

N° d'ordre : 360

50376
1989
149

50376
1989
149

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE FLANDRES ARTOIS

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en CHIMIE

Spécialité : Chimie Organique et Macromoléculaire

par

Valérie ZIMMERMANN



**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**

Soutenue le 15 juin 1989 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

MM. L. LECLERCQ

Président du Jury

JC. DÉCHAUX
M. MULLER
LR. SOCHET
G. TOUPANCE
M. WARTEL

Examineurs

1911

1912

1913

1914

1915

1916

1917

1918

1919

1920

1921

1922

1923

1924

1925

1926

1927

1928

1929

1930

1931

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois.

Je remercie **Monsieur M. LUCQUIN**, Professeur Emérite, de m'avoir accueillie dans son laboratoire et j'adresse à son successeur, Monsieur **LR. SOCHET**, Directeur de Recherche au C.N.R.S., toute ma gratitude pour avoir accepté de juger ce travail.

Je prie **Monsieur LECLERCQ**, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, qui me fait l'honneur de présider le jury de thèse, d'accepter mes plus vifs remerciements.

Monsieur le Professeur **G.TOUPANCE**, Directeur du Laboratoire de Physicochimie de l'Environnement de L'université Paris Val de Marne a bien voulu juger ce travail. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

Ma gratitude va également à **Monsieur M. MULLER**, Chargé de Mission Recherche au Ministère de l'Environnement ainsi qu'à **Monsieur M. WARTEL**, Professeur à l'Université des Sciences et Techniques de Lille qui m'ont fait l'honneur d'examiner ce document et de faire partie du jury.

Ce travail a été judicieusement inspiré et guidé efficacement par **Monsieur DECHAUX**, Maître de conférences à l'Université des Sciences et Techniques de Lille. En plus de sa grande compétence dans le domaine de l'environnement atmosphérique, je lui suis infiniment reconnaissante de ses encouragements constants et amicaux qui ont permis la réalisation de cette thèse. Je tiens à lui exprimer ici mes remerciements les plus sincères.

Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du Centre Interuniversitaire du Traitement de l'Information (CITI) de Lille pour leur accueil, leur disponibilité et l'aide qu'ils ont bien voulu m'apporter pour résoudre les problèmes liés à l'informatique et plus particulièrement **Monsieur TINEL**, Ingénieur, qui a permis de réaliser l'adaptation des divers programmes utilisés dans cette étude. Merci également à **Madame TSCHANN** pour ses conseils avisés qui m'ont permis de réaliser la dactylographie de cette thèse dans les meilleures conditions.

Enfin, j'exprime mon amitié et ma sympathie aux membres de l'équipe et notamment à **Patrice CODDEVILLE**, chercheur, qui par sa collaboration étroite et efficace a contribué au dépouillement des résultats obtenus lors des diverses campagnes de mesure.

A mes parents

Table des Matières

1. Introduction aux problèmes de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques	1
1.1 Historique	1
1.2 Impact de la pollution photochimique sur l'homme et son environnement	3
1.2.1 Effets sur la santé humaine	3
1.2.2 Effets sur l'environnement	5
1.2.2.1 Dépérissement des forêts	5
1.2.2.2 Dégradation des matériaux	7
1.2.2.3 Modification des équilibres physicochimiques	8
1.3 Influence des facteurs météorologiques	9
1.3.1 Structure de l'atmosphère terrestre	9
1.3.2 La radiation solaire ultra-violette	13
1.3.2.1 Le soleil et ses relations avec l'atmosphère terrestre	13
1.3.2.2 Les réactions photolytiques	14
1.3.3 La dilution	15
1.3.3.1 Définition de la couche de mélange	15
1.3.3.2 Les différents types d'inversion thermique	17
1.3.4 La température et l'humidité	18
1.4 Principales espèces chimiques mises en jeu dans le smog photochimique	18
1.4.1 Les polluants primaires ou précurseurs	19
1.4.1.1 Les Composés Organiques Volatils	19
1.4.1.2 Les oxydes d'azote	23
1.4.2 Les polluants secondaires	26
1.4.2.1 L'ozone troposphérique	26
1.4.2.2 Le nitrate de peroxyacétyl ou PAN	35
1.5 La formation du smog photochimique	38
1.5.1 Chimie de la troposphère non polluée	38
1.5.2 Chimie de la troposphère polluée	41
Bibliographie	46
 2. Les modèles de simulation de la pollution photochimique	 49
2.1 Classification des modèles de boîte	49
2.1.1 Selon le système de coordonnées	49
2.1.2 Selon le degré de complexité	51
2.1.3 Selon la résolution verticale	53
2.2 Bases théoriques de la diffusion atmosphérique	53
2.3 Examen de divers modèles opérationnels	55
2.3.1 Le modèle AERE	55
2.3.2 Les modèles du laboratoire d'aérologie de Toulouse	57
2.3.3 Les modèles norvégiens	58
2.3.4 Le modèle SAI Airshed et RTM	58

2.3.5	Le modèle de PETERS	61
2.3.6	Les modèles du CIT	61
2.4	Utilisation des modèles	63
2.5	Le modèle EKMA - le modèle LIDU	63
2.5.1	Conception du modèle	65
2.5.2	Discussion technique	72
2.5.3	Les conditions initiales	73
2.5.4	Description des options dans les différentes versions	74
2.5.5	Etudes déjà réalisées	76
	Bibliographie	78
3.	La campagne de mesures Vosges-Alsace	81
3.1	Conditions d'application du modèle	83
3.1.1	Détermination de la trajectoire	83
3.1.2	Détermination de la concentration des divers polluants	85
3.1.3	Détermination des données météorologiques	87
3.1.4	Détermination de la variation des émissions de précurseurs	89
3.2	Modifications apportées au modèle initial	94
3.2.1	Prise en compte de la couverture nuageuse	94
3.2.2	Choix du mécanisme chimique	99
3.2.2.1	Le mécanisme DMAJ	99
3.2.2.2	Le mécanisme CB III	100
3.2.2.3	Le mécanisme ALW	100
3.3	Comparaison des résultats de mesures et des résultats simulés	102
3.3.1	Simulation de la journée du 10/09/86	105
3.3.2	Simulation de la journée du 11/09/86	112
3.3.3	Simulation de la journée du 14/09/86	117
3.3.4	Simulation de la journée du 20/09/86	122
3.3.5	Simulation de la journée du 21/09/86	128
3.4	Comparaison des valeurs mesurées en ozone et en PAN	140
3.5	Examen critique des résultats	140
3.5.1	Au niveau de la réalisation de la campagne	140
3.5.2	Au niveau des conceptions sur lesquelles s'appuie le modèle	142
3.6	Conclusion	142
	Bibliographie	145
4.	Etude des causes de divergences entre les mécanismes chimiques	147
4.1	Causes des différences de prédiction entre les divers mécanismes	149
4.2	Etude de la cause structurale : impact du mode de simplification du mélange hydrocarboné	152
4.2.1	Choix des compositions initiales servant de base aux calculs et traitement des données brutes d'analyse	152
4.2.2	Résultats	155
4.2.3	Conclusion	160

4.3	Etude de la cause cinétique : impact du choix des constantes de vitesse mal connues et établissement d'un critère de priorité pour les constantes mal connues.	161
4.3.1	Performances comparatives du mécanisme affecté de trois jeux de constantes de vitesse	162
4.3.2	Impact de l'incertitude sur une constante de vitesse isolée	164
4.3.2.1	Etude réalisée avec la répartition n°1	169
4.3.2.2	Etude réalisée avec la répartition n°2	173
4.3.3	Résultats obtenus avec d'autres mécanismes chimiques	176
4.3.4	Conclusion	177
	Bibliographie	179

Conclusion	180
-------------------	------------

ANNEXE I	A I-1 à A I-17
ANNEXE II	A II-1 à A II-7
ANNEXE III	A III-1 et A III-2
ANNEXE IV	A IV-1 à A VI-11
ANNEXE V	A V-1 à A V-3

Introduction

Depuis l'avènement de l'ère industrielle, les rejets de polluants dans l'air ambiant ne cessent d'augmenter et ce n'est que depuis quelques années que les effets nocifs se font ressentir. C'est pourquoi, les premières investigations dans ce domaine sont relativement récentes puisqu'elles ont débuté dans les années 70. On sait maintenant que la pollution atmosphérique non-particulaire se manifeste sous forme de deux types de "smog" dont le smog photochimique (ou smog de Los Angeles) qui est le sujet de cette étude.

La pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques, provient donc essentiellement des rejets dans l'air ambiant de polluants primaires appelés aussi précurseurs qui sous l'action des rayons ultra-violet du soleil produisent des polluants secondaires nocifs tels que l'ozone. L'étude du processus de formation du smog photochimique d'un point de vue physicochimique est néanmoins compliquée par le fait que certains phénomènes météorologiques contrôlent aussi la fréquence et l'échelle spatiale des épisodes photochimiques et lorsque les conditions météorologiques sont défavorables, le degré de pollution peut atteindre des niveaux très élevés. Cette complexité provoque généralement des réponses non-linéaires des concentrations de polluants secondaires vis-à-vis des changements des niveaux de polluants primaires.

