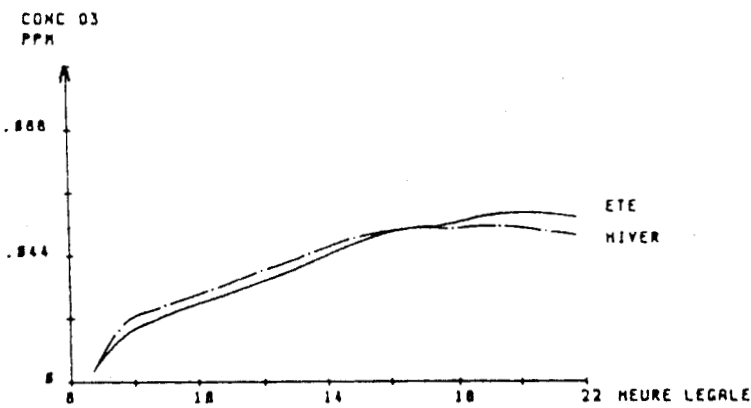
16 juin 1986 - Mécanisme CB3



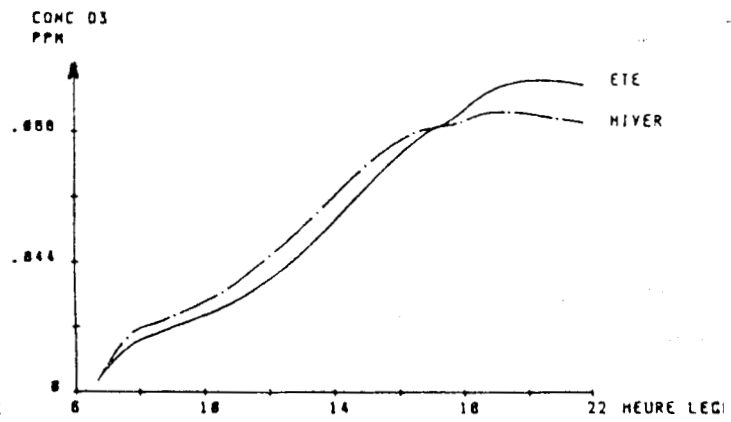
16 juillet 1986 - Mécanisme de Dodge



16 juillet 1986 - Mécanisme CB3



13 aout 1986 - Mécanisme de Dodge



13 aout 1986 - Mécanisme CB3

Figure 34 : Impact de l'heure d'été sur la formation d'ozone avec un profil d'émission mixte

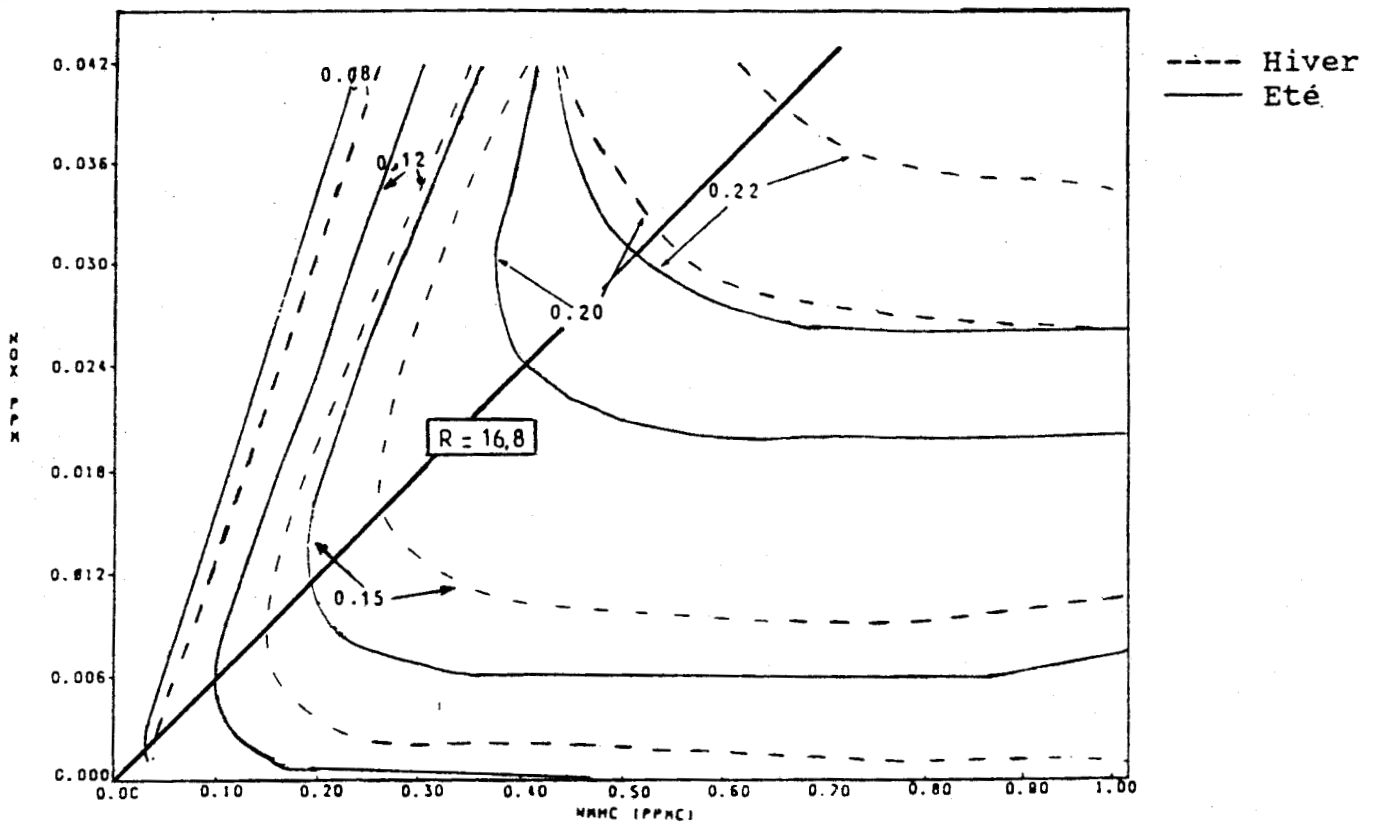


Figure 35 : Impact de l'heure d'été sur la concentration maximale d'ozone le 16 juin 1986 avec le mécanisme CB3

2.5 - Premières conclusions

A la suite de toutes ces simulations effectuées avec des profils d'émissions différents et pour des jours différents, il apparaît que :

- dans tous les cas étudiés, le passage à l'heure d'été entraîne une augmentation dans la concentration maximale calculée en ozone et en PAN.
- le pourcentage moyen d'augmentation en ozone, tous mécanismes et tous profils d'émission de précurseurs confondus est de 6 %. Celui concernant le PAN est de 7,1 %. Cette plus grande sensibilité du PAN a déjà été constatée (71).
- les accroissements observés s'étalent entre 0,7 et 11,3 % pour l'ozone, et entre 1 et 18 % pour le PAN, sans qu'une règle évidente ne paraisse guider ces différences.
- en ce qui concerne l'ozone, c'est le mécanisme CB3 qui est le plus sensible à l'impact de l'heure d'été, le mécanisme de Dodge l'étant moins ; pour le PAN on a à peu près le même comportement.
- le modèle est en général assez sensible à la nature du profil d'émission des précurseurs, les effets observés quant à l'influence de l'heure d'été sont en moyenne quasiment les mêmes quel que soit le profil envisagé.
- à titre indicatif, nous avons effectué deux simulations avec un profil d'émission mixte (mécanisme CB3), une pour le 13 Août 1986 où le pourcentage d'augmentation était le plus fort et une autre pour le 16 Juillet 1986 où il était le plus faible, et ceci avec l'hypothèse de l'utilisation de l'heure solaire comme heure légale ; nous avons obtenu dans ce cas des pourcentages importants d'augmentation de la concentration maximale calculée en ozone quand on passe de l'heure solaire à l'heure d'été (deux heures de décalage) : respectivement 23 % et 18 %. Pour le PAN ces augmentations sont beaucoup plus conséquentes : respectivement 33 et 47,6 %.

2.6 - Modélisation sur une période de deux jours

Tous les calculs précédents ont été effectués sur une période de 15 heures, mais le problème se pose de savoir si un jour donné est affecté par les phénomènes qui se sont produits la veille. En réalité des facteurs non pris en compte dans cette modélisation doivent intervenir, par exemple la stabilité nocturne de l'atmosphère et l'advection pendant la nuit. Nous nous limiterons donc à examiner le cas le plus simple d'une stagnation se prolongeant sur une période de deux jours.

Deux modifications ont été apportées au modèle pour faire les calculs. La modification principale a consisté à prendre en compte la chimie de nuit, caractérisée en particulier par des réactions supplémentaires laissant intervenir N_2O_5 et NO_3 (73 à 76).

La réactivité de N_2O_5 figurant déjà dans le mécanisme de Dodge remis à jour, nous y avons ajouté les réactions suivantes provenant des travaux récents de LURMANN (77) et STOCKWELL (73).

Réaction			Constante de vitesse $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$
NO_2	+ NO_3	$\longrightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$5,957 \cdot 10^{-1}$
NO_3	+ HO_2	$\longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{O}_2$	$3,695 \cdot 10^{-3}$
NO_3	+ HCHO	$\longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{HO}_2$	$4,73 \cdot 10^{-1}$
BUT	+ NO_3	$\longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{ScO}_2$	$4,434 \cdot 10^{-2}$
ALD3	+ NO_3	$\longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{C}_3\text{O}_3$	2,069
ALD4	+ NO_3	$\longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{C}_4\text{O}_3$	2,069
MEK	+ NO_3	$\longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{Y}$	1,182
PROP	+ NO_3	$\longrightarrow \text{Z}$	$1,478 \cdot 10^1$
HO_2	+ $\text{NO}_2 (+ \text{M})$	$\longrightarrow \text{HNO}_2 + \text{O}_2 (+ \text{M})$	$1,596 \cdot 10^3$
ALD2	+ NO_3	$\longrightarrow \text{HNO}_3 + \text{C}_2\text{O}_3$	$4,73 \cdot 10^{-1}$

La procédure suivie a consisté en, d'une part, une simulation du comportement de l'ozone et du PAN pour le 16 Juillet, en utilisant le profil d'émission mixte, sur une période de 15 heures ; ceci correspond à la courbe en traits mixtes de la figure 36, puis nous avons simulé en continu le 15 et le 16, ce qui correspond à la courbe en trait plein de cette même figure. Il apparaît que la simulation en deux jours d'affilée donne pour le deuxième jour une concentration maximale en ozone supérieure à celle obtenue en simulant le deuxième jour seul, l'augmentation étant de 8,3 %. Cet effet s'observe bien que pour le deuxième jour la simulation parte d'une concentration en ozone devenue presque nulle la nuit. Le modèle met donc en évidence un effet cumulatif d'un jour sur l'autre, ce qui d'ailleurs a déjà été observé dans un travail récent utilisant un autre modèle (77). Cette figure est relative à l'heure d'hiver. Le même calcul effectué en heure d'été (figure 36) entraîne le même phénomène, mais plus important, car l'effet cumulatif mis en évidence est de 9,4 %.

En ce qui concerne le PAN (figure 37), l'effet cumulatif d'un jour sur l'autre est toujours présent mais le modèle indique que cet accroissement est moins élevé en heure d'été qu'en heure d'hiver : l'effet cumulatif correspond à une augmentation de concentration maximale qui est de 7,5 % en heure d'hiver, alors qu'elle n'est que de 4,5 % en heure d'été.

L'effet cumulatif positif d'un jour sur l'heure semble facile à interpréter. En effet, quand la simulation n'a lieu que pour une journée, les conditions initiales correspondent à certaines valeurs de ces concentrations en ozone, NO_x et hydrocarbures, toutes les autres espèces, moléculaires ou radicalaires, étant posées égales à zéro, en l'absence de leur mesure.

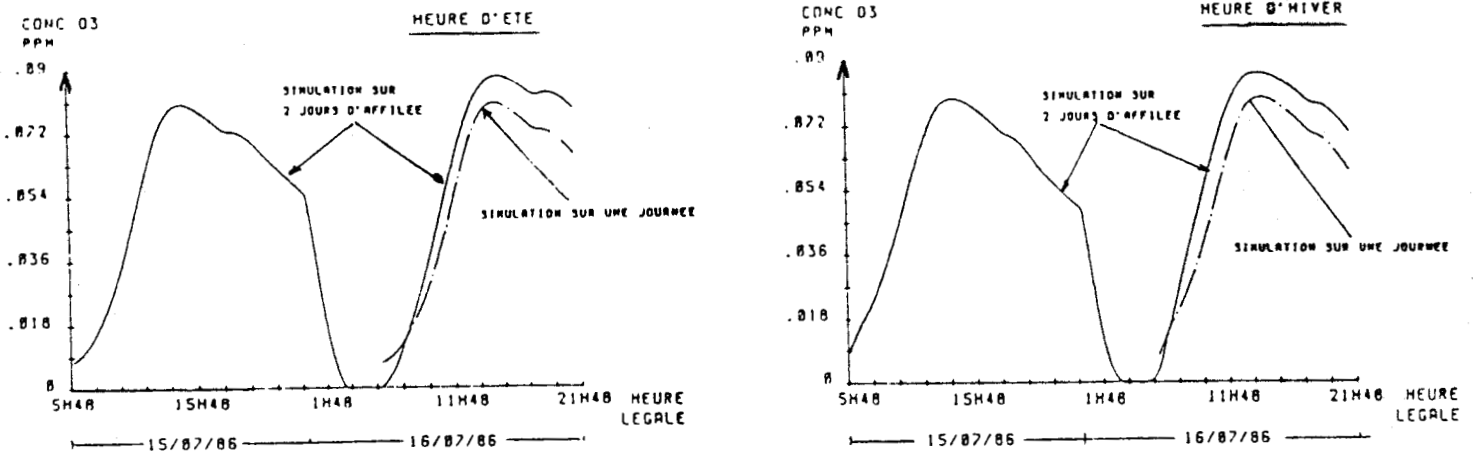


Figure 36 : Modélisation sur une période de deux jours.
Effet sur l'ozone du régime de changement d'heure

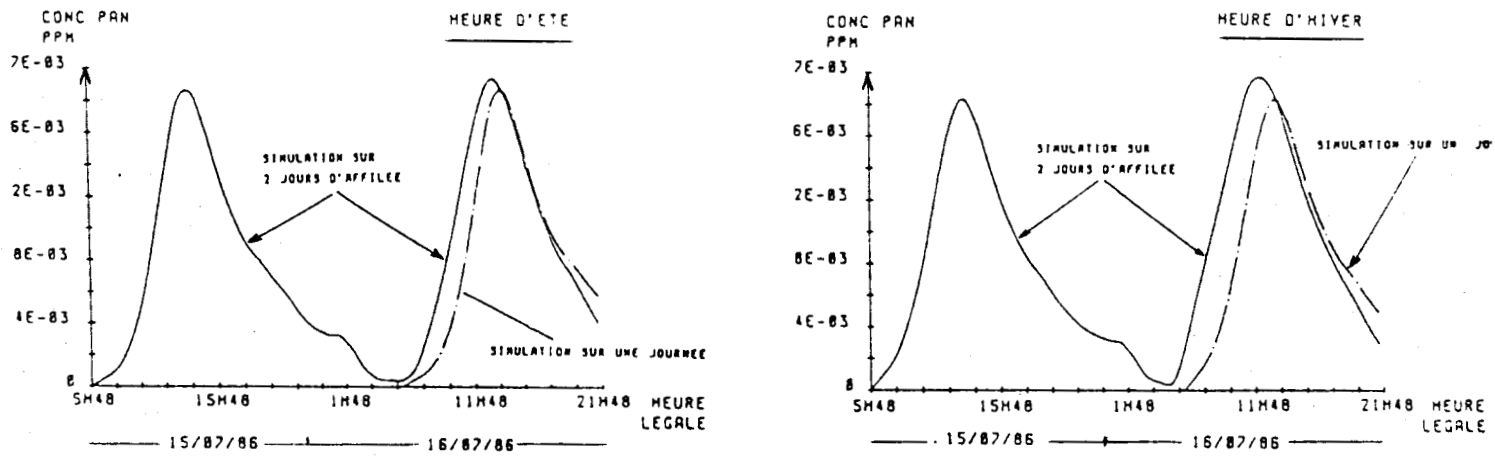


Figure 37 : Modélisation sur une période de deux jours.
Effet sur le PAN du régime de changement d'heure

En revanche, pour une simulation durant deux jours, les concentrations matinales de toutes ces espèces ne sont pas nulles, ce qui entraîne une réactivité plus grande ayant pour effet d'augmenter la concentration maximale de l'ozone en cours de journée.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau suivant :

		Simulation sur deux jours		Simulation sur un jour
		15 Juillet	16 Juillet	16 Juillet
Maximum O ₃ (ppm)	Hiver	0,078	0,085	0,078
	Eté	0,079	0,087	0,079
Maximum PAN (ppm)	Hiver	6,35.10 ⁻³	6,8.10 ⁻³	6,35.10 ⁻³
	Eté	6,40.10 ⁻³	6,7.10 ⁻³	6,40.10 ⁻³

2.7 - Conclusion

Les simulations menées au cours de cette étude en considérant trois profils d'émission différents et des durées de simulation de 15 heures ou de 48 heures avec des mécanismes chimiques différents montrent les résultats suivants :

- dans tous les cas, le passage de l'heure d'hiver à l'heure d'été entraîne une augmentation de la concentration maximale calculée en ozone et en PAN, en moyenne 6 % pour l'ozone et 7 % pour le PAN.
- bien que les augmentations de concentration en ozone paraissent assez modestes, l'examen des diagrammes isopleths permet de constater que l'adoption de l'heure d'été semble devoir contrecarrer sérieusement des stratégies de contrôle basées sur des réductions en NO_x et en hydrocarbures de l'ordre de 10 %. Il n'y a pas de proportionnalité entre le pourcentage de réduction de l'ozone qu'on peut attendre et le pourcentage de réductions en précurseurs. Il faut noter cependant que, sur ce point, les différents mécanismes utilisés donnent des résultats assez différents. Par exemple le mécanisme de Dodge indique que l'heure d'été rendrait inopérante une réduction de quelques % seulement des émissions des précurseurs de l'ozone, alors que le mécanisme CB3 indique que ce sont des réductions en précurseurs de l'ordre de 20 % qui verront leurs effets annihilés par l'utilisation de l'heure d'été. Comme il apparaît qu'à l'heure actuelle il est impossible de dire lequel de ces mécanismes simule le mieux la chimie atmosphérique, ces résultats sont à prendre avec réserve.

- le rythme de vie à l'heure solaire (décalage de deux heures avec l'heure légale d'été) semble devoir entraîner une chute plus notable des maximums d'ozone, de l'ordre de 20 % au plus.
- enfin, il existe un effet cumulatif d'un jour sur l'autre, entraînant une augmentation de la teneur en ozone le deuxième jour. Cet effet s'explique par une simple question d'initialisation du modèle, mais il a été intéressant de constater que l'usage de l'heure d'été a un effet aggravant ce phénomène.

3 - ETUDE COMPARATIVE TERRAIN-MODELE DE L'INFLUENCE DE L'HEURE D'ETE

Les résultats obtenus dans l'étude précédente, effectuée uniquement sur modèle, vont donc toujours dans le sens d'une formation plus importante d'oxydants photochimiques en régime d'heure d'été.

Il a paru néanmoins important, pour compléter ces informations, d'effectuer une étude des résultats réels obtenus sur le terrain par les stations automatiques de mesure de la pollution atmosphérique, ceci afin de déceler si une tendance observable vient confirmer cette étude théorique. Pour cela, les résultats du terrain seront donc comparés aux résultats obtenus par le modèle durant la même période.

3.1 - Résultats provenant des réseaux automatiques de mesure de la pollution atmosphérique

Nous avons collecté les résultats de mesure de l'ozone, des hydrocarbures totaux et des oxydes d'azote provenant des réseaux de : Paris, Le Havre, Caen, Marseille, Donon, La Rochelle, Metz, Rouen, entre le 22 Septembre et le 6 Octobre 1985. Le jour de changement d'heure est le dimanche 29 Septembre 1985. Cette période a été choisie en raison de l'existence d'une bonne stabilité atmosphérique affectant en moyenne l'ensemble de la France. Il est clair qu'il ne s'agit là que d'une première approximation ; l'étude sur modèle a l'avantage de ne faire varier qu'un seul paramètre, la zone de temps. Dans l'étude sur le terrain, plusieurs paramètres (concentrations des polluants, émissions...) ont varié en même temps de façon incontrôlable, aussi les résultats de cette étude seront intéressants à titre de première indication mais seraient à confirmer par d'autres études pour conclure.

Le tableau 13 donne le nombre d'analyseurs par site de mesures ayant servi à l'exploitation de toutes les données.

Les valeurs horaires maximales mesurées ont d'abord été moyennées sur une agglomération donnée, puis moyennées jour par jour sur l'ensemble du territoire français, chaque site (ou chaque groupe de sites) ayant le même poids dans le calcul de la moyenne.

T A B L E A U 13

*Nombre d'analyseurs par site de mesures
utilisé pour l'étude*

	O ₃	NO	NO ₂	HC
Marseille	3	6	6	4
Paris	5	6	5	4
Le Havre	1	1	1	1
Caen	1	1	1	
Donon	1			
Rouen	1			
Metz		1	1	1
La Rochelle		1	1	

La variation de la concentration horaire maximale en ozone en fonction de la date pour quatre sites est représentée sur la figure 38. Sur la figure 39 est représentée la courbe moyennée sur l'ensemble des six sites (ou six groupes de sites) du territoire français. Ces courbes montrent une légère augmentation de la concentration en ozone du 22 au 28 Septembre. La date du 29, jour du changement d'heure, semble coïncider approximativement avec une décroissance continue de l'ozone d'un jour sur l'autre jusqu'au 6 Octobre.

3.2 - Etude sur modèle et comparaison avec les résultats du terrain

Dans l'étude sur modèle nous avons procédé à une série de calculs pour lesquels les données d'entrée étaient toutes identiques, sauf la date et la zone de temps. Les données d'entrée sont issues de valeurs provenant du terrain et moyennées sur l'ensemble du territoire français. Nous avons calculé les concentrations maximales diurnes en ozone entre le 22 Septembre et le 6 Octobre.

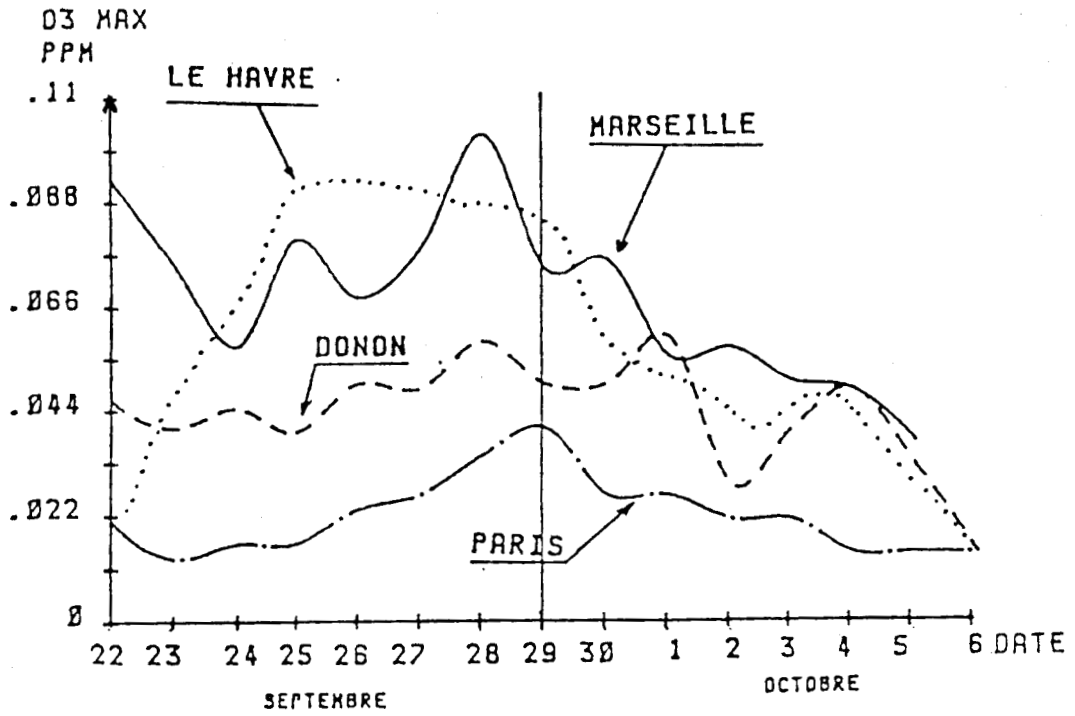


Figure 38 : Variation, en fonction de la date, des concentrations mesurées en ozone sur deux périodes encadrant le changement d'heure à partir de résultats en différents sites

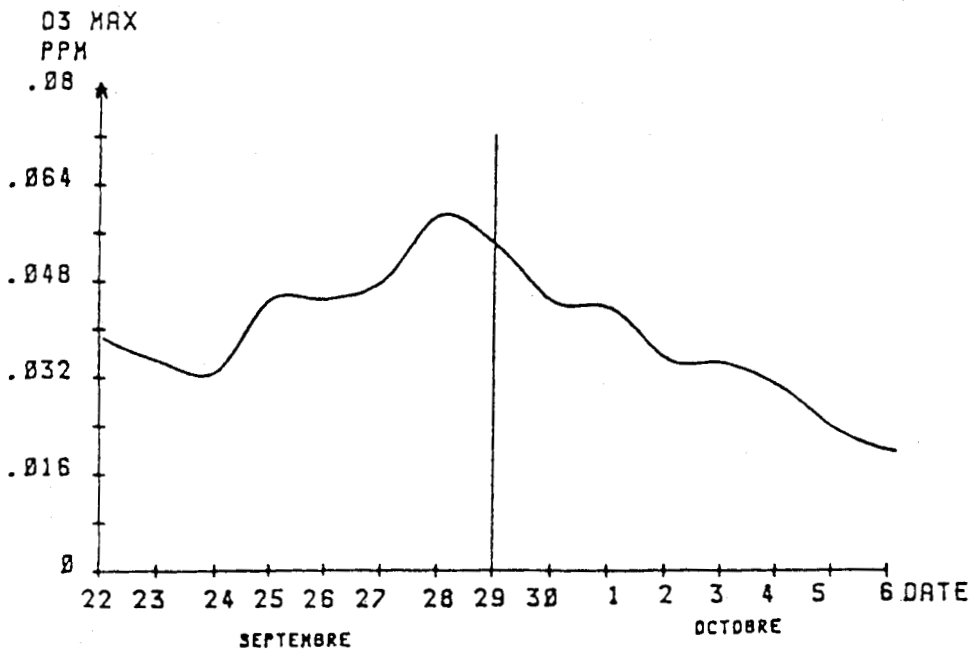
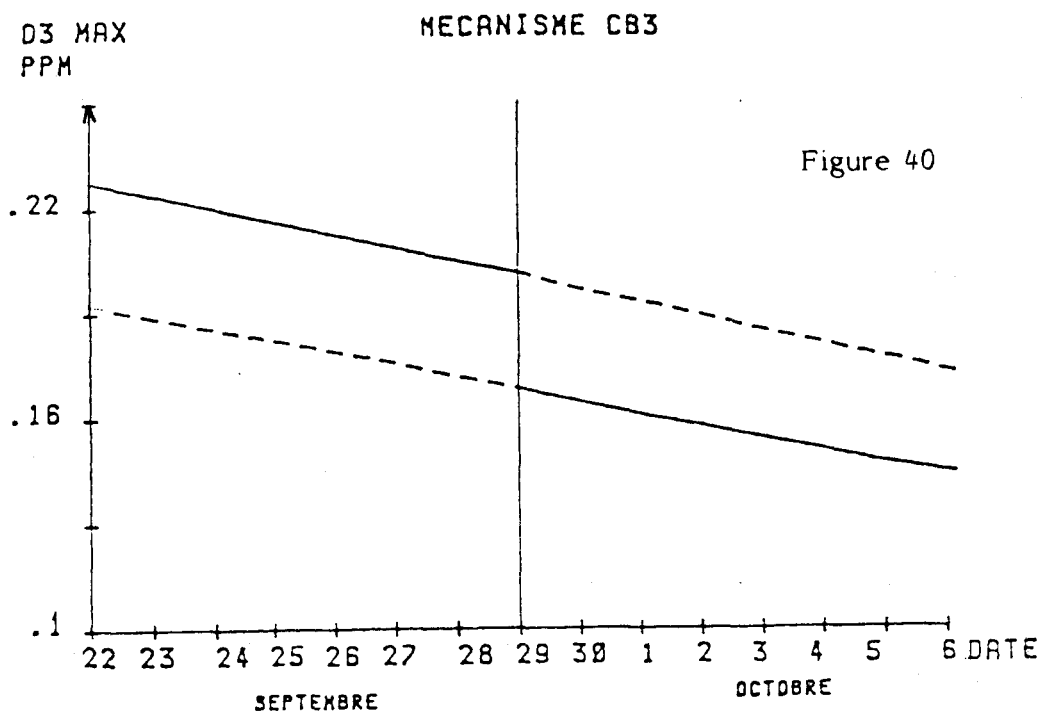


Figure 39 : Variation, en fonction de la date, des concentrations mesurées en ozone sur deux périodes encadrant le changement d'heure à partir de résultats moyennés sur l'ensemble du territoire français

Les données d'entrée sont les suivantes pour ces simulations :

- pour chaque jour considéré le calcul est fait pour l'intervalle de temps 8 heures - 20 heures.
- la localisation géographique utilisée est celle de la ville de Bourges qui occupe une situation centrale en France : 47,08 degrés nord et 356,28 degrés ouest.
- la variation de la hauteur de mélange en fonction du temps provient de mesures réelles effectuées sur le terrain en Alsace, à la même période de l'année.
- le rapport initial (au début du calcul) NO_2/NO_x a la valeur de 0,28 ; cette valeur correspond à la moyenne des concentrations initiales en NO_2 et NO_x , mesurées tous les jours du 22 Septembre au 8 Octobre et moyennées sur cette durée pour tous les réseaux français dont la liste est indiquée plus haut.
- la variation des émissions de précurseurs en fonction de l'heure de la journée a été obtenue comme dans les études précédentes par le modèle. Rappelons que dans ce cas les émissions de précurseurs sont obtenues en utilisant les valeurs provenant de l'inventaire national 1984 pour les oxydes d'azote et de celui de 1983 pour les hydrocarbures. Le profil d'émission mixte décrit précédemment a été utilisé pour les simulations.
- les concentrations initiales au niveau du sol sont les suivantes : 0,015 ppm pour l'ozone, 0,087 ppm pour NO_x et 1,15 ppmC pour les hydrocarbures non méthaniques.
- les concentrations en altitude (au-dessus de la couche d'air modélisée) proviennent de résultats antérieurs typiques : 0,02 ppm pour l'ozone, 0,02 ppm pour NO_x et 0,04 ppmC pour les hydrocarbures non méthaniques.
- les calculs sont effectués par ciel clair (paramètre en relation avec une éventuelle diminution des valeurs des constantes de vitesse des réactions photolytiques) et à la température de 30°C.
- les mécanismes chimiques utilisés sont le Dodge et le CB3.

Le résultat des calculs effectués avec le mécanisme CB3 est représenté sur la figure 40 qui donne la variation de la concentration maximale en ozone en fonction de la date pour tous les jours allant du 22 Septembre au 6 Octobre. Le trait plein représente la situation réelle : régime de l'heure d'été jusqu'au 29 Septembre, régime de l'heure d'hiver après cette date. Les deux traits pointillés correspondent à l'adoption pour toute l'année soit du régime d'été soit du régime d'hiver. Il faut noter que la variation de la concentration maximale en ozone en fonction de la date a une allure linéaire et que la date de changement d'heure correspond à une diminution de 16,5 % environ. La pente de la droite est $3,8 \cdot 10^{-3} \text{ ppm} \cdot \text{j}^{-1}$.

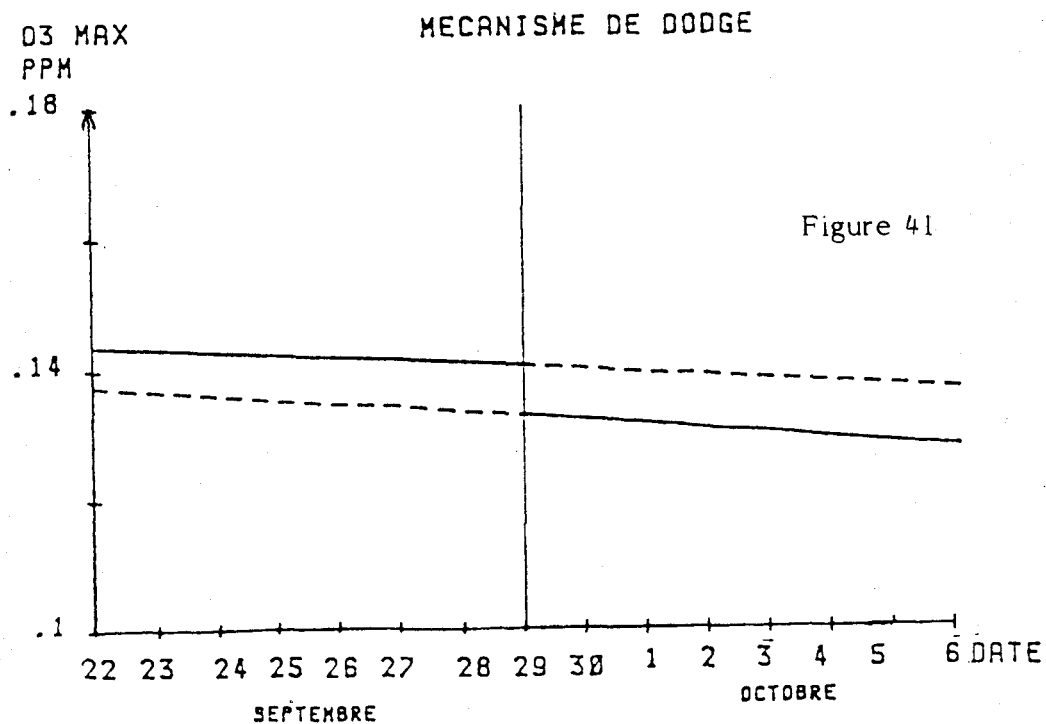


Variation en fonction de la date des concentrations maximales calculées en ozone sur deux périodes de temps encadrant la date de changement d'heure.

Trait plein : cas réel avec système actuel de changement d'heure

Trait pointillé : —> supérieur : prolongement de l'heure d'été après la date actuelle de changement d'heure

—> inférieur : valeurs calculées en supposant que le régime de l'heure d'été n'existe pas avant la date de changement d'heure



Dans le cas du mécanisme de Dodge (figure 41), on constate que le passage de l'heure d'été à l'heure d'hiver a un impact plus faible (déjà observé dans les études précédentes), et que la variation des concentrations maximales en ozone en fonction de la date a également une allure linéaire. Un saut de 5,8 % environ est observé le jour du changement d'heure et la pente des droites est de $7,1 \cdot 10^{-4}$ ppm.j⁻¹ environ.

Dans le cas réel représenté sur la figure 39 la décroissance à partir du 28-29 Octobre correspond à une pente qui est environ $4,85 \cdot 10^{-3}$ ppm.j⁻¹. Si cette décroissance, après le 29 Octobre, correspond à ce que la théorie laisse espérer, en revanche, la croissance obtenue entre le 22 et 29 reste difficile à expliquer.

Les valeurs de concentrations calculées, aussi bien en utilisant le mécanisme CB3 que le mécanisme de Dodge modifié, sont plus fortes que les valeurs moyennes mesurées sur le terrain. Ceci n'a rien de surprenant, car si certaines des données d'entrée proviennent de valeurs assez représentatives de la situation sur l'ensemble du territoire, d'autres caractérisent des cas plus ou moins particuliers. Une tentative de comparaison valeurs mesurées-valeurs calculées nécessiterait une très vaste étude sur l'ensemble du pays pendant la période de temps considéré, mais ce n'est pas là le but exact de ce travail.

3.3 - Conclusion

L'étude que nous avons menée a porté sur la période allant du 22 Septembre au 6 Octobre 1985, le passage de l'heure d'été à l'heure d'hiver ayant eu lieu le 29 Septembre.

Dans un premier temps, nous avons rassemblé les résultats des mesures provenant des réseaux automatiques français. Ils font apparaître une augmentation de la concentration maximale en ozone jusqu'au 29 Septembre, jour du changement du système horaire, cette teneur maximale décroît ensuite régulièrement.

Ce résultat, correspondant à une allure moyenne observée sur l'ensemble de la France dans des conditions de bonne stabilité atmosphérique, est à prendre avec certaines précautions et ne saurait être attribué à n'importe quel type de site.

Nous avons ensuite effectué des simulations pour cette même période à partir de données d'entrée provenant des réseaux de mesures (hydrocarbures, oxydes d'azote,...). La courbe de variation de la teneur maximale en ozone ainsi calculée est comparée à la courbe précédente obtenue avec les valeurs mesurées.

Ces courbes font apparaître une certaine similitude entre les deux catégories de résultats. En effet, après le jour du changement d'heure, la décroissance de l'ozone en fonction de la date se fait, avec les résultats réels, à peu près linéairement, selon une pente qui est de $4,85 \cdot 10^{-3}$ ppm.j⁻¹. Les calculs effectués en incorporant le mécanisme du Carbon Bond3 et le mécanisme de Dodge dans le modèle global donnent des pentes qui sont respectivement de $3,8 \cdot 10^{-3}$ et $7,1 \cdot 10^{-4}$ ppm.j⁻¹. Le mécanisme CB3 semble donc simuler à peu près correctement ce qui a été observé après le 29 Septembre.

Cette étude interactive terrain-modèle, effectuée sur la période du 22 Septembre au 6 Octobre 1985 a donc donné des résultats qui, bien qu'à considérer avec prudence en ce qui concerne les résultats du terrain, semblent confirmer les résultats provenant de nos études antérieures sur modèle : le système de l'heure d'été semble avoir un impact aggravant la pollution atmosphérique par l'ozone.

C H A P I T R E 5

Validation du modèle EKMA à partir de campagnes de mesures

I - INTRODUCTION

La validité d'un modèle mathématique dépend principalement de deux facteurs : la structure du modèle et la qualité des données d'entrée.

La structure du modèle est définie bien avant l'élaboration du programme sur lequel reposent tous les calculs, par conséquent aucune amélioration n'est possible sans bouleverser toute l'architecture de ce programme. Il faut donc agir sur le deuxième facteur : les données d'entrée et notamment tenter de les définir avec le maximum de précision en utilisant des matériels sophistiqués adaptés à la mesure et au suivi de la pollution. Il apparaît donc indispensable d'effectuer des mesures sur le terrain et une bonne concordance entre les résultats des mesures et les calculs permettra de conclure à la validité du modèle dans les conditions opératoires retenues.

C'est dans cet objectif qu'a été décidée la réalisation des campagnes de mesures dans trois régions différentes :

- les Vosges et l'Alsace, à caractère essentiellement rural
- le Nord - Pas de Calais, région plate à peuplement urbain important
- Fos-Berre, zone méridionale à forte activité industrielle

La campagne de mesures dans les Vosges et l'Alsace ayant déjà fait l'objet d'une étude (63), nous ne décrivons dans ce mémoire que les campagnes du Nord - Pas de Calais et de Fos-Berre ainsi que les simulations appliquées aux conditions de ces campagnes.

Ces campagnes de mesures ont été menées en Septembre 1986 dans le Nord - Pas de Calais et en Septembre 1987 à Fos-Berre. Lors de cette dernière campagne, des moyens matériels plus importants ont pu être mis en oeuvre, notamment l'utilisation de deux véhicules laboratoires au lieu d'un seul et des moyens de traitement de données informatisés qui ont permis d'augmenter la précision sur la détermination des trajectoires des masses d'air. Enfin, les mesures de hauteurs de mélange ont, pour la première fois, été effectuées le long de la trajectoire et non en un point fixe.

Ont participé à la réalisation de ces campagnes :

- la Société EUROPOLL, chargée de l'analyse des hydrocarbures spécifiques présents dans l'atmosphère.
- le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université de Lille, coordonnateur des campagnes et chargé, pour la campagne de Fos-Berre, de la mesure des teneurs en polluants et des paramètres météorologiques.
- l'Ecole des Mines de Douai, responsable de la mesure des teneurs en polluants et des paramètres météorologiques.

Avant de décrire chacune de ces campagnes, quelques indications sur le matériel utilisé pour les mesures par les camions laboratoires sont données dans le paragraphe suivant.

2 - RAPPORT TECHNIQUE SUR L'EQUIPEMENT D'ANALYSE DES LABORATOIRES MOBILES

2.1 - Véhicules utilisés

Les véhicules utilisés sont des Renault-Master. Celui de l'Ecole des Mines de Douai a été élargi et allongé et le compartiment analytique entièrement conçu pour ce type de mesures.

2.2 - Equipement d'analyse des polluants

2.2.1 - Oxydes d'azote NO et NO₂

L'analyseur équipant les deux camions est un AC 30 M Environnement SA monocanal, mesurant par chimiluminescence alternativement NO et NO_x, par séquence de 1 mn. La valeur de NO₂ est calculée par différence entre les moyennes quart horaire de NO_x et NO.

Pendant la campagne de mesures de Fos-Berre, le véhicule de l'Ecole des Mines était équipé d'un TOPAZE 820 COSMA fonctionnant sur le même principe que l'AC 30 M.

2.2.2 - Ozone

Les analyseurs d'ozone équipant les deux véhicules sont des 1003 AM Environnement SA mesurant l'ozone par absorption de rayonnement UV pendant dix secondes, incluses dans un cycle complet de 25 secondes.

2.2.3 - Hydrocarbures totaux et non méthaniques

Le matériel Seres type S 584 et S 684 A, équipant le seul véhicule de l'Ecole des Mines, est constitué d'un analyseur (FID) des hydrocarbures totaux travaillant en continu et d'un séparateur séquentiel des non méthaniques. Le cycle de cinq minutes comprend une mesure des hydrocarbures totaux d'environ trois minutes puis une mesure du méthane (CH₄) d'environ une minute.

Ces mesures ne semblent pas être perturbés lors des déplacements des véhicules, et ont donc été entièrement pris en compte.

2.2.4 - Dioxyde de soufre

SO₂ a été également mesuré par un appareil SF 30 Seres par fluorescence UV équipant le véhicule de l'Ecole des Mines. La mesure est continue, avec un temps de réponse de trois minutes.

L'analyseur est indépendant des variations de débit et de pression. Les mesures sont donc toutes validées, même pendant le déplacement de véhicule. SO₂ n'intervient pas dans les données d'entrée du modèle, mais est un bon traceur de la pollution industrielle.

2.3 - Mesures des paramètres météorologiques

2.3.1 - Température et humidité

Ces deux paramètres ont été mesurés en continu par deux sondes ventilées Vaisala.

L'élément sensible de la sonde de température est une résistance en platine de 100 Ω dont on connaît parfaitement la loi de variation en fonction de la température.

La sonde d'humidité est un capteur qui utilise la variation de capacitance d'un condensateur en couche mince avec un diélectrique en polymère. L'élément sensible fixe les molécules d'eau de manière proportionnelle à l'humidité relative de l'air en contact avec lui.

2.3.2 - Pression atmosphérique

La pression a été mesurée en continu à l'extérieur du véhicule par l'intermédiaire d'une ligne d'échantillonnage du même type que celles des gaz. L'appareil est une capsule anéroïde Jules Richard.

2.3.3 - Vitesse et direction du vent

Les capteurs sont constitués de deux hélices disposées à 90° mesurant en continu les composantes Nord et Est du vent au sommet d'un mât de 8,5 m. La composante verticale n'est pas mesurée.