Beaucoup d'investigations restent à faire pour comprendre et interpréter la complexité des processus atmosphériques, c'est pourquoi des modèles de simulation ont été développés intégrant tous les paramètres déterminants. Depuis 1975, l'accent a été mis sur le développement de ces modèles qui prédisent les concentrations ambiantes de polluants à partir de la connaissance des émissions de précurseurs, de la chimie, de la météorologie et de la topographie. Toutefois, ceux-ci sont souvent utilisés pour effectuer des études de sensibilité et très peu d'entre-eux ont subi une phase de validation qui permet de vérifier que les concentrations prédites sont en accord avec les concentrations effectivement mesurées sur le terrain.

Dans le cadre d'un vaste programme de recherches appelé DEFORPA (DEpérissment des FORêts attribué à la Pollution Atmosphérique), nous avons conçu et réalisé trois campagnes de mesures sur le terrain dans le but de fournir de façon adéquate les données d'entrée du modèle que nous possédons. Il s'agit du modèle EKMA qui nous a été gracieusement fourni par l'agence américaine pour la protection de l'environnement (U.S. EPA) et que nous avons amélioré et rebaptisé LIDU. Ces trois campagnes doivent être considérées comme une opération globale, et comme une première tentative de validation du modèle dans diverses conditions, accompagnée de diverses améliorations envisageables en ce qui concerne la méthodologie utilisable et la structure du modèle lui-même.

Suite à cette première tentative de validation du modèle réalisée en utilisant comme données d'entrée les valeurs mesurées lors de la campagne effectuée dans la région Vosges-Alsace en septembre 1986, nous nous sommes penchés sur le problème du choix du mécanisme chimique à incorporer dans le modèle global. Nous avons en effet constaté que les concentrations de diverses espèces

et en particulier l'ozone et le PAN (nitrate de peroxyacétyle) qui sont des polluants dont l'intérêt pratique est le plus grand, calculées à partir de divers mécanismes chimiques tous censés représenter le même phénomène, différent notablement d'un mécanisme à l'autre. Après avoir examiné les trois causes principales de divergences de prédictions entre les divers mécanismes, nous avons étudié l'impact du mode de simplification du mélange hydrocarboné sur les prévisions du modèle puis dans un deuxième temps, nous avons cherché à cerner les conséquences du choix d'une valeur numérique plutôt que d'une autre en ce qui concerne les constantes de vitesse mal connues afin d'en déduire si possible un critère de priorité pour les constantes de vitesse qui restent à déterminer expérimentalement avec un maximum de précision. Ce sera le rôle des spécialistes de détermination de constantes de vitesse de reprendre ainsi le flambeau de la chimie troposphérique.

Chapitre 1

Introduction aux problèmes de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques

1.1 Historique

L'intérêt porté à l'air environnant n'est pas un phénomène nouveau. Ainsi en l'an 400 avant JC, Hippocrate associait déjà ville et pollution de l'air. Plus tard, au 12^{ème} siècle, le philosophe-scientifique-juriste M. MAIMONIDES écrivait : "Comparer l'air des villes à l'air des déserts et des régions arides revient à comparer des eaux sales et boueuses à des eaux claires et pures". Il en vint à cette situation : "Vous trouvez beaucoup d'hommes dans lesquels vous pouvez noter des défauts dans les actions du psyché à cause des déchets contenus dans l'air, c'est-à-dire qu'ils développent une difficulté de compréhension, un manque d'intelligence et un défaut de mémoire. "

Dans l'histoire, la ville de Londres fût particulièrement éprouvée : au 13^{ème} siècle le charbon commence à remplacer le bois dans les chauffages domestiques et pour les usages industriels. L'impact du charbon riche en soufre sur la qualité de l'air est alors dramatique. En 1273, on y adopte la première réglementation pour la réduction des fumées. En 1578, Elizabeth I interdit la combustion du charbon lorsque le parlement siège. En 1750, le panache de la pollution de Londres est visible à plus de cent kilomètres.

Dans son traité du 17^{ème} siècle "Fumifugium" (voir référence (1)), J.EVELYN écrit : "C'est cette horrible fumée qui obscurcit notre Eglise et vieillit nos palais, qui salit notre linge et altère les eaux ainsi que la pluie...Il est évident, pour chaque personne qui regarde le bilan annuel de mortalité, que près de la moitié des enfants qui sont nés et qui sont élevés à Londres meurent à l'âge de deux ans. Certains ont attribué cette destruction étonnante au luxe et à l'abus de liqueurs spiritueuses : ils y contribuent sans aucun doute. Mais le poison constant et ininterrompu est transmis par l'air souillé qui, au fur et à mesure que la ville s'étend, fait des avances régulières et soutenues dans son influence fatale...". La première page de ce traité est reproduite figure 1.

Au milieu du 18^{ème} siècle, certains français se sont intéressés à la "corruption" de l'air dans les locaux (vaisseaux et salles des malades) et ont mis au point un ventilateur destiné à renouveler cet air (figure 2).

Pour ce qui concerne la ville de Lille, M.A.LEDUREAU, Directeur du Laboratoire de l'Etat et de la Station Agronomique du Nord, écrivait en 1883 (2) : "L'air qu'on y respire laisse un goût dans "l'arrière-bouche", provoque des enrouements, des malaises de la gorge et des bronchites ; il attaque les instruments métalliques, les rideaux et tentures, et les toitures en zinc..., mais par contre il a préservé les Lillois des maladies épidémiques comme le choléra....Nous pensons qu'on doit attribuer à l'acide sulfureux, à ce grand destructeur de germes, à cet antiseptique puissant, l'action préservatrice que nous signalons, et nous fondons cette opinion sur des faits d'observation bien établis : durant la terrible épidémie de choléra qui a sévi il y a quinze ans, et qui a fait tant de victimes en France, la ville

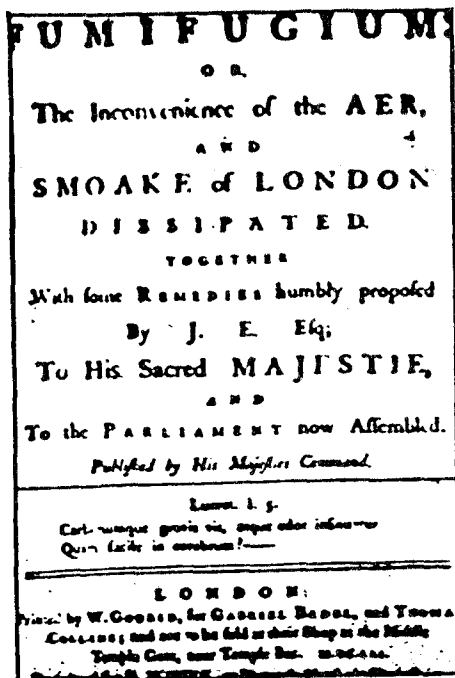


Figure 1 : Première page du traité du 17^{ème} siècle de J. EVELYN "Fumifugium"

RECUEIL DES MACHINES. 379

**SOUFFLET,
OU VENTILATEUR,
POUR RENOUVELLER
L'AIR DES SALLES DES MALADES
ÉTABLI POUR ÉPREUVE
À L'HOTEL ROYAL DES INVALIDES.**

Le rapport des Commissaires chargés d'examiner cette machine, explique les propriétés des parties qui composent le ventilateur : ils rendent compte aussi des expériences qu'ils en ont faites dans la Salle du Bon-Pasteur aux Invalides, où on l'a établi pour essai. Je m'en tiendrai donc à rapporter simplement, par lettres de renvoi, l'arrangement de ces mêmes parties entre elles.

Le Journal de Trévoux du mois d'Avril 1751, page 806, indique un Mémoire sur la corruption de l'air dans les Vaisseaux, par M. Bigot de Morogne, Capitaine de Vaisseaux; & Correspondant de l'Académie. Cet Officier dit dans son traité avoir fait usage du ventilateur de M. Halés, dans le Vaisseau le Sorbay. Cette machine n'avoit que quatre pieds de long, vingt pouces de large, douze d'épaisseur. Avec le travail de deux hommes, elle répandoit plus de vingt-cinq mille pieds cubes d'air par heure, & cette quantité étoit suffisante pour renouveler, plus de quinze fois pendant ce temps-là, l'air de la salle aux vivres, dans un Vaisseau tel que le Sorbay.

Bbbij

RECUEIL DES MACHINES 380

A B, la caisse du ventilateur, dont les bouts A D, 1748. B C sont terminés en portion de cercle pour répondre N°. 480. au jeu des volets.

E, F, (fig. 1 & 2.) les deux grands côtés, chacun percés de quatre ouvertures H, I, K, L, pour l'entrée de l'air, & M, N, O, P pour la sortie. Chacune de ces ouvertures est de vingt-un pouces de longueur, & six de hauteur : le profil (fig. 3.) fait voir la position respective de quatre soupapes T, K, N, O.

Q R, cloison qui sépare la capacité du ventilateur en deux portions égales.

V, centre de mouvement des volets.

Y, demi-cercle de fer, qui sert à donner le mouvement de balancement aux volets, au moyen d'un manche de quatre à cinq pieds de longueur, qui y est soudé.

Z, cheminée qui communique avec le soufflet, qui fait que l'air infect, que le ventilateur a tiré de la Salle, ne peut pas se mêler avec celui qui le remplace.