Les valeurs moyennes quart horaire des deux composantes permettent le calcul de la vitesse moyenne et de la direction moyenne du vent sur la même base de temps.

2.3.4 - Stockage des données

En ce qui concerne la campagne du Nord - Pas de Calais, le stockage a été réalisé en moyenne quart horaire sur des imprimantes à microprocesseur IM et IM 30 Environnement SA pour les données suivantes : NO, NO_x, O₃, hydrocarbures totaux et méthane, composantes Nord et Est du vent.

L'enregistrement continu sur enregistreurs potentiométriques Sefram et AOIP a été effectué pour les données suivantes : SO₂, pression, température et humidité relative.

Pour la campagne de Fos-Berre, toutes les données ont été archivées sur disquettes en moyenne trois minutes et quart horaire.

3 - METHODE DE DETERMINATION DE LA TRAJECTOIRE ET DES DONNEES D'ENTREE DU MODELE

3.1 - Détermination de la trajectoire suivie par la masse d'air

Le point initial de mesure est choisi chaque matin après une première mesure de la direction du vent par le (ou les) camion(s) laboratoire(s). La trajectoire suivie par la masse d'air est ensuite tracée progressivement sur le terrain en utilisant les mesures de la vitesse et de la direction du vent faites par le véhicule laboratoire, tout en s'efforçant de rester à l'intérieur de la masse d'air définie au départ (diamètre 10 km) et de préférence en son centre.

Tous les calculs de trajectoire, effectués à la main lors de la campagne du Nord - Pas de Calais, ont été faits par le micro-ordinateur installé dans le camion laboratoire de l'Ecole des Mines pour la campagne de Fos-Berre. Le micro-ordinateur permet, outre l'archivage de toutes les données, de tracer en continu la trajectoire directement sur une carte routière.

On admet évidemment que les polluants mesurés en chacune des positions sont représentatifs de la pollution moyenne de la masse d'air passant sur le véhicule à l'arrêt.

Une telle méthodologie de détermination de trajectoire présente des inconvénients :

- il faut que la vitesse du vent reste inférieure à 6 m/s, au-delà de cette valeur, il devient naturellement très difficile de suivre la masse d'air, compte tenu du temps nécessaire au déploiement du mât météo, au relevé des mesures et au déplacement du véhicule.
- la trajectoire est ainsi déterminée à environ 10 m du sol (hauteur du mât météorologique).
- la présence d'un seul camion laboratoire lors de la campagne du Nord - Pas de Calais implique une trajectoire avec des parties interpolées correspondant aux durées de déplacement du véhicule, de l'ordre de trente minutes. Cette interpolation a pu être éliminée ensuite par l'utilisation de deux camions laboratoires qui mesurent en alternance vitesse et direction du vent, évitant ainsi toute "perte" de trajectoire due aux possibles variations de ces deux paramètres météorologiques pendant le déplacement du véhicule.

Il est à noter enfin que de nombreuses précautions ont été prises pour éviter que les mesures de vent ne soient perturbées par des obstacles naturels ou artificiels (arbres, maisons, relief, etc...), ce qui a nécessité un choix judicieux de chaque site de mesure. Cet emplacement doit, de plus, être suffisamment éloigné de toute source de pollution locale (routes, véhicules isolés), condition que nous avons toujours cherchée à remplir.

3.2 - Détermination des autres données d'entrée

3.2.1 - Mécanismes chimiques

Deux types de mécanismes ont été utilisés pour ces études : le mécanisme de Dodge dont nous avons réactualisé les valeurs numériques des constantes de vitesse et les mécanismes du Carbon Bond. Tous les mécanismes employés dans ces études sont présentés en annexe A.

3.2.1.1 - Mécanisme de Dodge

Le mécanisme de Dodge comporte 77 réactions dont 8 réactions photolytiques. Les espèces hydrocarbonées réactives dénommées hydrocarbures non méthaniques (HCNM) sont réparties en quatre familles :

- Propylène (PROP)
- Butane (BUT)
- Formaldéhyde (FORM)
- Acétaldéhyde (ALD2)

Toutes les espèces organiques sont supposées réagir comme l'un de ces quatre composés, dont la cinétique de réaction a été étudiée par DODGE (51).

3.2.1.2 - Mécanismes du Carbon Bond

Les mécanismes du Carbon Bond répartissent les hydrocarbures non méthaniques en diverses familles déterminées à partir de la réactivité des liaisons carbone-carbone vis-à-vis du radical OH.

- Le CB3 comporte 82 réactions dont 7 réactions photolytiques, 34 espèces chimiques dont 7 familles d'hydrocarbures primaires :

- Paraffiniques (PAR)
- Ethyléniques (ETH)
- Oléfiniques (OLE)
- Aromatiques (ARO)
- Formaldéhyde (FORM)
- Dicarbonyles (ALD2)
- Espèces non réactives (NR)

- Le CB4 comporte 82 réactions dont 11 sont photolytiques, 34 espèces chimiques et 8 familles hydrocarbonées primaires (identiques à celles du CB3, seule la famille aromatique est subdivisée en deux familles : toluène et xylène).

- Le CBMX comporte 148 réactions dont 18 sont photolytiques, 67 espèces chimiques et 8 familles hydrocarbonées primaires (identiques au CB4).

De ces quatre mécanismes de réactions, seul le mécanisme de Dodge possède une structure différente des autres. En effet, il considère l'ensemble des HCNM comme étant équivalents aux quatre seuls composés : propylène, butane, formaldéhyde et acétaldéhyde, alors que le Carbon Bond répartit les HCNM en sept ou huit familles distinctes.

Les mécanismes CB4 et CBMX n'ont, à notre connaissance, fait l'objet d'aucune étude en France et méritent d'être approfondis. Leur structure de base est identique à celle du CB3 avec des réactions complémentaires et des constantes de vitesse réactualisées suite aux études faites en chambre de simulation aux Etats Unis. Ces deux mécanismes, relativement récents, n'ont été utilisés que pour l'exploitation de la campagne de Fos-Berre.

3.2.2 - Mesures d'hydrocarbures non méthaniques - Application aux mécanismes chimiques

La Société Europoll s'est chargée de l'analyse des hydrocarbures atmosphériques. Ces composés, présents en faible teneur, sont préconcentrés sur polymère poreux (Tenax-TA). Les analyses sont ensuite réalisées par désorption thermique des échantillons, suivie d'une séparation par chromatographie en phase gazeuse et d'une détection par ionisation de flamme (FID). Toutefois, la complexité des mélanges généralement observés nécessite au préalable l'identification des polluants présents par spectrométrie de masse (voir en annexe B les composés identifiables). C'est au total 266 composés qui ont pu être identifiés sur environ 425 détectés.

En vue des déterminations quantitatives, l'étalonnage n'a pas été fait pour chacun des composés. En ce qui concerne la campagne du Nord - Pas de Calais, la Société Europoll donne une liste de quatorze composés avec leur coefficient d'étalonnage représentant la quantité (exprimée en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) à injecter en chromatographie pour que le pic enregistré ait une surface de 200 (unités de l'enregistreur). Cette liste n'est évidemment pas suffisante pour exprimer les concentrations exactes des 250 autres composés aussi toutes les concentrations ont été exprimées, comme généralement, en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ équivalent méthane.

Pour la campagne de Fos-Berre, la Société Europoll a établi une liste de 28 composés avec leur coefficient d'étalonnage :

- Méthane	1.031	- 1,3 Butadiène	0.825
- Ethane	1.016	- Ethylène	0.723
- Propane	0.814	- Propylène	0.741
- Butane	0.823	- 1-Butène	0.69
- Pentane	0.878	- Trans-Butène	0.784
- Hexane	0.842	- Cis-Butène	0.794
- Isobutane	0.834	- Isobutylène	0.835
- Cyclopentane	0.752	- Pentène	0.795
- Cyclohexane	0.731	- 1-Hexène	1.117
- Méthylcyclohexane	0.888	- Naphtalène	1.43
- Méthylcyclopentane	0.817	- Acroleine	1.67
- Acétylène	0.89	- C10-C20	2.21
- Propyne	1.39	- Trichloroéthylène	4.39
- Ethylacétylène	1.26	- Tétrachloroéthylène	4.16

Ces 28 composés sont des alcanes, des alcènes et des alcynes relativement légers (nombre de carbones inférieur à 6), des cycloalcanes, un aldéhyde, le naphtalène et deux composés chlorés. Ces corps ne représentent donc pas l'ensemble des familles d'hydrocarbures identifiés.

La liste précédente a été complétée au laboratoire de l'Ecole des Mines en déterminant les coefficients d'étalonnage de vingt composés supplémentaires.

Le facteur de réponse de notre FID (détecteur à ionisation de flamme) a été comparé à celui de la Société Europoll en déterminant les coefficients d'étalonnage de l'hexane, du cyclohexane et du tétrachloréthylène. La quasi égalité des résultats obtenus pour ces trois corps nous a permis d'établir les coefficients d'étalonnage de différents composés choisis dans l'ensemble des familles existant. Les résultats obtenus sont rassemblés ci-dessous :

- Benzène	0.73	- Dodécane	0.78
- Xylène	0.74	- Méthylisobutylcétone	1.65
- Triméthylbenzène	0.74	- Cyclohexanone	1.45
- Toluène	0.74	- Acétate n-butyl	2.10
- Phénantrène	0.68	- Octanol	1.15
- Chlorobenzène	0.88	- Hexénal	2.50
- Benzaldéhyde	0.96	- Octène	0.97
- Acétophénone	0.82	- Décène	0.80
- p.Crésol	1.05	- Tétrahydronaphtalène	0.70
- Chloroforme	1.20	- Diéthyléther	0.70

Ces coefficients ont ensuite été systématiquement appliqués à tous les composés identifiés suivant la famille chimique à laquelle ils appartiennent (alcools, alcènes, éthers, acétates, aldéhydes, cétones,...).

3.2.3 - Polluants en altitude

Les concentrations des polluants en altitude, c'est à dire au-dessus de la hauteur de mélange, n'ont pas été mesurées car cette mesure demande des moyens techniques supplémentaires que nous ne possédons pas à l'heure actuelle.

L'EPA conseille, à défaut de mesures, une composition moyenne standard en hydrocarbures à la fois au sol et en altitude. Ces compositions (en % de la teneur totale en hydrocarbures) sont portées dans le tableau 14 ainsi que le rapport R défini comme suit :

$$R = \frac{\text{composition en altitude} - \text{composition au sol}}{\text{composition au sol}}$$

Nous avons adopté pour la campagne du Nord - Pas de Calais la composition standard en altitude préconisée par l'EPA.

Cette composition n'étant pas relative aux mesures du sol, nous avons utilisé pour la campagne de Fos-Berre une répartition calculée à partir des mesures effectuées au sol et de ce rapport R.

T A B L E A U 14

*Composition moyenne standard en hydrocarbures
adoptée par EPA au sol et en altitude*

Familles	% au sol	% en altitude	Rapport R
Ethyléniques	3,7	3,4	- 8 %
Oléfiniques	3,5	2,0	- 43 %
Acétaldéhyde	5,2	3,7	- 29 %
Formaldéhyde	2,1	7,0	+ 243 %
Toluène	8,9	4,2	- 53 %
Xylène	11,7	2,6	- 78 %
Paraffiniques	56,4	49,8	- 12 %
Non réactifs	8,5	27,3	+ 221 %

3.2.4 - Emissions

Ce facteur a une grande influence sur la formation de l'ozone, il faut donc avoir un maximum de données pour le déterminer.

Etant donné le manque total de données concernant les émissions pour la région Nord - Pas de Calais, nous avons supposé que l'émission des précurseurs (hydrocarbures et oxydes d'azote) est liée uniquement au trafic automobile.

Il faut rappeler que lors du déplacement de la masse d'air, les émissions rencontrées sont calculées en valeur relative par rapport aux émissions initiales (heure du début de la simulation). On suppose d'autre part que les émissions provenant d'une ville donnée sont proportionnelles au nombre d'habitants et sont modulées par un facteur dépendant de l'heure à laquelle la masse d'air balaye la ville ou le village en question, sur un diamètre de 10 km le long de la trajectoire. Ce facteur est calculé en tenant compte des comptages automobiles effectués dans la région de Roubaix.

En l'absence d'inventaire récent des émissions de la zone industrielle de Fos-Berre, nous avons utilisé celui de la campagne de Juin 1983 (78), donnant les moyennes horaires des rejets de SO₂ pour treize industries situées autour de Fos et de Berre l'Etang.

$$\text{Les fractions d'émissions } E_h = \frac{\text{quantité de SO}_2 \text{ émise à l'heure } h}{\text{quantité de SO}_2 \text{ émise à } t = 0}$$

ont été calculées pour SO₂, il a ensuite été considéré que ces fractions sont égales à celles des hydrocarbures et des oxydes d'azote, les émissions de ces polluants étant généralement proportionnelles à celles de SO₂.

3.2.5 - Hauteur de mélange

Pour la première campagne, les valeurs de hauteur de mélange ont été demandées à la station météorologique de Uccle en Belgique, station la plus proche de la région Nord - Pas de Calais. L'imprécision sur cette donnée d'entrée, inhérente au manque de mesure sur site, a été corrigée lors de la campagne de Fos-Berre puisque les hauteurs de mélange ont été directement mesurées sur le terrain par radiosondages. Cette technique, consistant en un lâcher de ballon gonflé à l'hydrogène et relié à deux sondes de température et de pression, détermine avec une bonne précision l'inversion de température à une heure donnée. En moyenne, trois à quatre ballons ont été lâchés par jour, permettant ainsi de suivre au cours de la journée la variation de la hauteur de mélange. Ce paramètre est donc ainsi déterminé directement sur le site de mesure.

3.2.6 - Atténuation des constantes photolytiques

Les constantes photolytiques calculées par le modèle et dépendantes de la date et de la situation géographique du site de mesures sont exprimées en fonction de la photolyse de NO₂.

La formulation mathématique pour le calcul d'une constante photolytique, déjà décrite au chapitre 3, est rappelée ci-après :

$$k_i = f \cdot k_c \cdot k(\text{NO}_2)$$

avec : $k(\text{NO}_2)$: constante de photolyse de NO₂
 k_c : coefficient de correction pour les espèces ne variant pas de la même façon que NO₂ en fonction de l'angle zénithal (ozone, formaldéhyde, acétaldéhyde)
 f : facteur multiplicatif permettant la modification de la valeur des constantes au choix de l'utilisateur

Le facteur f peut être utilisé afin de tenir compte d'une éventuelle couverture nuageuse atténuant l'effet du rayonnement solaire. Afin de calculer ce facteur f , la variation de l'intensité des rayonnements UV ou plus exactement l'éclairement énergétique a été mesuré de 300 à 420 nm pendant les deux campagnes.

A partir de ces valeurs, nous avons tracé la courbe d'évolution du maximum d'ensoleillement de chaque heure de la journée pour toute la durée des campagnes.

L'éclairement mesuré pour chacune des journées est ensuite comparé aux valeurs maximales afin d'apporter une première correction aux constantes photolytiques.

Une correction supplémentaire est nécessaire pour tenir compte de la décroissance normale de l'intensité UV due à l'avancement dans le temps.

Il faut préciser que la campagne de Fos-Berre s'étant déroulée dans des conditions anticycloniques et par ciel clair (estimé à l'oeil), il était très difficile de faire un choix quant à la méthode à suivre, atténuer ou pas les constantes photolytiques. C'est pourquoi nous avons systématiquement fait l'étude avec et sans atténuation.

Il serait bon dans l'avenir de pouvoir déterminer plus précisément ce paramètre important, en calculant directement l'éclairement énergétique pour des plages de longueurs d'ondes bien déterminées (toutes les 10 nm par exemple) et ainsi calculer $k(\text{NO}_2)$, nous étudions actuellement cette possibilité.

4 - CAMPAGNE DU NORD - PAS DE CALAIS

4.1 - Bilan de la campagne de mesures

Cette campagne de mesures s'est déroulée du 7 au 18 Octobre 86. Les principaux résultats enregistrés par le véhicule laboratoire de l'Ecole des Mines sont rassemblés dans le tableau 15. Il comporte les concentrations maximales en ozone, oxydes d'azote et hydrocarbures non méthaniques ainsi que l'intensité maximale I_{UV} reçue au sol, en $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ et la température moyenne de chacun des jours en degrés Celsius. Enfin, dans la dernière colonne du tableau sont portées les observations particulières.

Ce tableau montre les faibles valeurs en ozone mesurées au cours de cette campagne, l'ensoleillement peu important pendant cette période n'y est sans doute pas étranger. En effet, les valeurs de l'intensité du rayonnement UV sont de l'ordre de $1500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ alors qu'elles étaient d'environ $2500 \mu\text{W}/\text{cm}^2$ en Alsace au cours de la campagne précédente.

Il est à noter que le modèle que nous utilisons a été initialement prévu pour décrire des épisodes de smog photochimique à fortes teneurs en ozone, il apparaît néanmoins intéressant d'observer son "comportement" au cours de journées à faible taux de pollution photooxydante.

T A B L E A U 15

Bilan de la campagne de mesures dans le Nord - Pas de Calais

Jour	Début des mesures	Fin des mesures	O ₃ max (ppm)	NO _x max (ppm)	HCNM max (ppmC)	I _{UV} (μW/cm ²)	Temp °C	Observations
Mardi 7 Octobre	10 h 30	16 h 45	33	31	-	1849	21,5	pas de mesure HCNM
Mercredi 8 Octobre	10 h 15	17 h 30	37	47	-	1506	20,5	pas de mesure HCNM
Jeudi 9 Octobre	9 h 30	16 h 30	39	35	-	1523	19,0	pas de mesure HCNM
Vendredi 10 Octobre	9 h 45	16 h 15	57	25	0,85	1549	20,0	
Lundi 13 Octobre	10 h 15	16 h 30	49	65	0,72	1226	19,5	brouillard le matin
Mardi 14 Octobre	9 h 15	15 h 45	38	68	0,70	1564	20,1	
Mercredi 15 Octobre	9 h 00	16 h 30	19	40	0,74	495	17,8	pluie passagère vers 12 h
Jeudi 16 Octobre	9 h 30	15 h 30	21	45	0,54	751	14,7	
Vendredi 17 Octobre	PAS DE MESURE CAR PANNE DU GROUPE ELECTROGENE							
Samedi 18 Octobre	9 h 30	15 h 30	22	46	0,59	893	13,5	arrêt à 15h30 cause pluie

Les jours pour lesquels les résultats ont été validés pour le modèle sont les 9, 10, 13, 14 et 16 Octobre 1986. Les autres journées n'ont pu être retenues soit à cause de trop mauvaises conditions météorologiques (15 et 18 Octobre), soit à cause de problèmes matériels comme une panne de groupe électrogène le 17 Octobre ou une panne d'analyseurs (7, 8 et 9 Octobre) ou encore une panne du système cryogénique pour la mesure des hydrocarbures spécifiques (9 Octobre). Nous ne décrivons dans ce mémoire que l'exploitation des résultats concernant les journées des 9, 10 et 14 Octobre, les plus représentatives de cette campagne.

4.2 - Exploitation des résultats

4.2.1 - Journée du 9 Octobre 1986

4.2.1.1 - Résultats des mesures

La trajectoire déterminée est longue d'environ 55 km partant d'Arras, en passant par Lens (zone industrielle), elle arrive au-delà de Lille. Elle est représentée sur la carte 1, les cercles correspondent au diamètre de 10 km de la colonne d'air suivie.

Les différentes mesures effectuées par le laboratoire mobile sont résumées dans le tableau ci-dessous. La teneur en hydrocarbures non méthaniques n'a pu être mesurée ce jour là, en raison d'une panne de l'analyseur.

LIEU	HEURE	O3(ppb)	NO(ppb)	NO2(ppb)	NOX(ppb)	HCT(ppm)	SO2(ppb)	P(mb)	TEMP	HUM	DIR/VENT	VVENT(m/s)
ST LAURENT	9h45	10	15	20	35	1.89	5	1012	12	100	220	1.09
	10h	15	9	13	22	1.87	5	1013	12.6	100	205	1.81
	10h15	19	8	13	21	1.99	4	1013	12.8	100	197	2.37
MERICOURT	11h	28	7	8	15	1.69	6	1018	19	97	211	2.66
	11h15	30	8	8	16	2.52			20	96.2	201	2.95
CARVIN	12h	33	10	11	21	2.70	6	1020	20.4	85.4	198	1.81
	12h15	30	11	12	23	2.78	5		20.7	85	203	1.417
CARNIN	13h	34	8	13	21	2.62	4	1018	21.3	75	205	2.41
	13h15	39	7	10	17	2.52			21.7	77.5	216	2.41
HOUPLIN	14h	38	8	14	22	2.61	4	1018	22.8	76.5	194	2.45
	14h15	39	8	13	21	2.75	8		22.6	74	196	2.02
LILLE	15h	36	10	20	30	2.13	4	1019	21.8	71.3	206	1.75
	15h15	34	9	21	30	2.04			18	72.3	194	2.25
LINSELLES	16h	38	10	21	31	2.37	4	1019	17.6	73	197	1.80
	16h15	37	8	22	30	2.42	9				189	1.92

D'après le tableau qui précède, les teneurs relevées en ozone montrent un maximum de 39 ppb à 14 h 15, ce qui est relativement faible, une importante couverture nuageuse et une humidité relative très proche de 100 % durant toute la matinée expliquant ces faibles teneurs mesurées.

4.2.1.2 - Données d'entrée du modèle

- Constantes photolytiques : elles ont été atténuées par un facteur multiplicatif égal à 0,808 afin de tenir compte de la couverture nuageuse (voir paragraphe 3.2.6).
- Hauteurs de mélange : ces mesures de la station météorologique de Uccle sont :

Heure légale	9h30	10h30	11h30	12h30	13h30	14h30	15h30	16h30
Ht (m)	300	400	500	610	730	870	1030	1150

- Emissions : elles sont calculées le long de la trajectoire en totalisant sur une heure le nombre d'habitants censés être présents sur la surface balayée par la colonne d'air et en modulant les valeurs d'émissions obtenues (admisses proportionnelles au nombre d'habitants) par un facteur dépendant de l'heure de la journée. Ce facteur étant déterminé suite aux comptages automobiles effectués dans la région de Roubaix.

Les résultats exprimés en valeur relative par rapport au début de la simulation sont présentés ci-dessous.

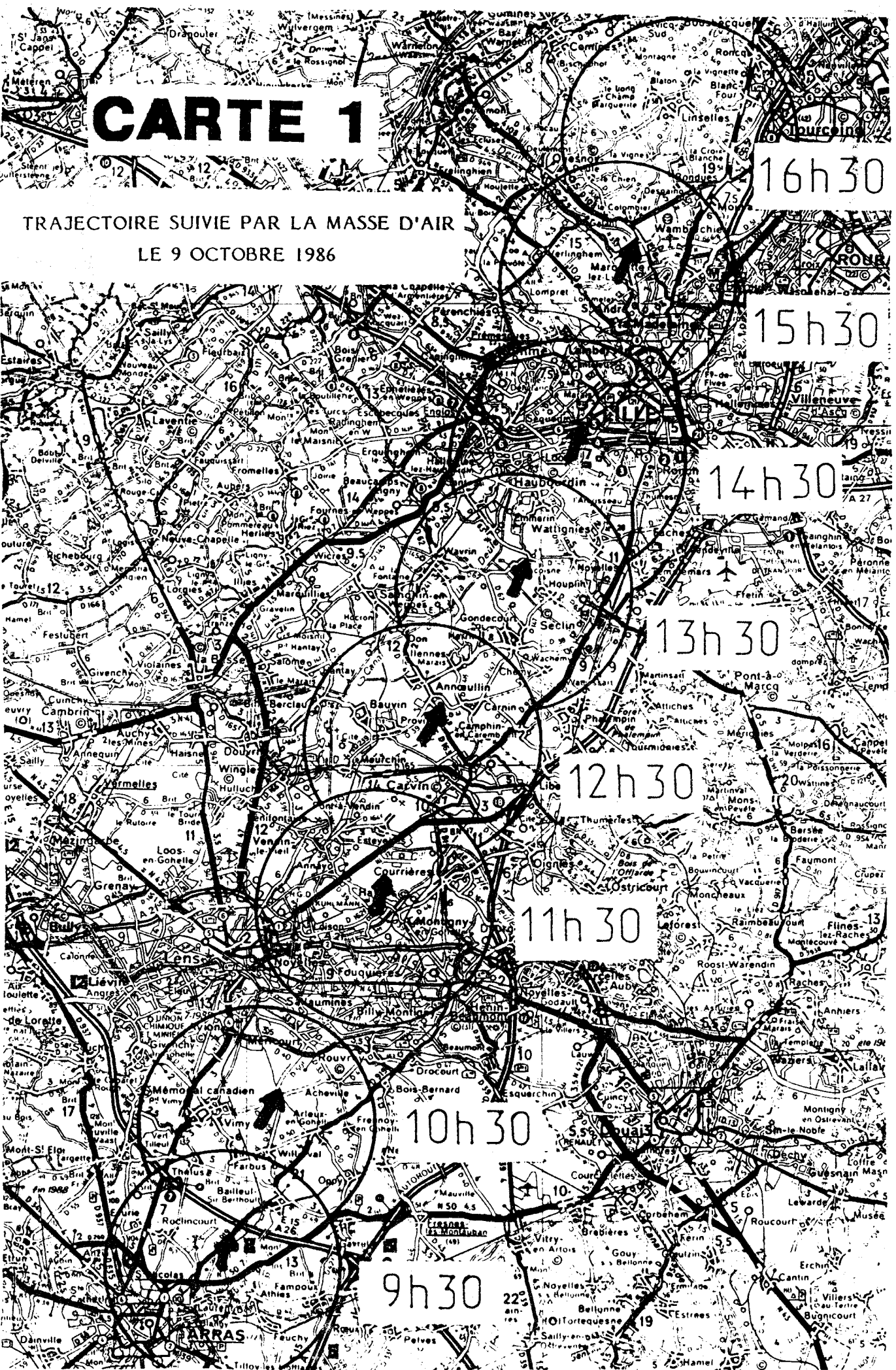
Heure légale	9h30	10h30	11h30	12h30	13h30	14h30	15h30	16h30
Emissions	1	1.093	1.468	1.393	1.438	3.49	4.689	3.271

- Concentrations initiales

La composition en hydrocarbures non méthaniques n'a pu être mesurée ce jour là en raison d'une panne de l'analyseur du véhicule laboratoire de l'Ecole des Mines et du système de piégeage cryogénique de la Société Europoll.

Afin d'exploiter tout de même les autres mesures, la teneur en HCNM prise en compte pour ce 9 Octobre est la moyenne des valeurs mesurées les 10 et 15 Octobre, le site de départ étant, ces jours là, le même que celui du 9. Les concentrations initiales sont donc les suivantes :

$O_3 = 0,010$ ppm HCNM = 0,68 ppmC $NO_x = 0,035$ ppm
 $NO_2/NO_x = 0,57$



CARTE 1

TRAJECTOIRE SUIVIE PAR LA MASSE D'AIR
LE 9 OCTOBRE 1986

16h30

15h30

14h30

13h30

12h30

11h30

10h30

9h30

ARRAS

La répartition des hydrocarbures dans la colonne et au-dessus du volume réactionnel (conseillée par EPA) est présentée dans le tableau ci-dessous.

Composition des hydrocarbures le 9 Octobre 1986

Dans la colonne (exprimée en %)		Au-dessus de la colonne (exprimée en %)	
Paraffiniques	52,35	Paraffiniques	61,00
Ethyléniques	4,44	Ethyléniques	6,00
Oléfiniques	2,43	Oléfiniques	3,00
Aromatiques	25,88	Aromatiques	15,00
Dicarbonyles	0,00	Dicarbonyles	15,00
Carbonyles	3,02	Carbonyles	0,0
Non réactifs	11,88	Non réactifs	0,0

4.2.1.3 - Comparaison simulation-mesures

La figure 42 représente les courbes d'évolution de la concentration en ozone simulée et mesurée en fonction de l'heure de la journée.

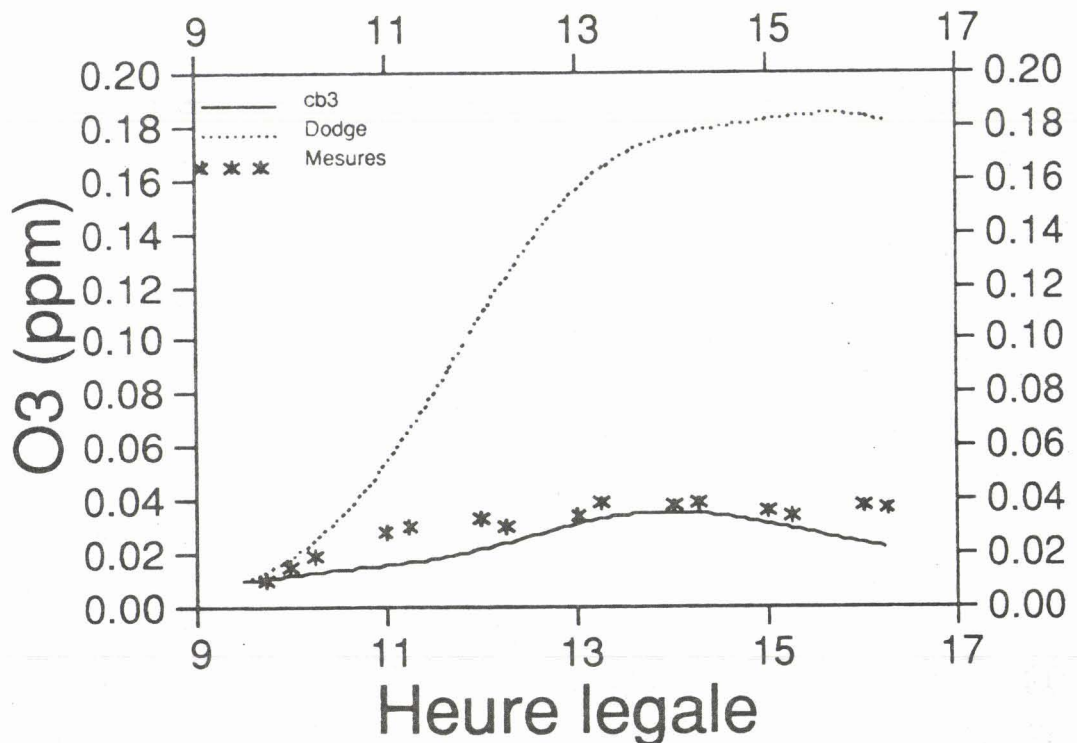


Figure 42 : Comparaison simulations - mesures le 9/10/86



Il apparaît très nettement une bonne concordance entre les mesures et les valeurs calculées par le mécanisme CB3 alors que le Dodge donne des valeurs beaucoup trop élevées après 12 heures.

Il semble donc, au vu de ce premier résultat que, malgré des taux d'ozone faibles toute la journée, et un modèle, en principe, plus spécialement adapté aux épisodes de smog photochimique, un des deux mécanismes (CB3) rende correctement compte de la réalité.

Ce bon résultat n'était pas très prévisible car les valeurs des concentrations en polluants primaires trouvées en début de journée et introduites comme données d'entrée étaient relativement importantes. La teneur en HCNM est, en effet, plus élevée que la plupart des concentrations enregistrées lors de la campagne d'Alsace ; la teneur en NO_x étant du même ordre de grandeur. D'autre part, la période tardive de cette campagne (Octobre) et le temps couvert ce jour là sont sans doute responsables de la faible quantité d'ozone fabriquée à partir de polluants primaires pourtant présents.

Au vu des résultats de cette première journée, il semble donc que les deux facteurs que sont l'intensité UV et le rapport $R = [\text{HCNM}] / [\text{NO}_x]$ ne soient pas également pris en compte par les deux mécanismes. Une étude de l'influence de ce rapport R a été menée et est décrite au paragraphe 4.3.

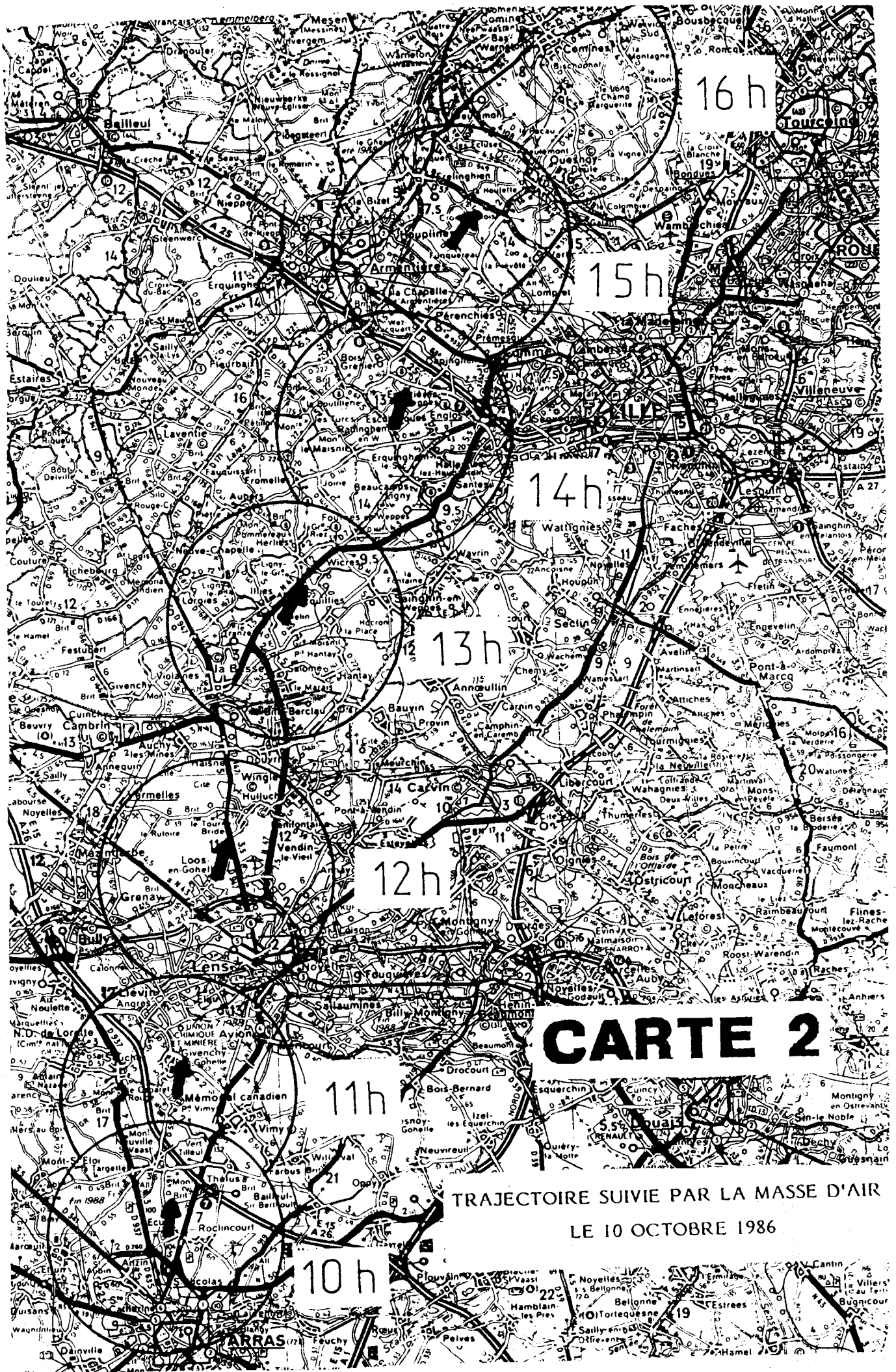
4.2.2 - Journée du 10 Octobre 1986

4.2.2.1 - Résultats des mesures

La trajectoire suivie par la masse d'air est très proche de celle du 9 Octobre, les conditions météorologiques étant très similaires (température, vitesse et direction du vent), seule une baisse sensible (5 mb) de la pression atmosphérique est à enregistrer.

Le site initial émetteur de pollution est donc Arras, et la masse d'air traverse Lens pour passer près de Lille et se termine à la frontière belge en fin de journée (Carte 2).

Les différentes mesures effectuées par le laboratoire mobile sont indiquées ci-après.



CARTE 2

TRAJECTOIRE SUIVIE PAR LA MASSE D'AIR
LE 10 OCTOBRE 1986

LIEU	HEURE	O3 (ppb)	NO (ppb)	NO2 (ppb)	NOX (ppb)	HCT (ppm)	HCNM (ppm)	SO2 (ppb)	P (mb)	TEMP °C	HUM	DIR/VENT	VVENT (m/s)
ANZIN	10h	13	9	15	24	2.34	0.84		1007	12.7	98.3	191	1.34
	10h15	14	9	16	25	2.17	0.54			13.0	98	191	1.96
MEMORIAL	11h	18	10	14	24	2.08	0.53	4	1001	13.0	100	194	2.29
	11h15	18	10	13	23	2.03	0.45			13.1	100	192	2.27
LOOS	12h	26	13	16	29	2.12	0.61	4	1011	21.1	85.0	180	3.19
	12h15	32	12	15	27	2.00	0.55	4		25.7	68.5	187	2.66
ILLIES	13h	47	9	13	22	2.08	0.67	4	1014	25.4	68.6	191	2.74
	13h15	54	8	11	19	1.83	0.53			24.8	66.2	206	2.72
RADINGHEM	14h	57	9	13	22	1.83	0.61		1015	23.8	64.4	214	1.75
	14h15	55	8	14	22	1.75	0.53					217	1.92
PERENCHIES	15h	52	8	15	23	1.89	0.61	<1		24.5	64.5	196	1.22
	15h15	48	7	18	25	1.83	0.85		1015	21.2	60.7	195	1.60
	15h30	54	7	12	19	1.80	0.67	<1		19.2	60.4	209	1.51
COMINES	16h15	55	8	11	19	1.80	0.84			23.4	63.0	213	1.32

Comme pour le 9 Octobre, on relève de faibles concentrations en ozone, avec un maximum de 57 ppb à 14 heures.

Les conditions météorologiques étant également mauvaises ce jour là, l'humidité relative est proche de 100 %, ne permettant pas une grande activité photochimique.

4.2.2.2 - Données d'entrée du modèle

- Constantes photolytiques : l'atténuation des constantes photolytiques est de 0,722 compte tenu des mesures d'intensité de rayonnement UV effectuées sur le terrain.
- Hauteur de mélange : les mesures de Uccle ont donné les résultats suivants :

Heure légale	10 h	11 h	12 h	13 h	14 h	15 h	16 h	17 h
Ht (m)	480	550	700	860	1020	1210	1400	1500

- Emissions : les rapports d'émissions calculés le long de la trajectoire sont les suivants :

Heure légale	10 h	11 h	12 h	13 h	14 h	15 h	16 h
Emissions	1	1.67	2.11	1.34	0.518	0.97	1.016

- Concentrations initiales : les concentrations mesurées par le camion laboratoire à 10 heures sont :

O_3 = 0,013 ppm HCNM = 0,84 ppmC NO_x = 0,024 ppm
 NO_2/NO_x = 0,57

La composition initiale en espèces hydrocarbonées (non méthaniques), mesurée par la Société Europoll, est présentée dans les tableaux ci-après. Les différentes colonnes de ces tableaux comportent :

- le nom du composé,
- la concentration (conc.) mesurée (exprimée en μg de méthane par m^3),
- la contribution de ce composé dans chacune des six familles du CB3 (la famille dicarboxyles n'ayant pas été mesurée) exprimée en μg de méthane par m^3 .

Lorsqu'un doute subsiste sur la nature du composé, il est indiqué "composé supposé", la notation "famille identifiable" signifie que la famille à laquelle appartient le composé présent a pu être identifiée mais pas sa nature exacte.

Les composés non identifiés par chromatographie et spectrométrie de masse sont répartis, suivant les recommandations de SAI (Systems Applications, Incorporated), de la façon suivante (en %) :

OLE : 3,15	PAR : 63,09	ARO : 23,66
CARB : 5,05	ETH : 5,05	NR : 0,00

La dernière ligne du tableau indique la concentration totale en HCNM mesurée, ainsi que leur répartition dans les différentes familles.