RAPPORT DES COMMISSAIRES.

Le Mercredi 27 Mars 1748, MM. Ferrein, Morand, Duhamel du Monceau, & Camus lisent le rapport suivant.

Nous avons examiné, par ordre de l'Académie, un soufflet ou ventilateur, qui a été établi à l'Hôtel des Invalides, pour en faire l'épreuve, dans le dessein de l'employer ensuite pour renouveler l'air des Salles, des malades.

Comme ce ventilateur est différent, à quelques égards, de ceux que M. Halés a décrits dans son Livre, nous allons commencer par donner la description de celui des Invalides; nous parlerons ensuite de son établissement, & de son usage, & de la Salle, dont on veut pomper l'air, & enfin nous rapporterons les expériences que nous avons faites pour nous assurer de l'effet de cette machine.

Figure 2 : Extrait du "Recueil des machines"

d'Amiens a été une des plus éprouvées, elle a été décimée. Or elle se trouve dans une situation de sol et de climat très analogue à celle de notre ville."

La ville de Londres connut toute une série d'épisodes de pollution de l'air qui provoquèrent à chaque occasion plusieurs centaines de décès. Le plus connu d'entre-eux est celui survenu du 5 au 9 décembre 1952, qui provoqua la mort d'environ 4000 personnes et fût à l'origine du renouveau d'intérêt porté à la pollution de l'air et à ses effets sur la santé. Parce que cet épisode fût le plus dramatique jamais enregistré jusqu' alors en termes d'effets sur la santé, ce type de pollution de l'air caractérisé par des concentrations élevées en SO_2 et particules en présence de brouillard a été surnommé depuis "smog de Londres". Ce terme smog dérive en fait des mots "smoke" (fumée) et "fog" (brouillard).

Un autre type de smog a été mis en évidence suite aux préjudices causés à certaines cultures végétales dans la région de Los Angeles. D'après la nature des lésions et des sensibilités relatives de nombreuses plantes, il a été établi que les agents phytotoxiques tels que SO_2 et les composés fluorés n'étaient pas responsables (3). HAAGEN-SMIT et DARLEY (4) ont montré qu'ils pouvaient reproduire les symptômes des lésions des plantes causés par la pollution ambiante de l'air de Los Angeles en exposant les cultures à des atmosphères synthétiques contenant des mélanges de dioxyde d'azote (NO_2) et d'oléfines. On est clairement en présence d'un nouveau type de pollution de l'air très différent de celui qui causa les épisodes sévères de pollution à Londres. Ce type de smog est fréquemment appelé "smog de Los Angeles" et c'est sur ce type de pollution qu'est réalisé ce travail.

1.2 Impact de la pollution photochimique sur l'homme et son environnement

1.2.1 Effets sur la santé humaine

Les 12000 litres d'air que nous respirons quotidiennement représentent environ 15 kg. Cette donnée pondérale, comparée à l'ingestion quotidienne de 1,5 kg d'aliments et de 2 kg d'eau souligne l'importance de l'appareil respiratoire vis-à-vis des aéro-contaminants.

La connaissance des effets sur la santé des particules et des gaz de la pollution atmosphérique a pris corps à l'occasion des accidents dramatiques de la vallée de la Meuse en 1930, de Donora (20 morts) en 1948, de Londres en 1952 (4000 morts) et 1963, et de New-York en 1953 et 1973. Certaines études rendent aujourd'hui la dégradation de l'atmosphère responsable de 100 000 morts par an dans l'agglomération de Mexico. Dans cette ville qui est sans doute la ville la plus polluée du globe terrestre, respirer c'est, d'après les spécialistes, fumer quarante cigarettes par jour.

Des liaisons ont pu être établies entre les niveaux atmosphériques des photooxydants et des phénomènes d'irritation oculaire ou respiratoire, de gêne thoracique et de toux. Les principales affections causées par divers polluants sont :

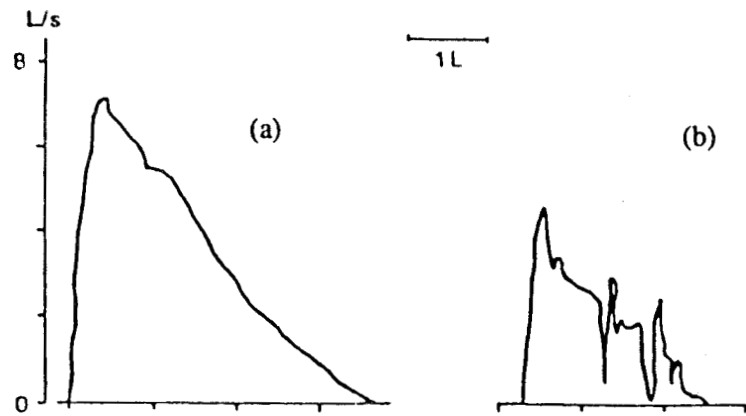


Figure 3 : Tracé des courbes débit-volume enregistrées sur un adulte volontaire ayant pratiqué des manoeuvres d'expiration forcée maximale lors d'un exercice violent avant (a) et après (b) une heure d'exposition à 0,32 ppm d'ozone

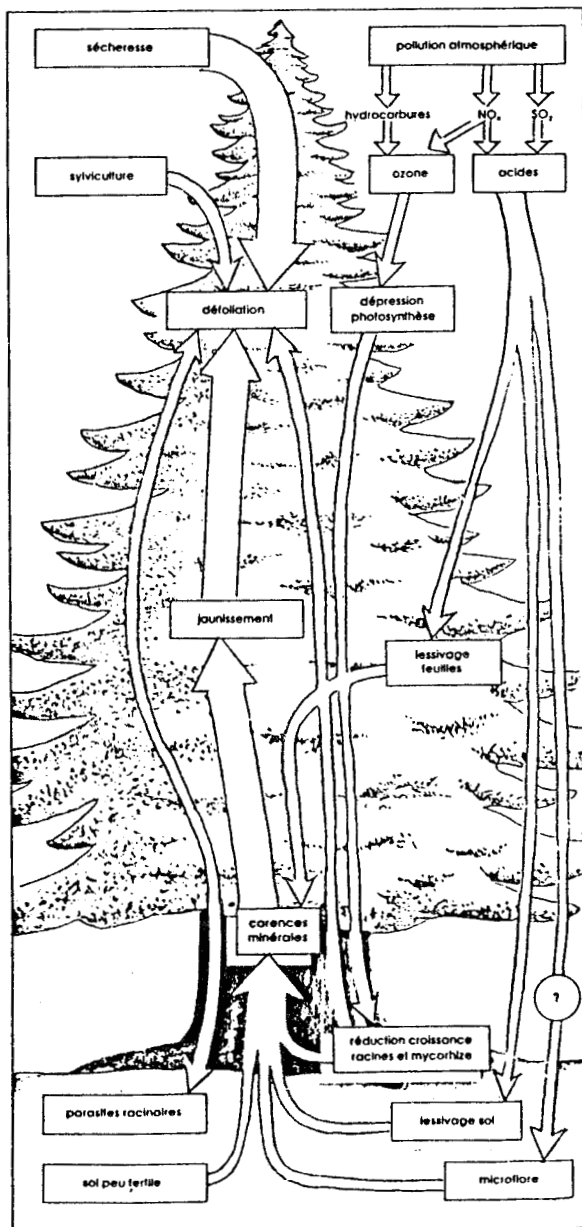


Figure 4 : Synthèse présentant les mécanismes probables du dépérissement des forêts élaboré plus spécialement pour le contexte Vosgien. Le rôle des polluants gazeux est complexe.

Ozone et autres oxydants

migraine, irritation de l'appareil respiratoire, diminution de la performance dans l'expiration forcée ce qui entraîne une diminution des performances sportives (figure 3).

SO₂ et particules

maladies respiratoires aiguës, gêne thoracique, irritation des yeux. Aux USA, les émissions de SO₂ seraient responsables du décès de 510 000 personnes par an.

Hydrocarbures

effets à long terme encore très mal expliqués. Des études ont mis en évidence une corrélation entre taux d'hydrocarbures et taux de cancer.

NOx (NO₂ + NO)

irritation des petits conduits respiratoires et alvéoles pulmonaires.

CO

le plus immédiatement toxique. Ce composé se fixe sur l'hémoglobine avec laquelle il a une affinité 245 fois supérieure à celle de l'oxygène.

Les niveaux élevés de pollution atmosphérique dans les centres urbains sont particulièrement dangereux pour les enfants, les personnes âgées et les personnes souffrant de maladies chroniques. L'épisode meurtrier de Londres de 1952 a en effet touché principalement des personnes ayant une maladie respiratoire préexistante. Pour ces populations à risque, la quantification des effets néfastes ne pourra progresser de façon appréciable que lorsque des études épidémiologiques permettront de cerner avec précision les relations dose-effet et les effets synergiques de différents polluants. R.PHALEN de l'université de Californie pense que le coupable n'est pas un mais deux ou plusieurs polluants en interaction. Il a trouvé plusieurs effets combinés de polluants : par exemple, des rats respirant un mélange de NOx et d'ozone dans des concentrations similaires à celles mesurées en Californie, subissaient plus de dégâts aux poumons que ceux qui respiraient l'un de ces deux gaz en proportion moindre.