CAMPAGNE DU NORD PAS DE CALAIS 1986

COMPOSES IDENTIFIES PAR

LA SOCIETE EUROPOLL

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	CONC*	OLE	PAR	TOL	CARB	ETH	NR
ETHANE	3,901	0,000	0,780	0,000	0,000	0,000	3,121
ETHYLENE	4,308	0,000	0,000	0,000	0,000	4,308	0,000
PROPANE	1,202	0,000	0,601	0,000	0,000	0,000	0,601
PROPENE	2,161	1,448	0,713	0,000	0,000	0,000	0,000
ISOBUTANE	3,838	0,000	3,838	0,000	0,000	0,000	0,000
N-BUTANE	2,322	0,000	2,322	0,000	0,000	0,000	0,000
DICHLORODIFLUOROMETHANE	2,249	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,249
ISOBUTENE	0,064	0,000	0,016	0,000	0,048	0,000	0,000
1-3 BUTADIENE	0,055	0,028	0,000	0,000	0,028	0,000	0,000
1-PENTENE	0,440	0,176	0,264	0,000	0,000	0,000	0,000
ACETALDEHYDE	12,350	0,000	6,175	0,000	6,175	0,000	0,000
PENTANE	0,929	0,000	0,929	0,000	0,000	0,000	0,000
1-METHOXY PENTANE	2,436	0,000	1,632	0,000	0,804	0,000	0,000
DICHLOROMETHANE	4,107	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,107
NITROMETHANE	2,399	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,399
2-METHYLPENTANE	0,729	0,000	0,729	0,000	0,000	0,000	0,000
3-METHYLPENTANE	3,010	0,000	3,010	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYL PROPANE	*C 2,241	0,000	2,241	0,000	0,000	0,000	0,000
HEXANE	3,237	0,000	3,237	0,000	0,000	0,000	0,000
TRICHLOROMETHANE	0,101	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,101
HEXENE/METHYLPENTENE	0,449	0,148	0,301	0,000	0,000	0,000	0,000
1,1,1 TRICHLOROETHANE	0,107	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,107
BENZENE	3,450	0,000	0,586	0,000	0,000	0,000	2,863
2-METHYL HEXANE	0,922	0,000	0,922	0,000	0,000	0,000	0,000
3-METHYLHEXANE/HEPTANE	0,751	0,000	0,751	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYLCYCLOPENTANE	0,057	0,000	0,057	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYLHEPTANE	0,396	0,000	0,396	0,000	0,000	0,000	0,000
4-PENTENAL	*C 0,056	0,000	0,034	0,000	0,022	0,000	0,000
HEPTANE/METHYL HEXANE	0,591	0,000	0,591	0,000	0,000	0,000	0,000
PENTANAL	0,943	0,000	0,566	0,000	0,377	0,000	0,000
2-HEPTENE	0,058	0,017	0,041	0,000	0,000	0,000	0,000
METHYLCYCLOHEXANE/CYCLOHEPTANE	0,490	0,000	0,490	0,000	0,000	0,000	0,000
ETHYLCYCLOPENTANE	0,107	0,000	0,107	0,000	0,000	0,000	0,000
2,4 DIMETHYL HEXANE	0,236	0,000	0,236	0,000	0,000	0,000	0,000
TRIMETHYLCYCLOPENTANE	0,062	0,000	0,062	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOOCTANE/CYCLOPENTANE TRIMETHYL	*C 0,042	0,000	0,042	0,000	0,000	0,000	0,000
2-HEXANONE	0,072	0,000	0,072	0,000	0,000	0,000	0,000
TRIMETHYLPENTANE	0,052	0,000	0,052	0,000	0,000	0,000	0,000
TOLUENE	8,358	0,000	0,000	8,358	0,000	0,000	0,000
2-METHYL HEPTANE	0,485	0,000	0,485	0,000	0,000	0,000	0,000
4-METHYL HEPTANE	0,084	0,000	0,084	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYL CYCLOHEXANE	0,397	0,000	0,397	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCENE C8	*C 0,059	0,015	0,044	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOPENTANE 3-METHYL,ETHYL	0,020	0,000	0,020	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTENE-1	0,034	0,008	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYLCYCLOHEXANE	0,063	0,000	0,063	0,000	0,000	0,000	0,000
TETRACHLORETHYLENE	1,175	0,000	0,000	0,000	0,000	1,175	0,000
CYCLOPENTANE METHYL ETHYL	*C 0,025	0,000	0,025	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXENE DIMETHYL	0,039	0,010	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000
ACETATE N-BUTYL	0,070	0,000	0,058	0,000	0,000	0,000	0,012
CYCLOHEXANE TRIMETHYL	0,039	0,000	0,039	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTANE METHYL/HEPTANE DIMETHYL	0,052	0,000	0,052	0,000	0,000	0,000	0,000
CHLOROBENZENE	0,120	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,120
CYCLOTRISILOXANE HEXAMETHYL	0,651	0,000	0,651	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE TRIMETHYL	0,077	0,000	0,077	0,000	0,000	0,000	0,000
ETHYLBENZENE	1,909	0,000	0,229	1,680	0,000	0,000	0,000
XYLENE (DIMETHYLBENZENE)	3,709	0,000	0,000	3,709	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE TRIMETHYL	0,166	0,000	0,166	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANE DIMETHYL	0,021	0,000	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANE DIMETHYL	0,182	0,000	0,182	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE ETHYL METHYL	0,122	0,000	0,122	0,000	0,000	0,000	0,000
ALDEHYDE ALIPHATIQUE C6	*F 0,061	0,000	0,041	0,000	0,020	0,000	0,000
XYLENE	1,907	0,000	0,000	1,907	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANONE/CYCLOPENTANONE METHYL	0,016	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANONE	0,014	0,000	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE METHYL ETHYL	0,039	0,000	0,039	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE METHYL ETHYL	0,219	0,000	0,219	0,000	0,000	0,000	0,000
NONANE	0,639	0,000	0,639	0,000	0,000	0,000	0,000

* EXPRIMEE EN UG/M3 EQUIVALENT METHANE

*C COMPOSE SUPPOSE

*F FAMILLE IDENTIFIABLE

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	CONC (ug/m3)	OLE	PAR	ARO	CARB	ETH	NR
HEPTANOL	0,056	0,000	0,048	0,000	0,008	0,000	0,000
ALCENE C11-C12	*F 0,026	0,004	0,017	0,000	0,004	0,000	0,000
BENZENE METHYL ETHYL	0,189	0,000	0,021	0,169	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE N-PROPYL	0,036	0,000	0,036	0,000	0,000	0,000	0,000
α PINENE/DELTA 3 CARENE	0,129	0,026	0,103	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTANE DIMETHYL	0,041	0,000	0,041	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOPENTANE N-BUTYL	0,018	0,000	0,018	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCENE C10-C13	*F 0,028	0,006	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000
DECENE TRIMETHYL	*C 0,159	0,024	0,135	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTANE TRIMETHYL	0,033	0,000	0,033	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCENE C9 & C12 RAMIFIE	*F 0,241	0,048	0,193	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANONE METHYL	0,064	0,000	0,064	0,000	0,000	0,000	0,000
BENZENEPROPYL	0,268	0,000	0,059	0,209	0,000	0,000	0,000
ESTER C7	*F 0,017	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000
METHYL ETHYL BENZENE	1,500	0,000	0,165	1,335	0,000	0,000	0,000
N-DECANAL	*C 0,019	0,000	0,015	0,000	0,004	0,000	0,000
TRIMETHYLBENZENE	0,441	0,000	0,049	0,393	0,000	0,000	0,000
ALCANE C9-C10	*F 0,263	0,000	0,263	0,000	0,000	0,000	0,000
2,7 DIMETHYLOCTANE	0,215	0,000	0,215	0,000	0,000	0,000	0,000
6-METHYL 2-ONE 5-HEPTENE	0,023	0,006	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000
ETHYL METHYL BENZENE	0,624	0,000	0,069	0,555	0,000	0,000	0,000
METHYL PENTYL CYCLOHEXANE	0,139	0,000	0,139	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOALCANE (2 CYCLES C6)	*C 0,085	0,000	0,085	0,000	0,000	0,000	0,000
ALDEHYDE C11-C12	*F 0,062	0,000	0,051	0,000	0,011	0,000	0,000
TRIMETHYLBENZENE	1,552	0,000	0,171	1,381	0,000	0,000	0,000
METHYL STYRENE	0,207	0,000	0,000	0,184	0,023	0,000	0,000
DICHLOROBENZENE	0,266	0,000	0,220	0,000	0,000	0,000	0,045
N-DECANE	1,073	0,000	1,073	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTANAL	0,375	0,000	0,281	0,000	0,094	0,000	0,000
2-OCTANOL	0,015	0,000	0,014	0,000	0,002	0,000	0,000
METHYL ISOPROPYLBENZENE	0,167	0,000	0,033	0,134	0,000	0,000	0,000
ALCANE RAMIFIE C11	*F 0,142	0,000	0,142	0,000	0,000	0,000	0,000
NONANOL	*C 0,061	0,000	0,061	0,000	0,000	0,000	0,000
DIETHYL BENZENE	0,178	0,000	0,036	0,142	0,000	0,000	0,000
METHYL PROPYLBENZENE	0,186	0,000	0,037	0,148	0,000	0,000	0,000
DIETHYL BENZENE	*C 0,192	0,000	0,038	0,153	0,000	0,000	0,000
BENZALDEHYDE METHYL	0,156	0,000	0,000	0,156	0,000	0,000	0,000
ACETOPHENONE	0,049	0,000	0,000	0,049	0,000	0,000	0,000
ALCANE RAMIFIE C11	*F 0,205	0,000	0,205	0,000	0,000	0,000	0,000
METHYL ISOPROPYL BENZENE	0,038	0,000	0,008	0,030	0,000	0,000	0,000
UNDECANE	0,501	0,000	0,501	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYLETHYLBENZENE	0,215	0,000	0,043	0,172	0,000	0,000	0,000
NONENAL	0,027	0,000	0,021	0,000	0,006	0,000	0,000
2,6 METHYL 2,4,6 OCTATRIENE	0,013	0,005	0,003	0,000	0,005	0,000	0,000
DIMETHYLDECANE	0,273	0,000	0,273	0,000	0,000	0,000	0,000
DECANAL	0,107	0,000	0,086	0,000	0,021	0,000	0,000
DIMETHYLPHENOL	*C 0,191	0,000	0,000	0,191	0,000	0,000	0,000
NAPHTALENE TETRAHYDROMETHYL	0,202	0,000	0,054	0,147	0,000	0,000	0,000
METHYLDECANE	0,087	0,000	0,087	0,000	0,000	0,000	0,000
NAPHTALENE TETRAHYDROMETHYL	*C 0,368	0,000	0,099	0,269	0,000	0,000	0,000
3-BUTENE 2-ONE 4-PHENYL	*C 0,029	0,006	0,006	0,000	0,006	0,000	0,012
NAPHTALENE METHYL	0,102	0,000	0,027	0,074	0,000	0,000	0,000
BUTENE ONE PHENYL	*C 0,181	0,036	0,036	0,000	0,036	0,000	0,072
TRIDECANE	0,016	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000	0,000
ACETOPHENONE DIMETHYL	*C 0,098	0,000	0,020	0,078	0,000	0,000	0,000
ACETOPHENONE DIMETHYL	*C 0,065	0,000	0,013	0,052	0,000	0,000	0,000
CETONE INDENIQUE	*F 0,065	0,014	0,000	0,050	0,000	0,000	0,000
BIPHENYL	0,151	0,000	0,026	0,000	0,000	0,000	0,125
DODECANAL	0,017	0,000	0,014	0,000	0,003	0,000	0,000
BENZENETRIETHYL	0,038	0,000	0,012	0,025	0,000	0,000	0,000
BENZENE DIACETHYL	0,063	0,000	0,013	0,051	0,000	0,000	0,000
2-PHENYLPHENOL	0,086	0,000	0,036	0,050	0,000	0,000	0,000
PHTALATE DIETHYL	*C 0,052	0,000	0,017	0,035	0,000	0,000	0,000
DITOLYLETHANE	0,036	0,000	0,002	0,034	0,000	0,000	0,000
PHTALATE BUTYL, ISOBUTYL/DIBUTYL	0,014	0,000	0,007	0,007	0,000	0,000	0,000
BICYCLOHEXYL, 4-PHENYL	0,040	0,000	0,024	0,016	0,000	0,000	0,000
ANTHRAQUINONE DIMETHYL	0,040	0,000	0,002	0,038	0,000	0,000	0,000
NAPHTALENE PHENYL	0,021	0,000	0,002	0,018	0,000	0,000	0,000
ANTHRAQUINONE DIMETHYL	0,023	0,000	0,001	0,022	0,000	0,000	0,000
TERPHENYL m ou p	0,021	0,000	0,005	0,016	0,000	0,000	0,000
ALCANE C30-C34	*F 0,031	0,000	0,031	0,000	0,000	0,000	0,000
2,6 DIPHENYLPHENOL	0,034	0,000	0,007	0,026	0,000	0,000	0,000
COMPOSES NON IDENTIFIES	13,002	0,520	7,281	2,730	0,910	0,520	1,170
	107,416	2,544	48,49	24,792	8,608	6,003	17,104
		2,37%	45,15%	23,08%	8,01%	5,59%	15,92%
		OLE	PAR	ARO	CARB	ETH	NR

* EXPRIMEE EN UG/M3 EQUIVALENT METHANE
 *C COMPOSE SUPPOSE
 *F FAMILLE IDENTIFIABLE

La répartition des hydrocarbures dans la colonne et au-dessus du volume est résumée ci-après.

Répartition des hydrocarbures le 10 Octobre 1986

Dans la colonne (exprimée en %)	Au-dessus de la colonne (exprimée en %)
Paraffiniques 45,15	Paraffiniques 61,00
Ethyléniques 5,59	Ethyléniques 6,00
Oléfiniques 2,37	Oléfiniques 3,00
Aromatiques 23,08	Aromatiques 15,00
Dicarbonyles 0,00	Dicarbonyles 15,00
Carbonyles 8,01	Carbonyles 0,0
Non réactifs 15,92	Non réactifs 0,0

4.2.2.3 - Comparaison simulation-mesures

La figure 43 ci-après fait apparaître de gros écarts entre les valeurs mesurées et les simulations avec les deux mécanismes.

Il est étonnant que le CB3 donne des concentrations trop élevées, alors que la composition en hydrocarbures est pratiquement identique à celle du 9 Octobre, et les facteurs d'émissions assez fortement réduits. Néanmoins un paramètre important diffère entre les simulations des 9 et 10 Octobre, c'est le rapport $R = \frac{[HCNM]}{[NO_x]}$ initial ; dans un cas il est de 19 (le 9 Octobre) et dans l'autre de 35 (le 10 Octobre), ce qui vient confirmer les résultats d'un certain nombre d'études (58, 79) montrant l'importance de ce rapport sur la formation de l'ozone.

Le paragraphe 4.3 est consacré à l'étude de l'influence de ce rapport sur la concentration en ozone, des courbes d'isoconcentration en ozone, appelées isopleths, sont tracées pour différentes valeurs des teneurs en NO_x et en HCNM initiales. Les isopleths obtenues sont ensuite intercomparées.

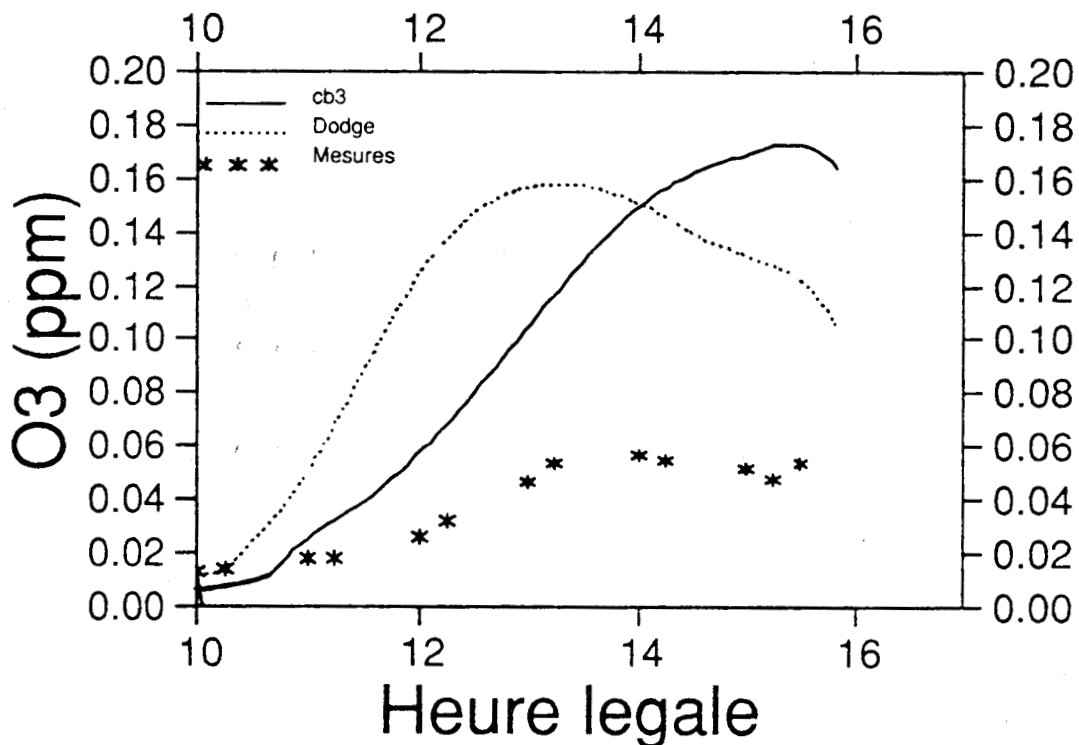


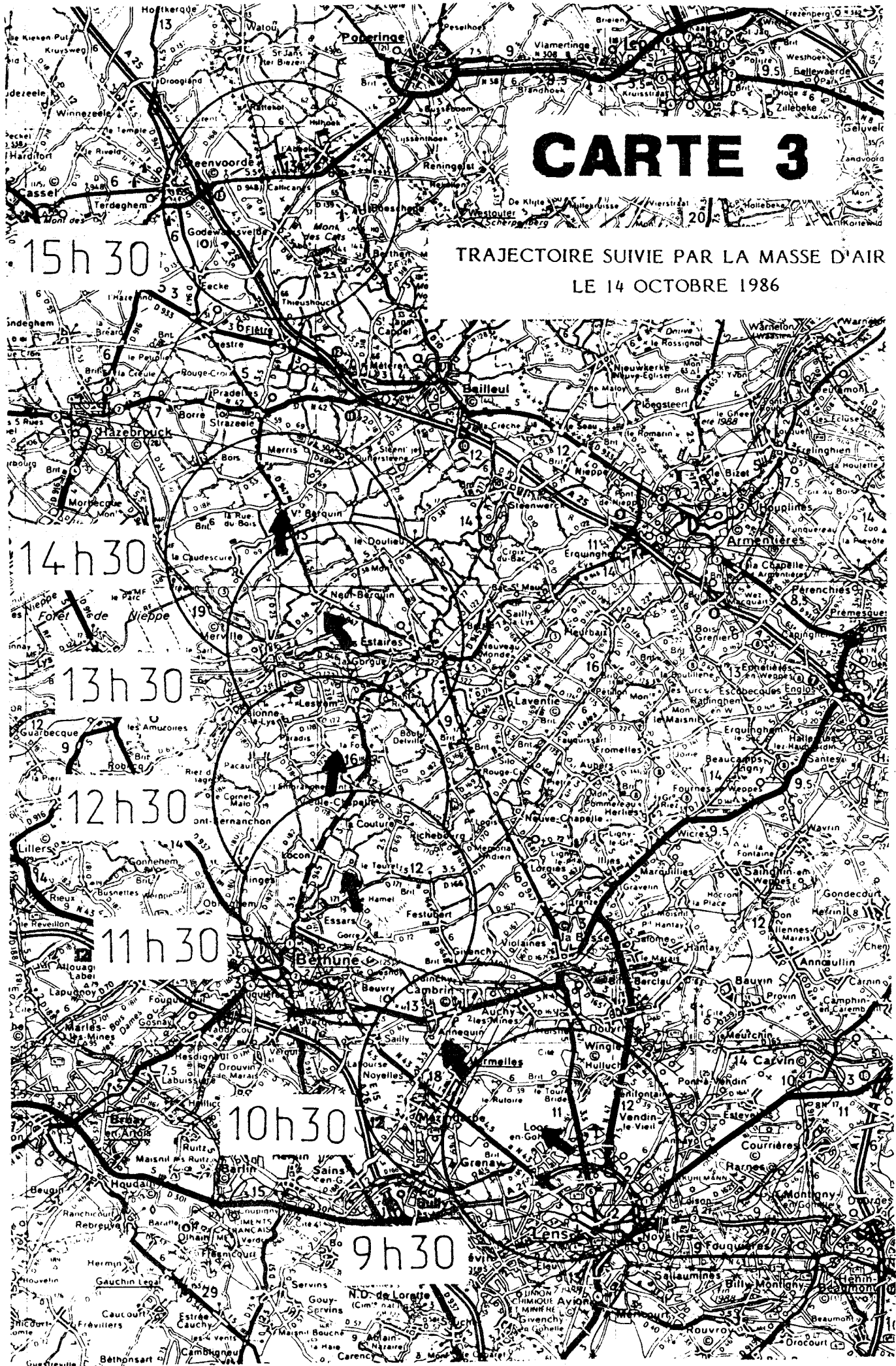
Figure 43 : Comparaison simulations - mesures le 10/10/86

4.2.3 - Journée du 14 Octobre 1986

4.2.3.1 - Résultats des mesures

Le vent étant orienté Sud-Est - Sud, la zone avoisinant la ville de Lens fut donc choisie comme site émetteur initial. La trajectoire se termine en fin de journée dans les Flandres, près de la frontière belge (Carte 3).

Le temps, ce jour là, était couvert le matin, par contre l'après-midi de belles éclaircies sont apparues favorisant la formation d'ozone comme on peut le remarquer dans le tableau ci-après retraçant les mesures enregistrées par le laboratoire mobile.



CARTE 3

TRAJECTOIRE SUIVIE PAR LA MASSE D'AIR
LE 14 OCTOBRE 1986

15h30

14h30

13h30

12h30

11h30

10h30

9h30

LIEU	HEURE	O3 (ppb)	NO (ppb)	NO2 (ppb)	NOX (ppb)	HCT (ppm)	HCNM (ppm)	SO2 (ppb)	P (mb)	TEMP °C	HUM	DIR/VENT	VVENT (m/s)
LOOS EN	9h30	6	38	19	57			7	1014	13.6	100	121	1.41
GOHELLE	9h45	6	44	19	63	2.54	0.49	7		14.1	100	126	1.26
	10h	8	48	20	68	2.17	0.59	7		14.4	100	129	1.46
	10h15	5	46	20	66	2.17	0.70	6		14.8	100	146	2.13
SAILLY	11h	13	21	20	41	2.18	0.53	15	1017	16.1	93	157	2.04
	11h15	14	22	22	44	2.14	0.42	12		16.2	92	160	1.88
LOCON	12h	16	14	15	29	2.12	0.58	6	1018	21.0	82	157	1.09
	12h15	19	14	14	28	2.00	0.45	5		21.4	82	200	1.11
	12h30	19	14	18	31	1.96	0.46	4		24.0	76	197	1.12
	12h45	21	29	20	49	1.54	0.37	3		25.0	76	156	1.06
LESTREM	13h30	28	10	16	26	1.58	0.30	<1	1018	27.0	71	146	0.98
	13h45	30	9	15	24	1.54	0.24			25.8	70	160	1.34
	14h	29	8	14	22	1.47	0.25			25.5	70	160	1.25
MERVILLE	14h45	31	9	16	25	1.46	0.18	<1	1017	21.0	64	180	4.07
	15h	38	8	13	21	2.04	0.00			20.6	66	180	5.00
GODEWAERSVELDE	15h45	35	6	12	18	2.14	0.41	<1	1012	21.3	70	190	5.16

Une fois de plus, ce tableau fait apparaître les faibles concentrations en ozone enregistrées, avec un maximum de 38 ppb à 15 heures.

4.2.3.2 - Données d'entrée du modèle

- Les constantes photolytiques ont été atténuées par un facteur multiplicatif égal à 0,728.
- Les hauteurs de mélange mesurées à Uccle sont :

Heure légale	9 h	10 h	11 h	12 h	13 h	14 h	15 h	16 h
Ht (m)	185	270	320	405	490	575	675	775

- Les rapports d'émissions calculés le long de la trajectoire sont :

Heure légale	9 h	10 h	11 h	12 h	13 h	14 h	15 h	16 h
Emissions	1	0.643	0.549	0.339	0.208	0.205	0.202	0.200

- Les concentrations initiales mesurées par le camion laboratoire sont :

O_3 = 0,006 ppm HCNM = 0,49 ppmC NO_x = 0,057 ppm
 NO_2/NO_x = 0,33

La répartition dans les différentes familles hydrocarbonées des composés organiques mesurés sur le terrain est présentée ci-dessous.

Répartition des hydrocarbures le 14 Octobre 1986

Dans la colonne (exprimée en %)	Au-dessus de la colonne (exprimée en %)
Paraffiniques 52,28	Paraffiniques 61,00
Ethyléniques 6,06	Ethyléniques 6,00
Oléfiniques 4,08	Oléfiniques 3,00
Aromatiques 24,30	Aromatiques 15,00
Dicarbonyles 0,00	Dicarbonyles 15,00
Carbonyles 3,38	Carbonyles 0,0
Non réactifs 9,90	Non réactifs 0,0

4.2.3.3 - Comparaison simulation-mesures

Les simulations avec les deux mécanismes ont donné de bons résultats comparés aux valeurs mesurées comme le montre la figure 44, les valeurs mesurées étant comprises entre les deux courbes de simulation.

Le mécanisme CB3 sous estime une fois de plus les concentrations en ozone, notamment en fin de journée, par contre le mécanisme de Dodge, réactualisé, modélise parfaitement bien la trajectoire de la masse d'air.

Il faut remarquer, au niveau des données d'entrée, la concentration initiale en HCNM, plus faible que les autres jours, et par conséquent un rapport initial $R = [HCNM] / [NO_x]$ de 8,6 plus faible également. L'influence de ce rapport R apparaît une fois de plus déterminante.

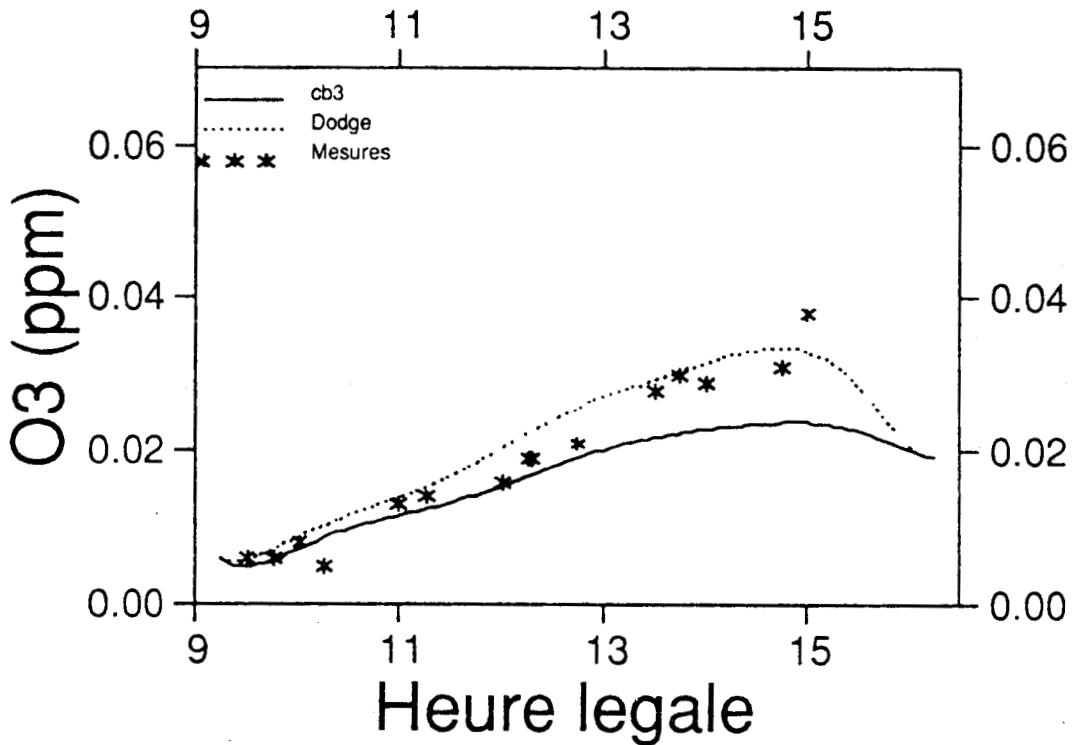


Figure 44 : Comparaison simulations - mesures le 14/10/86

4.3 - Etude comparative des résultats simulés les 9, 10 et 14 Octobre

A la suite des résultats des simulations de cette campagne, il apparaît que les mécanismes donnent des concentrations maximales en ozone très différentes suivant les concentrations initiales en hydrocarbures et en oxydes d'azote, c'est à dire selon la valeur du rapport $R = \text{HCNM} / \text{NO}_x$.

Comparons par exemple les résultats des 9, 10 et 14 Octobre :

9 Octobre	: R = 19	: O3 max	↗ 35 ppb avec le CB3	↘ 184 ppb avec le Dodge
10 Octobre	: R = 35	: O3 max	↗ 174 ppb avec le CB3	↘ 157 ppb avec le Dodge
14 Octobre	: R = 8,6	: O3 max	↗ 23 ppb avec le CB3	↘ 33 ppb avec le Dodge

Les diagrammes isopleths correspondant à ces trois jours ont été tracés avec les deux mécanismes. Les isopleths sont des courbes d'égalité de concentration en ozone obtenues à l'aide d'un très grand nombre de simulations dans lesquelles sont introduites des concentrations initiales en NO_x et HCNM chaque fois différentes, toutes les autres données d'entrée restant identiques.

Ont également été tracées sur ces diagrammes des droites qui correspondent à un rapport R constant, afin de suivre la variation des concentrations maximales en ozone pour chaque mécanisme en fonction des quantités initiales d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote. Ces courbes sont représentées en couleur dans les pages suivantes et correspondent aux 9, 10 et 14 Octobre respectivement, et avec des valeurs de R égales à 10, 16 et 35.

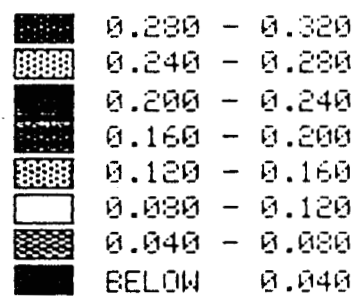
A partir des résultats des simulations et du tracé des isopleths, il a été dressé un tableau dans lequel figurent les concentrations maximales en ozone calculées par le modèle en fonction du rapport R , et ceci avec les deux mécanismes (voir tableau 16). Sur la première ligne de ce tableau et pour chaque journée sont indiquées les valeurs réelles mesurées sur le terrain pour les HCNM et les NO_x , et simulées par le modèle pour l'ozone.

Puis, sur les lignes suivantes, sont notées les concentrations maximales en ozone obtenues par simulation pour les deux mécanismes en fonction du rapport R sachant que, pour une valeur R donnée, est fixée, soit la valeur en hydrocarbures, soit la valeur en oxydes d'azote mesurée sur le terrain.

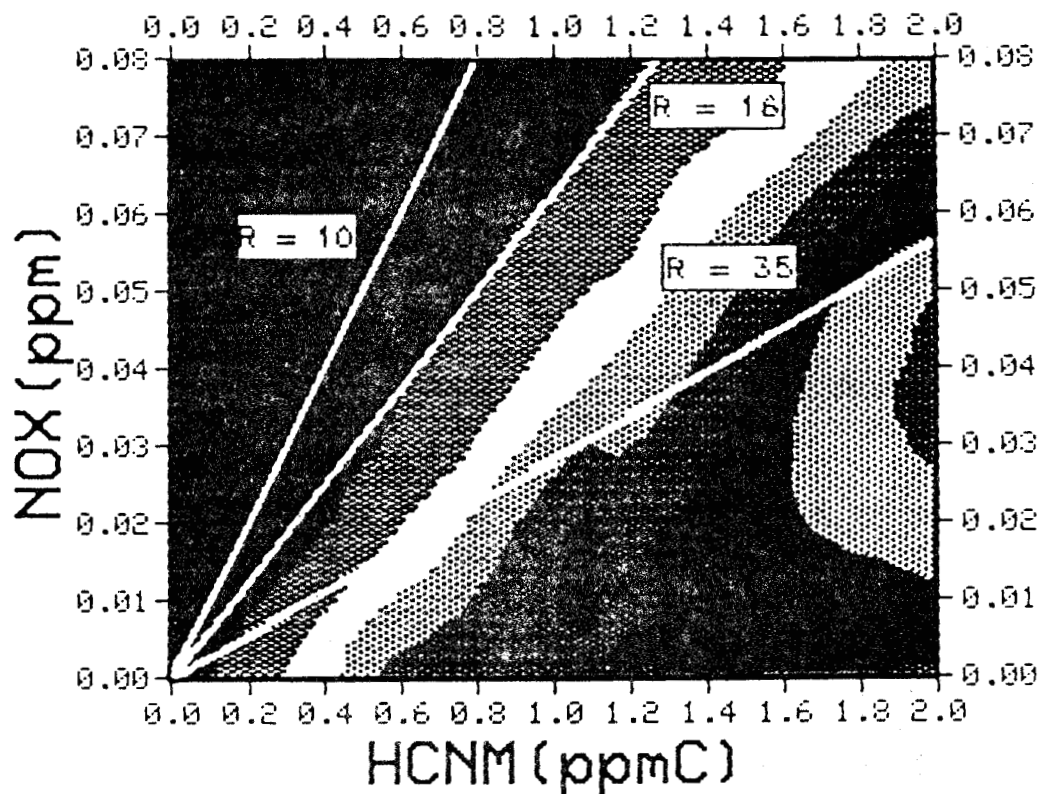
Isoconcentrations en OZONE

Campagne du Nord Pas de Calais: le 9/10/86

$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$

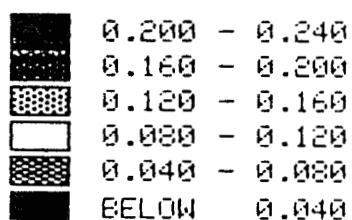


O3 (PPM)

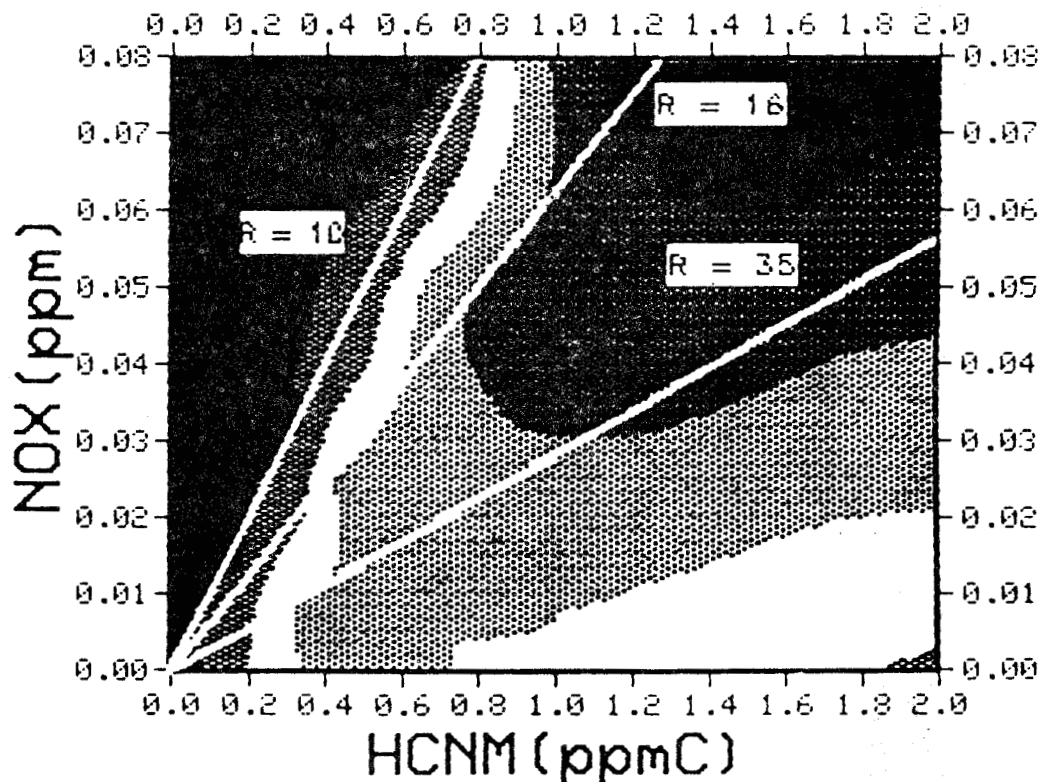


mecanisme CB3

$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$



O3 (PPM)

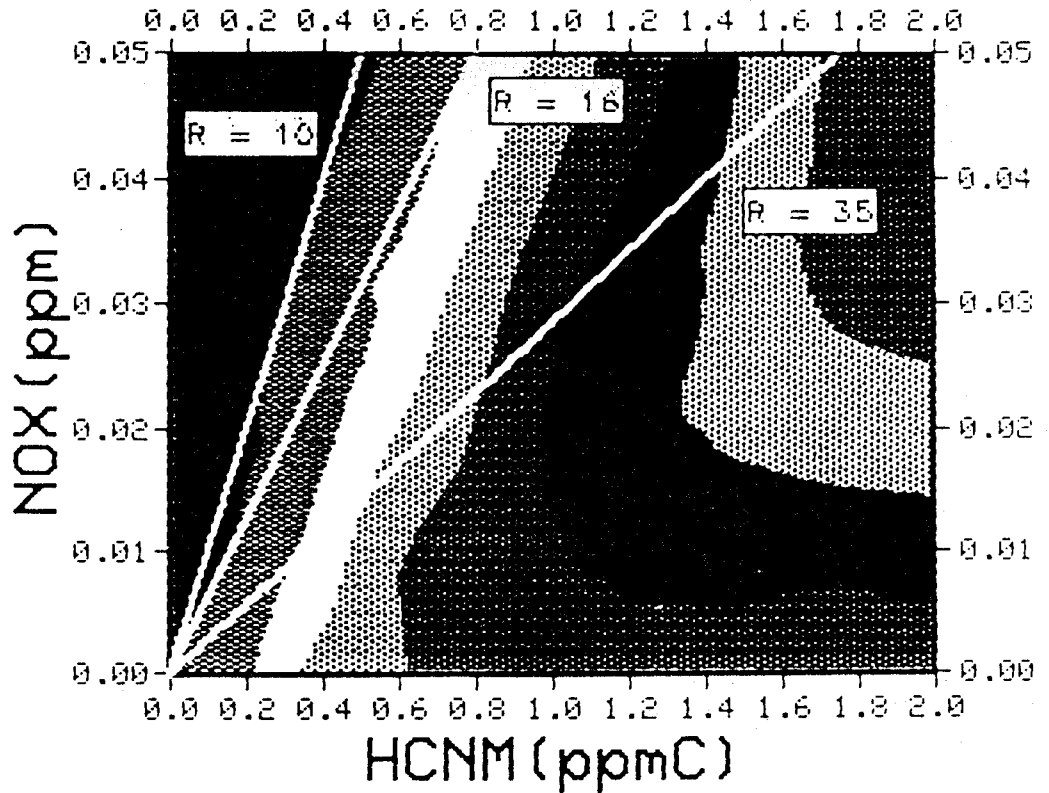
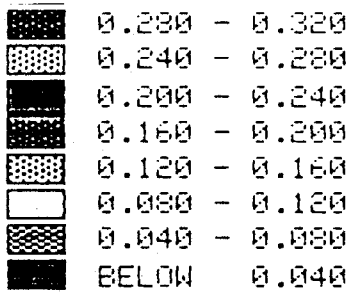


mecanisme de DODGE

Isoconcentrations en OZONE

Campagne du Nord Pas de Calais: le 10/10/86

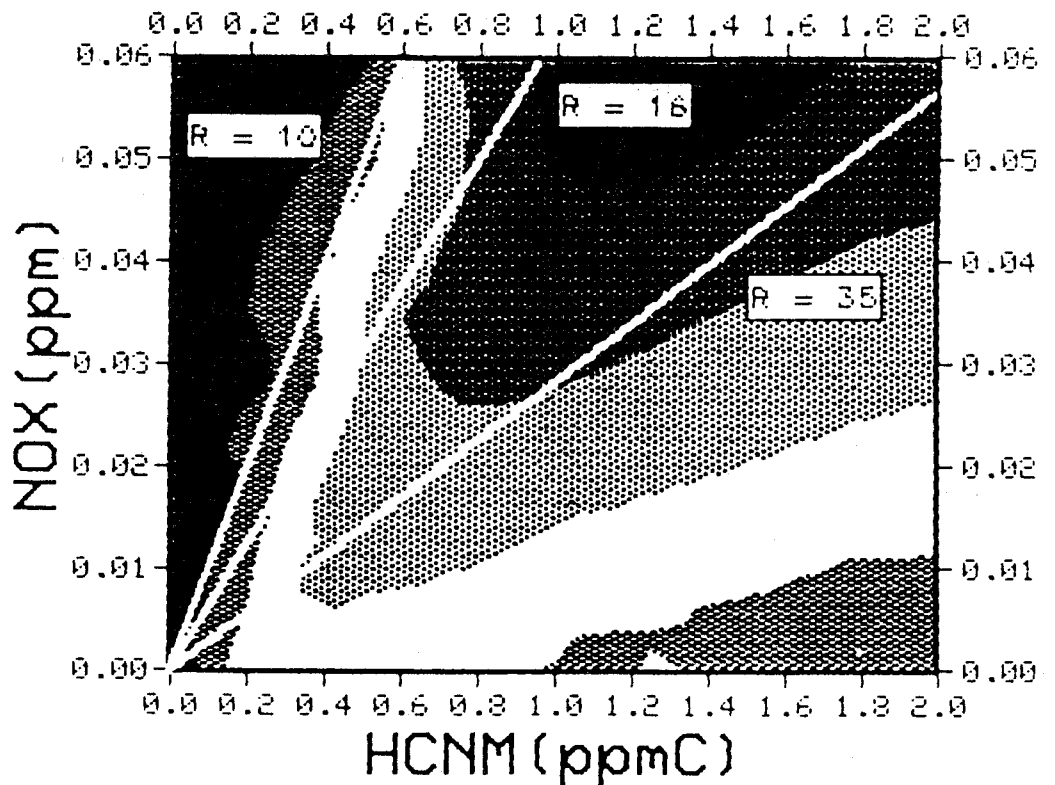
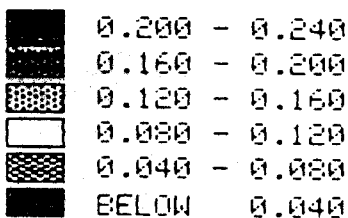
$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$



O3 (PPM)

mecanisme CB3

$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$



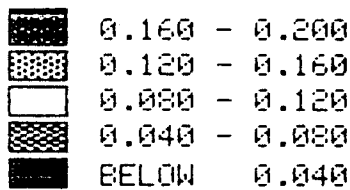
O3 (PPM)

mecanisme de DODGE

Isoconcentrations en OZONE

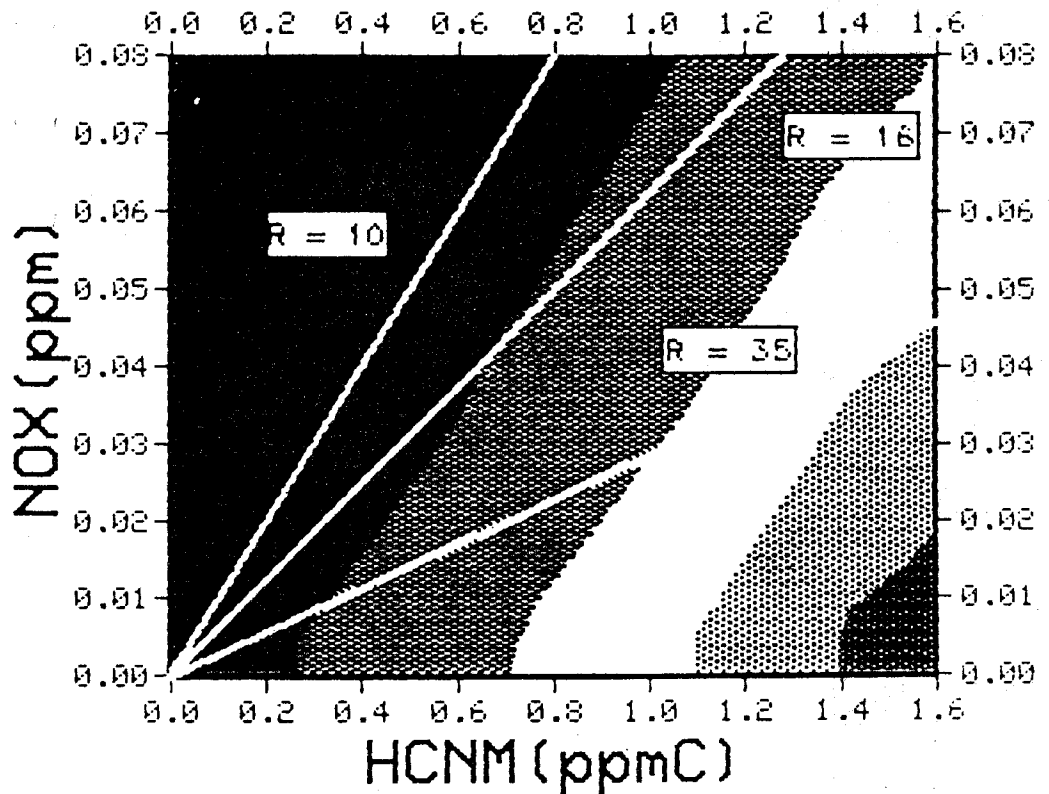
Campagne du Nord Pas de Calais: le 14/10/86

$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$

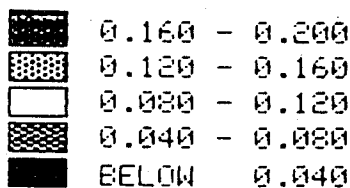


O3 (PFM)

mecanisme CB3



$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$



O3 (PFM)

mecanisme de DODGE

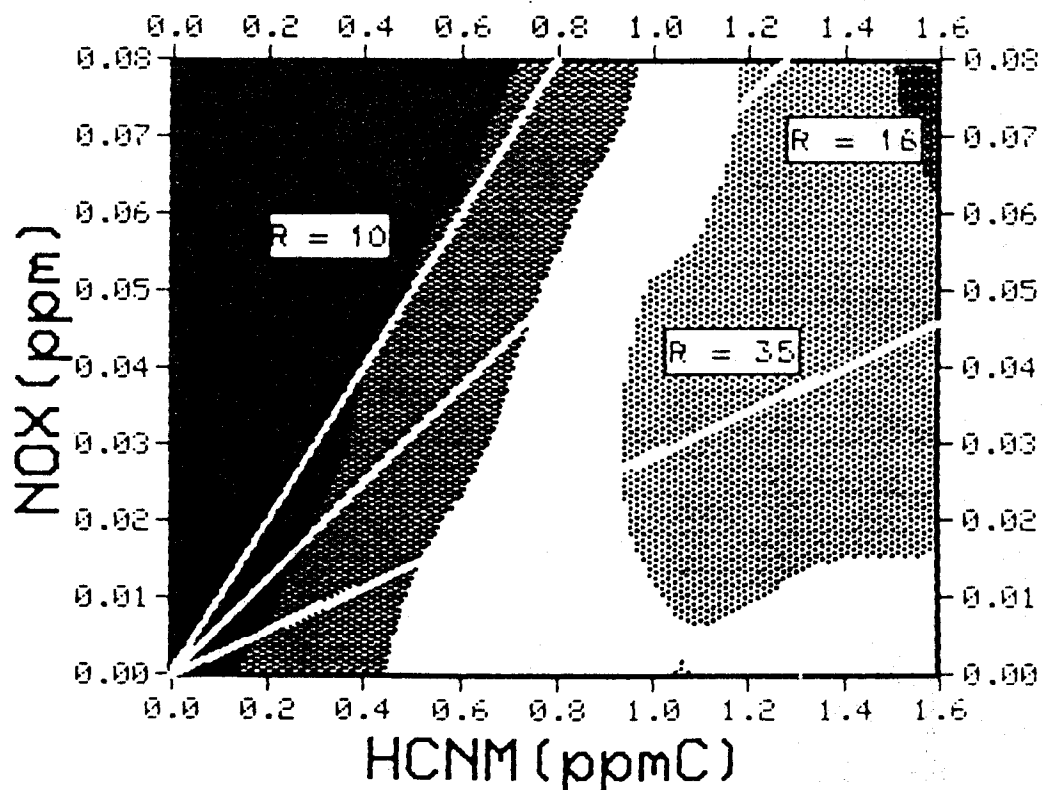


TABLEAU 16

*Influence du rapport $R = \text{HCNM}/\text{NO}_x$
sur la formation d'ozone*

Jour	HCNM init.	NO _x init.	R = $\frac{\text{HCNM}}{\text{NO}_x}$	O ₃ max (ppb)	
				CB3	Dodge
9 Octobre	0,68	0,035	19	35	184
	0,68	0,042	16	30	160
	0,56	0,035	16	32	140
	0,68	0,068	10	20	40
	0,35	0,035	10	20	40
	0,68	0,017	35	105	145
	1,47	0,035	35	200	170
10 Octobre	0,84	0,024	35	174	157
	0,84	0,052	16	90	200
	0,38	0,024	16	55	120
	0,50	0,054	10	20	20
	0,24	0,024	10	40	40
14 Octobre	0,49	0,057	8,6	23	33
	0,49	0,031	16	35	60
	0,91	0,057	16	45	105
	0,49	0,014	35	45	70
	1,14	0,033	35	80	135

De ce tableau, comme de l'observation des isopleths, ressortent des informations sur la sensibilité des mécanismes vis à vis du rapport $R = \text{HCNM} / \text{NO}_x$:

- Si R est globalement inférieur à 10, les mécanismes CB3 et Dodge donnent des concentrations maximales en ozone faibles et ceci quelles que soient les quantités d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote (dans des limites raisonnables).