1.2.2 Effets sur l'environnement

1.2.2.1 Dépérissement des forêts

Depuis une dizaine d'années en Europe Centrale, un phénomène nouveau de dépérissement est apparu au niveau des écosystèmes forestiers. C'est au début de 1983 que les premières atteintes ont été observées en France dans les forêts Vosgiennes. Les facteurs de ce dépérissement sont souvent nombreux et complexes (5) mais actuellement, on admet que la pollution de l'air est le principal responsable, vraisemblablement en synergie avec d'autres facteurs importants tels que la sécheresse et les virus (figure 4).

L'ozone et les brouillards ou les nuages acides sont probablement des agresseurs plus plausibles que le SO₂. On conçoit, d'après la théorie de PRINZ que les précipitations humides acides associées à l'ozone puissent provoquer un appauvrissement minéral de l'appareil foliaire que l'on constate effectivement dans toutes les régions touchées par le dépérissement. Une hypothèse qui a été avancée est que l'ozone augmente la perméabilité cellulaire. Les éléments nutritifs essentiels sont alors lessivés plus facilement des feuilles par les gouttes de brouillard et de pluie. Toutefois, les mécanismes

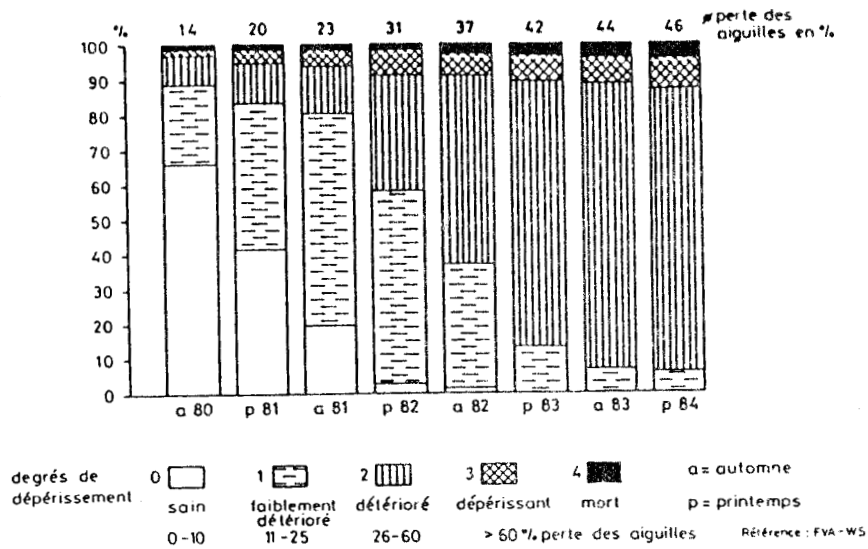


Figure 5 : Etat de la cîme des sapins sur les placettes d'observation - 27 placettes (1675 sapins)



Figure 6 : Figure ornementale de grès (Allemagne) datant de 1702. Photos prises en (a) 1908 et (b) 1969.

Source : (6)

élémentaires qui pourraient expliquer les relations dose-effet ne sont pas encore connus. La perte des feuilles et les colorations anormales du feuillage sont deux symptômes visibles sur toutes les essences (figure 5). D'autres signes sont plus difficilement observables :

- Réduction de la croissance de l'appareil racinaire
- Déficience de la mycorhization
- Pourriture des racines qui remonte jusqu'au tronc

En 1984, le Worldwatch Institute de Washington a évalué à 9 millions d'ha (4 en Europe et 5 aux USA) la superficie des forêts menacées de dépérissement. En Forêt Noire la situation est particulièrement catastrophique : entre l'automne 1984 et le printemps 1985 la surface boisée malade est passée de 50 à 70%. A ce rythme, les sommets risquent d'être décimés d'ici l'an 2000. En Tchécoslovaquie, on peut aussi parler de catastrophe écologique : dans les monts de Bohême, les monts Métallifères et les monts des Géants, une bonne partie de la forêt a tout simplement disparu, victime de la pollution atmosphérique locale ; en 1974, 300 000 ha de forêts étaient atteintes à divers degrés et en 1988 ce sont 1 000 000 d'ha (35% de la superficie totale) qui sont touchés (6).

A plus long terme, l'effet de l'ozone sur les écosystèmes naturels pourrait être d'augmenter la sensibilité de la végétation à d'autres effets. Notre compréhension de ces interactions ou de celles liant l'ozone et d'autres paramètres climatiques ou le gel reste cependant trop limitée pour que l'on puisse fixer aujourd'hui avec précision le seuil à partir duquel les concentrations d'ozone dans la basse atmosphère agiraient de façon irréversible sur les équilibres naturels.

1.2.2.2 Dégradation des matériaux

La dégradation observée sur les oeuvres d'art et les monuments historiques au cours des dernières années est, en raison de l'importance culturelle que ceux-ci revêtent, particulièrement alarmante. On craint que si on n'interrompt pas ce processus, un grand nombre de ces oeuvres d'art ne soient détruites avant la fin du siècle.

Les exemples les plus frappants en Europe sont:

En Grèce	la pollution atmosphérique a plus endommagé l'Acropole depuis 25 ans que l'érosion naturelle ne l'avait fait en 25 siècles
A Londres	presque tous les bâtiments historiques sont détériorés par les pluies acides (de l'Abbaye de Westminster à la Tour de Londres)
En France	près de 40% des 50 000 m ² de vitraux médiévaux sont gravement atteints. Ceux de Strasbourg et de Bourges sont peut-être irrémédiablement endommagés
A Cologne	les dégâts causés à la cathédrale s'élèvent chaque année à 18 millions de francs.

A tous ces dégâts s'ajoute aussi la dégradation des bâtiments de grès du 19^{ème} siècle (figure 6) dans de nombreuses villes européennes qui progresse à une vitesse presque exponentielle. La perte de poids de la pierre dans les zones polluées est de 3 à 5 fois plus rapide que dans les zones non polluées.

1.2.2.3 Modification des équilibres physicochimiques

Les interactions physicochimiques dans la troposphère sont très complexes. On constate que les émissions de précurseurs liées en grande partie aux activités humaines interviennent à plusieurs reprises dans ces cycles (production de NOx, émissions d'hydrocarbures) et vont donc modifier les équilibres chimiques, en particulier en conduisant à la production d'ozone en présence de rayonnement solaire. Cette formation supplémentaire d'ozone se produit à différentes échelles de temps directement liées à la réactivité des hydrocarbures concernés. A ces échelles de temps vont correspondre des échelles spatiales du fait des processus de transport et de mélange se produisant dans la troposphère. On se trouve donc ici en présence d'un phénomène de pollution à l'échelle régionale dont l'impact sur le bilan global de l'ozone dans l'atmosphère est loin d'être négligeable.

La comparaison des concentrations d'ozone observées au niveau du sol au début du siècle et dans les 30 dernières années montre une augmentation d'un facteur 2 (de 10 à 20 ppb). Les propriétés de la basse atmosphère se trouvent ainsi perturbées et elles conduisent à la formation d'espèces qui ont des effets néfastes lorsqu'elles sont déposées à la surface (SO₂ et NOx sont lentement oxydés en H₂SO₄ et HNO₃ par les radicaux OH et l'ozone). Ces composés peuvent exister sous plusieurs formes :

- particules d'aérosols
- sulfates ou nitrates d'ammonium
- solution aqueuse dans les nuages ou la pluie

L'augmentation des propriétés oxydantes de la troposphère et l'acidification des pluies sont ainsi étroitement liées par un ensemble de processus élémentaires complexes qui sont loin d'être tous compris.

Le radical OH a aussi un rôle primordial car, par sa grande réactivité, il détruit un grand nombre d'hydrocarbures troposphériques empêchant ainsi leur accumulation et leur diffusion vers la stratosphère où ils pourraient amplifier la destruction de la couche d'ozone. Or, le principal puits de ces radicaux est la réaction avec le méthane et le monoxyde de carbone dont les concentrations augmentent rapidement (depuis 30 ans : +1% /an de CO₂ et +1,5% /an de CH₄) conduisant ainsi à une diminution de la concentration des radicaux OH et donc à une augmentation de la durée de vie de nombreux constituants troposphériques. L'étude de l'évolution de la pollution de fond a pu être réalisée grâce à la glaciologie. Cette pollution de fond est mesurée à des endroits éloignés de toute source de polluants. Des équipes françaises et soviétiques ont étudié en détail des couches de glaces déposées dans l'Antarctique et qui renferment des archives fidèles de notre environnement à l'échelle des 100 000 dernières années. Les carottages, malgré un grand nombre de difficultés pratiques et théoriques, permettent d'analyser et de dater les ions présents et les bulles de gaz. Pour les gaz, l'évo-

lution de 1600 à nos jours met en évidence des augmentations de CH₄, CO₂ et N₂O (figure 7). On constate que ces augmentations coïncident avec le démarrage de l'ère industrielle.

Cette augmentation de CO₂ et CH₄ dans l'atmosphère aurait aussi des conséquences catastrophiques sur le climat de la terre (7). En effet, les variations de température (déterminées par analyse isotopique de la glace) et de gaz carbonique dans l'air suivent des fluctuations très parallèles depuis 160 000 ans (figure 8). A une augmentation de gaz carbonique correspond une hausse de température. Parallèlement, plusieurs modèles météorologiques prédisent un échauffement moyen compris entre 2 et 5°C. L'augmentation devrait être plus forte aux pôles (+10°C) qu'à l'équateur où la température devrait rester stable. Cette élévation de plusieurs degrés de la température de la planète, causée par augmentation de l'effet de serre entraînerait une montée des eaux des océans. L'effet de serre est dû au fait que certains constituants atmosphériques présents à l'état de traces (notamment le CO₂) absorbent une partie du rayonnement infra-rouge émis par la terre entre 8 et 13 micro-mètres et, en le réémettant vers le sol, ils contribuent au réchauffement de la surface terrestre. L'augmentation de leur concentration dans l'atmosphère entraîne une amplification de cet effet et donc une élévation de température de la surface conduisant à la modification des équilibres climatiques.

L'ensemble des activités humaines, industrielles et agricoles contribue à la modification des équilibres globaux de l'environnement. L'augmentation de la concentration de constituants source primaires (CH₄, NO_x, chlorofluorocarbones, hydrocarbures) et des propriétés oxydantes et acides de la basse atmosphère qui en résulte par la formation de polluants secondaires (O₃, nitrates, sulfates...) implique à terme des conséquences graves d'ordre biologique et climatique. La difficulté essentielle de ces problèmes d'environnement à l'échelle globale tient d'une part au fait que ces effets sont aujourd'hui presque impossibles à quantifier avec précision et d'autre part à ce que tout délai dans la mise en oeuvre de mesure de protection peut s'avérer dommageable à terme. La diminution de la couche d'ozone au-dessus du continent arctique est là pour nous rappeler que notre compréhension des processus atmosphériques reste limitée et que les effets des activités humaines ne se font pas nécessairement sentir dans les endroits les plus prévisibles.

1.3 Influence des facteurs météorologiques

1.3.1 Structure de l'atmosphère terrestre

Dans le cadre de cette étude, les phénomènes à l'origine de la pollution atmosphérique ont lieu dans une région de l'atmosphère terrestre appelée troposphère.

On divise l'atmosphère en quatre grandes régions, selon la variation de température avec l'altitude (figure 9). Tout près du sol et jusqu'à une altitude moyenne de 12 km environ, on distingue tout d'abord la **troposphère**. C'est là où se produisent les phénomènes météorologiques quotidiens et à cet égard, c'est la région la plus importante. La structure thermique de la troposphère varie constamment et peut être très différente de la structure moyenne. En général, la température décroît au fur et à mesure que l'on s'élève dans cette région.

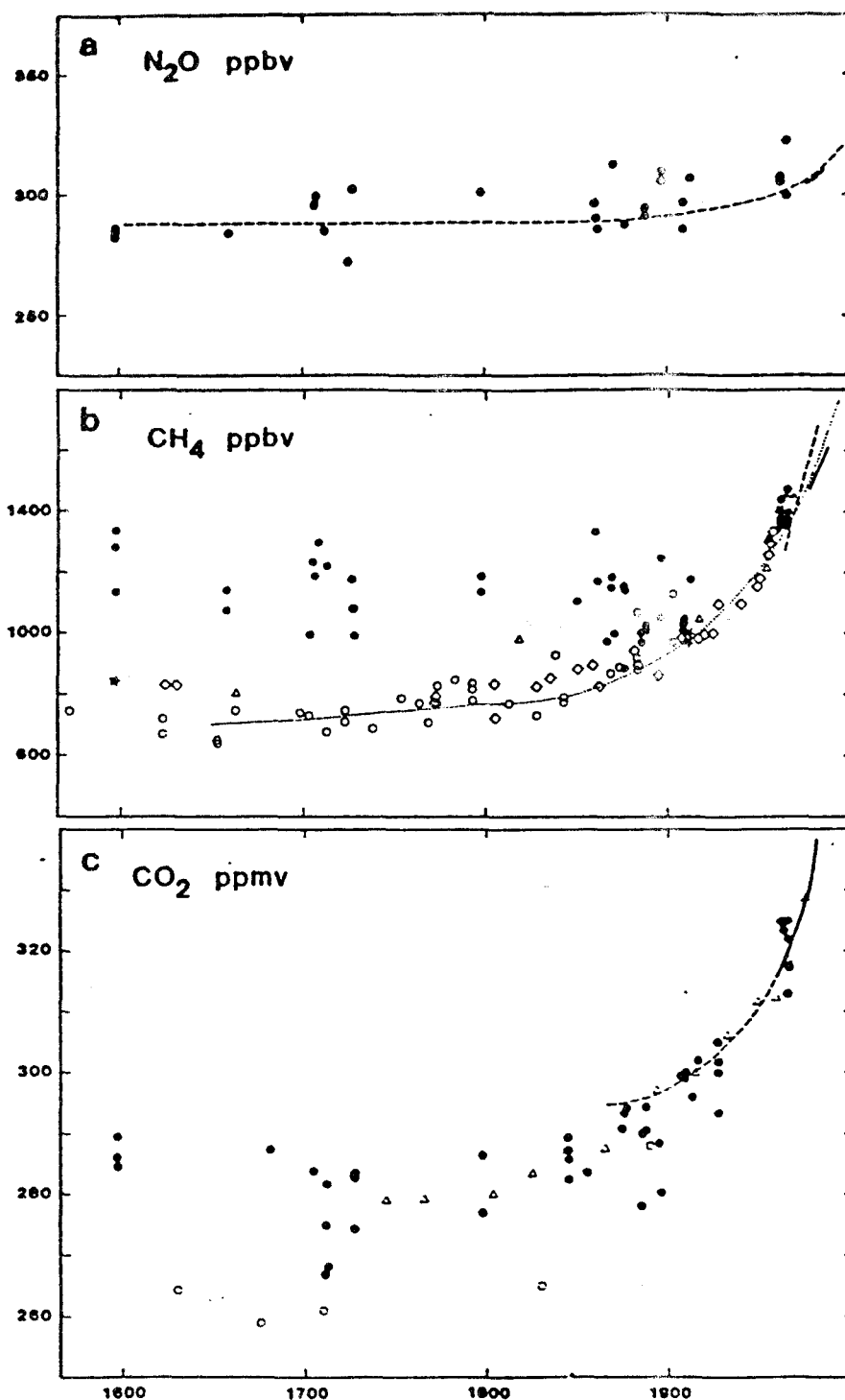


Figure 7 : Enregistrement des concentrations atmosphériques de N_2O , CH_4 et CO_2 basé sur les mesures de l'air emprisonné dans les échantillons carottés de Low Dome en Antarctique. Les lignes continues représentent les concentrations récentes. Les symboles ouverts représentent les valeurs provenant d'autres études de carottage.

a) N_2O : La ligne discontinue est basée sur les résultats du modèle de Weiss

b) CH_4 : Les astérisques représentent les mesures corrigées de la friction métal-métal. Les points nécessitent une correction de 400 ppb en moins aux 17 et 18^{ème} siècle diminuant jusqu'à des quantités négligeables pour les échantillons récents. La ligne pointillée est basée sur les résultats du modèle de Khalil et Rasmussen

c) CO_2 : La ligne pointillée est basée sur l'extrapolation rétroactive des mesures récentes de Pearman et Beardsmore

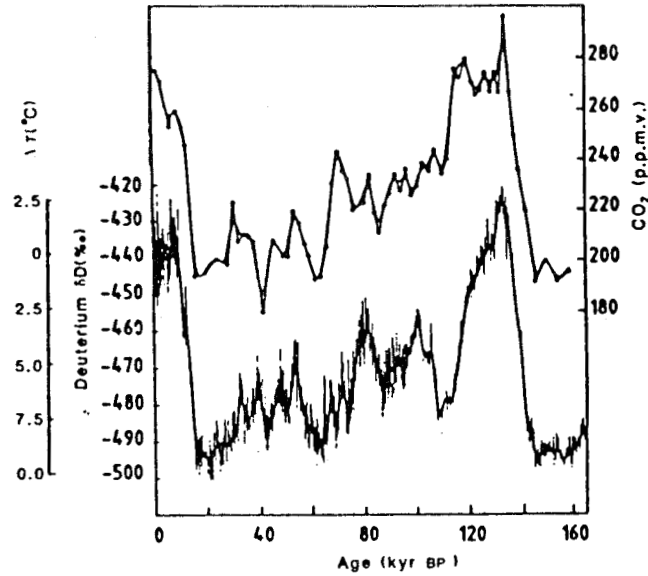


Figure 8 : Variations de température et de concentration en gaz carbonique depuis 160 000 ans.