Prenons par exemple, les résultats présentés dans le tableau 16 :

le 9 Octobre :	HCNM = 0,35 ppm NO _x = 0,035 ppm	O ₃ = 20 ppb (CB3) 40 ppb (Dodge)
----------------	--	---

Si on double les quantités de précurseurs, les niveaux d'ozone restent identiques.

- Si R est compris entre 10 et 16, on observe une augmentation de la concentration maximale en ozone avec les deux mécanismes, mais cette augmentation est beaucoup plus marquée avec le mécanisme de Dodge.

En effet, considérons par exemple les courbes de la journée du 10 Octobre, la droite $R = 16$ coupe plusieurs isopleths. Ces isopleths correspondent pour le mécanisme de Dodge à des concentrations en ozone beaucoup plus élevées qu'à celles qu'implique le CB3 (maximum à 200 ppb d'ozone avec Dodge : 80 ppb avec le CB3). Cela signifie que pour un même rapport des teneurs initiales en HCNM et en NO_x , lorsque ces deux valeurs augmentent, la teneur en ozone induite augmente également mais beaucoup plus avec le mécanisme de Dodge (ceci étant vérifié également les autres jours).

Cette observation permet d'expliquer les résultats des simulations pour la journée du 9 Octobre où le rapport R était égal à 19 et où les concentrations en ozone calculées par le modèle étaient de 35 ppb pour le CB3 et 184 ppb pour le mécanisme de Dodge.

- Si R est supérieur à 16, les quantités initiales en hydrocarbures et en oxydes d'azote ont une très forte influence sur la formation d'ozone. Les valeurs maximales en ozone peuvent même être doublées si les quantités initiales de précurseurs sont multipliées par deux comme le montre le tableau 16.

Prenons par exemple le 14 Octobre avec un rapport R égal à 35. Si $\text{HCNM} = 0,49$ ppm et $\text{NO}_x = 0,014$ ppm, la teneur maximale en ozone formée est de 45 ppb pour le CB3 et de 70 ppb pour le Dodge, si les quantités d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote augmentent ($\text{HCNM} = 1,14$ ppm et $\text{NO}_x = 0,033$ ppm) l'ozone formé double en concentration pour atteindre 80 (CB3) et 135 ppb (Dodge).

Cette étude comparative permet de juger de l'importance du facteur $R = \text{HCNM}/\text{NO}_x$ sur la formation de l'ozone et de la sensibilité des deux mécanismes étudiés à ce facteur.

En résumé, le mécanisme CB3 semble peu sensible à ce rapport quand il est globalement inférieur à 15, même avec des quantités élevées en HCNM et NO_x . Par contre, au-delà de 15, les quantités émises jouent un grand rôle sur la valeur maximale en ozone. Le mécanisme de Dodge est peu sensible à ce rapport tant qu'il reste inférieur à 10 environ.

5 - CAMPAGNE DE FOS-BERRE

5.1 - Bilan de la campagne de mesures

Cette campagne de mesures s'est déroulée du 9 au 22 Septembre 1987. Rappelons que lors de cette campagne, deux véhicules laboratoires se sont relayés le long des trajectoires permettant une continuité dans les mesures.

Un récapitulatif des principales mesures enregistrées pendant cette campagne est présenté dans le tableau 17.

TABLEAU 17

Bilan des principaux résultats enregistrés pendant la campagne de Fos-Berre

Jour	Début des mesures	Fin des mesures	O ₃ max ppb	NOX max ppm	HCNM max (ppmC)	I _{UV} μW/cm ²	TEMP °C	Observations
Vendredi 11	9 h 20	15 h 45	64	21	1,0	2 905	-	Vent trop fort
Samedi 12	9 h 45	16 h 30	150	22	1,5	2 152	24,6	Perte de la masse d'air
Dimanche 13	9 h 00	18 h 30	99	20	1	3 042	22,5	
Lundi 14	9 h 00	18 h 00	151	22	0,9	2 625	24,1	Perte de masse d'air
Mardi 15	9 h 15	18 h 45	115	66	1,3	2 931	25,4	Panne télécommunications
Mercredi 16	8 h 45	17 h 00	149	52	1,9	1 197	21,5	Pas HCNM spécifiques
Jeudi 17	9 h 00	18 h 45	240	38	1,3	2 216	24,6	Smog important
Vendredi 18	8 h 55	16 h 30	173	38	0,7	2 294	22,0	Pas HCNM spécifiques
Samedi 19	9 h 30	18 h 00	190	39	0,7	2 388	23,6	
Dimanche 20	9 h 15	13 h 00	90	17	1,6	2 352	21,7	Erreur point initial
Lundi 21	9 h 30	15 h 30	105	38	0,9	2 625	24,5	Arrêt 15 h Vent fort
Mardi 22	9 h 15	15 h 00	70	60	1,1	2 258	25,1	Vent trop fort

Ce tableau met en évidence des teneurs en ozone particulièrement élevées, surtout pendant la période du 16 au 19 Septembre. Il faut préciser que pendant toute cette période, le très bon ensoleillement observé sous régime anticyclonique favorisait cette formation d'ozone.

Les quatre journées, du 16 au 19 Septembre, caractéristiques d'un smog photochimique sont particulièrement favorables pour tester le modèle puisque proches des conditions pour lesquelles il était prévu initialement.

Nous décrivons dans ce qui suit les conditions de mesures et les simulations relatives aux 17 et 19 Septembre, journées où la formation d'ozone fût la plus importante.

5.2 - Exploitation des résultats

5.2.1 - Journée du 17 Septembre 1987

5.2.1.1 - Résultats des mesures

Un régime de hautes pressions persiste sur toute la France et rejette les perturbations vers le Nord-Est, tandis qu'un flux de Sud amène de l'air très chaud et humide comme l'indique le bulletin météorologique de ce 17 Septembre sur les figures 45 et 46. Les brumes et brouillards se dissipent à la mi-journée laissant place à un après-midi très ensoleillé.

Avec de telles conditions climatiques, les niveaux d'ozone ont atteint des teneurs très élevées, avec un maximum à 296 ppb, caractéristiques d'un smog photochimique. Toutes les mesures enregistrées par les camions laboratoires sont présentées dans le tableau 18.

La trajectoire suivie par la masse d'air, longue d'environ 70 km, est représentée sur la carte 4, partant de Berre pour arriver en fin de journée au Nord de Rians.

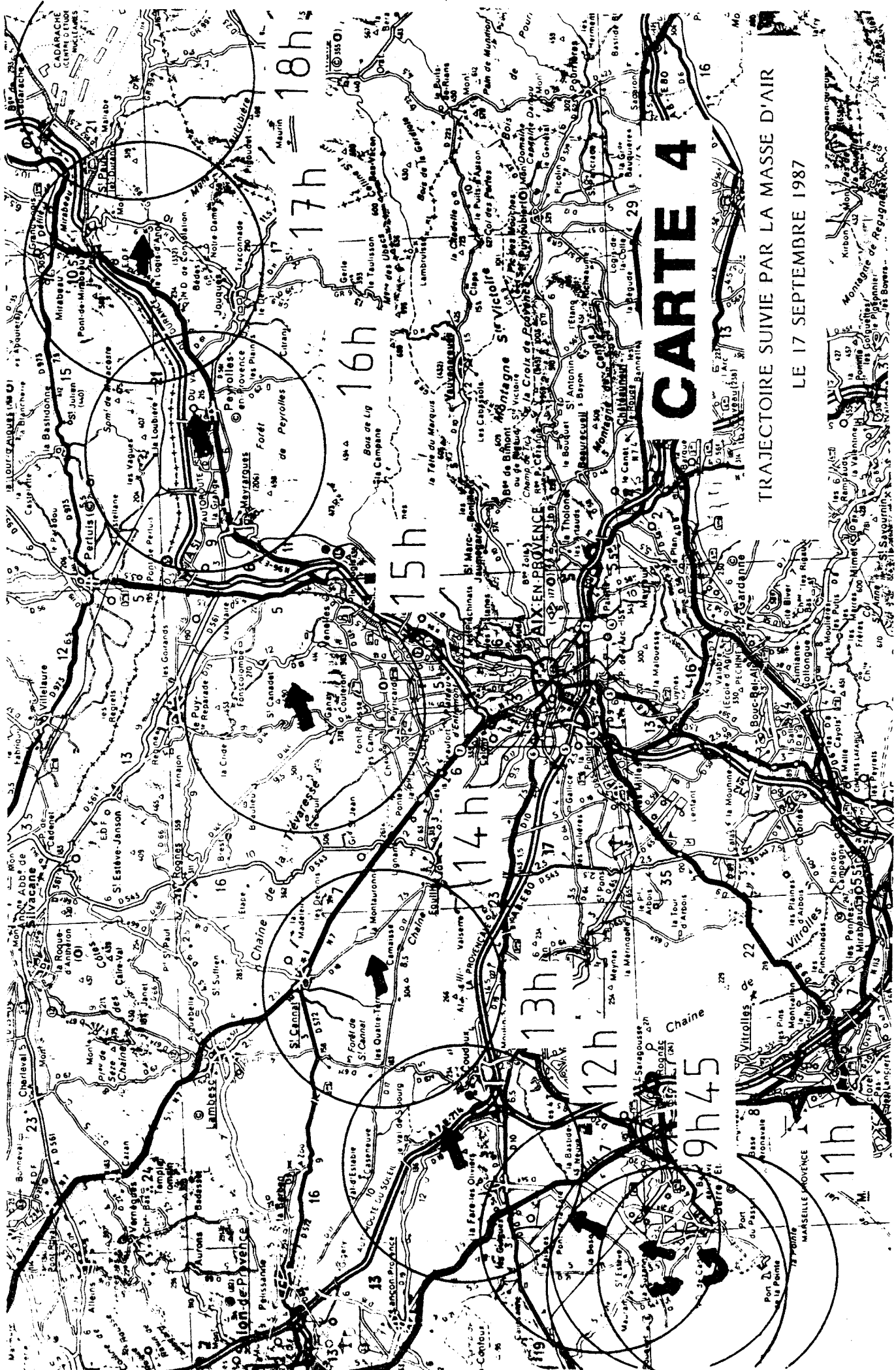
Cette journée est celle où les niveaux de polluants ont été les plus élevés et caractéristiques du brouillard photochimique.

5.2.1.2 - Données d'entrée du modèle

- Hauteur de mélange

Quatre radiosondages ont été effectués ce jour là le long de la trajectoire. Les résultats sont présentés sur les émagrammes obliques figures 47 et 48. L'interpolation pour déterminer les hauteurs d'inversion toutes les heures a donné les résultats suivants :

Heure légale	9 h 45	10 h 45	11 h 45	12 h 45	13 h 45	14 h 45	15 h 45	16 h 45
H (m)	360	370	380	430	470	470	480	560



CARTE 4

TRAJECTOIRE SUIVIE PAR LA MASSE D'AIR
LE 17 SEPTEMBRE 1987



Jeudi 12 h TU

ANALYSE EN SURFACE

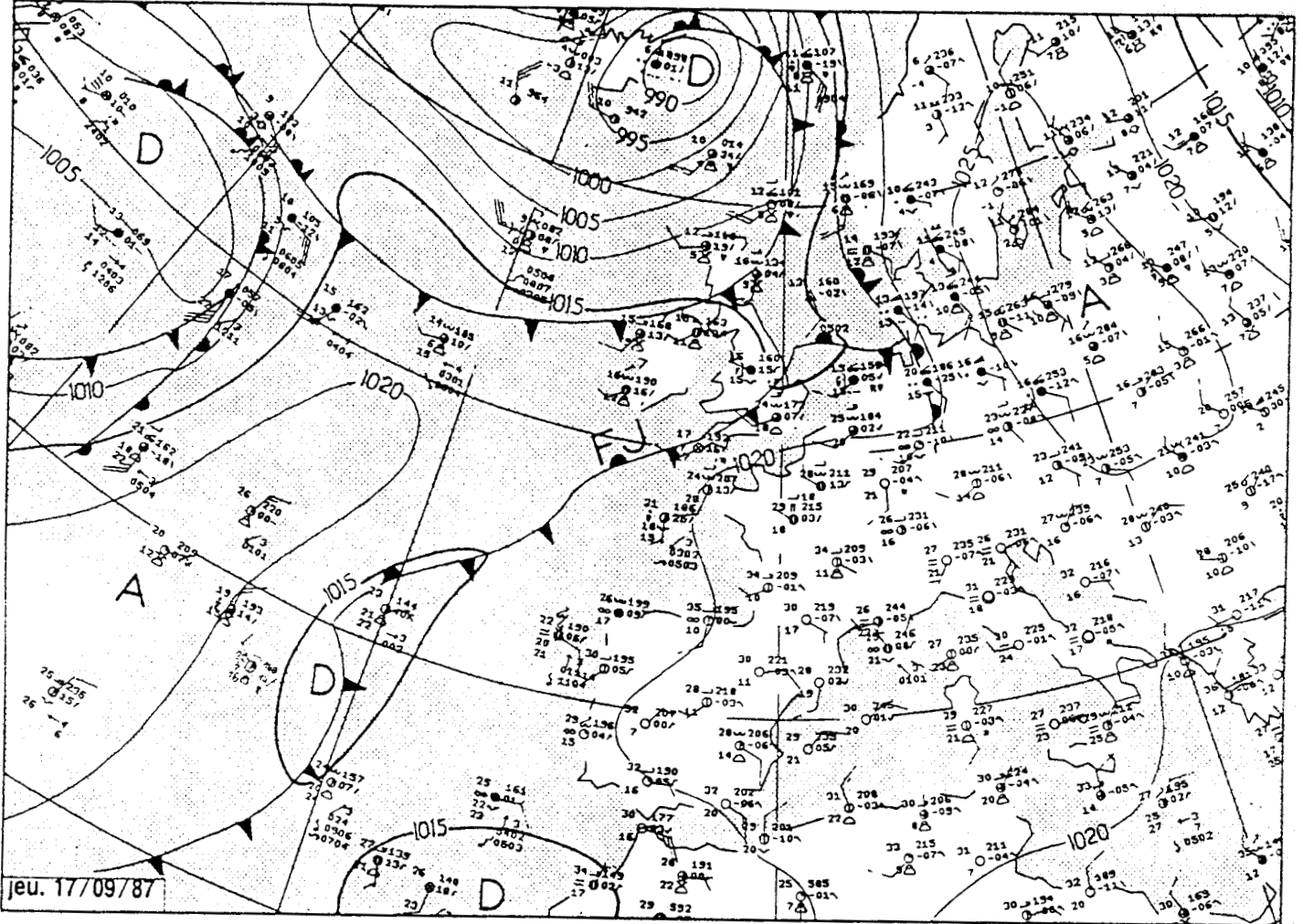
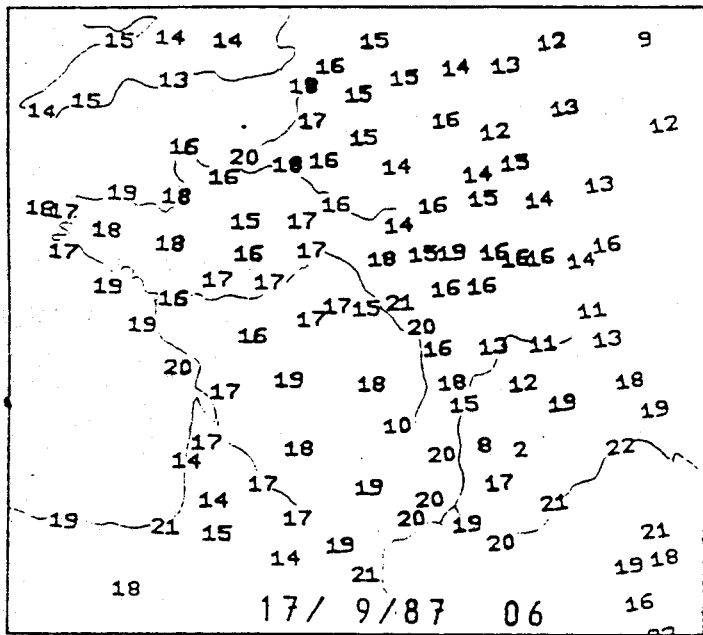
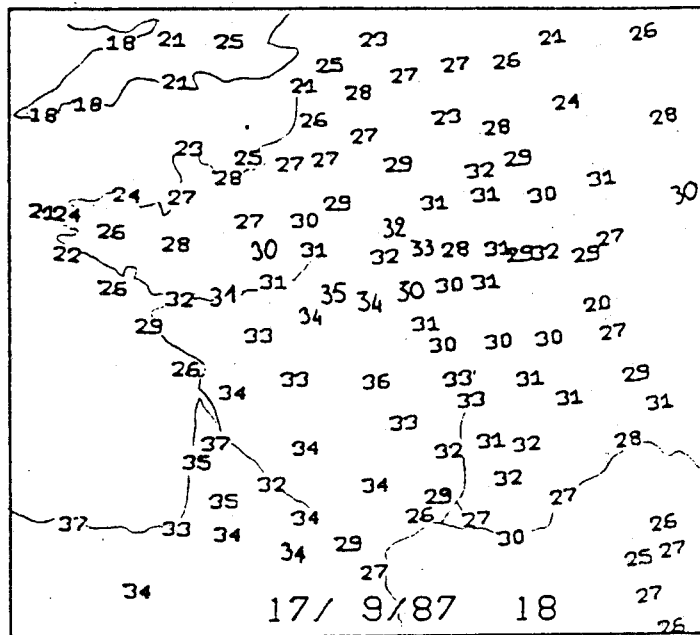


Figure 45 : Extrait du bulletin météorologique le 17 septembre 87

Températures minimales (en °C) relevées à 6 h TU



Températures maximales (en °C) relevées à 18 h TU



Fraction d'insolation (en %)

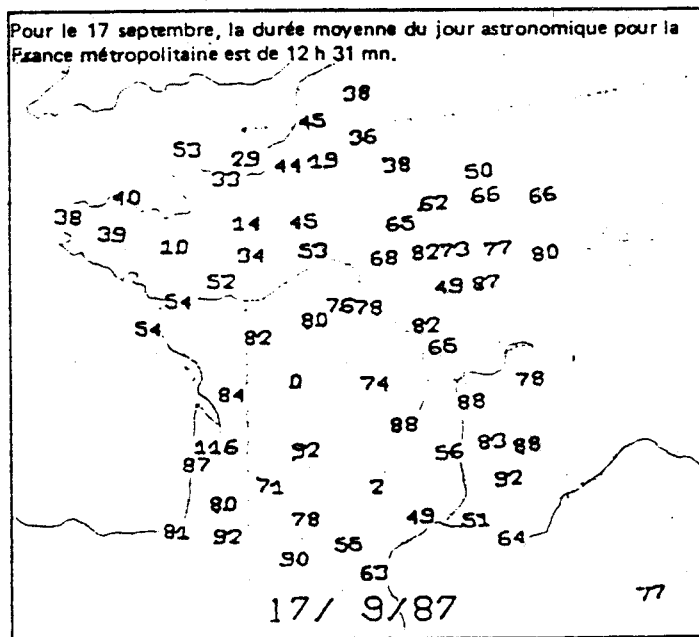


Figure 46 :
Température et
fraction d'insolation
le 17 septembre 1987

Jeudi 17: Persistance des hautes pressions sur la France qui rejettent sur les îles Britanniques le courant perturbé, tandis qu'un flux de sud dirige sur la plus grande partie du pays de l'air très chaud et humide.

Le ciel est peu nuageux sur la plupart des régions à l'exception du Languedoc-Roussillon où les nuages bas ne se dissipent qu'à la mi-journée, ainsi que dans l'extrême ouest où les nuages bas persistent toute la journée avec de faibles précipitations en soirée. Les températures restent très élevées sauf sur la partie nord-ouest du pays.

Voici des températures maximales enregistrées ce jour qui sont des records absolus pour un mois de septembre depuis l'ouverture des stations.

A Mont-Saint-Vincent: 30,8 ouverture de la station 1943, à Saint-Nazaire: 31,9, ouverture de la station 1957, à Limoges: 32,6, ouverture de la station 1939, à Nevers: 34,0, ouverture de la station 1946, au Luc: 34,5, ouverture de la station 1947, à Mende: 35,0, ouverture de la station 1949. à Bordeaux: 37,0, ouverture de la station 1926.

● Carte de la fraction d'insolation en % : le coefficient d'insolation est le rapport, en pour cent, de la durée d'insolation du jour à la durée astronomique du jour. La durée d'insolation est la durée pendant laquelle le soleil a brillé avec ombres portées sur le sol. La durée astronomique du jour se définit comme la période limitée par l'apparition du centre du disque solaire et par sa disparition, en supposant l'horizon parfaitement dégagé et en négligeant les effets de refraction et de parallaxe.

*** FDS 09/87 ENST *** Date : 17 / 09 / 87 ***

*** Site : NO de CADEROT ***

HEURE	Sea n	VIT m/s	DIR deg	SO2 ppb	NO ppb	NO2 ppb	O3 ppb	HCT ppmC	HNM ppmC	TEMP degre	PRES mbar	ETAT 1
10: 0	4	0.2	282	55	8	14	70	3.1	1.0	17.2	1025	0
10: 15	5	0.7	351	79	7	22	85	3.2	1.3	20.3	1028	0
10: 30	6	0.4	336	67	8	18	104	3.6	1.5	16.2	1028	0
10: 45	7	0.3	253	84	9	21	109	3.2	1.2	17.0	1028	0
11: 0	8	0.2	306	66	7	14	108	2.6	0.8	21.0	1028	0
11: 15	9	0.7	198	83	9	14	121	2.5	0.6	17.9	1028	0
11: 30	10	1.0	189	72	8	14	119	2.4	0.4	21.1	1028	0
11: 45	11	1.1	190	71	8	13	127	2.3	0.3	21.2	1028	0
12: 0	12	1.8	191	65	7	12	132	2.2	0.3	22.1	1028	0
12: 15	13	1.8	186	72	9	11	149	2.2	0.2	20.0	1028	0
12: 30	14	2.1	201	55	9	11	131	2.1	0.2	20.2	1028	0
12: 45	15	1.6	201	93	7	14	162	2.1	0.1	21.7	1028	0
13: 0	16	1.4	227	182	8	14	175	2.4	0.2	21.7	1028	0

*** Site : LA FARE/OLIVIER ***

13: 15	17	1.7	239	90	10	18	180	2.3	0.5	25.7	1027	2
13: 30	18	2.1	247	217	10	21	271	2.7	1.0	27.6	1019	2
13: 45	19	2.7	244	175	7	4	286	3.2	1.0	25.0	1015	2

*** Site : COUDOUX ***

14: 0	20	2.7	245	136	6	9	253	3.4	1.4	25.3	1015	1
14: 15	21	2.6	256	226	7	9	296	3.6	1.2	23.6	1015	1
14: 30	22	3.3	250	161	7	5	270	3.5	1.3	25.0	1015	1

*** Site : EGUILLES ***

14: 45	23	3.4	258	141	7	5	268	3.3	1.0	26.3	1015	2
15: 0	24	3.9	257	110	9	11	244	3.1	1.0	27.6	1014	2
15: 15	25	3.7	259	72	11	17	201	2.9	0.9	28.6	1001	2
15: 30	26	3.7	259	85	10	17	220	2.8	0.7	30.0	990	2

*** Site : VENELLES ***

15: 45	27	2.7	240	86	7	10	222	2.9	0.8	27.5	987	0
16: 0	28	2.5	231	84	8	10	231	3.1	0.8	24.3	988	0
16: 15	29	2.6	242	82	7	10	227	3.2	1.0	25.5	987	0
16: 30	30	3.2	254	83	7	10	227	3.0	1.1	25.0	987	0

*** Site : MEYRARGUES ***

16: 45	31	2.3	249	84	7	6	229	3.0	0.8	29.8	989	2
17: 0	32	2.4	253	73	10	8	171	3.2	1.0	30.8	1001	2

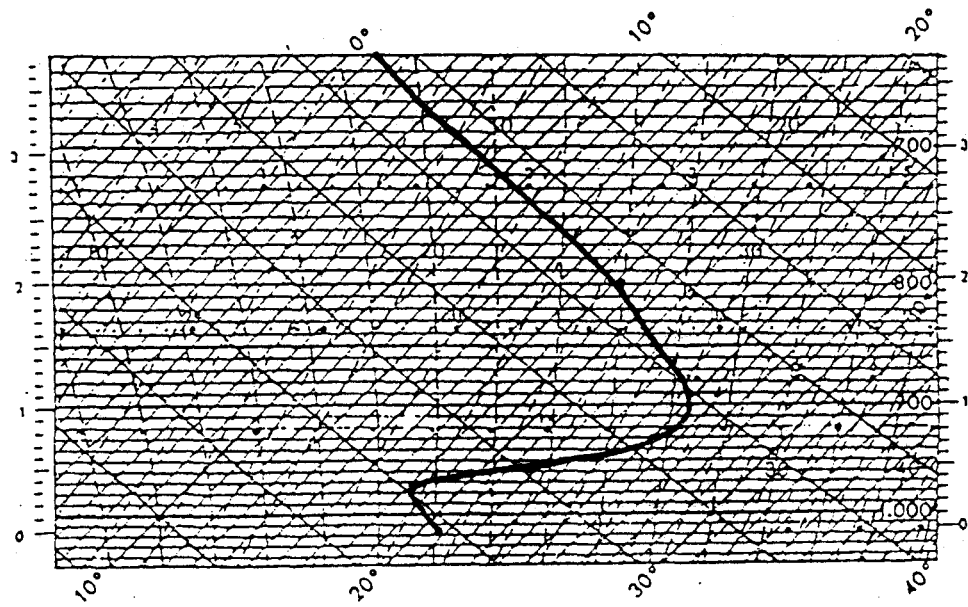
*** Site : JOUQUES ***

17: 15	33	3.0	272	62	7	5	223	3.0	0.8	27.2	999	2
17: 30	34	3.0	274	55	7	10	197	2.9	0.7	25.0	999	0
17: 45	35	2.8	270	53	7	10	193	2.9	0.8	28.7	999	0
18: 0	36	2.9	269	58	7	10	206	3.0	0.7	28.5	999	0
18: 15	37	2.6	267	63	7	10	207	3.0	0.8	28.2	999	0

*** Site : LE FIGEDONNIER ***

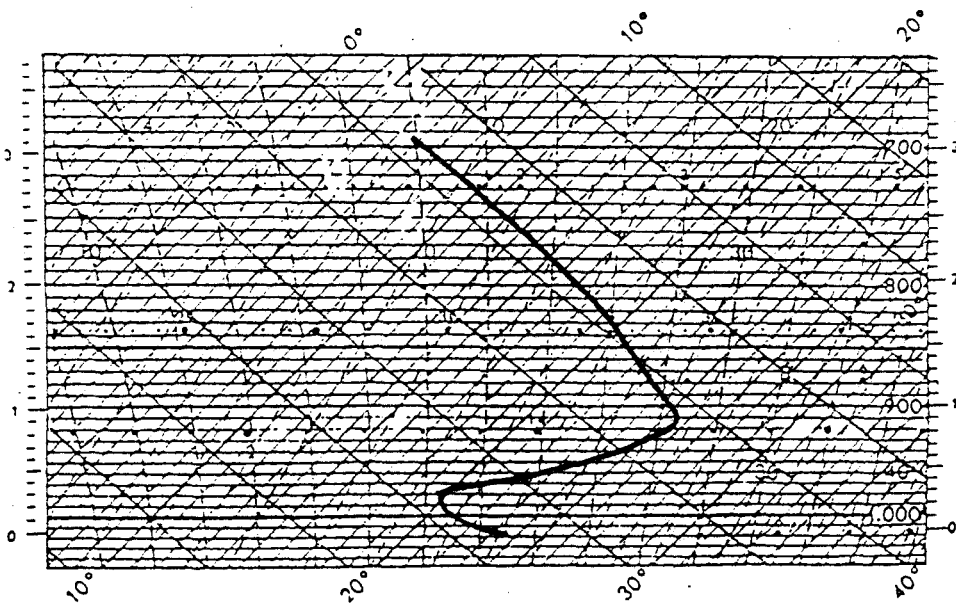
18: 30	38	2.6	268	65	10	11	190	3.0	0.8	28.0	990	2
18: 45	39	2.6	268	65	10	7	178	3.0	0.8	28.0	990	2

Tableau 18 : Mesures enregistrées le 17 septembre 87



Berre

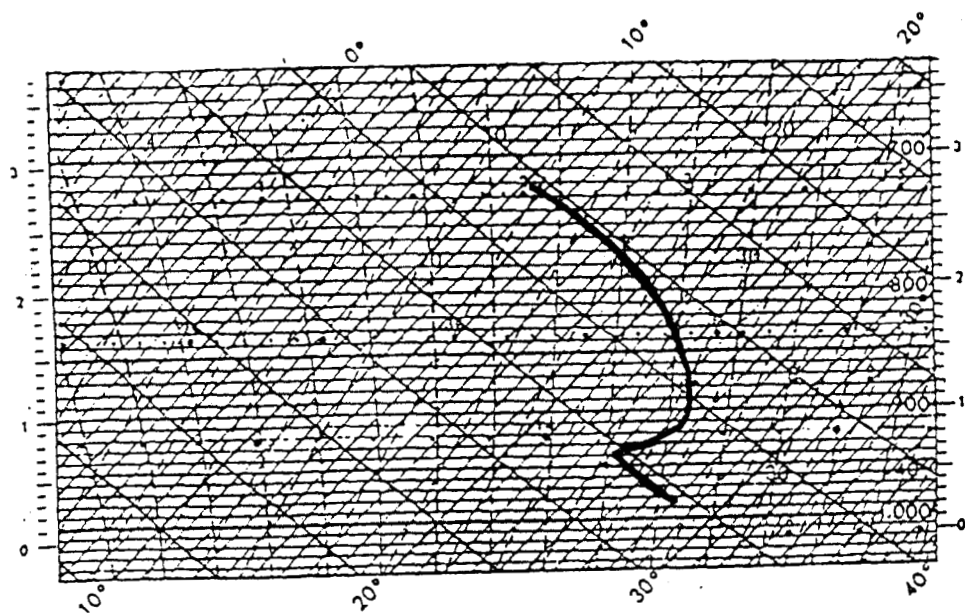
9 h 20



Berre

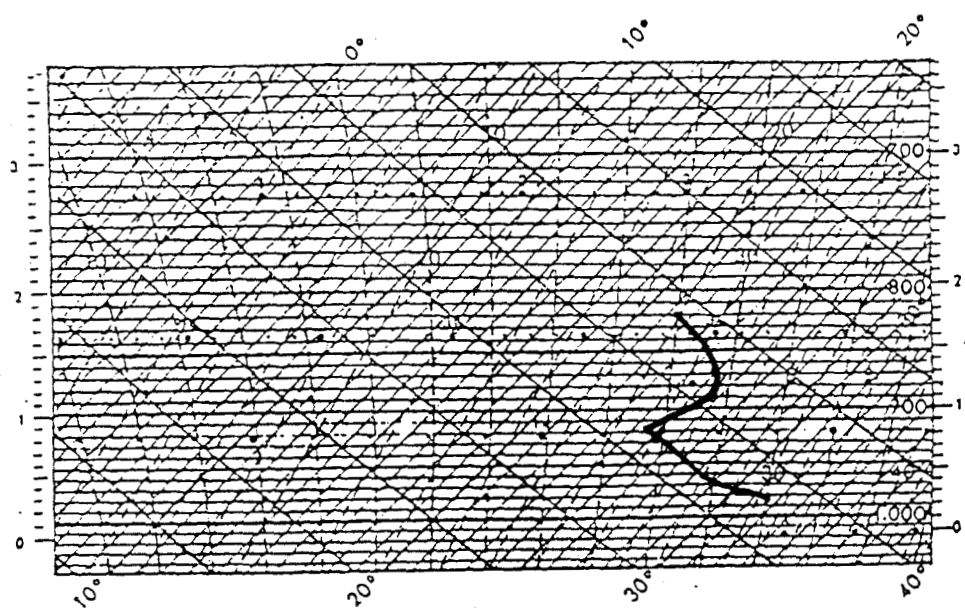
11 h 50

Figure 47 : Radiosondages le 17 septembre 87



Egulles

14 h 40



Meyrargues

16 h 40

Figure 48 : Radiosondages le 17 septembre 87

- Constantes photolytiques

Il faut rappeler que les simulations ont été effectuées avec et sans atténuation des constantes photolytiques étant donné la difficulté d'apprécier à l'oeil nu un ciel clair.

Le coefficient d'atténuation calculé d'après les mesures d'intensité UV est de 0,772 pour la photolyse de NO₂. Les brumes et brouillards de la matinée influent très nettement sur ce coefficient moyenné pour la journée.

- Emissions

Elles sont calculées le long de la trajectoire en totalisant sur une heure les quantités de polluants émis à partir de la surface balayée par la colonne d'air.

Les principales sources d'émissions de SO₂ dans les zones industrielles de Berre et de Fos ont fait l'objet d'un suivi horaire des quantités de ce gaz rejeté dans l'atmosphère, dans le cadre de la campagne de mesures de Fos-Berre en Juin 1983 (78).

La brise de terre matinale étant faible, la colonne d'air est pratiquement stagnante jusque midi. Seule la zone industrielle de Berre est donc prise en compte pour le calcul des émissions.

La position de la masse d'air est représentée sur la figure 49 à partir du point initial, puis toutes les heures jusque 12 h 45.

Les rapports d'émissions calculés le long de la trajectoire sont les suivants :

Heure légale	9 h 45	10 h 45	11 h 45	12 h 45
Rapport d'émissions	1	1	1	0,84

- Concentrations initiales

Dans la colonne d'air

O₃ = 0,070 ppm
NO_x = 0,023 ppm
HCNM = 0,3 ppmC
NO₂/NO_x = 0,64

Au-dessus de la colonne d'air

O₃ = 0,026 ppm
NO_x = 0,097 ppm
HCNM = 0,04 ppmC

Date : 17/9/87

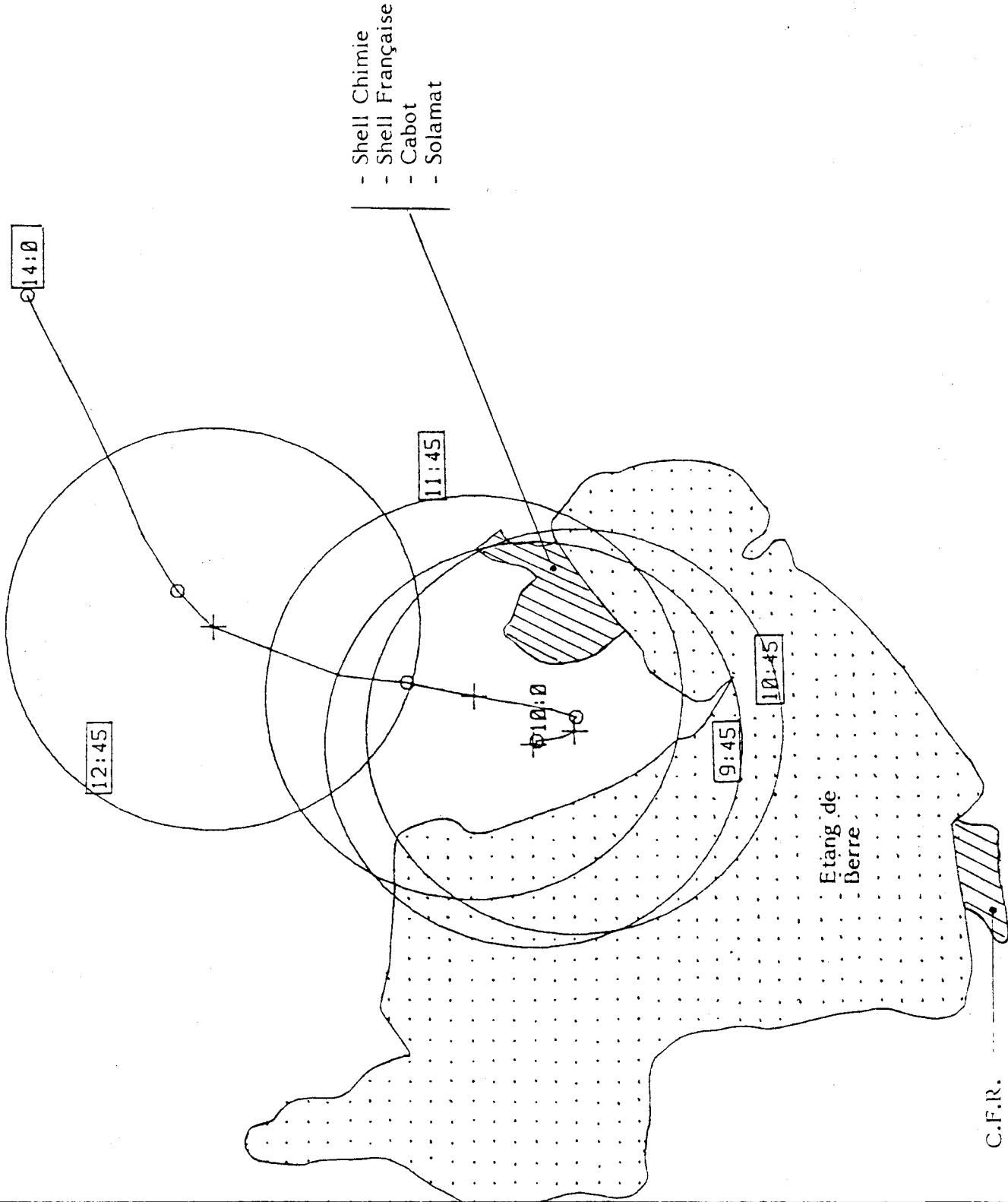


Figure 49 : Sources industrielles et surface balayée par la colonne d'air

La composition en hydrocarbures non méthaniques mesurée au sol par Europoll est présentée dans les tableaux ci-après et résumée dans le tableau 19.

T A B L E A U 19

Répartition des hydrocarbures le 17 Septembre 1987

Familles	Dans la colonne (en %)	Au-dessus de la colonne (en %)
Ethyléniques	5,15	4,7
Oléfiniques	4,67	2,7
Toluène	8,45	4,0
Xylène	9,4	2,1
Formaldéhyde	3,51	8,2
Dicarbonyles	7,53	5,4
Paraffiniques	53,63	47,35
Non réactifs	11,68	25,81

5.2.1.3 - Comparaison simulation-mesures

Les courbes d'évolution en ozone, obtenues par simulation, sont comparées aux mesures sur les figures 50 et 51.

La comparaison de ces deux figures fait nettement apparaître l'influence de l'atténuation ($\sim 23\%$) des constantes photolytiques sur la concentration maximale en ozone pour chacun des mécanismes. En effet, cette diminution en ozone est de :

- 11 % avec le CB3
- 20 % avec le CBMX
- 22 % avec le CB4
- 10 % avec le Dodge

Ceci confirme l'importance que présente ce paramètre sur les résultats du modèle et démontre la nécessité de le calculer avec un maximum de précision.