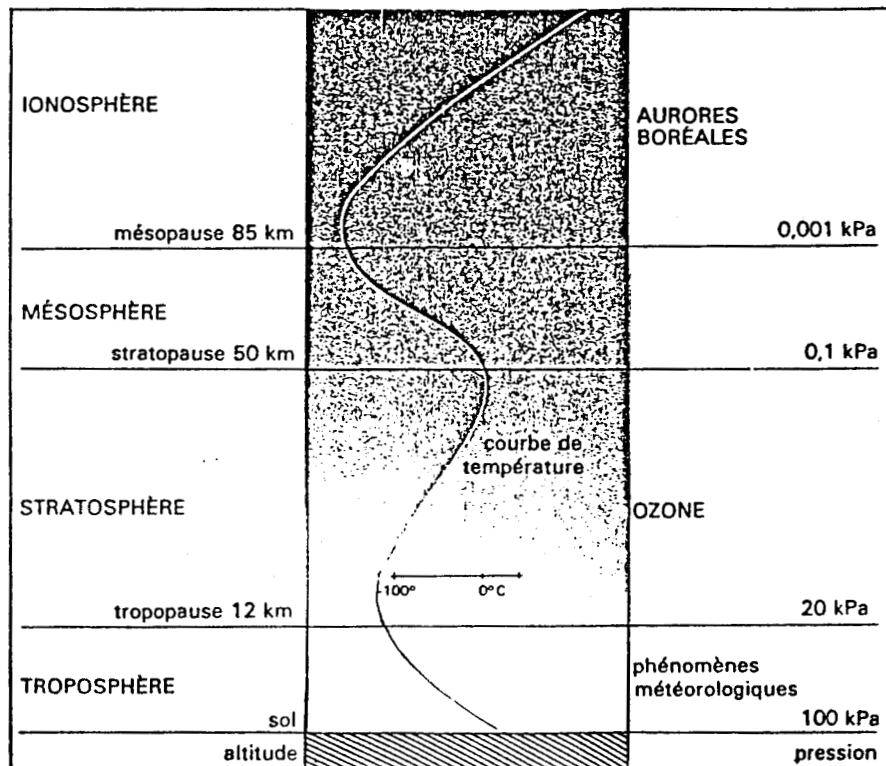


Figure 9 : Les grandes régions de l'atmosphère

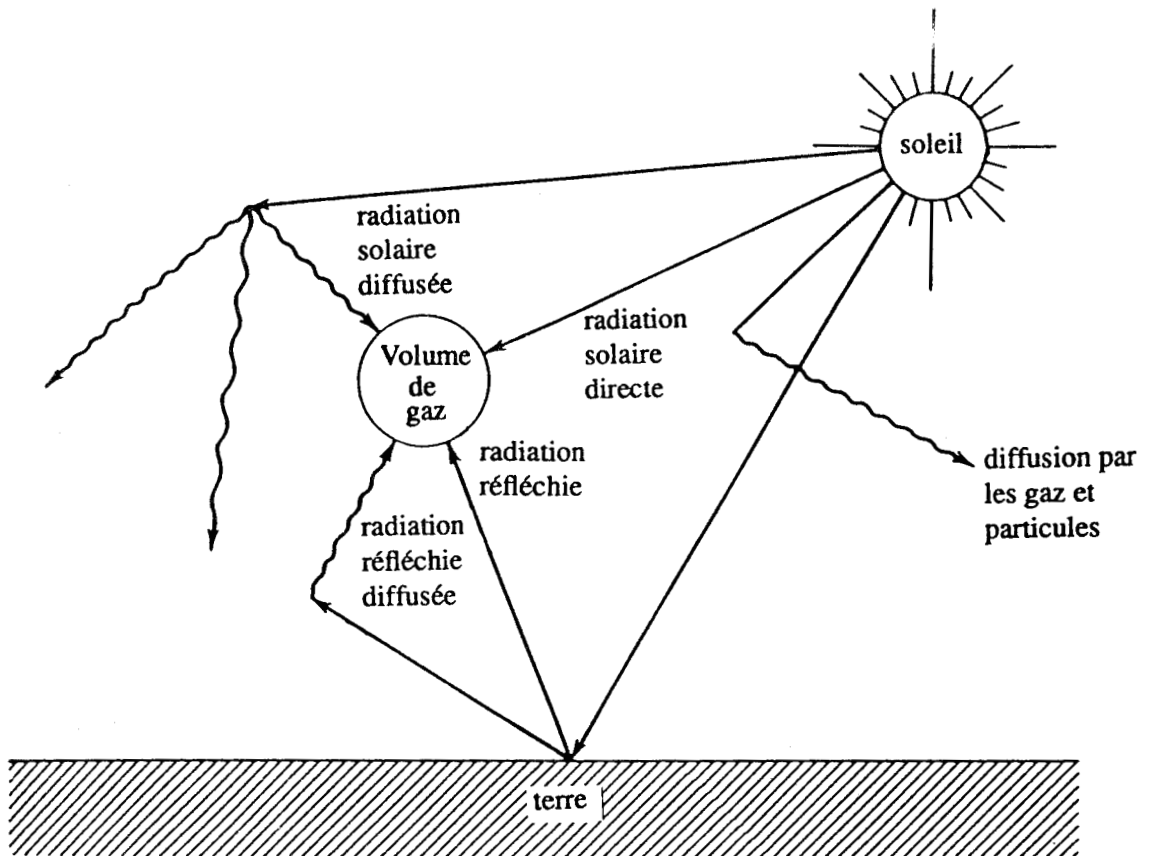


Figure 10 : Les différentes sources de radiation frappant un volume de gaz dans l'atmosphère incluant la radiation directe du soleil, la radiation diffusée par les gaz et particules et la radiation réfléchie par la surface terrestre.

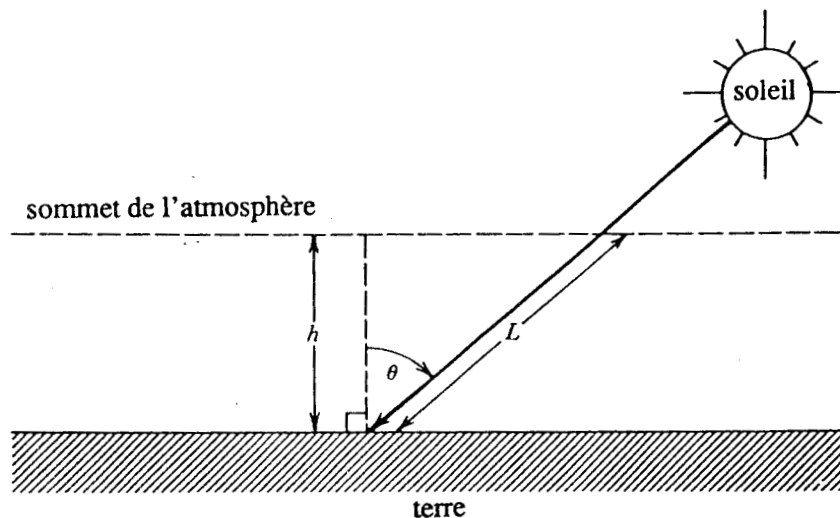


Figure 11 : Définition de l'angle zénithal solaire θ en un point de la surface terrestre

Au dessus de la troposphère se trouve la **stratosphère** qui s'étend jusqu'à environ 50 kilomètres d'altitude. Dans cette région, la température moyenne augmente avec l'altitude par suite de l'absorption par l'ozone des rayons ultra-violets en provenance du soleil. Encore plus haut, c'est la **mésosphère** dont l'épaisseur moyenne est de 35 km. Dans cette région, la température décroît avec l'altitude. Puis au-delà vient l'**ionosphère** qui s'étend jusqu'à environ 600 km ; dans cette couche, la température augmente avec l'altitude à cause de certains processus exothermiques d'ionisation.

A l'intérieur de la troposphère, c'est le profil vertical de température qui détermine le degré de stabilité ou d'instabilité de l'air.

La météorologie contrôle non seulement les processus de dépôt de l'ozone, mais aussi la fréquence et l'échelle spatiale des épisodes photochimiques. Des concentrations élevées d'ozone dans des parcelles d'air qui sont passées sur des zones de sources de précurseurs sont largement déterminées par la météorologie dominante.

1.3.2 La radiation solaire ultra-violette

1.3.2.1 Le soleil et ses relations avec l'atmosphère terrestre

La chimie atmosphérique est fortement dépendante de la radiation solaire qui traverse la couche d'ozone stratosphérique. En effet, lorsque la radiation issue du soleil passe à travers l'atmosphère terrestre, elle est modifiée à la fois en intensité et en distribution spectrale par l'absorption et la diffusion des gaz. La figure 10 montre que l'intensité lumineuse réelle qui atteint un certain volume de gaz dans la troposphère est composée non seulement de la lumière directe mais aussi de deux autres sources de lumière indirecte:

- la lumière, soit directe à partir du soleil, soit réfléchiée par la surface de la terre qui est diffusée dans le volume par les gaz ou les particules.
- la lumière qui est réfléchiée par la surface de la terre.

Par addition de ces effets, le flux actinique réel auquel est exposé un volume d'air donné est aussi affecté par l'importance des surfaces de réflexion appelé aussi albedo, par la présence de nuages et par l'angle zénithal (figure 11). Ce dernier est défini comme l'angle entre la direction du soleil et la normale en un point donné de la surface terrestre. Celui-ci dépend de l'heure du jour de la latitude et de la saison.

Aucune énergie solaire de longueur d'onde inférieure à 290 nm n'atteint le sol. Le rayonnement UV parvenant au sol est très variable en fonction de la masse atmosphérique et de la teneur en ozone dans la haute atmosphère et les radiations de l'ordre de 300 nm font toujours partie du rayonnement diffus (celui-ci est constitué du rayonnement prélevé sur le rayonnement solaire direct par les molécules ou particules diffusantes et n'a pas d'orientation privilégiée). La proportion d'UV dans le rayonnement global ou direct est faible, de l'ordre de 2 à 8% mais les photons UV étant doués d'une grande énergie, ils sont capables de provoquer sur la matière des

réactions photochimiques ou photolytiques par ionisation ou activation des molécules étant ainsi à l'origine de divers phénomènes biologiques importants.