CAMPAGNE DE FOS BERRE 1987
 MESURES D'EUROPOLL DU 17/09/87 à 9h50
 COMPOSITION ET REPARTITION DES HYDROCARBURES

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	COEF.ET	CONC ug/m3	CONC ppbc	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	NR
ETHANE	1,016	3,596	5,849	0,000	1,170	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	4,679
ETHYLENE	0,723	5,307	9,249	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	9,249
PROPANE	0,814	3,407	5,667	0,000	2,834	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,834
PROPENE	0,741	3,669	6,394	4,284	2,110	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ISOBUTANE	0,834	0,821	1,381	0,000	1,381	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
N-BUTANE	0,823	0,665	1,119	0,000	1,119	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1-BUTENE	0,690	4,694	8,181	4,091	4,091	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TRANS BUTENE	0,784	1,767	3,080	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	3,080	0,000	0,000
CIS BUTENE	0,794	0,152	0,264	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,264	0,000	0,000
ISOBUTENE	0,835	0,058	0,102	0,000	0,025	0,000	0,000	0,025	0,051	0,000	0,000
CYCLOPENTANE	0,752	0,165	0,288	0,000	0,288	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1-PENTENE	0,795	0,309	0,539	0,216	0,323	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
METHYL CYCLOPENTANE	0,817	0,378	0,659	0,000	0,659	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE	0,731	6,806	11,861	0,000	11,861	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1-BUTYNE	1,260	2,526	4,566	0,000	2,283	0,000	0,000	0,000	0,000	2,283	0,000
HEXANE	0,842	0,310	0,527	0,000	0,527	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ACETALDEHYDE	2,500	8,350	9,261	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	9,261	0,000	0,000
PENTANE	0,878	3,997	6,772	0,000	6,772	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2-METHYL 2-BUTANAMINE	0,823	7,639	10,712	0,000	8,570	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,142
1-METHOXY PENTANE	0,700	1,026	1,473	0,000	0,987	0,000	0,000	0,000	0,486	0,000	0,000
DICHLOROMETHANE	1,200	0,847	0,246	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,246
2-METHYLPENTANE	0,842	6,765	11,517	0,000	11,517	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYL PROPANE	*C 0,878	3,775	6,396	0,000	6,396	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEXANE	0,842	4,571	7,782	0,000	7,782	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEXENE/METHYLPENTENE	1,117	2,539	4,425	1,460	2,965	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,1,1 TRICHLOROETHANE	1,200	0,259	0,096	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,096
BENZENE	0,740	11,351	21,305	0,000	3,622	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	17,683
2-METHYL HEXANE	0,842	1,671	2,853	0,000	2,853	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3-METHYLHEXANE/HEPTANE	0,812	1,229	2,100	0,000	2,100	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYLCYCLOPENTANE	0,817	0,211	0,367	0,000	0,367	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYLHEPTANE	0,842	1,741	2,987	0,000	2,987	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4-PENTENAL	*C 2,500	0,253	0,367	0,000	0,220	0,000	0,000	0,000	0,147	0,000	0,000
3-METHYL 2-BUTANONE	1,650	0,348	0,494	0,000	0,494	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANE/METHYL HEXANE	0,842	0,814	1,391	0,000	1,391	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PENTANAL	2,500	4,060	5,760	0,000	3,456	0,000	0,000	2,304	0,000	0,000	0,000
2-HEPTENE	1,117	0,698	1,217	0,353	0,864	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
METHYLCYCLOHEXANE/CYCLOHEPTANE	0,888	0,717	1,249	0,000	1,249	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TRIMETHYLPENTANE	0,842	0,019	0,033	0,000	0,033	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ETHYLCYCLOPENTANE	0,817	0,240	0,419	0,000	0,419	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2,4 DIMETHYL HEXANE	0,842	0,675	1,156	0,000	1,156	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TRIMETHYLCYCLOPENTANE	0,817	0,181	0,315	0,000	0,315	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOOCTANE/CYCLOPENTANE TRIMETHYL	*C 0,817	0,179	0,312	0,000	0,312	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2-HEXANONE	1,650	1,170	1,713	0,000	1,713	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TRIMETHYLPENTANE	0,878	0,356	0,609	0,000	0,609	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TOLUENE	0,740	7,500	13,924	0,000	0,000	13,924	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2-METHYL HEPTANE	0,842	0,698	1,195	0,000	1,195	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4-METHYL HEPTANE	0,842	0,198	0,339	0,000	0,339	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYL CYCLOHEXANE	0,888	0,524	0,913	0,000	0,913	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANE METHYL/HEXANE DIMETHYL	0,842	0,023	0,039	0,000	0,039	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCENE C8	*C 0,970	1,011	1,762	0,440	1,321	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOPENTANE 3-METHYL,ETHYL	0,817	0,030	0,053	0,000	0,053	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4-PENTENE 4-METHYL 2-ONE	1,650	0,043	0,064	0,021	0,043	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2-PENTANONE 3-METHYL	1,650	0,063	0,092	0,000	0,092	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTENE-1	0,970	0,109	0,189	0,047	0,142	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYLCYCLOHEXANE	0,888	0,051	0,088	0,000	0,088	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TETRACHLORETHYLENE	4,160	4,093	1,218	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,218	0,000
CYCLOPENTANE METHYL ETHYL	*C 0,817	0,044	0,077	0,000	0,077	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXENE DIMETHYL	0,970	0,055	0,096	0,024	0,072	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ACETATE N-BUTYL	2,100	0,090	0,114	0,000	0,095	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,019
CYCLOHEXANE TRIMETHYL	0,888	0,083	0,145	0,000	0,145	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTANE METHYL/HEPTANE DIMETHYL	0,842	0,074	0,127	0,000	0,127	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEXANE METHYL ETHYL	0,842	0,195	0,334	0,000	0,334	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CHLOROBENZENE	0,880	0,817	1,067	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	1,067
CYCLOHEXANE TRIMETHYL	0,888	0,029	0,051	0,000	0,051	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEXANE TETRAMETHYL	*C 0,842	1,089	1,871	0,000	1,871	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
BUTANAL 2-ETHYL	2,500	0,095	0,139	0,000	0,093	0,000	0,000	0,000	0,046	0,000	0,000
ETHYLBENZENE	0,740	2,344	4,316	0,000	0,518	3,798	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEXENAL (2 ou 3)	2,500	0,043	0,063	0,021	0,022	0,000	0,000	0,000	0,021	0,000	0,000

*C COMPOSE SUPPOSE
 *F FAMILLE IDENTIFIABLE

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	COEF. ETAL.	CONC (ug/m3)	CONC (ppbC)	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	NR
XYLENE (DIMETHYLBENZENE)	0,740	4,609	8,488	0,000	0,000	0,000	8,488	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE TRIMETHYL	0,888	0,232	0,404	0,000	0,404	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANE DIMETHYL	0,842	0,025	0,043	0,000	0,043	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE TRIMETHYL	0,888	0,059	0,104	0,000	0,104	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANE DIMETHYL	0,842	0,250	0,429	0,000	0,429	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE ETHYL METHYL	0,888	0,171	0,299	0,000	0,299	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALDEHYDE ALIPHATIQUE C6	*F 2,500	0,173	0,248	0,000	0,166	0,000	0,000	0,000	0,082	0,000	0,000
XYLENE	0,740	2,138	3,937	0,000	0,000	0,000	3,937	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANONE/CYCLOPENTANONE METHYL	1,450	0,045	0,067	0,000	0,067	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANONE	1,650	0,147	0,220	0,000	0,220	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1-NONENE	0,970	0,058	0,101	0,022	0,089	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE METHYL ETHYL	0,888	0,059	0,102	0,000	0,102	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE METHYL ETHYL	0,888	0,063	0,110	0,000	0,110	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NONANE	0,842	0,571	0,979	0,000	0,979	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCENE C11-C12	*F 0,800	0,024	0,042	0,007	0,028	0,000	0,000	0,000	0,007	0,000	0,000
BENZENE METHYL ETHYL	0,740	0,138	0,253	0,000	0,028	0,000	0,225	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE N-PROPYL	0,888	0,069	0,121	0,000	0,121	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
a PIMENE/DELTA 3 CARENE	0,800	0,337	0,604	0,121	0,483	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTANE DIMETHYL	0,842	0,024	0,041	0,000	0,041	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOPENTANE N-BUTYL	0,817	0,012	0,021	0,000	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCENE C10-C13	*F 0,800	0,025	0,043	0,009	0,034	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DECENE TRIMETHYL	*C 0,800	0,106	0,182	0,027	0,155	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTANE TRIMETHYL	0,780	0,307	0,529	0,000	0,529	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCENE C9 a C12 RAMIFIE	*F 0,800	0,134	0,231	0,046	0,185	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANONE METHYL	1,450	0,096	0,146	0,000	0,146	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
BENZENEPROPYL	0,740	0,283	0,517	0,000	0,114	0,403	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ESTER C7	*F 2,100	3,211	3,471	0,000	3,471	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
METHYL ETHYL BENZENE	0,740	1,188	2,173	0,000	0,239	0,000	1,934	0,000	0,000	0,000	0,000
N-DECANAL	*C 2,500	0,215	0,336	0,000	0,269	0,000	0,000	0,000	0,067	0,000	0,000
TRIMETHYLBENZENE	0,740	0,306	0,561	0,000	0,062	0,000	0,499	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCANE C9-C10	*F 0,842	0,223	0,383	0,000	0,383	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
6-METHYL 2-ONE 5-HEPTENE	1,650	0,058	0,089	0,022	0,067	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ETHYL METHYL BENZENE	0,740	0,485	0,887	0,000	0,098	0,000	0,789	0,000	0,000	0,000	0,000
METHYL PENTYL CYCLOHEXANE	0,888	0,044	0,077	0,000	0,077	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOALCANE (2 CYCLES C6)	*C 0,731	0,034	0,060	0,000	0,060	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TRIMETHYLBENZENE	0,740	1,023	1,872	0,000	0,206	0,000	1,666	0,000	0,000	0,000	0,000
METHYL STYRENE	0,740	0,084	0,156	0,000	0,000	0,000	0,139	0,017	0,000	0,000	0,000
METHYL STYRENE	*C 0,740	0,138	0,256	0,000	0,000	0,000	0,228	0,028	0,000	0,000	0,000
6-METHYL 2-ONE 5-HEPTENE	1,650	0,079	0,123	0,031	0,092	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2-OCTANONE	1,650	0,041	0,063	0,000	0,063	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
N-DECANE	0,842	0,729	1,253	0,000	1,253	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTANAL	2,500	0,805	1,228	0,000	0,921	0,000	0,000	0,000	0,307	0,000	0,000
TRIMETHYLBENZENE	0,740	0,309	0,566	0,000	0,062	0,000	0,504	0,000	0,000	0,000	0,000
METHYL ISOPROPYLBENZENE	0,740	0,060	0,109	0,000	0,022	0,000	0,087	0,000	0,000	0,000	0,000
2-PROPENYL BENZENE	0,740	0,035	0,065	0,014	0,000	0,050	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCANE RAMIFIE C11	*F 0,780	0,102	0,176	0,000	0,176	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NONANOL	*C 1,150	0,069	0,083	0,000	0,083	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIETHYL BENZENE	0,740	0,104	0,190	0,000	0,038	0,000	0,152	0,000	0,000	0,000	0,000
METHYL PROPYLBENZENE	0,740	0,104	0,189	0,000	0,038	0,000	0,151	0,000	0,000	0,000	0,000
DIETHYL BENZENE	*C 0,740	0,129	0,234	0,000	0,047	0,000	0,188	0,000	0,000	0,000	0,000
ACETOPHENONE	0,820	0,066	0,107	0,000	0,000	0,000	0,107	0,000	0,000	0,000	0,000
DECANE METHYL	0,780	0,075	0,129	0,000	0,129	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCANE RAMIFIE C11	*F 0,780	0,147	0,252	0,000	0,252	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ETHYL STYRENE	0,740	0,052	0,096	0,000	0,019	0,067	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000
P-CRESOL	1,050	0,134	0,213	0,000	0,000	0,213	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
UNDECANE	0,780	0,395	0,680	0,000	0,680	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NAPHTALENE DIHYDRO	0,700	0,117	0,216	0,000	0,043	0,000	0,173	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYL STYRENE	0,740	0,086	0,156	0,000	0,031	0,109	0,000	0,016	0,000	0,000	0,000
1,3 DIVINYLBENZENE	0,740	0,025	0,047	0,000	0,000	0,000	0,038	0,009	0,000	0,000	0,000
ALDEHYDE EN C10	*F 2,500	0,080	0,128	0,000	0,103	0,000	0,000	0,000	0,026	0,000	0,000
BENZENE CHAINE INSATUREE	*F 0,740	0,011	0,020	0,004	0,000	0,013	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004
BENZENE CHAINE INSATUREE	*F 0,740	0,061	0,114	0,023	0,000	0,079	0,000	0,000	0,000	0,000	0,011
BENZENE 1-METHYL BUTYL	0,740	0,046	0,083	0,000	0,022	0,000	0,061	0,000	0,000	0,000	0,000
NONENAL	2,500	1,358	2,129	0,000	1,661	0,000	0,000	0,000	0,468	0,000	0,000
NAPHTALENE TETRAHYDROMETHYL	0,700	0,066	0,121	0,000	0,033	0,000	0,088	0,000	0,000	0,000	0,000
BENZALDEHYDE ETHYL	0,960	0,020	0,033	0,000	0,004	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000
PHENOL 4-ETHYL	1,050	0,044	0,071	0,000	0,008	0,062	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PHENYLPROPENAL	0,960	0,026	0,043	0,009	0,000	0,000	0,000	0,005	0,009	0,000	0,019
NAPHTALENE DIHYDROMETHYL	0,700	0,127	0,236	0,000	0,064	0,000	0,172	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYLDECANE	0,780	0,176	0,302	0,000	0,302	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYL BENZALDEHYDE	0,960	0,027	0,044	0,000	0,010	0,034	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DECANAL	2,500	0,135	0,211	0,000	0,169	0,000	0,000	0,000	0,042	0,000	0,000
METHYLDECANE	0,780	0,051	0,089	0,000	0,089	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ACETOPHENONE METHYL	*C 0,820	0,020	0,032	0,000	0,004	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000
ACETOPHENONE ETHYL	0,820	0,130	0,215	0,000	0,043	0,000	0,172	0,000	0,000	0,000	0,000
BUTENE ONE PHENYL	*C 1,120	0,274	0,459	0,092	0,092	0,000	0,000	0,000	0,092	0,000	0,183
TRIDECANE	0,780	0,056	0,097	0,000	0,097	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2(3H)FURANONE DIHYDRO 5-PENTHYL	1,450	0,023	0,033	0,000	0,029	0,000	0,000	0,004	0,000	0,000	0,000

*C COMPOSE SUPPOSE
*F FAMILLE IDENTIFIABLE

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	COEF. ETAL.	CONC (ug/m3)	CONC (ppbC)	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	NR	
INDANONE DIMETHYL	*C	0,700	0,201	0,364	0,000	0,098	0,233	0,000	0,033	0,000	0,000	0,000
DODECANAL		2,500	0,150	0,239	0,000	0,198	0,000	0,000	0,000	0,041	0,000	0,000
DIBENZOFURANNE		0,700	0,063	0,110	0,000	0,046	0,064	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2-PHENYLPHENOL		1,050	0,097	0,166	0,000	0,070	0,096	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
BENZENE DECYL		0,740	0,011	0,020	0,000	0,011	0,009	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
O- TERPHENYL		0,680	0,016	0,031	0,000	0,007	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCANE C18-C19	*F	0,780	0,413	0,713	0,000	0,713	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ANTHRAQUINONE DIMETHYL		1,450	0,044	0,072	0,000	0,004	0,032	0,036	0,000	0,000	0,000	0,000
ANTHRAQUINONE DIMETHYL		1,450	0,087	0,144	0,000	0,009	0,063	0,072	0,000	0,000	0,000	0,000
TERPHENYL m ou p		0,680	0,014	0,027	0,000	0,006	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PROPANONE 2CHLORO(4ETHYLPHENYL)2METHYL		1,650	0,106	0,147	0,000	0,049	0,000	0,099	0,000	0,000	0,000	0,000
NAPHTACENE/CHRYSENE/TRIPHENYLENE		0,680	0,033	0,063	0,000	0,007	0,000	0,056	0,000	0,000	0,000	0,000
COMPOSES NON IDENTIFIES		1,031	44,224	67,441	2,698	37,767	6,070	8,093	8,093	8,093	2,698	6,070
TOTAL			188,624	300,084	14,082	160,94	25,366	28,211	10,544	22,590	15,448	35,054
				1.000	4,69%	53,63%	8,45%	9,40%	3,51%	7,53%	5,15%	11,68%
				OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	NR	

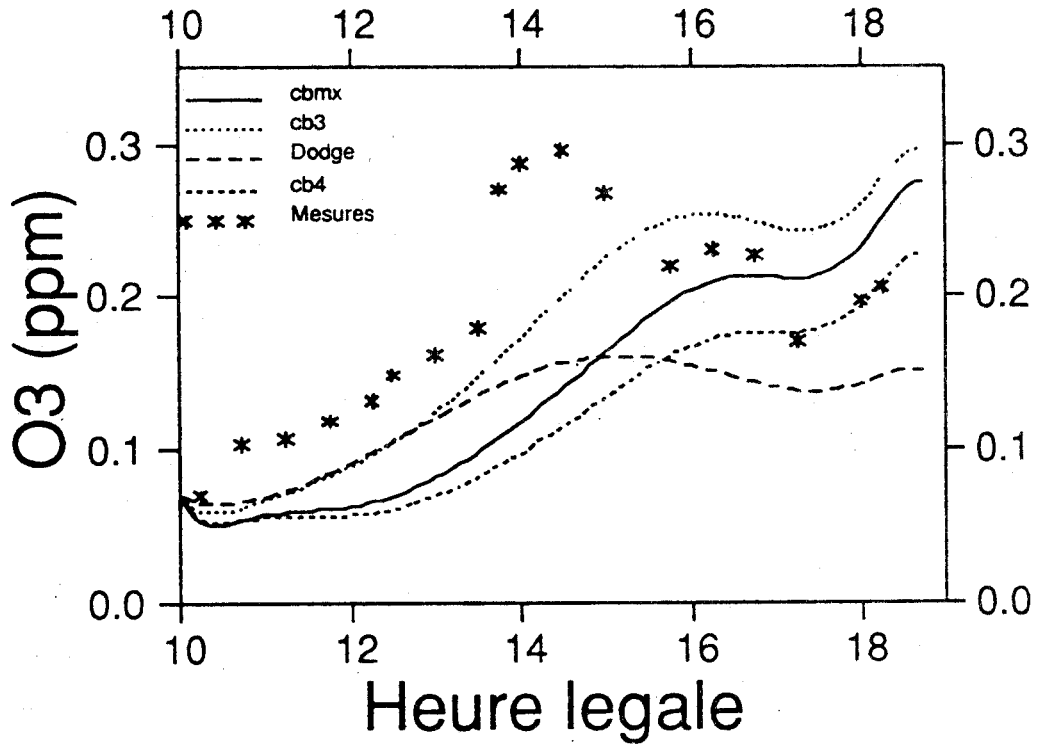


Figure 50 : Comparaison simulations - mesures le 17 septembre 87 avec atténuation des constantes photolytiques

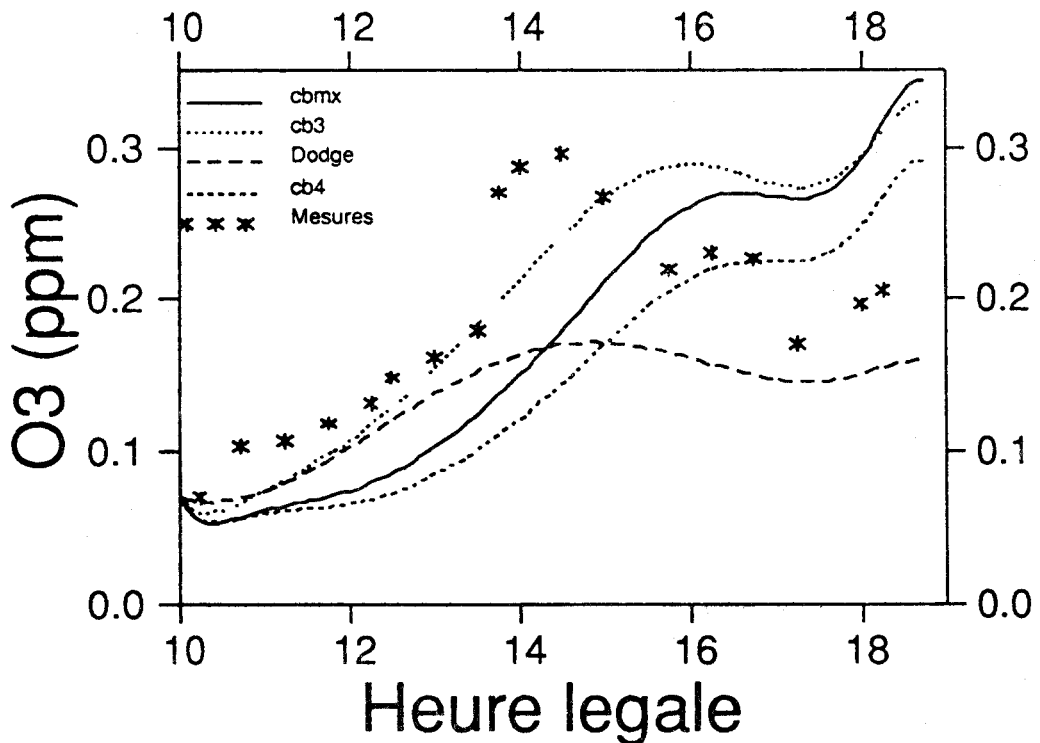


Figure 51: Comparaison simulations - mesures le 17 septembre 87 sans atténuation des constantes photolytiques

Globalement, les simulations donnent de bons résultats avec les mécanismes du Carbon Bond avec toutefois un décalage d'une heure sur les concentrations maximales par rapport aux mesures. Ce décalage est probablement dû au fait que l'activité photochimique a déjà commencé à l'heure du début des simulations et des mesures. Les courbes de la figure 52, obtenues en faisant démarrer la simulation à 8 h 45 montrent effectivement une meilleure concordance de l'heure des maxima simulé et mesuré.

Ce retard dans l'heure de début des mesures explique aussi probablement l'écart observé en début de simulation.

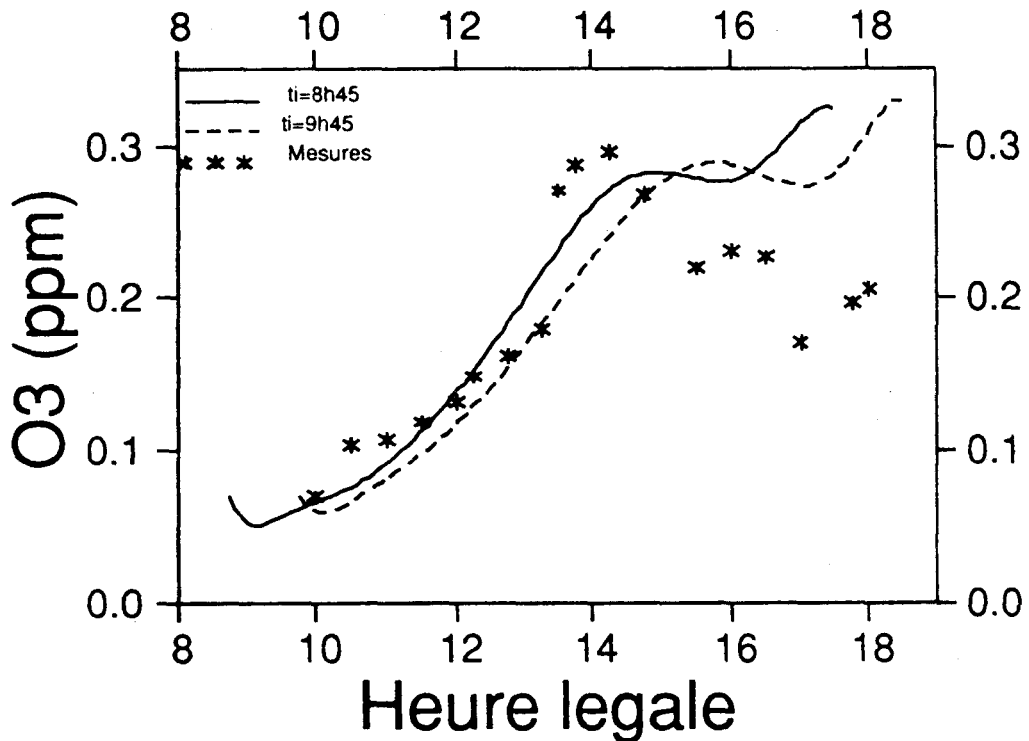


Figure 52 : Influence de l'heure de début de simulation sur la concentration maximale en ozone avec le mécanisme CB3

5.2.2 - Journée du 19 Septembre 1987

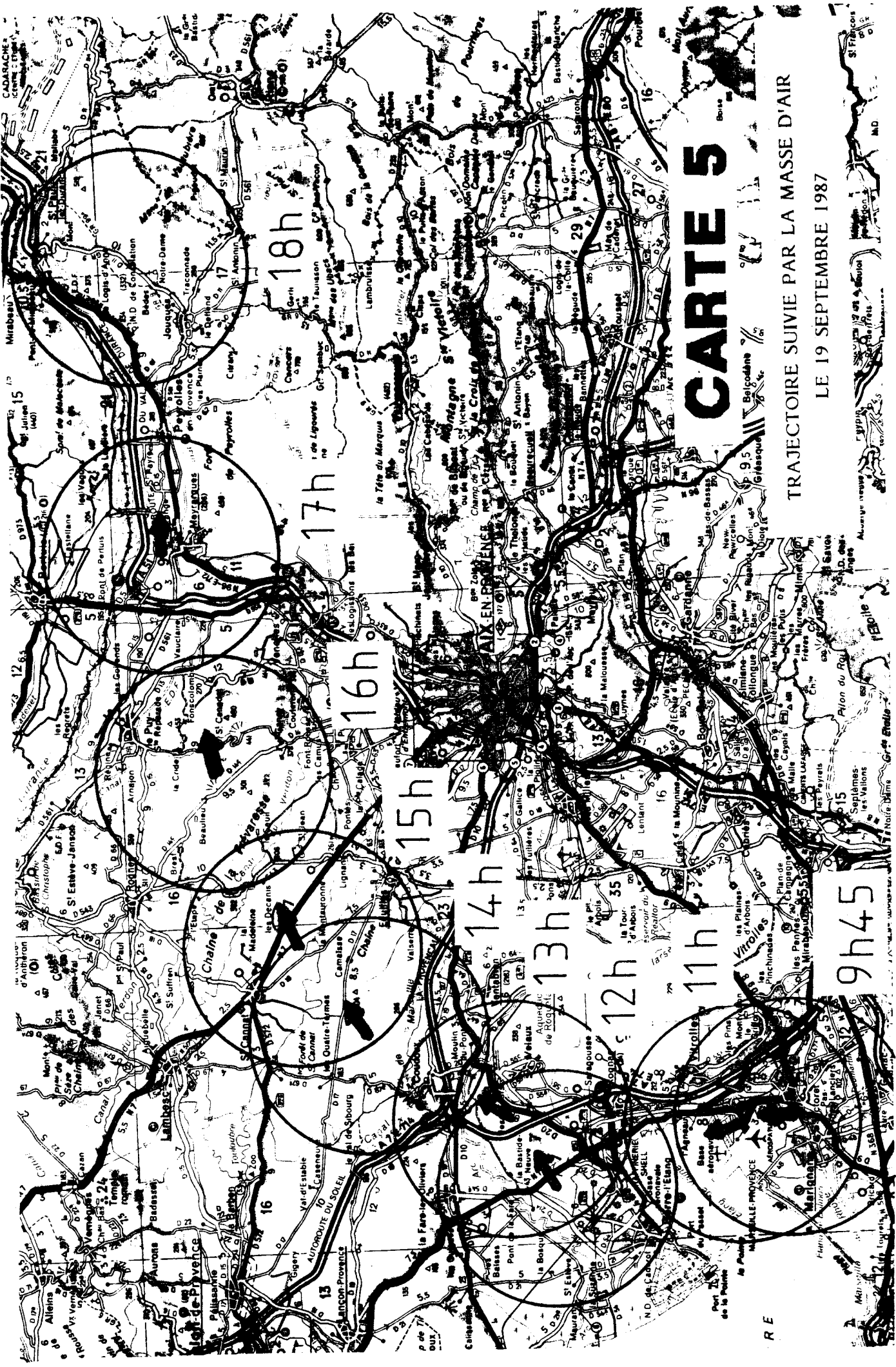
5.2.2.1 - Résultats des mesures

Le régime anticyclonique se maintient sur toute la région de la vallée du Rhône et par conséquent les niveaux enregistrés sont toujours élevés avec un maximum en ozone de 209 ppb à 16 h 15. La trajectoire est également identique aux jours précédents avec toutefois un changement du site de départ (Carte 5).

Du tableau 20 rassemblant toutes les mesures, on peut également noter une chute en ozone de 15 h 15 à 16 h 00, certainement due au fait que la masse d'air définie initialement est en avance par rapport à nos mesures, ceci se vérifie très bien au site de mesure suivant (Rognes 16 h).

*** FOS-BERRE 09/87 *** Date : 19 / 9 / 87 ***												
*** Site : MARIIGNANES ***												
HEURE	Sea n	VIT m/s	DIR deg	SO2 ppb	NO ppb	NO2 ppb	O3 ppb	HCT ppmC	HNM ppmC	TEMP degre	PRES mbar	ETAT 1
9: 45	3	1.2	121	49	7	18	36	3.0	0.8	12.6	1019	2
10: 0	4	0.9	162	45	6	17	46	2.6	0.4	19.7	1019	2
10: 15	5	1.5	175	32	5	4	65	2.6	0.3	19.0	1025	2
10: 30	6	2.0	174	28	3	7	69	2.6	0.3	20.7	1025	2
*** Site : "L'AGNEAU" ***												
10: 45	7	1.5	175	24	5	9	71	2.5	0.2	19.7	1026	0
11: 0	8	1.6	187	23	9	7	73	2.4	0.2	18.4	1026	0
11: 15	9	1.6	188	20	5	6	75	2.3	0.1	19.4	1026	0
11: 30	10	1.7	265	18	5	5	80	2.3	0.1	17.4	1026	0
*** Site : " FLORY " ***												
11: 45	11	0.7	146	21	5	15	66	2.2	0.0	23.8	1023	2
12: 0	12	1.3	129	114	5	17	70	2.7	0.5	23.6	1023	2
12: 15	13	0.6	219	158	6	21	70	2.7	0.7	24.1	1023	2
12: 30	14	1.6	252	291	5	26	81	2.9	0.8	23.8	1023	2
12: 45	15	0.9	229	259	5	29	79	2.8	0.6	25.8	1023	2
13: 0	16	0.8	169	216	3	17	124	2.8	0.9	22.9	1021	2
*** Site : LA FARE/OLIVIER ***												
13: 15	17	1.5	193	209	5	11	160	2.6	0.4	22.3	1021	0
13: 30	18	1.7	207	185	7	13	148	2.7	0.7	23.3	1021	0
13: 45	19	1.6	180	153	6	13	144	3.0	1.0	24.6	1021	0
*** Site : D19-CREMADES ***												
14: 0	20	1.3	238	139	8	9	123	2.7	1.1	26.8	1017	2
14: 15	21	0.7	214	48	8	10	152	2.4	0.8	27.4	1015	2
14: 30	22	1.5	244	83	5	13	169	2.2	0.7	26.9	1007	2
*** Site : LES 4 TERMES ***												
14: 45	23	1.5	242	109	5	7	173	2.3	0.7	25.5	1005	0
15: 0	24	2.0	229	95	2	7	201	2.3	0.7	26.0	1005	2
15: 15	25	2.9	251	82	5	5	146	2.4	0.7	26.1	1005	0
15: 30	26	1.9	222	51	5	5	132	2.3	0.5	26.5	1004	0
15: 45	27	2.8	242	44	3	4	140	2.4	0.6	25.6	1004	2
*** Site : ROGNES ***												
16: 0	28	1.8	264	51	3	4	138	2.4	0.4	26.8	1002	2
16: 15	29	1.8	264	64	6	7	209	2.4	0.5	26.2	989	2
16: 30	30	2.1	257	67	5	5	175	2.2	0.7	27.6	990	2
*** Site : LE PUY-Ste REP. ***												
16: 45	31	2.9	240	66	5	5	151	2.3	0.6	25.8	991	0
17: 0	32	4.3	264	58	5	5	141	2.3	0.7	23.5	991	0
17: 15	33	3.2	253	57	5	5	141	2.2	0.5	23.0	991	0
17: 30	34	3.0	266	53	5	5	138	2.1	0.5	24.2	991	0
*** Site : PEYROLLES ***												
17: 45	35	4.2	274	50	5	4	127	2.1	0.5	24.0	991	2
18: 0	36	4.3	273	50	5	5	119	2.1	0.5	24.0	991	2

Tableau 20 : Mesures enregistrées le 19 septembre 87



CARTE 5

TRAJECTOIRE SUIVIE PAR LA MASSE D'AIR

LE 19 SEPTEMBRE 1987

9h45

11h

12h

13h

14h

15h

16h

17h

18h

RE

5.2.2.2 - Données d'entrée du modèle

- Hauteur de mélange

Trois radiosondages, effectués à 9 h 30, 11 h 15 et 16 h 00 et représentés sur la figure 53, permettent de déterminer les hauteurs d'inversion de température toutes les heures par interpolation :

Heure légale	9 h 30	10 h 30	11 h 30	12 h 30	13 h 30	14 h 30	15 h 30	16 h 30
H (m)	450	550	570	650	650	670	770	770

- Constantes photolytiques

Le coefficient d'atténuation pour la photolyse de NO_2 , calculé à l'aide des mesures d'intensité UV, est égal à 0,867.

- Emissions

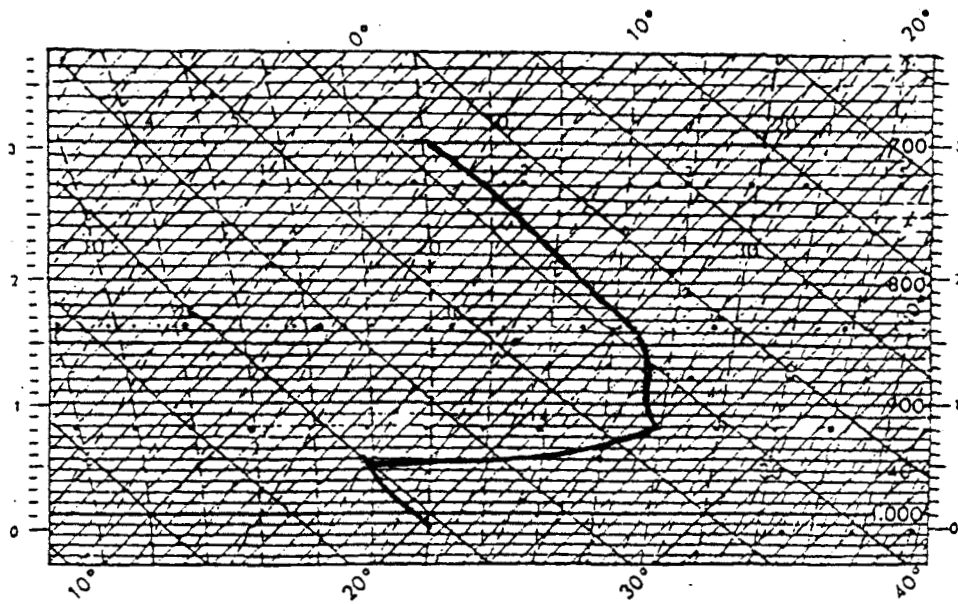
Le point initial de mesure est la zone de Marignane-Vitrolles où sont implantées des entreprises telles que :

- Comptoir chimique continental (dépôt chimique)
- Onatra (déchets)
- Sodega (métallurgie - traitement de surface)
- Air liquide (gaz)
- S.N.I.A.S. (aérospatiale)

A l'heure où ont débuté les mesures, la brise de mer est déjà bien établie avec un vent de 2 m/s. La surface balayée au sol par la masse d'air est représentée figure 54. En utilisant les données de la campagne de Fos en 1983 sur les rejets de SO_2 , on peut établir les rapports d'émissions de 9 h 30 à 12 h 30, heure où la masse d'air quitte la zone industrielle de Berre.

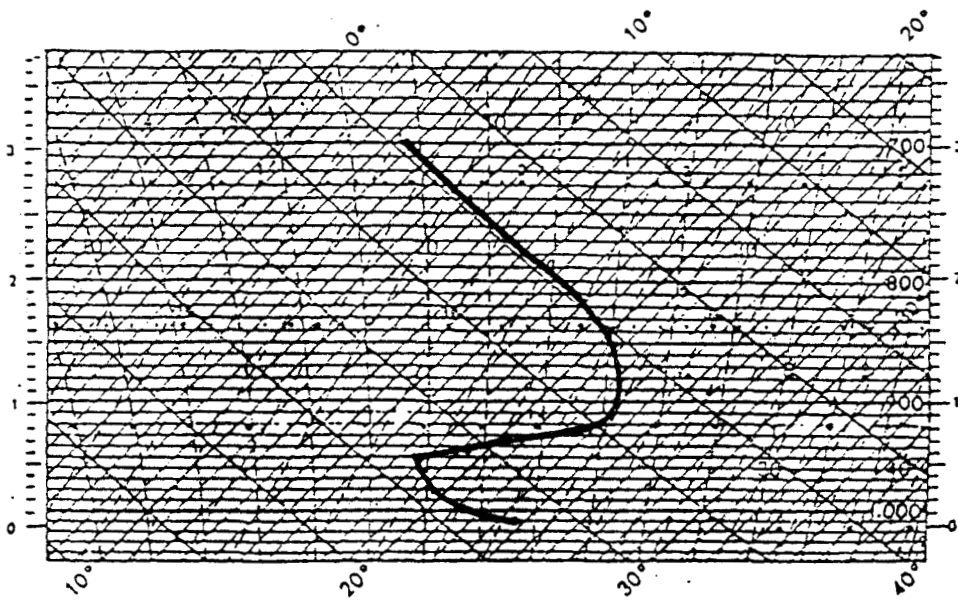
Heure légale	9 h 30	10 h 30	11 h 30
Rapports d'émissions	1,00	1,70	0,84

Figure 53 : Radiosondages le 19 septembre 87



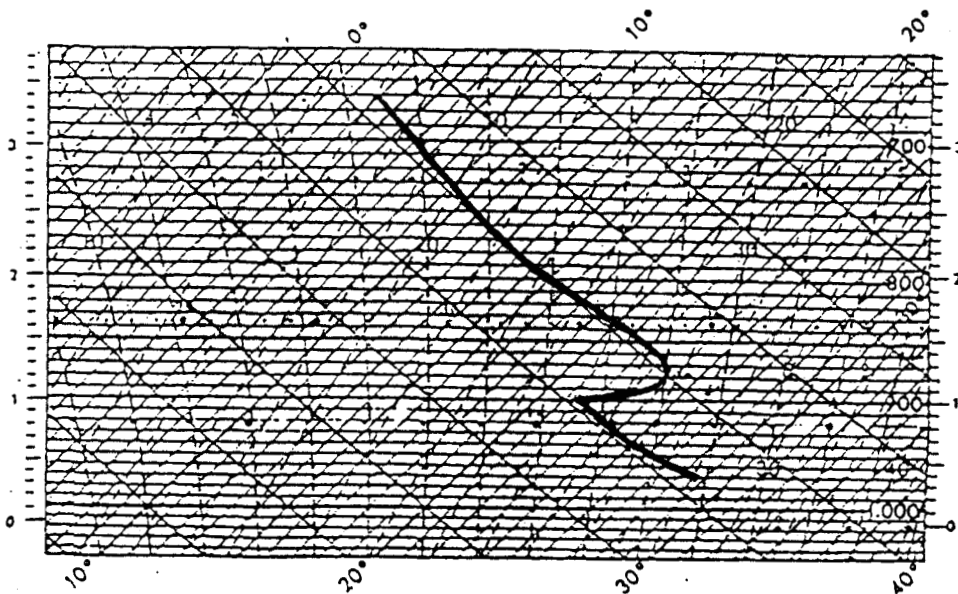
Marignane

9 h 30



Flory

11 h 15



Rognes

16 h 00

Date : 19/9/87

Echelle: 1/100.000

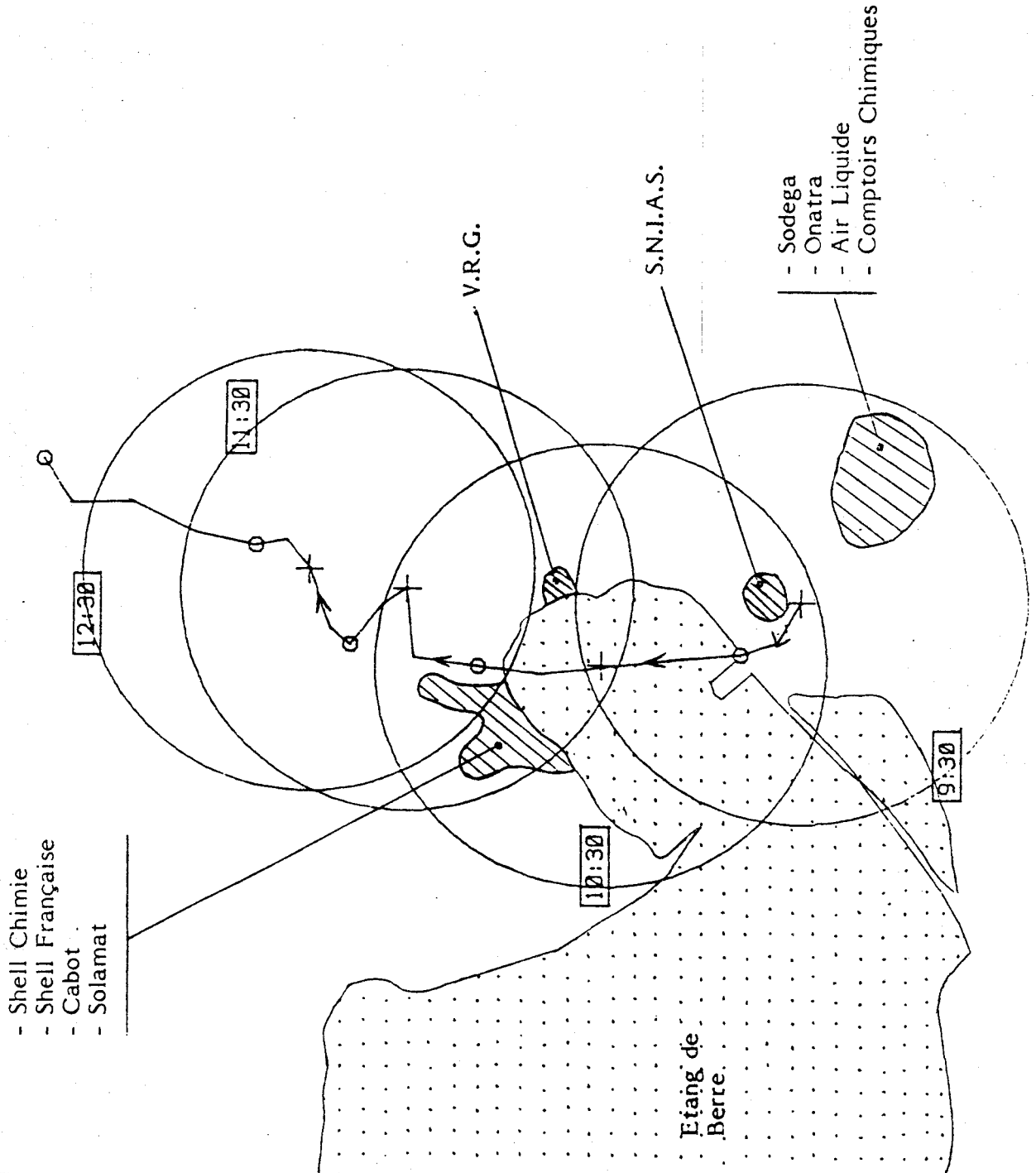


Figure 54 : Sources industrielles et surface balayée par la colonne d'air

- Concentrations initiales

Dans la colonne d'air

O₃ = 0,036 ppm
NO_x = 0,025 ppm
HCNM = 0,394 ppmC
NO₂/NO_x = 0,72

Au-dessus de la colonne d'air

O₃ = 0,026 ppm
NO_x = 0,097 ppm
HCNM = 0,04 ppmC

La composition en hydrocarbures non méthaniques, établie d'après les mesures du terrain, est présentée dans le tableau 21.

T A B L E A U 21

Répartition des hydrocarbures le 19 Septembre 1987

Familles	Dans la colonne (en %)	Au-dessus de la colonne (en %)
Ethyléniques	3,98	3,66
Oléfiniques	2,09	1,19
Toluène	17,26	8,11
Xylène	17,91	3,94
Formaldéhyde	3,48	11,6
Dicarbonyles	2,96	2,1
Paraffiniques	48,65	42,96
Non réactifs	6,86	22,03

CAMPAGNE DE FOS BERRE 1987

MESURES D'EUROPOLL DU 19/09/87 à 9h55

COMPOSITION ET REPARTITION DES HYDROCARBURES

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	COEF.ET	CONC ug/m3	CONC ppbC	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	NR
ETHANE	1,016	1,987	3,233	0,000	0,647	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,586
ETHYLENE	0,723	1,419	2,472	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,472	0,000
PROPANE	0,814	0,458	0,762	0,000	0,381	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,381
N-BUTANE	0,823	0,046	0,078	0,000	0,078	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOPENTANE	0,752	0,114	0,199	0,000	0,199	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE	0,731	1,874	3,265	0,000	3,265	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
PENTANE	0,878	3,272	5,545	0,000	5,545	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2-METHYL 2-BUTANAMINE	0,823	7,820	10,966	0,000	8,773	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,193
1-METHOXY PENTANE	0,700	1,134	1,628	0,000	1,091	0,000	0,000	0,000	0,537	0,000	0,000
DICHLOROMETHANE	1,200	0,938	0,273	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,273
NITROMETHANE	1,031	0,679	0,272	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,272
2-METHYLPENTANE	0,842	10,151	17,281	0,000	17,281	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYL PROPANE	0,878	6,044	10,241	0,000	10,241	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEXANE	0,842	7,174	12,212	0,000	12,212	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TRICHLOROMETHANE	1,200	0,493	0,102	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,102
HEXENE/METHYLPENTENE	1,117	5,251	9,152	3,020	6,132	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1,1,1 TRICHLOROETHANE	1,200	0,176	0,065	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,065
BENZENE	0,740	9,149	17,171	0,000	2,919	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	14,252
2-METHYL HEXANE	0,842	3,717	6,348	0,000	6,348	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
3-METHYLHEXANE/HEPTANE	0,812	2,860	4,885	0,000	4,885	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYLCYCLOPENTANE	0,817	0,524	0,913	0,000	0,913	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYLHEPTANE	0,842	4,344	7,452	0,000	7,452	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4-PENTENAL	0,842	0,975	1,416	0,000	0,850	0,000	0,000	0,000	0,566	0,000	0,000
TRICHLOROETHYLENE	4,390	27,771	10,425	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	10,425	0,000
PENTANAL	2,500	8,428	11,955	0,000	7,173	0,000	0,000	4,782	0,000	0,000	0,000
3-PENTANONE	1,650	0,178	0,253	0,000	0,253	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2-HEPTENE	1,117	0,886	1,544	0,448	1,096	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
METHYLCYCLOHEXANE/CYCLOHEPTANE	0,888	1,928	3,360	0,000	3,360	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TRIMETHYLPENTANE	0,842	0,047	0,081	0,000	0,081	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ETHYLCYCLOPENTANE	0,817	0,485	0,846	0,000	0,846	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2,4 DIMETHYL HEXANE	0,842	1,570	2,689	0,000	2,689	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TRIMETHYLCYCLOPENTANE	0,817	0,355	0,618	0,000	0,618	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOOCTANE/CYCLOPENTANE TRIMETHYL	0,817	0,259	0,451	0,000	0,451	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2-HEXANONE	1,650	2,737	4,007	0,000	4,007	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TRIMETHYLPENTANE	0,878	0,844	1,445	0,000	1,445	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ACETATE ISOBUTYL	2,100	0,137	0,172	0,000	0,143	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,029
TOLUENE	0,740	19,873	36,895	0,000	0,000	36,895	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2-METHYL HEPTANE	0,842	2,088	3,576	0,000	3,576	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4-METHYL HEPTANE	0,842	0,409	0,701	0,000	0,701	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYL CYCLOHEXANE	0,888	0,285	0,497	0,000	0,497	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYL CYCLOHEXANE	0,888	1,468	2,558	0,000	2,558	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANE METHYL/HEXANE DIMETHYL	0,842	0,022	0,037	0,000	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCENE C8	0,970	0,667	1,163	0,291	0,872	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOPENTANE 3-METHYL,ETHYL	0,817	0,160	0,279	0,000	0,279	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4-PENTENE 4-METHYL 2-ONE	1,650	0,271	0,404	0,133	0,271	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTENE-1	0,970	0,216	0,377	0,094	0,283	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYLCYCLOHEXANE	0,888	0,162	0,282	0,000	0,282	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEXANAL	2,500	0,353	0,516	0,000	0,346	0,000	0,000	0,000	0,170	0,000	0,000
HEXANAL	2,500	0,143	0,209	0,000	0,140	0,000	0,000	0,000	0,069	0,000	0,000
CYCLOPENTANE METHYL ETHYL	0,817	0,118	0,205	0,000	0,205	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXENE DIMETHYL	0,970	0,124	0,216	0,054	0,162	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ACETATE N-BUTYL	2,100	1,073	1,354	0,000	1,124	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,230
CYCLOHEXANE TRIMETHYL	0,888	0,355	0,619	0,000	0,619	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTANE METHYL/HEPTANE DIMETHYL	0,842	0,243	0,417	0,000	0,417	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEXANE METHYL ETHYL	0,842	0,463	0,795	0,000	0,795	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOTRILOXANE HEXAMETHYL	0,888	0,286	0,189	0,000	0,189	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE TRIMETHYL	0,888	0,408	0,712	0,000	0,712	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEXANE TETRAMETHYL	0,842	0,124	0,213	0,000	0,213	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ETHYLBENZENE	0,740	8,037	14,800	0,000	1,776	13,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
XYLENE (DIMETHYLBENZENE)	0,740	22,519	41,469	0,000	0,000	0,000	41,469	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE TRIMETHYL	0,888	0,476	0,830	0,000	0,830	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANE DIMETHYL	0,842	0,107	0,183	0,000	0,183	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE TRIMETHYL	0,888	0,106	0,184	0,000	0,184	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANE DIMETHYL	0,842	0,644	1,105	0,000	1,105	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE ETHYL METHYL	0,888	0,463	0,806	0,000	0,806	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALDEHYDE ALIPHATIQUE C6	2,500	0,638	0,915	0,000	0,613	0,000	0,000	0,000	0,302	0,000	0,000
XYLENE	0,740	7,571	13,942	0,000	0,000	0,000	13,942	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANONE/CYCLOPENTANONE METHYL	1,450	0,106	0,158	0,000	0,158	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

*C COMPOSE SUPPOSE

*F FAMILLE IDENTIFIABLE

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	COEF. ETAL.	CONC (ug/m3)	CONC (ppbC)	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	NR
CYCLOPENTANE 3-METHYL ETHYL	0,817	0,160	0,279	0,000	0,279	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
4-PENTENE 4-METHYL 2-ONE	1,650	0,271	0,404	0,133	0,271	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTENE-1	0,970	0,216	0,377	0,094	0,283	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIMETHYLCYCLOHEXANE	0,888	0,162	0,282	0,000	0,282	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEXANAL	2,500	0,353	0,516	0,000	0,346	0,000	0,000	0,000	0,170	0,000	0,000
HEXANAL	*C	2,500	0,143	0,209	0,000	0,140	0,000	0,000	0,069	0,000	0,000
CYCLOPENTANE METHYL ETHYL	*C	0,817	0,118	0,205	0,000	0,205	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXENE DIMETHYL		0,970	0,124	0,216	0,054	0,162	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ACETATE N-BUTYL		2,100	1,073	1,354	0,000	1,124	0,000	0,000	0,000	0,000	0,230
CYCLOHEXANE TRIMETHYL		0,888	0,355	0,619	0,000	0,619	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTANE METHYL/HEPTANE DIMETHYL		0,842	0,243	0,417	0,000	0,417	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEXANE METHYL ETHYL		0,842	0,463	0,795	0,000	0,795	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOTRISILOXANE HEXAMETHYL		0,888	0,286	0,189	0,000	0,189	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE TRIMETHYL		0,888	0,408	0,712	0,000	0,712	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEXANE TETRAMETHYL	*C	0,842	0,124	0,213	0,000	0,213	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ETHYLBENZENE		0,740	8,037	14,800	0,000	1,776	13,024	0,000	0,000	0,000	0,000
XYLENE (DIMETHYLBENZENE)		0,740	22,519	41,469	0,000	0,000	0,000	41,469	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE TRIMETHYL		0,888	0,476	0,830	0,000	0,830	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANE DIMETHYL		0,842	0,107	0,183	0,000	0,183	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE TRIMETHYL		0,888	0,106	0,184	0,000	0,184	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANE DIMETHYL		0,842	0,644	1,105	0,000	1,105	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE ETHYL METHYL		0,888	0,463	0,806	0,000	0,806	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALDEHYDE ALIPHATIQUE C6	*F	2,500	0,638	0,915	0,000	0,613	0,000	0,000	0,302	0,000	0,000
XYLENE		0,740	7,571	13,942	0,000	0,000	0,000	13,942	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANONE/CYCLOPENTANONE METHYL		1,450	0,106	0,158	0,000	0,158	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
HEPTANONE		1,650	0,168	0,252	0,000	0,252	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
1-NONENE		0,970	0,085	0,149	0,033	0,131	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE METHYL ETHYL		0,888	0,241	0,419	0,000	0,419	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE METHYL ETHYL		0,888	0,156	0,272	0,000	0,272	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NONANE		0,842	0,978	1,677	0,000	1,677	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
OCTANE DIMETHYL		0,842	0,278	0,477	0,000	0,477	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOPENTANE N-BUTYL		0,817	0,014	0,024	0,000	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCENE C10-C13	*F	0,800	0,016	0,027	0,005	0,022	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DECENE TRIMETHYL	*C	0,800	2,400	4,137	0,621	3,517	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
METHYLCHLOROBENZENE		0,880	0,192	0,260	0,000	0,000	0,260	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCENE C9 a C12 RAMIFIE	*F	0,800	0,055	0,095	0,019	0,076	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANONE METHYL		1,450	0,025	0,038	0,000	0,038	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
CYCLOHEXANE DIETHYL		0,888	1,950	3,399	0,000	3,399	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
BENZALDEHYDE		0,960	5,624	9,062	0,000	0,000	9,062	0,000	0,000	0,000	0,000
N-DECANAL	*C	2,500	4,900	7,664	0,000	6,131	0,000	0,000	1,533	0,000	0,000
TRIMETHYLBENZENE		0,740	0,285	0,521	0,000	0,057	0,000	0,464	0,000	0,000	0,000
CYCLOALCANE (2 CYCLES C6)	*C	0,731	0,020	0,035	0,000	0,035	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TRIMETHYLBENZENE		0,740	0,209	0,383	0,000	0,042	0,000	0,341	0,000	0,000	0,000
6-METHYL 2-ONE 5-HEPTENE		1,650	0,087	0,135	0,034	0,102	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
N-DECANE		0,842	0,122	0,210	0,000	0,210	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TRIMETHYLBENZENE		0,740	1,028	1,881	0,000	0,207	0,000	1,674	0,000	0,000	0,000
2-PROPENYL BENZENE		0,740	0,175	0,326	0,072	0,000	0,255	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCENE	*F	0,800	0,034	0,059	0,011	0,048	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
BENZALDEHYDE 2-OH		0,960	0,098	0,137	0,000	0,137	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
DIETHYL BENZENE		0,740	0,096	0,175	0,000	0,035	0,000	0,140	0,000	0,000	0,000
METHYL PROPYLBENZENE		0,740	0,441	0,803	0,000	0,161	0,000	0,642	0,000	0,000	0,000
BENZALDEHYDE METHYL		0,960	0,179	0,290	0,000	0,000	0,290	0,000	0,000	0,000	0,000
ACETOPHENONE		0,820	0,162	0,264	0,000	0,000	0,264	0,000	0,000	0,000	0,000
DECANE METHYL		0,780	0,533	0,917	0,000	0,917	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCANE RAMIFIE C11	*F	0,780	0,329	0,566	0,000	0,566	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ETHYL STYRENE		0,740	0,548	1,012	0,000	0,202	0,709	0,000	0,101	0,000	0,000
ETHYL STYRENE		0,740	0,300	0,555	0,000	0,111	0,389	0,000	0,056	0,000	0,000
METHYL DIETHYL BENZENE	*C	0,740	0,727	1,319	0,000	0,356	0,000	0,963	0,000	0,000	0,000
UNDECANE		0,780	0,211	0,362	0,000	0,362	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
NAPHTALENE DIHYDRO		0,700	0,227	0,419	0,000	0,084	0,000	0,335	0,000	0,000	0,000
DIMETHYL STYRENE		0,740	0,016	0,030	0,000	0,006	0,021	0,000	0,003	0,000	0,000
1,3 DIVINYLBENZENE		0,740	0,015	0,028	0,000	0,000	0,000	0,022	0,006	0,000	0,000
ALCENE C10	*F	0,800	0,026	0,046	0,009	0,037	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
BENZENE CHAINE INSATUREE	*F	0,740	0,193	0,355	0,064	0,000	0,227	0,000	0,000	0,000	0,064
BENZENE CHAINE INSATUREE	*F	0,740	0,189	0,350	0,070	0,000	0,245	0,000	0,000	0,000	0,035
DIMETHYLETHYLBENZENE		0,740	0,027	0,049	0,000	0,010	0,000	0,039	0,000	0,000	0,000
BENZENE PROPANOL 2-HYDROXY		1,150	0,150	0,216	0,000	0,024	0,168	0,000	0,024	0,000	0,000
NAPHTALENE TETRAHYDROMETHYL		0,700	0,186	0,341	0,000	0,092	0,000	0,249	0,000	0,000	0,000
AZULENE		0,700	0,066	0,125	0,000	0,025	0,000	0,100	0,000	0,000	0,000
BENZALDEHYDE ETHYL		0,960	0,509	0,834	0,000	0,092	0,000	0,742	0,000	0,000	0,000
BENZOFURANNE METHYL		0,700	0,026	0,043	0,000	0,005	0,034	0,000	0,005	0,000	0,000
NAPHTALENE DIHYDROMETHYL		0,700	0,021	0,039	0,000	0,011	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000
BENZENE 1,1 DIMETHYL 2-PROPENYL		0,740	0,040	0,073	0,000	0,013	0,047	0,000	0,000	0,000	0,013
NAPHTALENE TETRAHYDROMETHYL	*C	0,700	0,114	0,210	0,000	0,057	0,000	0,153	0,000	0,000	0,000
2,6 METHYL 2,4,6 OCTATRIENE		0,970	0,485	0,870	0,348	0,174	0,000	0,348	0,000	0,000	0,000
NAPHTALENE TETRAHYDROMETHYL		0,700	0,028	0,051	0,000	0,014	0,000	0,038	0,000	0,000	0,000
1,4 BENZENE DICARBOALDEHYDE		0,960	0,034	0,049	0,000	0,000	0,043	0,000	0,006	0,000	0,000
ACETOPHENONE ETHYL (ou DIMETHYL)		0,820	0,069	0,114	0,000	0,023	0,000	0,091	0,000	0,000	0,000

*C COMPOSE SUPPOSE
*F FAMILLE IDENTIFIABLE

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	COEF. ETAL.	CONC (ug/m3)	CONC (ppbC)	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	NR	
3-BUTENE 2-ONE 4-PHENYL	*C	1,120	0,326	0,545	0,109	0,109	0,000	0,000	0,000	0,109	0,000	0,218
ACETOPHENONE METHYL	*C	0,820	0,020	0,032	0,000	0,004	0,000	0,029	0,000	0,000	0,000	0,000
BIPHENYL		0,740	0,030	0,056	0,000	0,010	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,047
INDANONE DIMETHYL	*C	0,700	0,034	0,062	0,000	0,017	0,040	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000
BENZENETRIETHYL		0,740	0,014	0,025	0,000	0,008	0,000	0,017	0,000	0,000	0,000	0,000
INDANONE TRIMETHYL		0,740	0,015	0,025	0,000	0,010	0,014	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
BENZENE DIACETHYL		0,740	0,016	0,023	0,000	0,005	0,000	0,019	0,000	0,000	0,000	0,000
DIBENZOFURANNE		0,700	0,218	0,381	0,000	0,160	0,221	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
2-PHENYLPHENOL		1,050	0,024	0,042	0,000	0,017	0,024	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
TRIDECANE/TRIDECANEMETHYL		0,780	0,080	0,133	0,000	0,133	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
O-TERPHENYL		0,680	0,016	0,030	0,000	0,007	0,023	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ALCANE C18-C19	*F	0,780	0,091	0,158	0,000	0,158	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
ANTHRAQUINONE DIMETHYL		1,450	0,044	0,072	0,000	0,004	0,032	0,036	0,000	0,000	0,000	0,000
PROPANONE 2CHLORO(4ETHYLPHENYL)2METHYL		1,650	0,050	0,069	0,000	0,023	0,000	0,046	0,000	0,000	0,000	0,000
NAPHTACENE/CHRYSENE/TRIPHENYLENE		0,680	0,021	0,041	0,000	0,004	0,000	0,036	0,000	0,000	0,000	0,000
COMPOSES NON IDENTIFIES		1,031	45,724	69,729	2,789	39,048	6,276	8,367	8,367	8,367	2,789	6,276
TOTAL			258,007	393,954	8,224	191,67	68,008	70,538	13,703	11,65	15,686	27,036
				1,000	2,09%	48,65%	17,26%	17,91%	3,48%	2,96%	3,98%	6,86%
				OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	NR	

5.2.2.3 - Comparaison simulation-mesures

Les courbes d'évolution de l'ozone simulées avec les quatre mécanismes et mesurées sont représentées figures 55 et 56.

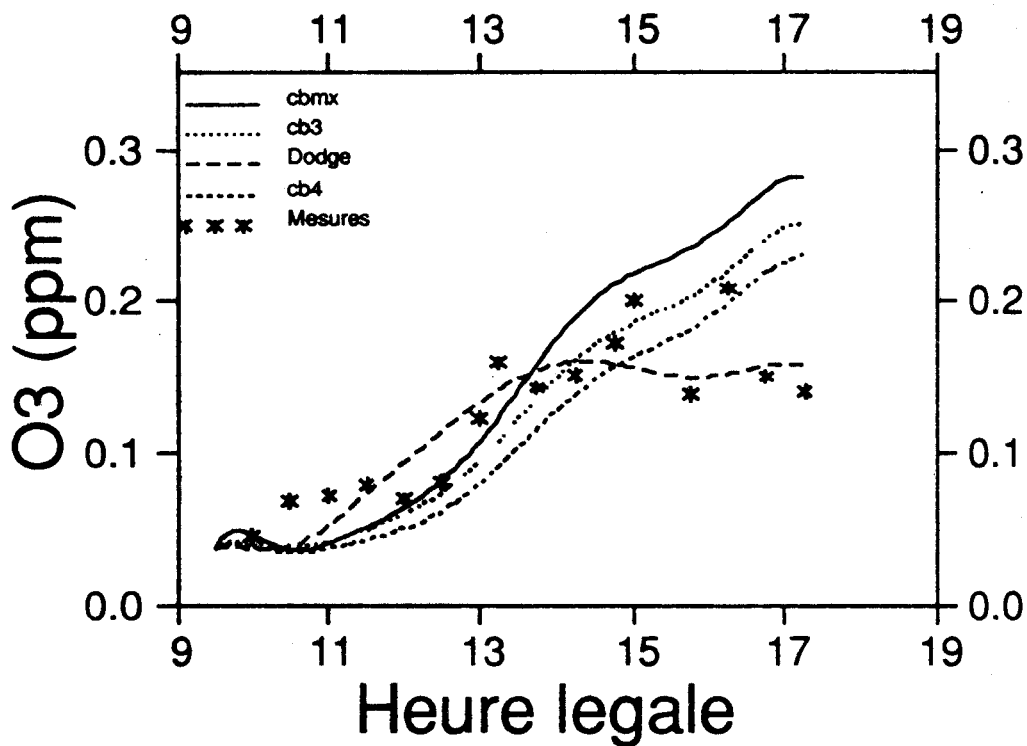


Figure 55 : Comparaison simulations - mesures le 19 septembre 87 avec atténuation des constantes photolytiques

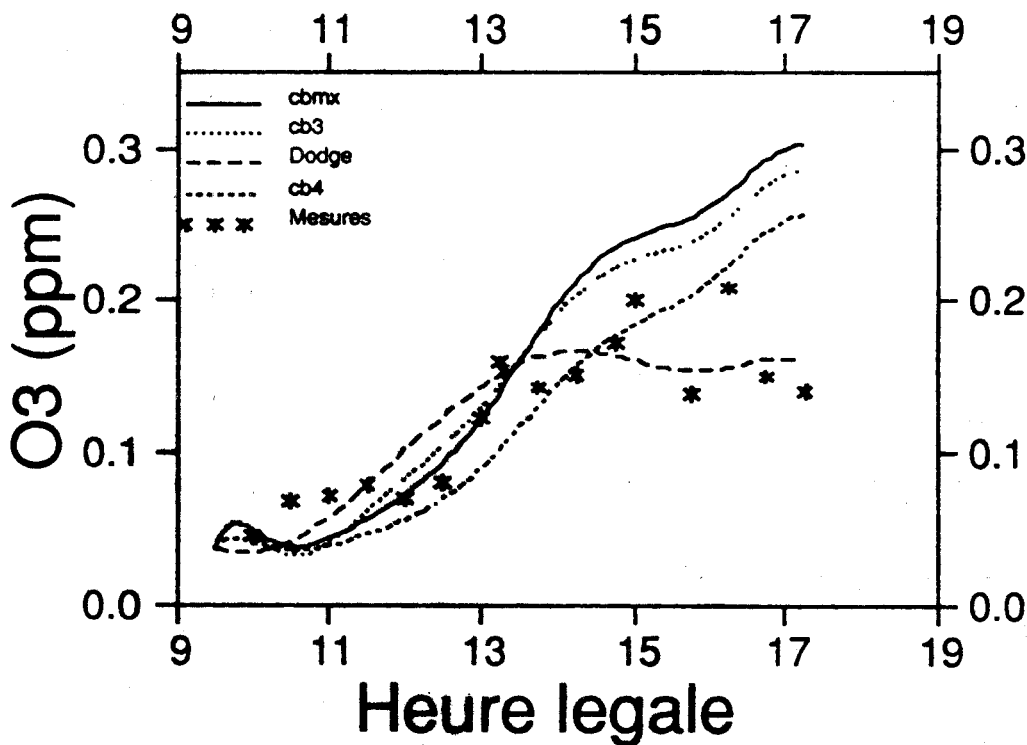


Figure 56 : Comparaison simulations - mesures le 19 septembre 87 sans atténuation des constantes photolytiques

La comparaison de ces deux figures fait apparaître une bonne concordance des mécanismes CB3, CBMX et Dodge, le CB4 étant toujours bien au-dessous de la courbe des mesures.

Il faut remarquer également que la valeur en ozone à 18 heures pour les mécanismes du Carbon Bond n'a pas encore atteint son maximum. Comme l'activité solaire diminue à cette heure de la journée, c'est donc au niveau des réactions chimiques qu'il faut s'interroger et constater que le pourcentage initial en composés hydrocarbonés aromatiques est important par rapport aux autres jours ($\sim 35\%$), ce qui expliquerait cette valeur élevée en ozone en fin de journée.

Une étude plus fine de l'influence des différentes espèces hydrocarbonées détectées dans la zone de Fos-Berre sur la formation d'ozone est actuellement en cours afin d'établir une relation entre la formation des oxydants et la présence de précurseurs spécifiques tels que les aldéhydes et les aromatiques.

Il est difficile de comparer les effets de l'atténuation des constantes photolytiques, les simulations n'ayant pas atteint le maximum en ozone à 18 heures.

5.3 - Tracé d'isopleths

Les mesures enregistrées lors de cette campagne montrent une constance dans les concentrations maximales en ozone, notamment du 16 au 19 Septembre et sont caractéristiques d'un épisode de smog photochimique. Le tableau 22 indique les résultats obtenus pour cinq journées validées pour le modèle.

T A B L E A U 22

Concentrations maximales en ozone mesurées (moyenne 1/4 horaire) et simulées (moyenne horaire)

O ₃ max (ppb)	CB3	CB4	CBMX	DODGE	MESURES
13 Septembre	101	61	71	80	109
16 Septembre	238	153	208	152	152
17 Septembre	299	258	301	151	269
18 Septembre	209	179	235	182	178
19 Septembre	197	151	213	158	209

Il apparaît particulièrement intéressant de tracer des courbes d'égales concentrations en ozone et de déterminer, si possible, l'influence du rapport $R = \text{HCNM}/\text{NO}_x$ sur la concentration maximale en ozone comme cela avait été fait pour les précédentes campagnes.

Lors de cette campagne, les mesures montrent une faible variation des concentrations initiales en hydrocarbures et en oxydes d'azote puisque les valeurs de R ne varient que de 10 à 20 environ. De plus, ces quantités de précurseurs ne sont pas importantes, et inférieures à ce qui avait été enregistré dans le Nord - Pas de Calais.

Les isopleths, pour les journées du 17 et du 19 Septembre, sont présentées dans les pages suivantes, avec pour chaque tracé quatre droites d'égale valeur du rapport R : $R = 4, 10, 20$ et 90 .

Nous présentons également pour la journée du 17, des isopleths tenant compte de l'atténuation des constantes photolytiques et ceci pour chacun des mécanismes étudiés.

Interprétation des isopleths

L'observation de ces isopleths amène aux constatations suivantes :

- si l'on maintient la concentration initiale en NO_x constante et que l'on augmente celle en HCNM (déplacement sur une horizontale), les valeurs maximales en O_3 ne varient quasiment pas pour les courbes avec ou sans atténuation.

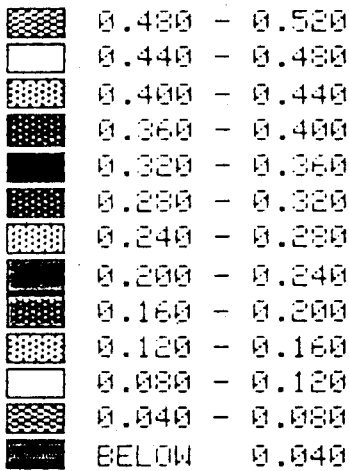
En revanche, à concentration initiale en HCNM constante, et en augmentant celle en NO_x (déplacement sur une verticale), les teneurs maximales en O_3 obtenues sont nettement supérieures dans le cas où les constantes ne sont pas atténuées. Ceci est dû au fait que les parties rectilignes des isopleths ne présentent pas les mêmes pentes suivant qu'elles correspondent à une simulation avec ou sans atténuation des constantes photolytiques.

Par conséquent, l'atténuation apportée aux constantes photolytiques déforme les isopleths dans le sens des valeurs croissantes de R . Si, par exemple l'on considère les résultats du 17 Septembre avec le mécanisme du CB_4 , toutes les courbes sont parallèles au rapport $R = 4$ quand il n'y a aucune atténuation, elles deviennent parallèles à $R = 6$ pour des valeurs supérieures à 80 ppb en O_3 si l'atténuation est de 66 %. Ceci montre l'importance de la bonne évaluation des coefficients d'atténuation à apporter aux différentes réactions photolytiques.

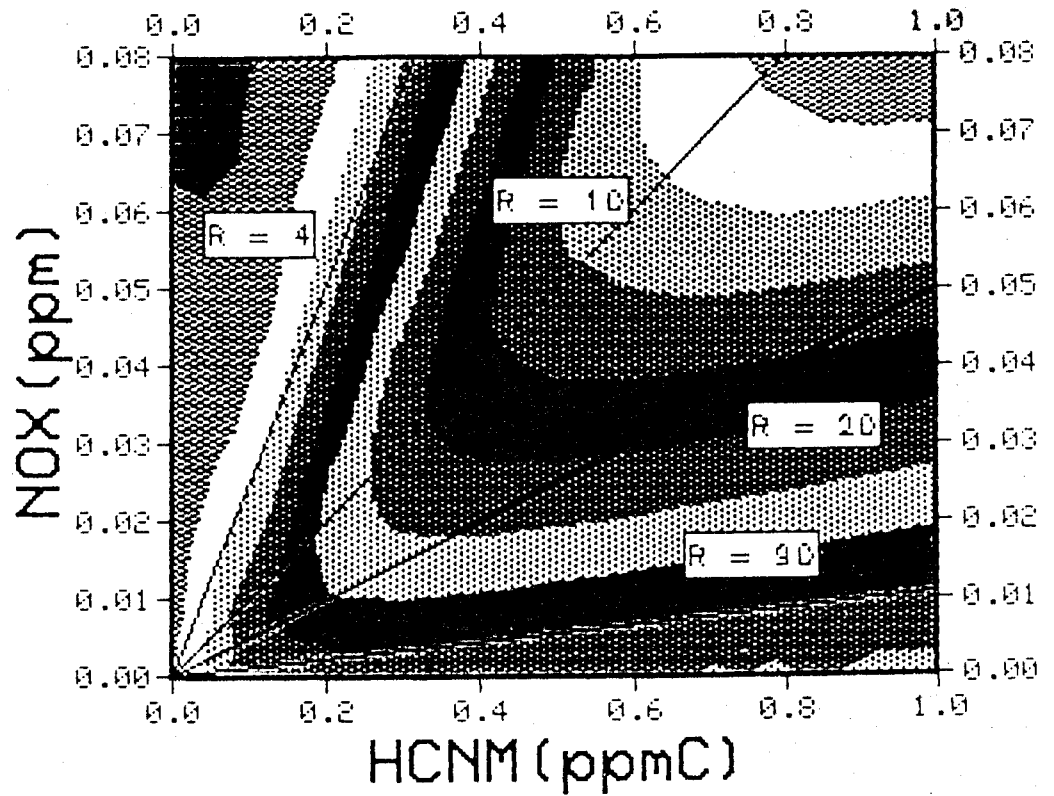
Isoconcentrations en OZONE

Campagne de Fos Berre : le 17/9/87

$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$

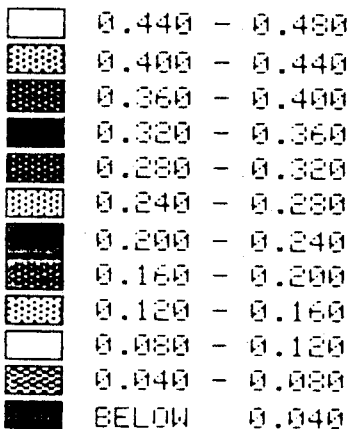


O3 (PPM)

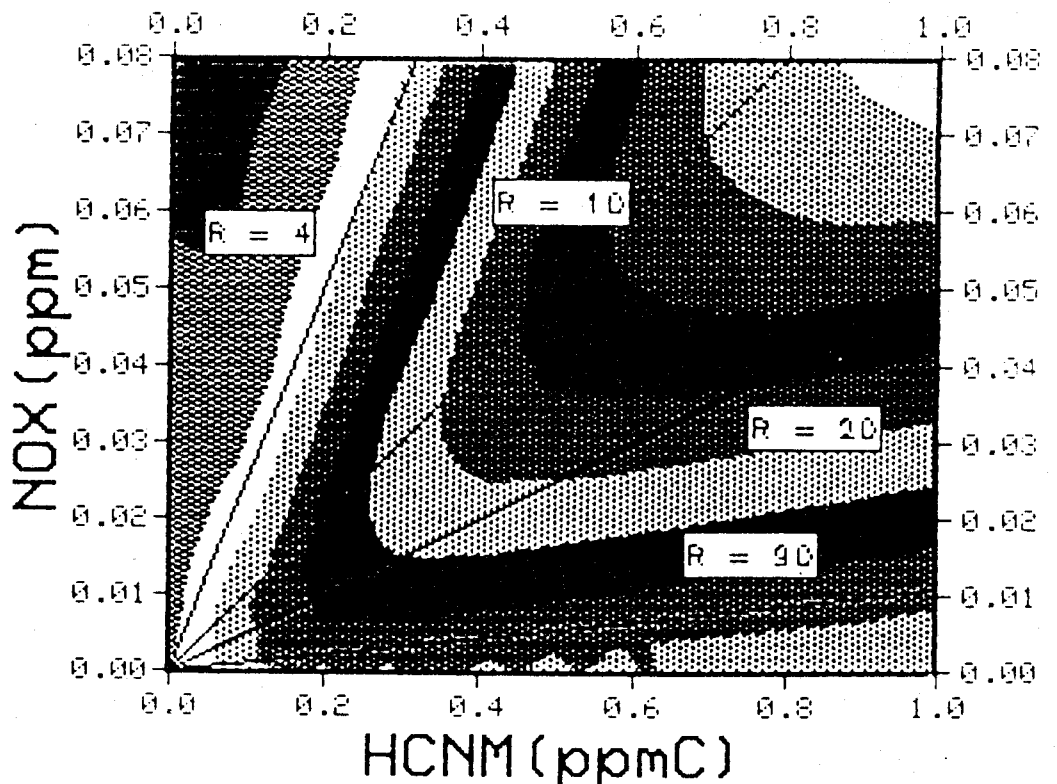


mecanisme CB3 : sans atténuation

$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$



O3 (PPM)

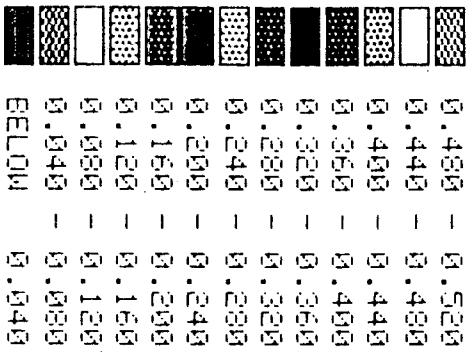


mecanisme CB3 : avec atténuation

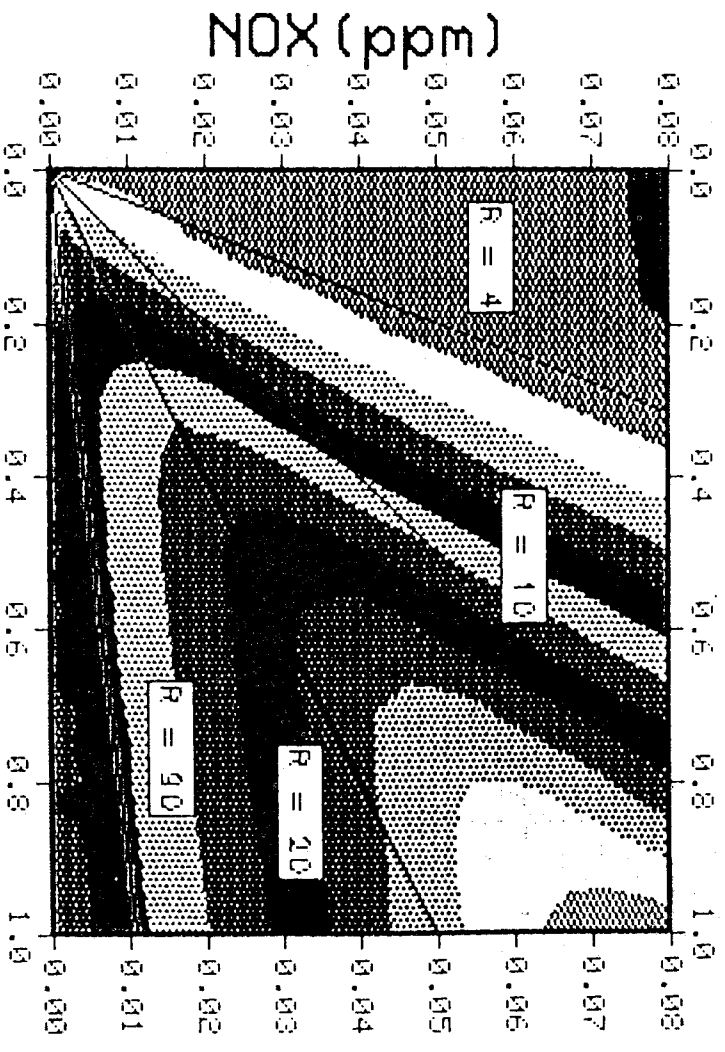
Isoconcentrations en OZONE

Campagne de Fos Berre : le 17/9/87

R = HCNM / NOX



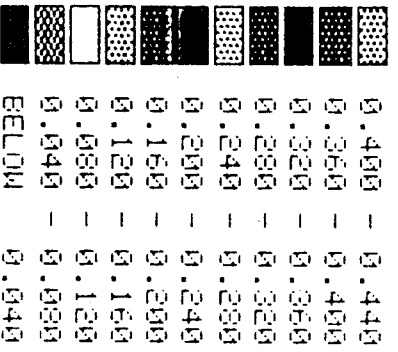
O3 (PPM)



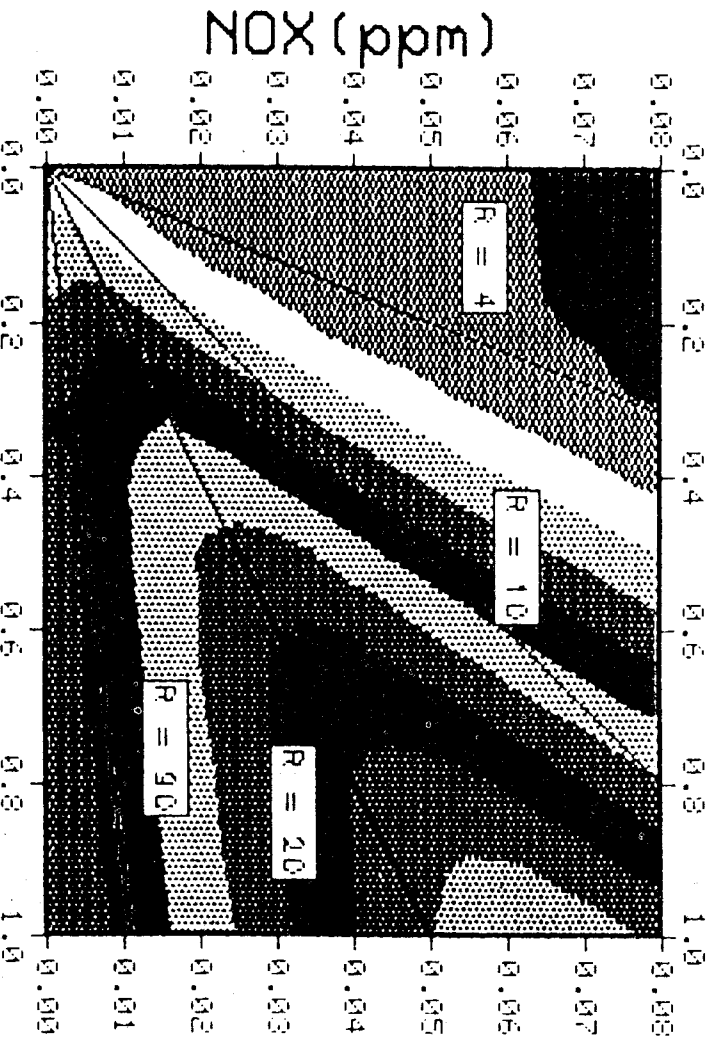
HCNM (ppmC)

mecanisme CB4 : sans atténuation

R = HCNM / NOX



O3 (PPM)



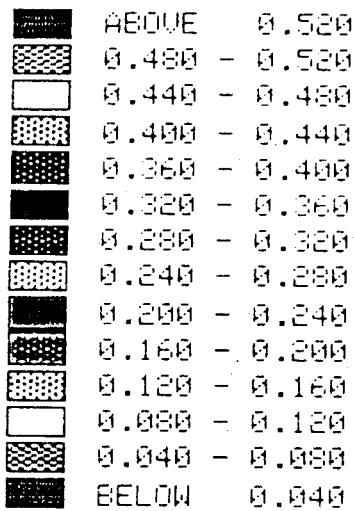
HCNM (ppmC)

mecanisme CB4 : avec atténuation

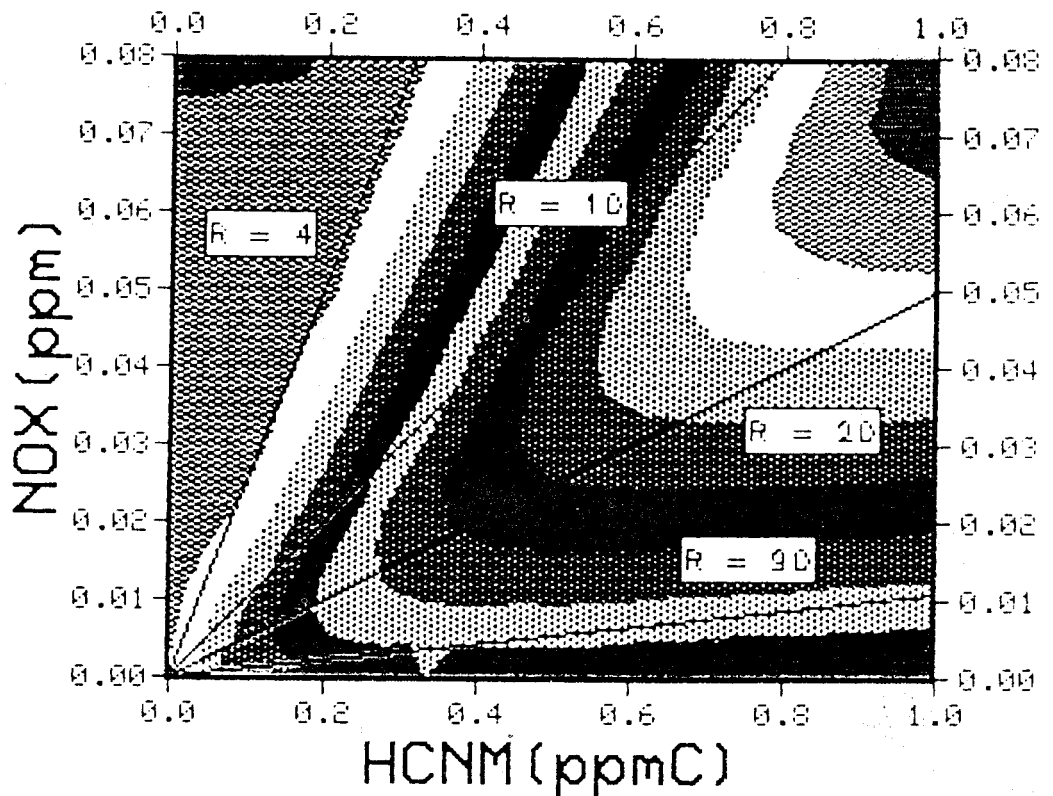
Isoconcentrations en OZONE

Campagne de Fos Berre : le 17/9/87

$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$

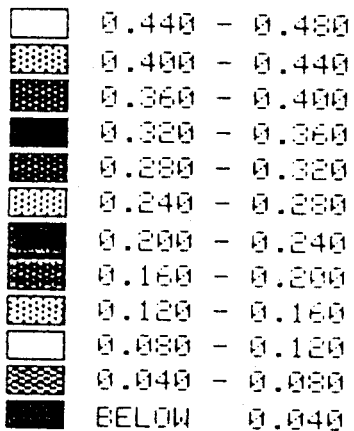


O3 (PPM)

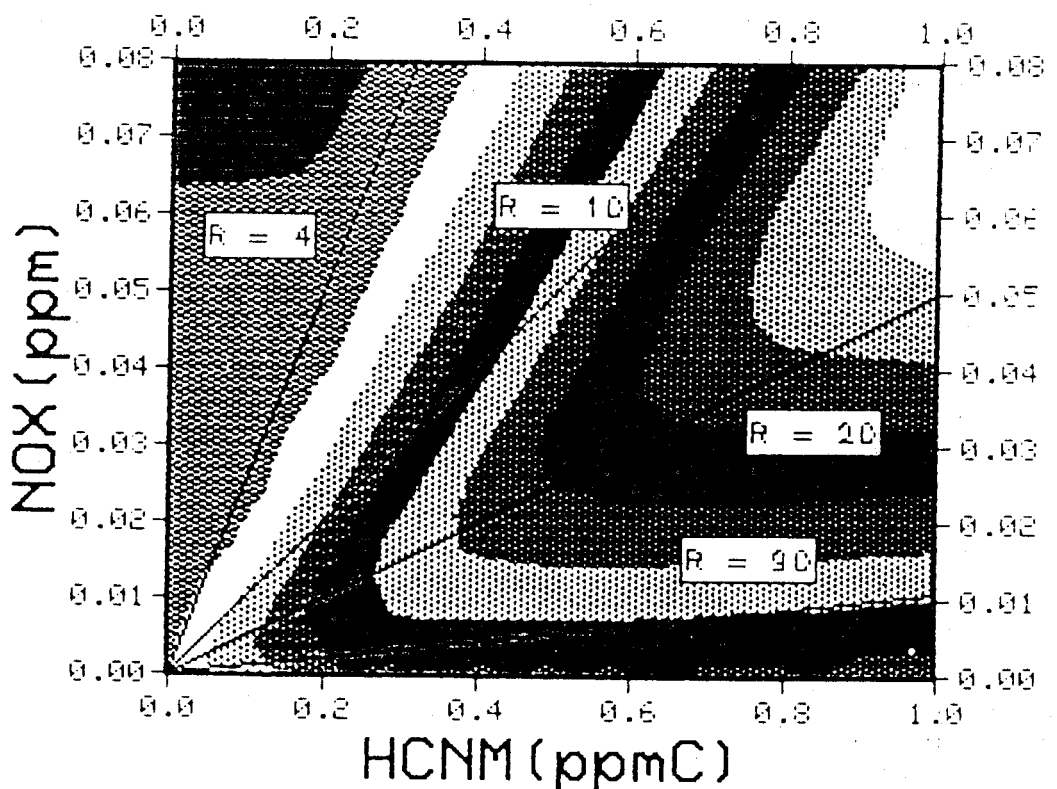


mecanisme CBMX: sans atténuation

$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$



O3 (PPM)