La région du spectre autour de 300 nm est donc cruciale pour la photochimie troposphérique à la fois dans des atmosphères propres et polluées. C'est dans cette région que des espèces telles que l'ozone et les aldéhydes sont photolysées pour produire des atomes et des radicaux libres importants pour la chimie de la troposphère. Par exemple des études en chambre de simulation ont confirmé que l'augmentation de l'intensité solaire dans la région 290-330 nm augmente les vitesses de formation de l'ozone et du PAN (nitrate de peroxyacétyle) dans des mélanges air-hydrocarbures-NOx.

1.3.2.2 Les réactions photolytiques

Trois facteurs déterminent la vitesse de photolyse d'une espèce chimique S dans l'atmosphère :

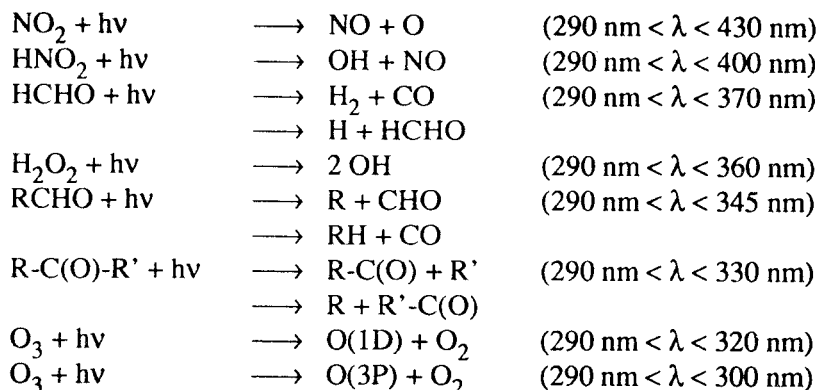
- Le nombre de photons d'une longueur d'onde donnée (énergie) se déplaçant à travers une surface de l'espace en fonction du temps (exprimé en photons. $\text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$). Cette quantité est souvent appelée **flux actinique** et sera désignée ici par I_λ . Le flux actinique est fonction de la longueur d'onde λ , de l'angle zénithal χ , de l'altitude par rapport à la surface de la terre y et de la réflectivité du sol (ou albedo), A.
- La capacité de l'espèce à absorber les photons, c'est-à-dire la **section efficace** ($\text{cm}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$) dans l'intervalle de longueurs d'onde désigné ici par $\sigma_\lambda(S)$.
- Le sort de la molécule après qu'elle ait absorbé un photon, c'est-à-dire, le nombre de molécules qui suivent un chemin réactionnel particulier après avoir absorbé un photon divisé par le nombre de molécules ayant absorbé les photons dans l'intervalle de longueur d'onde. Ce rapport désigné par $\Phi_\lambda(S)$ est aussi appelé **rendement quantique**. Cette valeur est toujours comprise entre 0 et 1.

La vitesse de photolyse d'une espèce S à un angle zénithal χ , une altitude y et albedo A sera donc désignée par :

$$J(\chi, y, A; S) = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} I_\lambda(\chi, y, A) \cdot \sigma_\lambda(S) \cdot \Phi_\lambda(S) d\lambda$$

c'est-à-dire que la vitesse de photolyse est l'aire sous la courbe du produit flux de photons \times section efficace \times rendement quantique en fonction de la longueur d'onde. Cette aire est en unité de temps⁻¹. Le flux de photons est commun à toutes les espèces ; les paramètres cinétiques σ_λ et Φ_λ sont uniques pour chaque espèce. La plus faible longueur d'onde à laquelle les espèces photolysent (λ_1) est souvent déterminée par la plus faible limite du flux de photons atteignant la surface de la terre (290-300 nm) alors que la plus grande longueur d'onde (λ_2) est souvent déterminée par la section efficace ou rendement quantique approchant 0 à cette longueur d'onde.

Les principales réactions photolytiques de la chimie atmosphérique ainsi que le domaine de longueur d'onde dans lequel elles ont lieu sont décrites ci-dessous :



A cause de l'importance de la radiation solaire, les fortes concentrations de polluants photochimiques ont lieu habituellement là où il n'y a pas ou peu de nuages. Or, la photochimie de la basse atmosphère est sensible à des effets météorologiques à long et à court terme. Une modélisation correcte requiert donc des vitesses de photolyse qui respectent cette variabilité.

1.3.3 La dilution

1.3.3.1 Définition de la couche de mélange

La vitesse de dilution des polluants atmosphériques est gouvernée par la variation diurne de la hauteur de mélange. La hauteur de mélange est définie par le sommet d'une couche d'air en contact avec le sol et dans laquelle le mélange se fait grâce à la turbulence mécanique et thermique. Cette valeur est généralement déterminée par la hauteur à laquelle se produit la première inversion de température (figure 12).

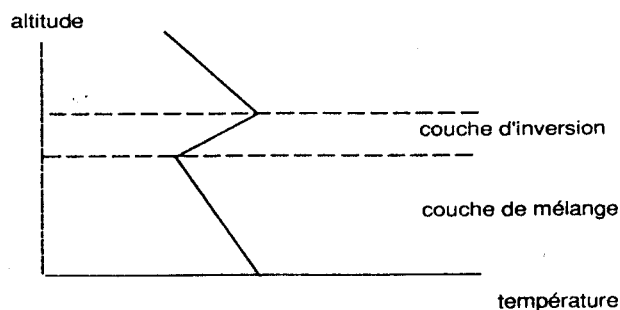
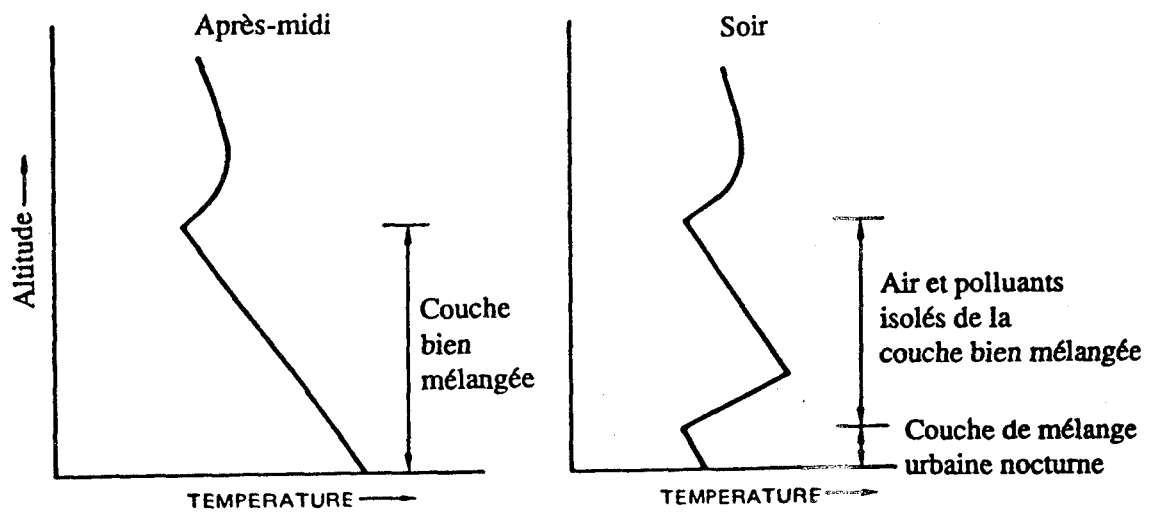
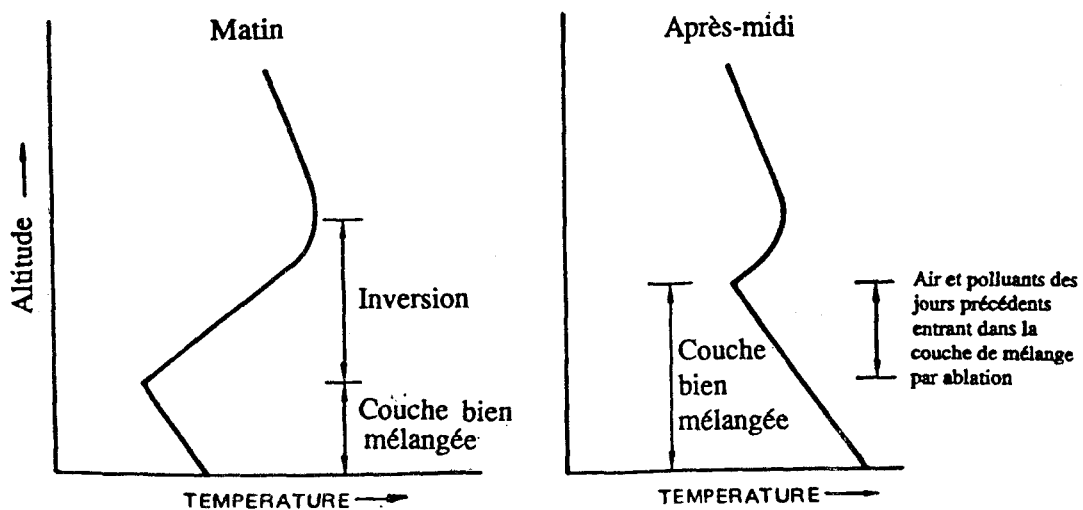


Figure 12



(a) Formation d'une inversion



(b) Ablation de la couche d'inversion par mélange vertical

Figure 13 : Evolution typique diurne du profil vertical de température et les modifications du mélange vertical qui l'accompagne

Pour des conditions d'été et des régions continentales

Généralement, la température de l'air diminue avec l'altitude à une allure d'environ 7°C par km. Dans la troposphère "normale", l'air chaud en contact avec la surface terrestre étant moins dense, s'élève, et il est remplacé par de l'air plus froid en altitude. L'atmosphère est donc instable et il s'établit une convection vigoureuse dont le moteur est le contraste entre la température de l'atmosphère et la température du sol. Globalement, le sol est en contact avec une tranche de l'atmosphère relativement homogène et d'épaisseur variable au cours de la journée. On peut considérer que cette couche adjacente au sol appelée couche de mélange est mélangée à l'échelle de l'heure.