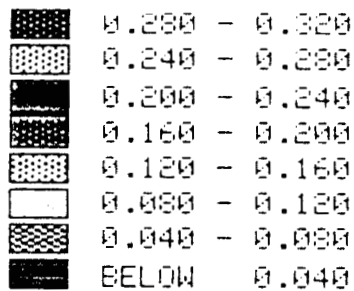


mecanisme CBMX: avec atténuation

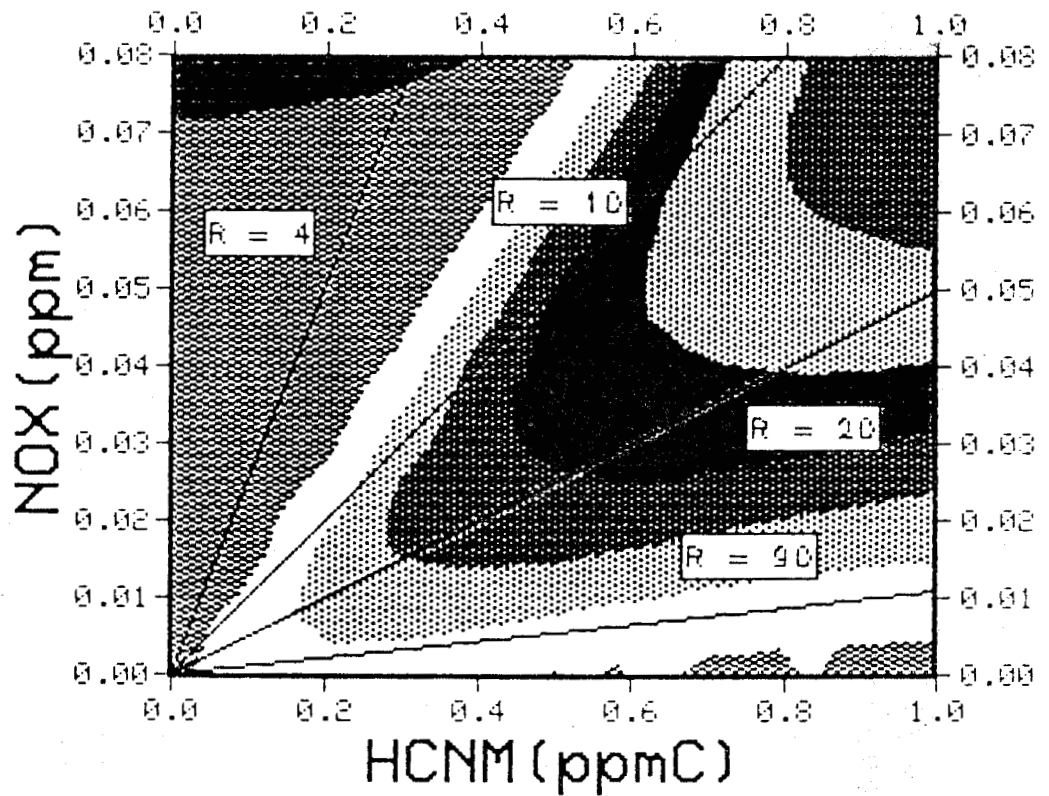
Isoconcentrations en OZONE

Campagne de Fos Berre : le 17/9/87

$$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$$

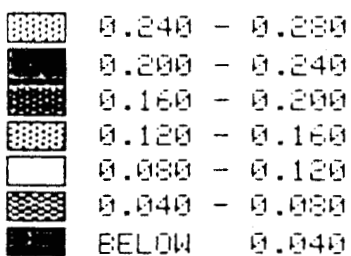


O3 (PPM)

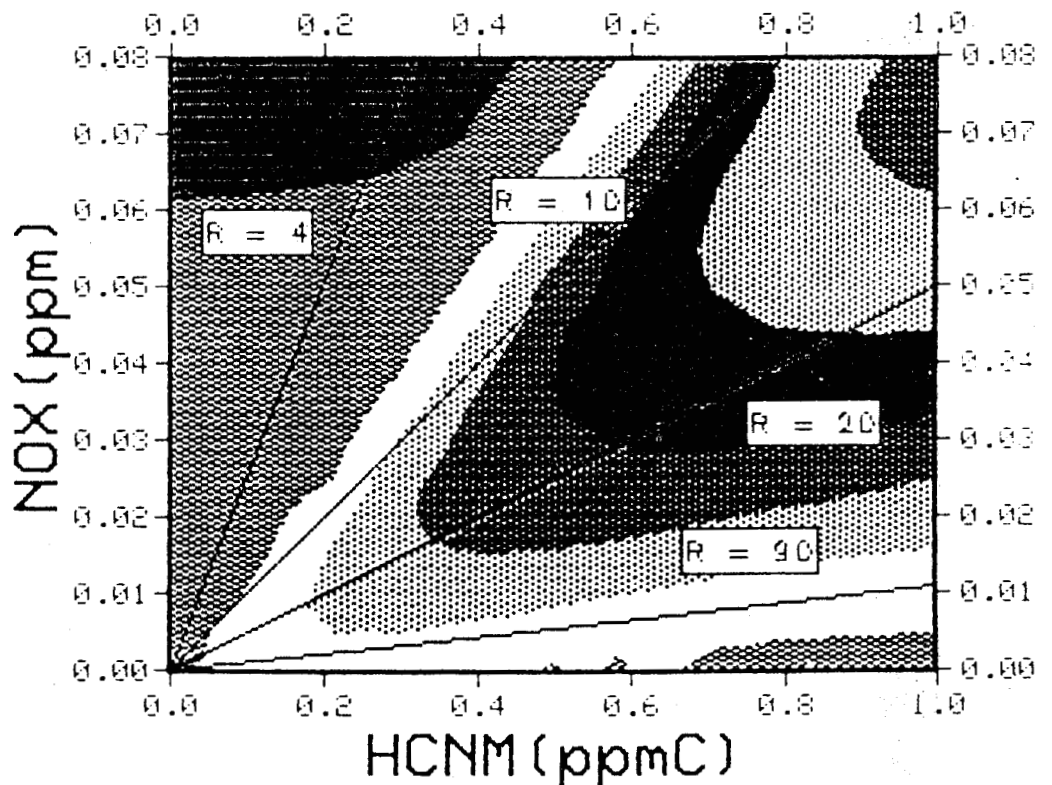


mecanisme de DODGE sans atténuation

$$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$$



O3 (PPM)

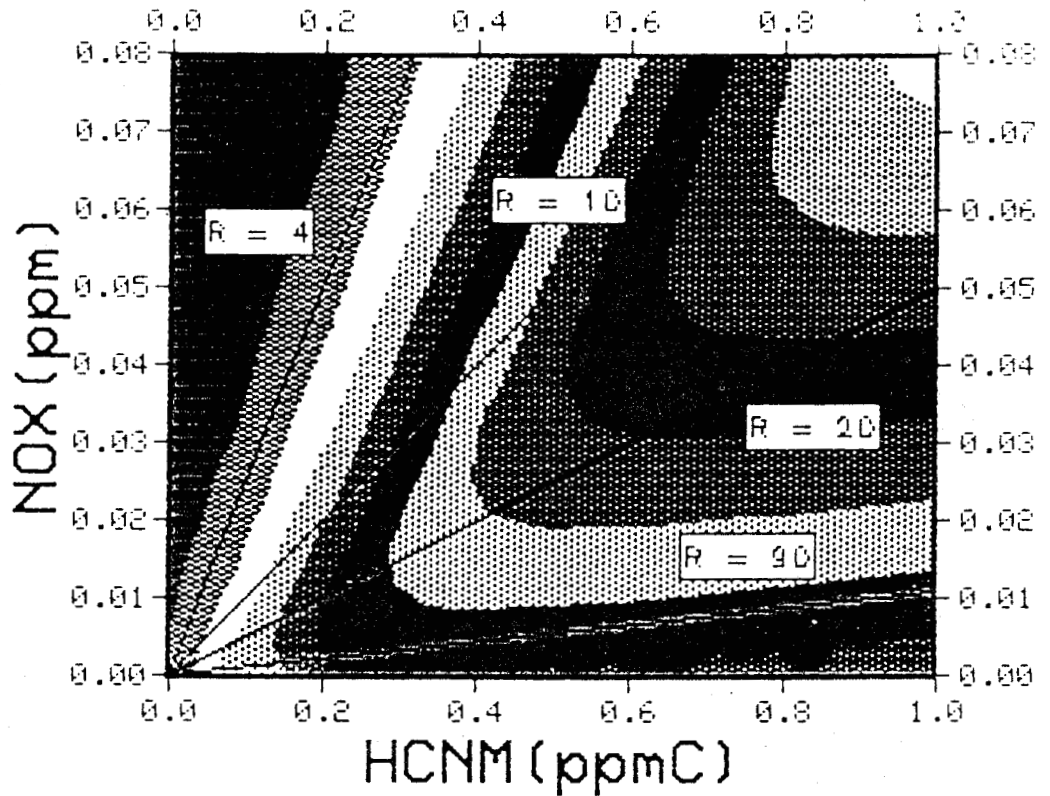
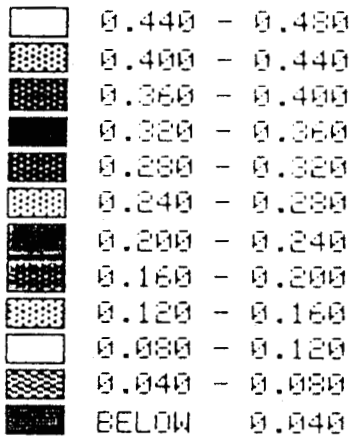


mecanisme de DODGE avec atténuation

Isoconcentrations en OZONE

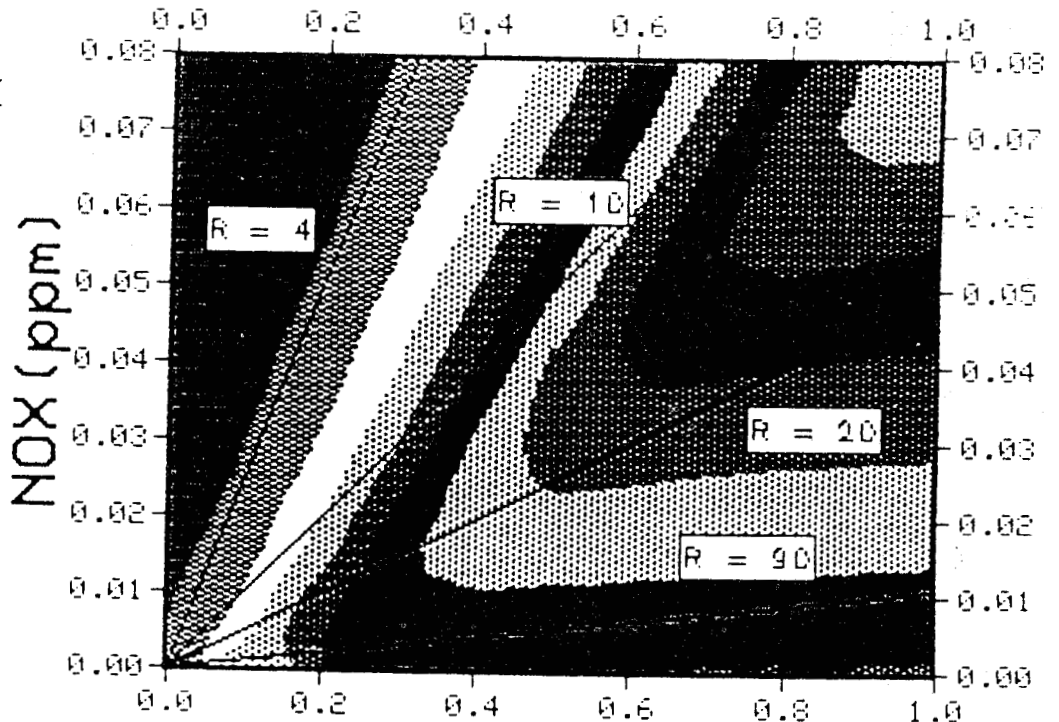
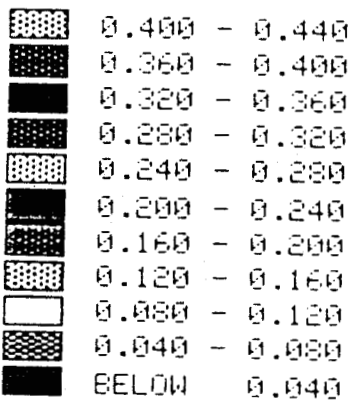
Campagne de Fos Berre : le 19/9/87

$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$



mecanisme CB3

$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$

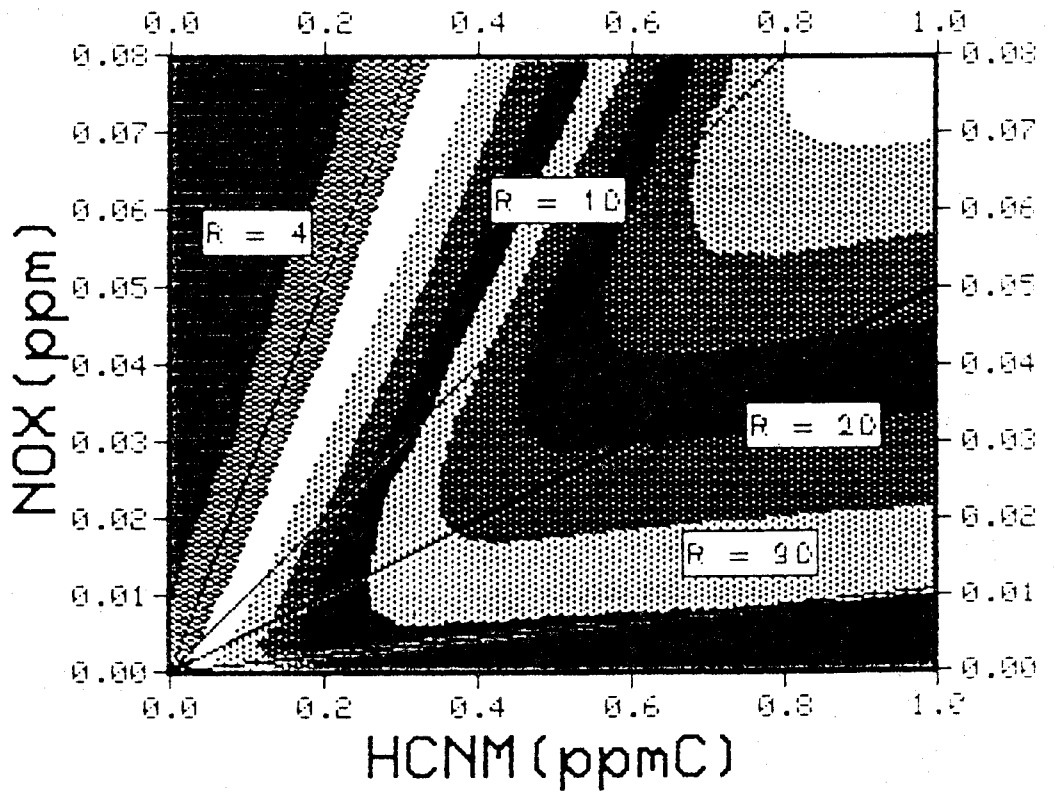
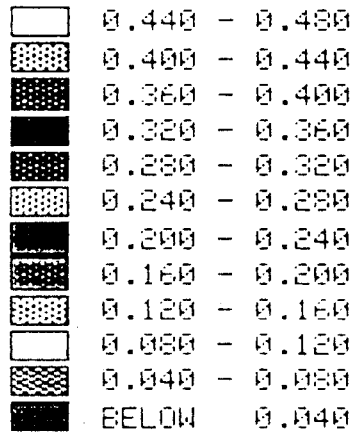


mecanisme CB4

Isoconcentrations en OZONE

Campagne de Fos Berre : le 19/9/87

$R = \text{HCNM} / \text{NOX}$



mecanisme CBMX

- L'épisode de smog photochimique, modélisé à partir de mesures réelles sur le terrain, est caractérisé sur les isopleths par des allures de courbes très similaires pour les quatre jours à forte pollution. Ces isopleths permettent également d'imaginer ce qu'aurait pu être la valeur maximale en ozone si les teneurs en polluants primaires étaient plus élevées. En effet, si l'on double les quantités initiales en NO_x et HCNM mesurées sur le terrain de 20 à 40 ppb pour NO_x et de 0,3 à 0,6 ppmC pour HCNM, teneurs tout à fait plausibles et rencontrées assez souvent, la concentration maximale en ozone atteinte est de 400 ppb. Il est donc clair que, par régime anticyclonique et avec des températures élevées, les émissions doivent être diminuées, d'autant plus que les niveaux d'ozone élevés le sont à près de 50 km des sources émettrices et touchent par conséquent les zones urbaines et rurales. L'effet de brise de mer l'après-midi vient renforcer ce transport à longue distance.

5.4 - Réduction des émissions

Le tracé des isopleths étudié précédemment et obtenu à partir d'un grand nombre de simulations (121 au minimum) a pour but de calculer les réductions des émissions nécessaires pour abaisser les concentrations d'ozone à un niveau non préjudiciable à la santé et à l'environnement.

Afin de calculer au mieux ces réductions, deux jours ont été choisis pour cette étude, le 17 et le 19 Septembre, car toutes les mesures ont pu être validées sur le terrain et notamment les hydrocarbures non méthaniques.

Les résultats de ces calculs sont indiqués dans le tableau 23 pour le 17 Septembre avec les mécanismes du Carbon Bond, et dans le tableau 24 pour le 19 Septembre avec ces mêmes mécanismes. Des problèmes de calcul sur l'ordinateur n'ont pas permis d'estimer une réduction avec le mécanisme de Dodge.

Ces simulations viennent confirmer le fait que, si les HCNM restent constants, une réduction des oxydes d'azote ne diminue pas les concentrations maximales en ozone mais au contraire les augmente légèrement (1 à 7 %). En revanche, une réduction en composés organiques volatils (COV) est beaucoup plus efficace pour obtenir une diminution de la concentration maximale en ozone.

En plus des résultats rassemblés dans les tableaux 23 et 24, le calcul du pourcentage de réduction des COV à envisager pour obtenir une concentration maximale en ozone de 120 ppb en moyenne horaire a été effectué dans trois cas de réduction des NO_x . Les résultats sont présentés dans le tableau 25 ci-après.

% réduction NO _x	% réduction HCNM	% variation de la concentration maximale en O ₃		
		CB3 (O ₃ max = 299 ppb)	CB4 (O ₃ max = 258 ppb)	CBMX (O ₃ max = 301 ppb)
5 %	0,0	- 1,0	+ 2,8	+ 1,7
	- 10,0	- 2,8	- 8,9	- 7,0
	- 20,0	- 6,0	- 21,3	- 18,0
	- 30,0	- 11,4	- 33,7	- 30,4
	- 40,0	- 20,5	- 45,6	- 43,1
	- 50,0	- 33,5	- 57,1	- 55,2
	- 60,0	- 48,2	- 67,4	- 66,5
	- 70,0	- 62,3	- 75,6	- 75,8
	- 80,0	- 74,9	- 77,3	- 80,4
	- 90,0	- 79,7	- 77,4	- 80,5
	- 100,0	- 79,9	- 77,5	- 80,6
10 %	0,0	- 3,7	+ 7,5	+ 5,2
	- 10,0	- 4,8	- 2,9	- 6,0
	- 20,0	- 6,9	- 15,1	- 18,2
	- 30,0	- 10,9	- 27,8	- 30,8
	- 40,0	- 18,0	- 40,4	- 43,1
	- 50,0	- 29,4	- 52,4	- 54,9
	- 60,0	- 44,0	- 63,7	- 65,7
	- 70,0	- 58,9	- 72,9	- 74,1
	- 80,0	- 72,4	- 76,8	- 77,1
	- 90,0	- 79,3	- 76,9	- 77,2
	- 100,0	- 79,5	- 77,0	- 77,2
15 %	0,0	- 3,7	+ 7,5	+ 2,2
	- 10,0	- 4,8	- 2,9	- 3,2
	- 20,0	- 6,9	- 15,1	- 12,6
	- 30,0	- 10,9	- 27,8	- 24,9
	- 40,0	- 18,0	- 40,4	- 37,7
	- 50,0	- 29,4	- 52,4	- 50,4
	- 60,0	- 44,0	- 63,7	- 62,5
	- 70,0	- 58,9	- 72,9	- 73,5
	- 80,0	- 72,4	- 76,8	- 80,0
	- 90,0	- 79,3	- 76,9	- 80,1
	- 100,0	- 79,5	- 77,0	- 80,2

Tableau 23 : Variation en ozone suivant les réductions d'émissions des précurseurs le 17 septembre 87

% réduction NO _x	% réduction HCNM	% variation de la concentration maximale en O ₃		
		CB3 (O ₃ max = 197 ppb)	CB4 (O ₃ max = 151 ppb)	CBMX (O ₃ max = 213 ppb)
5 %	0,0	- 0,9	+ 3,0	+ 0,1
	- 10,0	- 6,8	- 10,7	- 6,9
	- 20,0	- 17,5	- 26,0	- 17,9
	- 30,0	- 30,5	- 40,9	- 33,2
	- 40,0	- 44,2	- 54,1	- 47,9
	- 50,0	- 57,4	- 66,4	- 61,5
	- 60,0	- 69,7	- 76,3	- 73,4
	- 70,0	- 80,0	- 83,8	- 82,3
	- 80,0	- 86,9	- 88,1	- 87,9
	- 90,0	- 90,4	- 90,5	- 90,6
	- 100,0	- 91,8	- 90,9	- 91,6
10 %	0,0	- 1,1	+ 4,7	+ 4,7
	- 10,0	- 5,3	- 7,0	- 7,0
	- 20,0	- 15,5	- 22,6	- 22,6
	- 30,0	- 28,2	- 38,3	- 38,3
	- 40,0	- 41,7	- 51,7	- 51,7
	- 50,0	- 55,3	- 64,5	- 64,5
	- 60,0	- 68,0	- 75,0	- 75,0
	- 70,0	- 78,8	- 82,8	- 82,8
	- 80,0	- 86,2	- 87,6	- 87,6
	- 90,0	- 90,1	- 90,1	- 90,1
	- 100,0	- 91,7	- 90,7	- 90,7
15 %	0,0	- 2,3	+ 5,5	+ 0,8
	- 10,0	- 3,9	- 3,9	- 4,8
	- 20,0	- 6,4	- 19,0	- 13,4
	- 30,0	- 11,1	- 34,9	- 26,8
	- 40,0	- 18,9	- 49,0	- 42,6
	- 50,0	- 31,4	- 62,4	- 57,1
	- 60,0	- 46,1	- 73,4	- 70,1
	- 70,0	- 60,6	- 81,9	- 80,1
	- 80,0	- 73,7	- 87,1	- 86,7
	- 90,0	- 79,5	- 89,8	- 90,0
	- 100,0	- 79,7	- 90,6	- 91,3

Tableau 24 : Variation en ozone suivant les réductions d'émissions des précurseurs le 19 septembre 87

T A B L E A U 25

*Pourcentage de réduction en COV pour atteindre
120 ppb d'ozone en valeur maximale*

		NO _x réduits de		
		5 %	10 %	15 %
Mécanismes		COV réduits de (%)		
17 Septembre	CB3	67,3	68,6	70,0
	CB4	46,8	48,9	50,8
	CBMX	54,2	55,9	57,9
19 Septembre	CB3	50,4	52,1	53,6
	CB4	41,0	43,4	45,1
	CBMX	49,5	51,1	52,9

Par conséquent, une réduction en COV de l'ordre de 50 % est à envisager si l'on veut diminuer les niveaux d'ozone de 250 ppb environ à 120 ppb en moyenne horaire. Ce résultat vient confirmer un certain nombre d'études qui avaient envisagé une réduction en COV du même ordre de grandeur (32).

5.5 - Examen critique des résultats

Le régime anticyclonique du mois de Septembre 1987 a permis d'enregistrer des niveaux très élevés en ozone, conditions favorables pour tester un modèle de pollution photooxydante. L'épisode de smog photochimique du 16 au 19 Septembre a donc permis de tester le modèle EKMA, avec des données d'entrée pratiquement toutes validées sur le terrain et avec un suivi de la masse d'air par deux véhicules laboratoires, évitant ainsi toute perte de trajectoire et toute approximation dans les données d'entrée comme c'est le cas avec les mesures à point fixe.

Les quatre journées de smog ont été très semblables au niveau des concentrations maximales en O₃ et initiales en HCNM et NO_x.

Les simulations ont donné globalement de bons résultats et il est à noter que la concordance entre les courbes simulées et les mesures est nettement améliorée si le début de simulation est choisi une heure plus tôt que l'instant où ont démarré les mesures sur le terrain. Il est donc à retenir pour de prochaines campagnes l'importance de commencer les mesures dès le début de l'activité photochimique. Ce moment pourrait par exemple être déterminé a priori en faisant une simulation "à vide" avec les paramètres du site de mesures envisagé.

En ce qui concerne les mécanismes chimiques, le CB3 semble donner de meilleurs résultats ainsi que, dans une moindre mesure, le Dodge et le CBMX. Le mécanisme CB4 est toujours en-dessous des valeurs mesurées mais il faut préciser que ce mécanisme est plus adapté à la pollution d'une zone urbaine et par conséquent à des teneurs en hydrocarbures et en oxydes d'azote différentes de celles enregistrées dans la zone industrielle de Fos-Berre.

Les réductions des émissions calculées par le modèle pour ne pas dépasser une limite fixée en O_3 sont du même ordre de grandeur que celles envisagées par d'autres études; il faut réduire d'environ 50 % les émissions en composés organiques volatils pour ne pas dépasser 120 ppb en O_3 . Il est important de noter que les calculs effectués confirment le fait qu'il est préférable, avec un rapport $R = HCNM/NO_x$ compris entre 10 et 20, de réduire les hydrocarbures plutôt que les oxydes d'azote.

6 - CONCLUSION

Les campagnes de mesures organisées en Octobre 1986 dans le Nord - Pas de Calais et en Septembre 1987 dans la zone de Fos-Berre ont permis de tester le modèle EKMA dans des conditions climatiques très différentes : une période peu ensoleillée dans le Nord avec des niveaux d'ozone très faibles et une autre à Fos, particulièrement favorable à la formation d'un smog photochimique.

Bien que le modèle ait été initialement prévu pour être appliqué à des épisodes de forte pollution, les simulations relatives au Nord - Pas de Calais ont donné globalement de bons résultats, c'est à dire des valeurs calculées proches de celles mesurées. Le modèle EKMA ne semble donc pas si limitatif que ne le prévoyait l'US. EPA mais ceci serait évidemment à confirmer par la réalisation d'autres campagnes de mesures avec des moyens au moins équivalents à ceux utilisés pour la campagne de Fos-Berre.

En ce qui concerne les mécanismes chimiques, il est difficile d'affirmer que l'un donne de meilleurs résultats que l'autre mais il faut souligner que le mécanisme CB3 est très souvent, et dans des conditions très dissemblables, le plus proche de la réalité.

Aucune conclusion définitive ne peut être avancée quant à la validité des mécanismes CB4 et CBMX, car ils n'ont été utilisés que pour la campagne de Fos et ont fait l'objet de peu d'études à ce jour.

C O N C L U S I O N

Les études présentées dans ce mémoire entrent dans le cadre de l'amélioration de nos connaissances en matière de pollution de l'atmosphère par l'ozone et les autres oxydants photochimiques. L'utilisation de modèles numériques apparaît aujourd'hui indispensable pour tenter de comprendre le processus de formation de l'ozone et déterminer les polluants précurseurs prépondérants afin d'envisager une réduction efficace de ce type de pollution.

La première partie de ce travail a montré l'impact que peut avoir l'adoption du régime de l'heure d'été sur la formation de composés comme l'ozone et le nitrate de peroxyacétyle. Cette étude de modélisation, menée dans des conditions très différentes de dates, de profils d'émissions de précurseurs ou encore de mécanismes chimiques montre que, dans tous les cas considérés, le passage de l'heure d'hiver à l'heure d'été entraîne une augmentation d'environ 10 % de la concentration maximale en ozone.

Cet impact apparaît encore plus important lorsque l'on constate que ce changement d'heure annihilerait une réduction de 25 % des émissions de précurseurs. Ceci montre que l'objectif national visant à réduire de 30 % les émissions de composés organiques volatils serait immédiatement atteint pendant six mois de l'année par l'abandon du régime de changement d'heure.

Les mesures effectuées par les réseaux de mesure de la pollution pendant la période étudiée sont venues confirmer ces résultats mais des études analogues concernant des périodes différentes de celle que nous avons examinée (Septembre 1985) seraient indispensables pour conclure définitivement.

La seconde partie de notre travail a consisté en des suivis de masses d'air et des polluants au cours de plusieurs journées de campagnes de mesures menées en différents sites afin d'étudier l'évolution spatio-temporelle des espèces chimiques présentes dans un panache urbain ou industriel et intervenant dans le processus de formation de l'ozone. La confrontation des valeurs observées aux résultats des simulations relatives à ces mêmes jours a montré une assez bonne concordance entre les teneurs en ozone mesurées et calculées, ce qui tend à prouver que le modèle utilisé est bien adapté aux conditions de mesures.

Ces études sur sites ont également permis aux différentes équipes d'améliorer progressivement leurs techniques de prélèvement et d'analyse et d'avoir plus d'assurance sur le suivi d'une pollution donnée au moyen du relais efficace de deux véhicules laboratoires. Une plus grande précision obtenue sur les mesures a entraîné une amélioration de la qualité des données d'entrée.

Lors de la campagne de Fos-Berre, des teneurs maximales en ozone de l'ordre de 300 ppb ont été enregistrées, soit environ six fois les valeurs des moyennes habituellement mesurées en France, mais tout de même nettement inférieures à celles que peuvent enregistrer des villes comme Los Angeles (580 ppb en moyenne horaire) ou Mexico (200 ppb en moyenne annuelle, avec des pointes à 1000 ppb).

Il faut également préciser que ces teneurs de 300 ppb ont été observées pendant quatre jours jusqu'à plus de 50 km des principales sources industrielles, ce qui confirme l'existence du phénomène de transport des polluants à distance, des zones urbaines et industrielles vers les zones rurales.

Les deux études présentées dans ce mémoire ont mis en évidence l'importance du rapport $R = \text{HCNM}/\text{NO}_x$, rapport des teneurs en polluants primaires, sur la formation de l'ozone. La campagne du Nord - Pas de Calais a notamment permis d'avoir des informations sur la sensibilité des mécanismes aux valeurs de ce rapport R.

Les résultats des simulations de la campagne de Fos-Berre ont démontré la nécessité de commencer les mesures tôt le matin, au début de l'activité photochimique. Un calcul de réduction des émissions de composés organiques volatils (COV), effectué pour cette même campagne, a indiqué qu'une réduction de 50 % en COV accompagnée d'une diminution de 5 à 10 % des oxydes d'azote permettrait d'abaisser de 250 à 120 ppb la concentration maximale en ozone. Ce calcul n'a pu être effectué pour le Nord - Pas de Calais en raison des niveaux trop faibles enregistrés durant toute la campagne.

Bien que nous ayons amélioré la structure du modèle en introduisant la possibilité de tenir compte des paramètres comme la température et la couverture nuageuse, certains autres facteurs mériteraient d'être affinés. Les plus importants sont, sans doute, les concentrations des polluants en altitude qui devraient être mesurées à l'aide de ballons libres équipés d'analyseurs, ainsi que le mode de calcul des émissions qui est à adapter à chaque type de site émetteur. Ces améliorations sont indispensables à l'obtention d'un modèle encore plus fiable et représentatif de l'atmosphère étudiée.

Sur le plan de l'exploitation des résultats, une étude de sensibilité du modèle aux différentes espèces hydrocarbonées, présentes en particulier pendant la période de smog photochimique, est envisagée afin d'identifier plus précisément le ou les composés éventuellement prépondérants au cours de ce processus.

Enfin, la chimie des autres oxydants photochimiques, acide nitrique, PAN..., mériterait à l'avenir autant d'attention que celle de l'ozone à laquelle nous nous sommes plus spécialement intéressés dans un premier temps.

La mise au point de méthodes d'analyses performantes de ces composés, actuellement menée dans nos deux laboratoires permettra à l'avenir de répondre à cette attente.

La réalisation de nouvelles campagnes mettant en jeu ces méthodes d'analyses et incluant des mesures au sol et en altitude devrait permettre d'améliorer encore la compréhension des mécanismes réactionnels, l'exploitation des résultats des simulations devrait aboutir à l'élaboration d'une stratégie efficace de contrôle de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) HAAGEN-SMIT A.J, "Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog", *Indust. Eng. Chem.*, 44, 1352 (1952).
- (2) U.S. National Academy of Sciences. Ozone and Other Photochemical Oxidants. Washington D.C., 1977.
- (3) ATKINSON R., LLOYD A.C., "Evaluation of Kinetic and Mechanistic Data for Modeling of Photochemical Smog", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 315 (1984).
- (4) KILLUS J.P., WHITTEN G.Z., A new carbon bond mechanism for air quality modeling, U.S. EPA, Report n° EPA-600/3-83-041.
- (5) LEONE J.A., SEINFELD J.H, Analysis of the characteristics of complex chemical reaction mechanisms : application to photochemical smog chemistry. *Envir. Sci. Technol.* 18, 280-287 (1985).
- (6) PENNER J.E., WALTON J.J. (1982). Air quality model update, Lawrence Livermore Laboratory Report UCID - 19300. Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, Livermore, California.
- (7) ATKINSON R., LLOYD A.C., WINGES L. (1982). An updated chemical mechanism for hydrocarbons /NO_x/SO₂ photo-oxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models. *Atmospheric Environment* 16, 1341-1355.
- (8) BAULCH D.A., COX R.A., HAMPSON R.F., KERR J.A., WATSON R.T., "Evaluated Kinetic and Photochemical data for Atmospheric Chemistry", *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 9, 295 (1980).
- (9) CARTER W.P.L., WINER A.M., DARNALL K.R., PITTS J.N., Smog chamber studies of temperature effects in photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.*, 13, p 1094 (1979).

- (10) ATKINSON R., "Kinetics and Mechanism of the gas phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds under atmospheric conditions", *Chem. Rev.* (1986), 86, 69.
- (11) ATKINSON R., "A Structure -activity relationship for the estimation of rate constants for the gas- phase reactions of OH radicals with organic compounds", *Int. J. Chem. Kinetics* (1987), 19, 799.
- (12) Livre blanc sur les pluies acides, Juin 1984.
- (13) JOSHI S.B., DODGE M.C., BUFALINI J.J., "Reactivities of selected organic compounds and contamination effects, *Atmos. Env.*, 16, 1301 (1982).
- (14) SPICER C.W., Smog chamber studies of NO_x transformation rate and nitrate/precursor relationships, *Environ. Sci. Technol.*, 17, 112 (1983).
- (15) LEONE J.A., FLAGAN R.C., GROSJEAN D., SEINFELD J.H., An outdoor smog chamber and modeling study of toluene-NO_x photo-oxidation, *Int. J. Chem. Kinet.*, 17, 177 (1985).
- (16) CARTER W.P.L., ATKINSON R., WINER A.M., PITTS J.N., Evidence for chamber dependent radical sources : Impact on kinetic computer models for air pollution, *Int. J. Chem. Kinet.*, 13, 735 (1981).
- (17) BESEMER A.C., NIEBOER H., The wall as a source of hydroxyl radicals in smog chambers, *Atmos. Environ.*, 19, 507 (1985).
- (18) NIKI H. et al., An FT-IR study of transitory product in the gas phase ozone-ethylene reaction, *J. Phys. Chem.*, 85, 1024-1027 (1981).
- (19) CRIEGEE R., Mechanisms of ozonolysis, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 14, 745 (1975).
- (20) NELSON P.F., QUIGLEY S.M., "The hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline-fueled vehicles", *Atmos. Environ.*, 18, 79 (1984).
- (21) FERMAN M.A., WOLFF G.T., KELLY N.A., "An assessment of the gaseous pollutants and meteorological conditions associated with Denver's Brown cloud", *J. Environ. Sci. Health*, A16, 315 (1981).
- (22) MAYRSOHN H.M., KURAMOTO M., CRABTREE J.H., SOTHERN R.D., MANO S.H., "Atmospheric hydrocarbon concentrations, June - September 1974", Report to state of california air resources board, April 1975.

- (23) NELSON P.F., QUIGLEY S.M., "Non methane hydrocarbons in the atmosphere in Sydney, Australia", Environ. Sci. Technol., 16, 650 (1982).
- (24) CODDEVILLE P., GUILLERMO R., HOUDRET J.L., DECHAUX J.C., CAZIER F., ZIMMERMANN V., BELIN C., PERROS P., PAYEN M., "Elaboration d'une stratégie de lutte contre les oxydants photochimiques et les pluies acides". Rapport de contrat DEFORPA 87. Campagne des Vosges.
- (25) CODDEVILLE P., GUILLERMO R., HOUDRET J.L., DECHAUX J.C., CAZIER F., ZIMMERMANN V., BELIN C., "Lutte contre les oxydants photochimiques et les pluies acides. Campagne du Nord - Pas de Calais 1986". Rapport final dans le cadre de la convention 40/86.
- (26) CODDEVILLE P., GUILLERMO R., HOUDRET J.L., DECHAUX J.C., CAZIER F., ZIMMERMANN V., BELIN C., "Lutte contre les oxydants photochimiques. Campagne de Fos-Berre 1987". Rapport final dans le cadre de la convention n° S.87.153.0.0.
- (27) Programme DEFORPA. Volumes 2 et 3. Comptes rendus scientifiques pour la période 84-86.
- (28) STEPHENS E.R., HANST P.L., SCOTT W.E., DOERR R.C., "Reactions of Nitrogen dioxide and organic compounds in air", Ind. Eng. Chem., 48, 1498 (1956).
- (29) HANST P.L., WILSON W.E., PATTERSON R.K., GAY B.W., CHANEY L.W., "A spectroscopic study of California smog", EPA report 650/4-75-006, 1975.
- (30) PITTS J.N., WINER A.M., HARRIS G.W., CARTER W.P.L., TUAZON E.C., "Trace nitrogenous species in urban atmospheres", Environ. Health Perspect., 52, 153 (1983).
- (31) U.S. Environmental Protection Agency : Air Quality Criteria for ozone and Other Photochemical Oxidants. Review Draft (5 volumes). EPA 600/8-84-020A, Research Triangle Park N.C. 27711 (1984).
- (32) BARTAIRE J.G., ZIEROCK K.H., "Le rôle des modèles de dispersion dans la politique de la CEE contre les oxydants photochimiques", Pollution atmosphérique, Jui.-Sept. 1987.
- (33) GOODIN W.R. (1981), "Advanced air quality modeling", Engineering Bull., Dames and Moore, 58, 21-36.
- (34) ROTH P.M., REYNOLDS S.D., TESCHE T.W., SEIGNEUR C.S., "Assessment of NO_x emission control requirements in the California South Coast Air Basin. SYSAPP-83/157, Systems Applications, Inc. San Rafael, CA.

- (35) U.S. Environmental Protection Agency (1977), Uses, limitations and technical basics of procedures for quantifying relationships between photochemical oxidants and precursors. EPA 450/2-77-021a, Research Triangle Park, NC.
- (36) Mc RAE G.J. (1981), Mathematical modeling of photochemical air pollution. Ph. D. thesis, California Institute of Technology, Pasadena, CA.
- (37) SEIGNEUR C. (1982), A model of sulfate aerosol dynamics in atmospheric plumes, Atmos. Environ., 16, 2207-2226.
- (38) REYNOLDS S.D., STERN R., BUILTJES P.H.J. (1987), 16th NATO ITM on Air pollution modeling and its application, Lindau RFA, 6-10/04/87.
- (39) WHITTEN G.Z., HOGO H., User's manual for kinetics model and ozone isopleth plotting package. EPA report 600/8-78-014a, 1978.
- (40) DERWENT R.G., HOV O., "A simplified numerical method for estimating the potential for photochemical air pollution in the United Kingdom. AERE R 9682 Harwell (G.B.), 1980.
- (41) DERWENT R.G., HOV O., Rapport AERE R 12615, Juin 1987.
- (42) REYNOLDS S.D., TESCHE T.W., REID L.E., "An introduction to the SAI airshed model and its usage, systems applications inc., ref. EF 78-53R4 - EF 79-31, Mars 1979.
- (43) MORRIS R.E., STEWART D.A., "Development of a regional oxidant model and application to National Parks in the eastern United States", Part I ; Systems Applications : San Rafael, Calif., 1987 ; SYSAPP-87/142.
- (44) TESCHE T.W., OLIVER W.R., HOGO H., SAXENA P., HANEY J.L. (1983), "Assessment of NO_x emission control requirements in the California South Coast Air Basin. Volume IV, Appendice A. Performance evaluation of the systems applications airshed model for the 26-27 june 1974, O₃ episode in the South Coast Air Basin. SYSAPP-83/037, Systems Applications, Inc., San Rafael, CA.
- (45) ROTH P.M., REYNOLDS S.D., TESCHE T.W., SEIGNEUR C.S. (1983), Assessment of NO_x emission control requirements in the California South Coast Air Basin. SYSAPP-83/157, Systems Applications, Inc., San Rafael, CA.
- (46) (a) McRAE G.J., GOODIN W.R., SEINFELD J.H., Atmos. Envir., 16, 679, 1982.
(b) Mc RAE G.J., SEINFELD J.H., Atmos. Environ., 17, 501, 1983.
(c) GEORGOPOULOS P.G., SEINFELD J.H., Atmos. Environ., 20, 1791, 1986 and Atmos. Environ., 20, 1809, 1986.

- (47) RUSSEL A.G., Mc CUE K.F., CASS G.R., "Mathematical Modeling of the formation of Nitrogen - Containing Air Pollutants.
1 - Evaluation of an Enderian Photochemical Model., Environ. Sci. Technol., Vol. 22, n° 3, 1988.
- (48) BAZELL C.C., PETERS L.K., Atmos. Environ., 15, 957, 1981.
- (49) BALKO J.A., PETERS L.K., Atmos. Environ., 17, 117, 1983.
- (50) LOPEZ A., BARTHONEUF M.O., HUERTOS M.L., Global Atmospheric Chemistry Congress, Peterborough, Canada, Août 1987.
- (51) DODGE M.C., Combined use of Modeling Techniques and smog chamber data to Derive Ozone Precursor Relationships, in Proceedings of the International Conference in Photochemical Oxidant Pollution and its control, Vol. II, Dimitriades, Ed., (1977a), EPA 600/3-77-001 b-a, pp 881-889.
- (52) DIMITRIADES B., DODGE M., Eds., Proceedings of the Empirical Kinetic Modeling Approach (EKMA), Validation Workshop, EPA Report n° EPA 600/9-83-014, August 1983.
- (53) WHITTEN G.Z., HOGO H., JOHNSON R.G., rapport de l'U.S. EPA n° 450/4-81-005a, Janvier 1981.
- (54) WHITTEN G.Z., HOGO H., rapport de l'U.S. EPA n° 450/4-81-031d, Sept. 1981.
- (55) JEFFRIES H.E., SEXTON K.G., SALHI C.N., rapport de l'U.S. EPA n° 450/4-81-034, Novembre 1981.
- (56) MARTINEZ J.R., MAXWELL C., JAVITZ H.S., BAVOL R., Air Pollution Modeling and its applications, Vol. II, p 199, C. de Wispelaere E., 1981.
- (57) STERN R., SCHERER B., Air Pollution Modeling and its Applications, Vol. I, p 681, C. de Wispelaere, Ed. 1980.
- (58) GALLOO J.C., "Pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques : étude sur le terrain et par simulation numérique au moyen d'un modèle lagrangien". Thèse de 3ème cycle (1985).
- (59) GEAR C.W., "The Automatic Integration of Ordinary Differential Equations", Communication of the Association for Computing Machinery, 14 (3), 176-179, March 1971.

- (60) STERN R., SHERER B., "An application of the empirical kinetic modeling approach (EKMA) to the Cologne area", 11th international meeting on air pollution and its application. Amsterdam, November 1980.
- (61) CODDEVILLE P., DECHAUX J.C., MEINL H., SCHERER B., VELDT C., ZIMMERMANN V., Modeling study of photochemical oxidants and precursors, Rapport de la CEE n° 84-B-6642-11-014-11-N, 1985.
- (62) DECHAUX J.C., GUILLERMO R., HOUDRET J.L., PERROS P., PAYEN M., CAZIER F., CODDEVILLE P., ZIMMERMANN V., "Elaboration d'une stratégie de lutte contre les oxydants photochimiques et les pluies acides". Rapport de contrat DEFORPA, 1987.
- (63) ZIMMERMANN V., "Simulation numérique de la formation de l'ozone et des oxydants photochimiques dans la troposphère : validation d'un modèle physico-chimique et étude des caractéristiques structurales et cinétiques des mécanismes chimiques associés". Thèse de doctorat, Juin 1989.
- (64) SCHERE K.L., DEMERJIAN K.L., "A photochemical Box Model for Urban Air Quality Simulation". Proceeding 4th. Joint Conference on Significance of Environmental Pollutants, American Chemical Society, Novembre 1977.
- (65) JEFFRIES H.E., SEXTON K.G. (1987), Technical Discussion related to the choice of the photolytic rates for Carbon Bond Mechanisms in OZIPM4/EKMA, EPA n° 450/4-87-003.
- (66) DEMERJIAN K.L., SCHERE K.L., PETERSON J.T., "Theoretical estimates of actinic (spherically integrated) flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower troposphere", Adv. Environ. Sci. Technol., 10, 369-459.
- (67) Mc RAE G.J., LEONE J.A., SEINFELD J.H. (1983), "Evaluation of chemical reaction mechanisms for photochemical smog - I. Mechanism description and Documentation U.S. EPA Report, available from Dr M.C. DODGE, Research Triangle Park, N.C.
- (68) PENNER J.E., WALTON J.J. (1982), Air Quality model update, Lawrence Livermore Laboratory Report UCID - 19300. Lawrence Livermore National Laboratory, University of California, Livermore, California.
- (69) ROUYER G., VUONG V.S., VIRELIZIER M., GAUDIN D., "Analyse par chromatographie en phase gazeuse des hydrocarbures gazeux de l'air ambiant prélevé par avion", Spectra 2000, n° 119, Vol. 15, Mars 1987.
- (70) ANCELET G., MEGIE G., PELON J., "Mesure d'ozone et de SO₂ par sondage Laser. Campagne de Fos 1983". Service d'aéronomie CNRS 1984.

- (71) CODDEVILLE P., "Simulation au moyen d'un modèle lagrangien de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques", DEA Spectrochimie, Juil. 1986.
- (72) Airparif, Edition annuelle des résultats de mesure de la pollution atmosphérique, année 1985.
- (73) STOCKWELL W.R., CALVERT J.G., J. Geophys. Res., 88, 6673, 1983.
- (74) PITTS J.N. Jr, BIERMANN H.W., ATKINSON R., WINER A.M., Geophys. Research Letters, 11, 557, 1984.
- (75) CANTRELL C.A., STOCKWELL W.R., ANDERSON L.G., BUSAROW K.L., PERNER D., SCHMELTEKOPK A., CALVERT J.G., JOHNSTON H.S., J. Phys. Chem., 89, 139, 1985.
- (76) ATKINSON R., WINER A.M., PITTS J.N. Jr, Atmos. Envir., 20, 331, 1986.
- (77) LURMANN F.W., LLOYD A.C., ATKINSON R., J. Geophys. Res., 91, 109805, 1986.
- (78) RANCILLAC F., DESPRES A., Résultats de la 6ème campagne européenne de mesure de la pollution atmosphérique à Fos-Berre en Juin 1983. Rapport CEA, Juin 1986.
- (79) GIPSON G.L., Comparison of results using CB3 and Dodge mechanisms on EKMA, rapport de l'U.S. EPA n° 450/4-83-013, Avril 1983.

A N N E X E A

REACTION		CONSTANTE DE VITESSE (ppm-1 min-1)		REACTION		CONSTANTE DE VITESSE (ppm-1 min-1)	
NO2	----> NO	+ O (3P)	1.12 *	C40	----> HCHO	+ C302	18 **
O (3P)	----> O3		4.00E+6 **	SCO	----> ALD2	+ C202	2.88E+5 **
O3 + NO	----> NO2		25	C30	----> HCHO	+ C202	18 **
NO2 + O3	----> NO3		0.045	C20	----> HCHO	+ MEO2	18 **
NO2 + O (3P)	----> NO		13000	C40	----> ALD4	+ HO2	2.07E+6 **
NO3 + NO	----> 2 NO2		28100	SCO	----> MEK	+ HO2	8.668E+6 **
NO2 + NO3	----> N2O5		1280	C30	----> ALD3	+ HO2	2.07E+6 **
N2O5	----> NO2	+ NO3	2.8 **	C20	----> ALD2	+ HO2	2.07E+6 **
N2O5	----> 2 HNO3		0.1 **	MEO	----> HCHO	+ HO2	3.84E+5 **
NO + NO2	----> 2 HNO2		4.40E-5	HCHO	----> produits stables		0.581 *
2 HNO2	----> NO	+ NO2	7.427E-4	HCHO	----> 2 HO2		0.999 *
HNO2	----> OH	+ NO	3.242 *	HCHO + OH	----> HO2		1.5E+4
OH + NO2	----> HNO3		1.6E+4	ALD2	----> produits stables		3.172E-5 **
OH + NO	----> HNO2		6950	ALD2	----> ME02	+ HO2	0.999 *
HO2 + NO	----> NO2	+ OH	12226	ALD2 + OH	----> C203		2.36E+4
HO2 + HO2	----> H2O2		3700	ALD3	----> produits stables		6.00E-5 **
H2O2	----> 2 OH		0.353 *	ALD3	----> C202	+ HO2	2.5E-3 **
O3	----> O (1D)		0.777 *	ALD3 + OH	----> C303		2.73E+4
O3	----> O (3P)		1.054 *	ALD4	----> produits stables		6.00E-5 **
O (1D)	----> O (3P)		4.29E+10 **	ALD4	----> C302	+ HO2	1.90E-3 **
O (1D)	----> 2 OH		6.5E+9 **	ALD4 + OH	----> C403		4.50E+4
OH + O3	----> HO2		84	ADD + C402	----> X	+ C40	280
O3 + HO2	----> OH		2.4	ADD + SCO2	----> X	+ SCO	280
PROP+ OH	----> ADD		12600	C403 + NO	----> C302	+ NO2	4430
ADD + NO	----> X	+ NO2	9940	C303 + NO	----> C203	+ NO2	4430
ADD + ADD	----> 2 X		280	C203 + NO	----> ME02	+ NO2	4430
ADD + ME02	----> X	+ ME0	280	C403 + NO2	----> PAN		6976
ADD + C202	----> X	+ C20	280	C303 + NO2	----> PAN		6976
ADD + C302	----> X	+ C30	280	C203 + NO2	----> PAN		6976
X	----> HCHO	+ ALD2 + HO2	61 **	C402 + HO2	----> produits stables		6400
PROP+ O3	----> OH	+ HO2 + ALD2	1.67E-2	C302 + HO2	----> produits stables		6400
PROP+ O3	----> OH	+ C203 + HCHO	1.67E-2	SCO2 + HO2	----> produits stables		6400
BUT + OH	----> SCO2		3800	C202 + HO2	----> produits stables		6400
BUT + OH	----> C402		3800	ME02 + HO2	----> produits stables		2217
NO + C402	----> NO2	+ C40	103.5	C403 + HO2	----> produits stables		6400
NO + SCO2	----> NO2	+ SCO	103.5	C303 + HO2	----> produits stables		6400
NO + C302	----> NO2	+ C30	103.5	C203 + HO2	----> produits stables		6400
NO + C202	----> NO2	+ C20	103.5	PAN	---->		2.16E-2
NO + ME02	----> NO2	+ ME0	11230				

* facteur multiplicatif de la constante de vitesse déjà entrée dans le programme

** Unités :min-1

MECANISME DE DODGE MODIFIE

SYMBLES UTILISES

PROP =C3H6	C202 =CH3CH2O2	ALD3 =CH3CH2CHO
BUT =n-C4H10	C302 =CH3CH2CH2O2	ALD4 =CH3CH2CH2CHO
ADD =CH3CH(OH)CH2OO	C402 =CH3CH2CH2CH2O2	C203 =CH3CO3
X =CH3CH(OH)CH2O	SCO2 =CH3CH(O2)CH2CH3	C303 =CH3CH2CO3
ME02 =CH3O2	ALD2 =CH3CHO	C403 =CH3CH2CH2CO3

REACTION				CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)	Eact/R *K	REACTION				CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)	Eact/R *K	
NO2	----	NO	+ O (3P)	1.00 *		PAN	----	ACO3	+ NO2	0.022	13500.	
O (3P)	----	O3		4.40E+6 **		ACO3	+ HO2	----	----	15000.		
O3 + NO	----	NO2		26.6	1450.	ME02	+ HO2	----	----	900.		
NO2 + O3	----	NO3		0.048	2450.	CRIG	+ NO	----	NO2 + HCHO	12000.		
NO2 + O (3P)	----	NO		13000		CRIG	+ NO2	----	NO3 + HCHO	8000.		
O3 + OH	----	HO2		100.	1000.	CRIG	+ HCHO	----	----	2000.		
O3 + HO2	----	OH		2.4	1525.	MCRG	+ NO	----	NO2 + HCHO + PAR	12000.		
NO2 + OH	----	----		1.6E+4		MCRG	+ NO2	----	NO3 + HCHO + PAR	8000.		
CO + OH	----	HO2		440.		MCRG	+ HCHO	----	----	2000.		
NO + NO	----	2 NO2		1.5E-4		CRIG	----	CO	----	----	670.	**
NO3 + NO	----	2 NO2		2.8E+4		CRIG	----	----	----	----	240.	**
NO3 + NO2	----	----		26.	-1.06E+4	CRIG	----	2 HO2 + CO	----	----	90.	**
HO2 + NO	----	NO2 + OH		12000		MCRG	----	----	----	----	150.	**
2 HO2	----	----		1.5E+4		MCRG	----	ME02 + OH + CO	----	----	340.	**
PAR + X	----	----		1.0E+5		MCRG	----	ME02 + HO2	----	----	425.	**
PAR + OH	----	ME02		1200.	560.	MCRG	----	HCHO + 2 HO2 + CO	----	----	85.	**
OLE + O	----	ME02 + ACO3 + X		2700.	325.	ARO	+ OH	----	RARO	6000.	600.	
OLE + O	----	HCHO + PAR		2700.	325.	ARO	+ OH	----	HO2 + OPEN	14500.	400.	
OLE + OH	----	RAO2		37000.	-0.054	RARO	+ NO	----	NO2 + PHEN + HO2	4000.		
OLE + O3	----	HCHO + CRIG		8E-3	1900.	OPEN	+ NO	----	NO2 + X + ALD2 + APRC	6000.		
OLE + O3	----	HCHO + MCRG + X		8E-3	1900.	APRC	----	ALD2 + X + HCHO + CO	----	10000.	**	
ETH + O	----	ME02 + HO2 + CO		600.	800.	APRC	----	2 HCHO + 2 CO	----	10000.	**	
ETH + O	----	HCHO + PAR		600.	800.	PHEN	+ NO3	----	PHO + HNO3	5000.		
ETH + OH	----	RBO2		12000.	-382.	PHO	+ NO2	----	----	4000.		
ETH + O3	----	HCHO + CRIG		2.4E-3	2560.	PHO	+ HO2	----	PHEN	50000.		
ACO3 + NO	----	NO2 + ME02		10400.		OPEN	+ O3	----	ALD2 + X + APRC	40.		
RBO2 + NO	----	NO2 + HO2 + 2HCHO		12000.		OH	+ PHEN	----	HO2 + PAR + APRC + HCHO	3000.		
RAO2 + NO	----	NO2 + HO2 + 2HCHO		12000.		ALD2	----	HO2 + ACO3 + CO	----	0.02xk(NO2) ***		
ME02 + NO	----	NO2 + X + ME02 + HCHO		3700.		PHEN	+ OH	----	PHO	10000.		
ME02 + NO	----	NO2 + HCHO + HO2		7400.		CRO2	+ NO	----	NO2 + X + HCHO + ACO3	1.2E+4		
ME02 + NO	----	----		900.		ALD2	+ OH	----	ACO3 + CO	2.5E+4		
RBO2 + O3	----	2 HCHO + HO2		5.		HONO	----	OH + NO	----	3.1	*	
RAO2 + O3	----	2 HCHO + HO2		20.		OH	+ NO	----	HONO	9770.		
OH + HCHO	----	CRO2 + X		100.		O3	----	O1D	----	0.54	*	
HCHO + OH	----	HO2 + CO		9000.		O1D	----	O (3P)	----	4.44E+10	**	
HCHO + OH	----	X + ACO3		8200.		O1D	----	OH + OH	----	6.8E+9	**	
HCHO	----	CO		0.24 *		OH	----	HO2	----	88.		
HCHO	----	QQ		0.564 *		OH	----	ME02	----	28.		
QQ	----	2 HO2 + CO		8867.		NR	----	NR	----	1.		
QQ	----	2 ME02 + XCO + X		1133.		O3	----	O (3P)	----	1.	*	
XCO	----	X + CO		10000.		ACO3	+ NO2	----	PAN	7000.		

* facteur multiplicatif de la constante de vitesse déjà entrée dans le programme

** Unites :min-1

*** constante de vitesse dépendante de la photolyse de NO2

REACTION		CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		Eact/R °K	REACTION		CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		Eact/R °K	
NO2	---->	NO	+ O (3P)	1.00	*	PAN	---->	C2O3 + NO2	0.022	14000.
O (3P)	---->	O3		4.323E+6	**	C2O3 + HO2	---->	.79OH+.79FORM+.79XO2 +.79 HO2	9600	
O3 + NO	---->	NO2		26.64		NO3 + ISOP	---->	XO2N	4.7E+2	
NO2 + O3	---->	NO3		4.731E-2		O3 + ISOP	---->	FORM+.4ALD2 + .55ETH + .2MGLY		
NO2 + O(3P)	---->	NO		13750.			---->	.1PAR+.06CO + .44HO2 + 0.1 OH	0.018	
O3 + OH	---->	HO2		100.		OH + ISOP	---->	XO2 + FORM + .67HO2 + .13XO2N		
O3 + HO2	---->	OH		3.0			---->	ETH + .4MGLY + .C2O3 + .2ALD2	1.42E+5	
NO2 + OH	---->	HNO3		16820.		O + ISOP	---->	.6HO2 + .8ALD2 + .55OLE		
CO + OH	---->	HO2		322.			---->	.5CO +.5XO2 + .45ETH + .9PAR	27000	
NO + NO	---->	2 NO2		1.539E-4		MGLY	---->	C2O3 + HO2 + CO	9.64	*
NO3 + NO	---->	2 NO2		4.416E+4		MGLY + OH	---->	XO2 + C2O3	26000	
NO3 + NO2	---->	NO + NO2		0.59		XYL + OH	---->	.7HO2 + .5 XO2 + .2CRES		
HO2 + NO	---->	NO2 + OH		12270			---->	.8MGLY + 1.1PAR + .3 TO2	3.62E+4	- 116.
2 HO2	---->	H2O2		4.144E+3		OPEN + OH	---->	XO2 + 2CO + 2HO2 + C2O3 +		
2 HO2 + H2O	---->	H2O2		2.181E-1			---->	FORM	4.4E+4	
PAR + OH	---->	.87XO2 + .13XO2N + .11HO2				OPEN	---->	C2O3 + HO2 + CO	9.04	*
		+ .11ALD2 -.11PAR + .76ROR	1203			CRO + NO2	---->		2.0E+4	
OLE + O	---->	.63ALD2 +.38HO2 + .28 XO2				CRES + NO3	---->	CRO + HNO3	3.25E+4	
		+ .22PAR + .3CO + .2FORM +.02XO2N + .2OH	5920	324.		OH + CRES	---->	.4CRO + .6XO2 + .6HO2 +		
OLE + OH	---->	FORM + XO2 +HO2 +ALD2 -PAR	42000.	-504.			---->	0.3OPEN	6.1E+4	
OLE + O3	---->	.5 ALD2 + .74FORM+.22XO2	8E-3	1900.		TO2	---->	CRES + HO2	2.5E+2	
		.1 OH + .33CO +.44HO2 -PAR	1,80E-2	1210.		TOL + OH	---->	.44HO2 + .08XO2 + .36CRES		
ETH + O	---->	FORM +.XO2+ 1.7HO2+ CO+.3OH	1080	792.			---->	0.56 TO2	9.15E+3	-322.
ETH + OH	---->	XO2 + HO2 +1.56FORM +.22ALD2	11920	-411.		NO3 + OLE	---->	.91XO2 + FORM + .09XO2N		
ETH + O3	---->	FORM + .42 CO + .13 HO2	2.7E-3	2633.			---->	ALD2 + NO2 - PAR	11,35	
XO2 + NO	---->	NO2	12000.			ROR + NO2	---->		22000	
XO2N + NO	---->		1000.			ROR	---->	HO2	9.544E+4	
TO2 + NO	---->	0.9NO2 + 0.9HO2 + 0.9 OPENN	12000.			ROR	---->	0.96XO2 +1.1ALD2 + .94HO2 +		
C2O3 + NO	---->	NO2 + XO2+ HO2 + FORM	1.831E+4	-250.			---->	0.04XO2N + .2ROR - 2.1PAR	1.371E+4	8.0E+3
O + NO	---->	NO2	2.438E+3	-602.		OH	---->	FORM + XO2 + HO2	2.1E+1	1710.
NO2 + O	---->	NO3	2.309E+3	-687.		2 C2O3	---->	2 FORM + 2 XO2 + 2 HO2	3.7E+3	
OPEN + O3	---->	.7FORM + .76HO2 + .03ALD2 +	20.			C2O3 + NO2	---->	PAN	12230	-5500.
		+ .2MGLY+.62C2O3+ .03XO2 + .69CO+.08OH	1.5E-2	500.		ALD2 + NO3	---->	FORM + 2 HO2 + CO + XO2	1.00E+0	*
OH + FORM	---->	HO2 + CO	1.5E+4			ALD2 + OH	---->	C2O3 + HNO3	3.7	
FORM	---->	2. HO2 + CO	1.00	*		ALD2 + O	---->	C2O3	2.4E+4	-250.
FORM	---->	CO	1.00	*		ALD2 + H2O2	---->	C2O3 + OH	6.36E+2	986.
FORM + O	---->	OH + HO2 + CO	2.37E+2	1550.		OH	---->	HO2	2.52E+3	187.
FORM + NO3	---->	HO2 + CO + HNO3	0.931			H2O2	---->	2 OH	2.55E-1	*
2 XO2	---->		2000	-1300.		OH + PNA	---->	NO2	6.833E+3	-380.
HO2 + NO2	---->	PNA	2.025E+3	-749.		PNA	---->	HO2 + NO2	5.115E+0	1.012E+4
OH + HNO3	---->	NO3	2.179E+2	-1000.		N2O5 + H2O	---->	2 HNO3	1.9E-6	
2 HNO2	---->	NO + NO2	1.5E-5			NO3 + NO2	---->	N2O5	1.853E+3	-256.
HNO2 + OH	---->	NO2	9.77E+3			NO3	---->	.89NO2 + .89 O + .11 NO	3.39E+1	*
HNO2	---->	NO + OH	1.975E-1	*		O3 + HO2	---->	OH	3.00	580.
NO + OH	---->	HNO2	9.799E+3	-806.		O1D + H2O	---->	2 OH	3.26	
NO + NO2 +H2O	---->	2 HNO2	1.6E-11			O1D	---->	O	4.246E+5	-390.
N2O5	---->	NO3 + NO2	2.776	1.09E+4		O3	---->	O1D	1.00	*
O3	---->	O	5.3E-2	*						

* facteur multiplicatif de la constante de vitesse déjà entree dans le programme

** Unites :min-1

MECANISME DU "CARBON BOND MX"

REACTION		CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		E act *K	REACTION		CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		Eact/R *K		
NO2	---->	NO	+ O (3P)	1.00	*	PAN	---->	C2O3 + NO2	0.022	14000.	
O (3P)	---->	O3		4.44E+6	**	C2O3	+ HO2	---->	9600		
O3 + NO	---->	NO2		26.64		MEO	+ NO	---->	4.44E+4	-200.	
NO2 + O3	---->	NO3		4.74E-2		MEO2	+ NO	---->	1.10E+4	-180.	
NO2 + O(3P)	---->	NO		13800.		MPNA		---->	MEO2 + NO2	92.	10400.
O3 + OH	---->	HO2		100.		HO2	+ ALD2	---->	MEO2 + HCHO	5.0	
O3 + HO2	---->	OH		3.0		MEO2	+ NO2	---->	MPNA	6000.	-735.
NO2 + OH	---->	HNO3		16300.		D	+ PAR	---->	XO2 + HO2+ .7 AONE -1.7 PAR		
CO + OH	---->	HO2		400.				---->	.3 ALD2	1.0E+4	
NO + NO	---->	2 NO2		1.52E-4	-530.	KET		---->	C2O3+ALD2+ HO2+XO2 -3 PAR	3.0E-4	*
NO3 + NO	---->	2 NO2		2.81E+4	-250.	TLA	+ OH	---->	XO2 + PHO + 2 PAR	2.0E+4.	
NO3 + NO2	---->	NO	+ NO2	0.59	1231.	XYL	+ OH	---->	HO2 + .72 XO2 + .67 GLY		
HO2 + NO	---->	NO2	+ OH	12300.	-240.			---->	.28 PHEN + 1.33MGLY + .56 PAR+ .06 TLA	3.60E+4	
2 HO2	---->	H2O2		4.144E+3	-1150.	MGLY	+ OH	---->	XO2 + C2O3	2.6E+4	
2 HO2+ H2O	---->	H2O2		2.181E-1	-5800.	GLY	+ OH	---->	2 CO	1.5E+4	
PAR + OH	---->	.92XO2 + .067 XO2N + .13HO2				MGLY		---->	C2O3 + HO2 + CO	9.64	*
		+ .13 ALD2 - .13PAR + .79ROR		1150.		PHO	+ NO2	---->		2.0E+4	
OLE + O	---->	.95 ALD2 + .30 HO2+ .15 XO2				PHEN	+ NO3	---->	PHO + HNO3	1.4E+4	
		- .35PAR + .15CO + .05MEO2 + .05 C2O3		5920	324.	OH	+ AONE	---->	NO2 + FORM + C2O3	580.	
OLE + OH	---->	MEO2 + ALD2 - PAR		42000.	-537.	AONE		---->	MEO2 + C2O3	4.0E-5	*
OLE + O3	---->	.5 ALD2 + .516FORM+ .3MCRG +		8E-3	1900.	FORM	+ HO2	---->	FROX	1.48E+1	
		.08 OH + .212CO + .136HO2 -PAR		.018	1210.	TOL	+ OH	---->	HO2 + .64XO2 + 1.13 GLY		
ETH + O	---->	MEO2 + HO2 + CO		1080	800.			---->	.56MGLY + .36PHEN + .36PAR + .077 BZA	9.75E+3	
ETH + OH	---->	MEO2 + FORM		12000.	-382.	NO3	+ OLE	---->	.91XO2 + .91 HO2 + .09XO2N	11.4	
ETH + O3	---->	FORM + .13HO2 + .37CO+ .37CRIG		2.7E-3	2840.	KET	+ D	---->	C2O3 - PAR	1.0E+4	
XO2 + NO	---->	NO2		12000.		ROR	+ NO2	---->		22000	
FROX + NO	---->	NO2 + HO2		10400.		ROR		---->	ALD2 + D - PAR	9.0E+4	7000.
FROX	---->	HO2 + FORM		900.		ROR		---->	.38 KET + .62 AONE + .38HO2		
C2O3 + NO	---->	NO2 + XO2+ HO2 + FORM		1.65E+4	-250.			---->	- 1.24 PAR + .62 D	3.9E+5	
O + NO	---->	NO2		3.12E+3	-411.	OH		---->	MEO2	2.1E+1	
NO2 + O	---->	NO3		2.32E+3	-600.	2 C2O3		---->	2 MEO2 +	3.7E+3	
PBZN	---->	BZ02 + NO2		2.2E-2	14000.	C2O3	+ NO2	---->	PAN	9000.	-250.
BZ02 + NO	---->	XO2 + PHO + CO + NO2		3700.		ALD2		---->	MEO2 + HO2 + CO	1.11	*
BZ02 + NO2	---->	PBZN		2500.		ALD2	+ NO3	---->	C2O3 + HNO3	3.7	
OH + FORM	---->	HO2 + CO		1.5E+4		ALD2	+ OH	---->	C2O3	2.4E+4	-250.
FORM	---->	2. HO2 + CO		1.10	*	ALD2	+ O	---->	C2O3 + OH	6.36E+2	986.
FORM	---->	CO		1.06	*	OH	+ H2O2	---->	HO2	2.52E+3	187.
FORM + O	---->	OH + HO2 + CO		2.37E+2	1550.	H2O2		---->	2 OH	1.4E-3	*
FORM + NO3	---->	HO2 + CO + HNO3		0.931		OH	+ BZA	---->	BZ02	20000.	
2 XO2	---->			2000	-1300.	PNA		---->	HO2 + NO2	5.115E+0	1.042E+4
HO2 + NO2	---->	PNA		1.63E+3	-617.	N2O5		---->	2 HNO3	0.038	
OH + HNO3	---->	NO3		1.92E+2	-778.	NO3	+ NO2	---->	N2O5	1.78E+3	60.
2 HNO2	---->	NO + NO2		1.5E-5		NO3		---->	.85NO2 + .85 O + .15 NO	3.06E+1	*
HNO2 + OH	---->	NO2		9.77E+3		O3	+ HO2	---->	OH	3.00	580.
HNO2	---->	NO + OH		0.18	*	O1D		---->	2 OH	6.59E+9	
NO + OH	---->	HNO2		9.77E+3	-427.	O1D		---->	O	4.29E+10	-100.
NO + NO2	---->	2 HNO2		3.2E-7		O3		---->	O1D	1.16	*
N2O5	---->	NO3 + NO2		3.12	1.084E+4	O3		---->	O	4.2E-2	*
MEO + NO	---->	FORM + HO2 + NO		1.92E+3		MEO2	+ HO2	---->		8900.	-1300.
MEO + NO2	---->	MEN3		2.22E+4		CRIG	+ NO	---->	FORM + NO2	1.0E+4	
MEO	---->	FORM + HO2		3.76E+5	1313.	CRIG	+ NO2	---->	FORM + NO3	1.0E+3	
MEN3 + OH	---->	FORM + NO2		2.22E+3	360.	CRIG		---->		120.	
MNIT + OH	---->	FORM + NO		2.37E+3	340.	CRIG	+ FORM	---->		30.	
MNIT	---->	MEO + NO		3.0E-1	*	CRIG	+ ALD2	---->		30.	
2 MEO2	---->	0.7 MEO + .65 FORM		503.	-220.	MCRG	+ NO	---->	ALD2 + NO2	1.0E+4	
MEO2 + C2O3	---->	MEO + MEO2		4400.		MCRG	+ NO2	---->	ALD2 + NO3	1.0E+3	
GLY	---->	1.79 CO + .21 FORM + .19 HO2		7.5E-3	*	MCRG		---->		120.	
XO2 + HO2	---->			1.0E+4		MCRG	+ FORM	---->		30.	
OH	---->	HO2		88.		MCRG	+ ALD2	---->		30.	
NR	---->	NR		1.00		BZA		---->		4.0E-3	*

* facteur multiplicatif de la constante de vitesse déjà entrée dans le programme
 ** Unites :min-1

A N N E X E B

COMPOSES HYDROCARBONES SUSCEPTIBLES D'ETRE

IDENTIFIES PAR LA SOCIETE EUROPOLL

F.MOLEC.	NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	F.MOLEC.	NOM DES COMPOSES IDENTIFIES
C2H6	ETHANE	C6H12O2	ACETATE N-BUTYL
C2H4	ETHYLENE	C9H18	CYCLOHEXANE TRIMETHYL
C3H8	PROPANE	C9H20	OCTANE METHYL/HEPTANE DIMETHYL
C3H6	PROPENE	C9H20	HEXANE METHYL ETHYL
C4H10	ISOBUTANE	C6H5Cl	CHLOROBENZENE
C4H10	N-BUTANE	C6H18O3Si3	CYCLOTRISILOXANE HEXAMETHYL
CCl2F2	DICHLORODIFLUOROMETHANE	C9H18	CYCLOHEXANE TRIMETHYL
C4H8	1-BUTENE	C10H22	HEXANE TETRAMETHYL *C
C4H8	TRANS BUTENE	C6H12O	BUTANAL 2-ETHYL
C4H8	CIS BUTENE	C8H10	ETHYLBENZENE
C4H8	ISOBUTENE	C6H100	HEXENAL (2 ou 3)
C5H10	CYCLOPENTANE	C8H10	XYLENE (DIMETHYLBENZENE)
C5H12	PENTANE	C9H18	CYCLOHEXANE TRIMETHYL
C4H6	1-3 BUTADIENE	C9H20	HEPTANE DIMETHYL
C5H10	1-PENTENE	C9H18	CYCLOHEXANE TRIMETHYL
C6H12	METHYL CYCLOPENTANE	C9H20	HEPTANE DIMETHYL
C6H12	CYCLOHEXANE	C9H18	CYCLOHEXANE ETHYL METHYL
C4H6	1-BUTYNE	C6H14O	ALDEHYDE ALIPHATIQUE C6 *F
C6H14	HEXANE	C8H10	XYLENE
C6H12	1-HEXENE	C8H100	CYCLOHEXANONE/CYCLOPENTANONE METHYL
C7H14	METHYL CYCLOHEXANE	C7H14O	HEPTANONE
C2H4O	ACETALDEHYDE	C9H18	1-NONENE
C2H4O	OXYDE D'ETHYLENE	C9H18	CYCLOHEXANE METHYL ETHYL
C5H12	PENTANE	C9H18	CYCLOHEXANE METHYL ETHYL
C5H13N	2-METHYL 2-BUTANAMINE	C9H20	NONANE
C6H14O	1-METHOXY PENTANE	C7H14O	HEPTANOL
CCl2H2	DICHLOROMETHANE	C12H24	ALCENE C11-C12 *F
CH3NO2	NITROMETHANE	C9H12	BENZENE METHYL ETHYL
C6H14	2-METHYLPENTANE	C9H18	CYCLOHEXANE N-PROPYL
C6H14	3-METHYLPENTANE	C10H16	α PINENE/DELTA 3 CARENE
C5H12	DIMETHYL PROPANE *C	C10H22	OCTANE DIMETHYL
C6H14	HEXANE	C9H18	CYCLOPENTANE N-BUTYL
CHCl3	TRICHLOROMETHANE	C10H22	ALCENE C10-C13 *F
C6H12	HEXENE/METHYLPENTENE	C12H24	NONENE TRIMETHYL
C4H10O	2-METHYL 1-PROPANOL	C13H28	DECENE TRIMETHYL *C
C2H3Cl3	1,1,1 TRICHLOROETHANE	C11H24	OCTANE TRIMETHYL
C6H6	BENZENE	C6H10O2	HEXANEDIONE
C6H12	CYCLOHEXANE	C7H7Cl	METHYLCHLOROBENZENE
C7H14O2S	2-PROPANOL 2-MET 1,3 OXATHIOLANE	C10H22	ALCENE C9 a C12 RAMIFIE *F
C7H16	2-METHYL HEXANE	C10H20 ?	ALCENE OU CYCLOALCANE RAMIFIE *F
C7H16	3-METHYLHEXANE/HEPTANE	C7H12O	CYCLOHEXANONE METHYL
C7H14	DIMETHYLCYCLOPENTANE	C9H12	BENZENEPROPYL
C9H20	DIMETHYLHEPTANE	C10H20	CYCLOHEXANE DIETHYL
C5H8O	4-PENTENAL *C	C7 ?	ESTER C7 *F
C5H10O	3-METHYL 2-BUTANONE	C7H6O	BENZALDEHYDE
C2HCl3	TRICHLOROETHYLENE	C7H6O	BENZALDEHYDE + ? *C
C7H16	HEPTANE/METHYL HEXANE	C9H12	METHYL ETHYL BENZENE
C5H10O	PENTANAL	C10H20O	N-DECANAL *C
C6H10O	CYCLOPENTANAL	C9H12	TRIMETHYLBENZENE
C5H10O	3-PENTANONE	C9H20	ALCANE C9-C10 *F
C7H14	2-HEPTENE	C10H22	2,7 DIMETHYLOCTANE
C8H18O	3-HEXENE 2-ONE	C8H14O	6-METHYL 2-ONE 5-HEPTENE
C7H14	METHYLCYCLOHEXANE/CYCLOHEPTANE	C9H12	ETHYL METHYL BENZENE
C8H18	TRIMETHYLPENTANE	C12H24	METHYL PENTYL CYCLOHEXANE
C7H14	ETHYLCYCLOPENTANE	C14H26	CYCLOALCANE (2 CYCLES C6) *C
C6H12O	HEXANAL	C11H22O	ALDEHYDE C11-C12 *F
C8H18	2,4 DIMETHYL HEXANE	C9H12	TRIMETHYLBENZENE
C8H16	TRIMETHYLCYCLOPENTANE	C9H10	METHYL STYRENE
C10H20	1-OCTENE DIMETHYL *C	C9H10	METHYL STYRENE *C
C8H16	CYCLOOCTANE/CYCLOPENTANE TRIMETHYL *C	C8H14O	6-METHYL 2-ONE 5-HEPTENE
C9H20	HEXANE 2,3,5 TRIMETHYL *C	C8H16O	2-OCTANONE
C6H12O	2-HEXANONE	C6H4Cl2	DICHLOROBENZENE
C8H18	TRIMETHYLPENTANE	C10H22	N-DECANE
C6H12O2	ACETATE ISOBUTYL	C8H16O	OCTANAL
C8H16	CYCLOOCTANE *C	C8H18O	2-OCTANOL
C7H8	TOLUENE	C9H12	TRIMETHYLBENZENE
C8H18	2-METHYL HEPTANE	C10H14	METHYL ISOPROPYLBENZENE
C8H18	4-METHYL HEPTANE	C9H10	2-PROPENYL BENZENE
C8H16	DIMETHYL CYCLOHEXANE	C11H24 ?	ALCANE RAMIFIE C11 *F
C8H16	DIMETHYL CYCLOHEXANE	C11H22 ?	ALCENE *F
C8H18	HEPTANE METHYL/HEXANE DIMETHYL	C7H6O2	BENZALDEHYDE 2-OH
C8H16	ALCENE C8 *C	C7H18O	NONANOL *C
C8H16	CYCLOPENTANE 3-METHYL,ETHYL	C10H14	DIETHYL BENZENE
C9H20O	HEXANE,1-PROPOXY *C	C10H14	METHYL PROPYLBENZENE
C6H10O	4-PENTENE 4-METHYL 2-ONE	C10H14	METHYL PROPYLBENZENE
C8H16	CYCLOPENTANEMETHYLETHYL/CYCLOOCTANE *C	C10H14	DIETHYL BENZENE *C
C6H12O	2-PENTANONE 3-METHYL	C10H14	DIETHYL BENZENE
C8H16	OCTENE-1	C8H8O	BENZALDEHYDE METHYL
C8H16	DIMETHYLCYCLOHEXANE	C8H8O	ACETOPHENONE
C2Cl4	TETRACHLORETHYLENE	C11H24	DECANE METHYL
C6H12O	HEXANAL	C11H24	ALCANE RAMIFIE C11 *F
C6H12O	HEXANAL *C	C10H14	DIMETHYL ETHYL BENZENE
C8H16	CYCLOPENTANE METHYL ETHYL *C	C10H12	ETHYL STYRENE
C8H16	CYCLOHEXENE DIMETHYL	C10H12	ETHYL STYRENE
		C7H8O	P-CRESOL
		C10H12	ETHYL STYRENE/METHYL ALLYL BENZENE

F.MOLEC.	NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	
C10H12	BUTENYL BENZENE	
C10H14	METHYL ISOPROPYL BENZENE	
C11H16	METHYL DIETHYL BENZENE	*C
C11H24	UNDECANE	
C10H12	NAPHTALENE DIHYDRO	
C10H14	DIMETHYL STYRENE	
C10H10	1,3 DIVINYLBENZENE	
C10H160	ALDEHYDE EN C10	*F
C10H20	ALCENE C10	*F
C11H14	METHYL DIETHYL BENZENE	*C
C11H14	BENZENE CHAINE INSATUREE	*F
C10H22	BENZENE CHAINE INSATUREE	*F
C10H14	DIMETHYLETHYLBENZENE	
C12H18	DIPROPYLBENZENE	*C
C9H1202	BENZENE PROPANOL 2-HYDROXY	
C11H14	BENZENE 1-METHYL BUTYL	
C9H160	NONENAL	
C11H14	NAPHTALENE TETRAHYDROMETHYL	
C10H8	AZULENE	
C9H100	BENZALDEHYDE ETHYL	
C9H80	BENZOFURANNE METHYL	
C11H12	NAPHTALENE DIHYDROMETHYL	
C11H14	BENZENE 1,1 DIMETHYL 2-PROPENYL	
C8H100	PHENOL 4-ETHYL	
C11H14	NAPHTALENE TETRAHYDROMETHYL	*C
C9H80	PHENYLPROPENAL	
C11H12	NAPHTALENE DIHYDROMETHYL	
C10H16	2,6 METHYL 2,4,6 OCTATRIENE	
C12H26	DIMETHYLDECANE	
C9H100	DIMETHYL BENZALDEHYDE	
C10H200	DECANAL	
C10H12	1-METHYL INDANE	
C8H100	DIMETHYLPHENOL	*C
C11H14	NAPHTALENE TETRAHYDROMETHYL	
C11H24	METHYLDECANE	
C8H602	BENZENE DICARBOALDEHYDE	
C8H602	1,4 BENZENE DICARBOALDEHYDE	
C11H14	NAPHTALENE TETRAHYDROMETHYL	*C
C10H20	ACETOPHENONE ETHYL (ou DIMETHYL)	
C10H20	ACETOPHENONE ETHYL (ou DIMETHYL)	
C10H100	3-BUTENE 2-ONE 4-PHENYL	*C
C9H80	1(H)INDENE 1-ONE 2,3 DIHYDRO	
C9H100	ACETOPHENONE METHYL	*C
C10H20	ACETOPHENONE ETHYL	
C10H100	BUTENE ONE PHENYL	*C
C11H10	NAPHTALENE METHYL	
C10H100	BUTENE ONE PHENYL	*C
C13H28	TRIDECANE	
C11H220	UNDECANAL	
C10H14	1,2 METHYL INDANE	
C10H120	ACETOPHENONE DIMETHYL	*C
C9H1602	2(H)INDENE 1,3(2H)DIONE	
C10H120	ACETOPHENONE DIMETHYL	*C
C10H120	ACETOPHENONE DIMETHYL	*C
C9H1602	2(3H)FURANONE DIHYDRO 5-PENTHYL	
C9H60	CETONE INDENIQUE	*F
C12H10	BIPHENYL	
C11H120	INDANONE DIMETHYL	*C
C12H240	DODECANAL	
C12H18	BENZENETRIETHYL	
C12H140	INDANONE TRIMETHYL	
C10H1002	BENZENE DIACETHYL	
C10H1002	BENZENE DIACETHYL	
C13H220	5,9 UNDECADIENE 2-ONE DIMETHYL	
C12H80	DIBENZOFURANNE	
C12H100	2-PHENYLPHENOL	
C13H260	TRIDECANAL	
C11H140	ACETOPHENONE ISOPROPYL	
C12H100	1,1'BIPHENYL 2-OL	
C12H8	BIPHENYLENE	
C16H26	BENZENE DECYL	
C9H2004	TRIPROPYLENE GLYCOL	
C12H1404	PHTALATE DIETHYL	*C
C14H280	TETRADECANAL	
C13H14	NAPHTALENE TRIMETHYL	
C17H28	BENZENE(1-BUTYL HEPTYL)	
C17H28	BENZENE(1-PROPYL OCTYL)	
C17H28	BENZENE(1-METHYL DECYL)	
C13H14	NAPHTALENE TRIMETHYL	
C16H18	1,1'BIPHENYL DIETHYL	
C13-C14	TRIDECANE/TRIDECANEMETHYL	
C16H18	1,1'BIPHENYL DIETHYL+DITOLYLETHANE	*C
C16H18	DITOLYLETHANE	
C17H36	HEPTADECANE	
C18H30	BENZENE (1-PENTYL HEPTYL)	
C12H8S	DIBENZOTHIOPHENE	

F.MOLEC.	NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	
C18H30	BENZENE(METHYL UNDECYL)	
C14H10	PHENANTHRENE	
C10H15NO2S	BENZENE SULFONAMIDE N-BUTYL	
C16H12	NAPHTALENE PHENYL	
C16H2204	PHTALATE DIISOBUTYL	
C18H14	O-TERPHENYL	
C18H300	PENTADECANONE TRIMETHYL	*C
C13H10S	DIBENZOTHIOPHENE METHYL	
C19H32	BENZENE(1-METHYL DODECYL)	
C16H2204	PHTALATE DIISOBUTYL	
C16H12	NAPHTALENE PHENYL	
C18H38	ALCANE C18-C19	*F
C16H2204	PHTALATE BUTYL, ISOBUTYL/DIBUTYL	
C16H34	ALCANE C16-C18	*F
C18H26	BICYCLOHEXYL,4-PHENYL	
C16H10	FLUORANTHENE/PYRENE	
C18H26	BICYCLOHEXYL,4-PHENYL	
C16H1202	ANTHRAQUINONE DIMETHYL	
C16H1202	ANTHRAQUINONE DIMETHYL	
C16H12	NAPHTALENE PHENYL	
C15H30	ALCENE C15-C22	*F
C16H1202	ANTHRAQUINONE DIMETHYL	
C18H20	FLUORENE 9-METHYL 9-BUTYL	*C
C18H14	TERPHENYL m ou p	
C12H15ClO	PROPANONE 2CHLORO(4ETHYLPHENYL)2METHYL	
C30H62	ALCANE C30-C34	*F
C18H140	2,6 DIPHENYLPHENOL	
C18H12	NAPHTACENE/CHRYSENE/TRIPHENYLENE	
C13H80S	TRIDIOXYXANTHONE	*C

*C COMPOSE SUPPOSE

*F FAMILLE IDENTIFIABLE