La hauteur maximale de la couche de mélange diurne pendant les épisodes photochimiques se situe généralement entre 1 et 2 km. Au-dessus de la couche de mélange se trouve la couche d'inversion dans laquelle la température de l'air augmente avec l'altitude avant de changer à nouveau. Cette région agit comme un "couvercle" sur la masse d'air car l'air plus froid qui se trouve au-dessous étant plus dense ne pourra pas la traverser. Les polluants présents sous la couche d'inversion ne sont pas mélangés rapidement dans toute la troposphère mais sont "confinés" dans un volume plus petit. Les concentrations au niveau du sol sont donc plus élevées.

1.3.3.2 Les différents types d'inversion thermique

Il existe 2 types d'inversions thermiques associées aux 2 types classiques de pollution de l'air :

- | | |
|------------------------|---|
| l'inversion au sol | elle est causée par le refroidissement rapide de la surface de la terre et de la couche d'air adjacente, par l'émission de radiation infra-rouge juste après le coucher du soleil. Lors des nuits sans vent, ce refroidissement peut être suffisamment rapide pour que la couche d'air adjacente à la surface devienne plus froide que l'air qui se trouve au-dessus, c'est-à-dire qu'une inversion se forme. Elle peut persister jusqu'à ce qu'un réchauffement parvienne à détruire l'inversion à l'aube. Avec ce type d'inversion, la hauteur de mélange est souvent faible (de l'ordre de 50 m) |
| l'inversion d'altitude | elle est causée par le mouvement d'affaissement de masses d'air lorsqu'elles passent sur le continent. Cela mène à la compression et au réchauffement de l'air qui est immédiatement en-dessous et donc à la formation d'une couche d'inversion. La hauteur d'inversion est généralement plus élevée que dans le 1er cas. Par exemple, une hauteur de mélange de 450 m peut être considérée comme relativement faible. |

La dilution des polluants à l'intérieur de la couche de mélange est une conséquence de l'élévation de la hauteur de mélange au cours de la journée. En effet, au cours de la journée, le sol se réchauffe ce qui provoque un accroissement de la hauteur de mélange qui atteint généralement un maximum en milieu d'après-midi. La figure 13 montre l'évolution typique diurne du profil vertical de température et les modifications du mélange vertical qui en découle (27).

1.3.4 La température et l'humidité

Hormis les réactions photolytiques, la plupart des réactions chimiques d'intérêt dans la troposphère ont une constante de vitesse qui varie en fonction de la température selon la loi d'Arrhénius. C'est pourquoi, une variation de température peut modifier la vitesse de réaction ainsi que les vitesses d'émissions des précurseurs hydrocarbonés volatils.

En effet, des expériences de laboratoire ont montré qu'une élévation de température de 20°C double la vitesse d'oxydation de l'oxyde nitrique et des hydrocarbures. Il existe également des preuves que dans certains systèmes, une élévation de température de cet ordre quadruple la production d'oxydants. Ces modifications importantes peuvent affecter les concentrations des polluants photochimiques dans l'atmosphère.

Le rôle de l'humidité dans les réactions atmosphériques et, en particulier, dans la formation d'oxydants, est également extrêmement complexe étant donné que l'humidité peut affecter la formation d'oxydants à la fois directement et indirectement. Des effets directs tels que l'accélération de la photooxydation de l'oxyde nitrique et de la formation d'oxydants ont été signalés ; toutefois, l'ampleur de ces effets n'a pas encore été établie. On sait aussi que l'humidité joue un rôle important dans la formation d'aérosols atmosphériques. Si l'on considère que l'ozone peut éventuellement être détruit lorsque il entre en contact avec les surfaces des particules, il s'ensuit que l'humidité peut également affecter indirectement l'accumulation d'oxydants.

1.4 Principales espèces chimiques mises en jeu dans le smog photochimique

On peut globalement distinguer 2 types de polluants :

- **Les polluants primaires** émis directement dans l'air par les sources (SO_2 , NO_x , Pb, composés organiques volatils (COV), particules)
- **Les polluants secondaires** qui se forment suite aux transformations physico-chimiques des polluants primaires qui ont été dispersés et transportés dans l'atmosphère (H_2SO_4 , sulfates, HNO_3 , nitrates, oxydants photochimiques : ozone (O_3), nitrate de peroxyacétyle (PAN), H_2O_2 , radicaux libres ainsi que HCHO, HNO_2 , aérosols etc...)

Il y a environ 10 ans, l'attention portée à la pollution atmosphérique, notamment en France, était essentiellement concentrée sur SO_2 , CO et les particules. Ces composés ont en commun deux propriétés : ce sont des composés primaires émis directement par les sources et leur réactivité chimique est relativement faible. Depuis quelques années l'attention est portée sur une classe de composés très différents du point de vue des deux propriétés précédentes :

Les oxydes d'azote ($\text{NO}_x = \text{NO}_2 + \text{NO}$)	polluants primaires mais beaucoup plus réactifs que les 3 premiers
Aldéhydes et PAN	composés secondaires qui participent à des réactions rapides
Ozone	composé secondaire très réactif

Dans cette étude, nous nous intéressons plus particulièrement au smog photochimique type "smog de Los Angeles" qui se forme suite à une interaction complexe entre deux types de polluants primaires appelés aussi précurseurs sous l'action des rayons ultra-violet du soleil.

1.4.1 Les polluants primaires ou précurseurs

1.4.1.1 Les Composés Organiques Volatils

Définition

Les hydrocarbures atmosphériques sont aussi appelés Composés Organiques Volatils (COV). Une des définitions (voir (11)) de ces composés a été donnée par l'agence américaine pour la protection de l'environnement (U.S. EPA) :

"Un COV est un composé organique qui, lorsqu'il est présent dans l'atmosphère, peut y séjourner assez longtemps pour participer aux réactions photochimiques. Alors qu'il n'y a pas de limite précise entre les composés organiques volatils et non-volatils, la fraction prédominante de COV représente les composés qui s'évaporent rapidement à température ambiante. Presque tous les composés organiques qui peuvent être considérés comme des COV ont des pressions de vapeur supérieures à 0,1 mm Hg dans des conditions standard." Ainsi, on a couramment tendance à exclure le méthane (CH_4) des estimations d'émissions de COV puisqu'il ne participe pas aux réactions photochimiques à faible échelle de temps.

DERWENT (8) a proposé une définition assez similaire mais pense que le terme de COV, bien que couramment utilisé, n'est pas exact car il confère l'impression que les composés gazeux sont exclus. Il définit donc les précurseurs hydrocarbonés comme l'ensemble des composés organiques, qu'ils soient solides, liquides ou gazeux capables de subir des réactions produisant des oxydants photochimiques en présence de radiation solaire et d'oxydes d'azote (NO_x).

Les sources de COV

Les émissions de COV dans le monde sont estimées à 2 billions de tonnes par an. Elles sont d'origine naturelle ou anthropogénique. Les quantités émises ont été estimées à 9.10^{14} g/an (ou 90%) pour les sources naturelles (9) et 1.10^{14} g/an (ou 10%) pour les sources anthropogéniques (10).

Les émissions de COV d'origine naturelle (fermentation bactérienne, fuite de gaz naturel, plantes, végétation) sont donc, sur un plan mondial, plus importantes que les émissions d'origine anthropogéniques mais elles ne sont pas considérées comme un élément important du problème oxydant puisqu'elles sont largement distribuées sur le globe entier et ainsi n'apportent rien de significatif aux concentrations anthropogéniques dans des zones industrielles ou urbaines où les niveaux d'oxydants photochimiques peuvent être élevés. Le rôle des émissions naturelles dans les zones rurales n'est pas encore compris entièrement car il y a souvent un transport atmosphérique de COV à partir de zones urbaines vers les zones rurales.

La plupart des sources anthropogéniques et leur importance relative ont été identifiées. Les deux émetteurs les plus importants sont :

- **Le cycle complet du pétrole et du gaz** (transport, raffinage, distribution, commercialisation, combustion)
 - Les véhicules à moteur constituent la source primaire d'émissions de COV et apportent une contribution allant de 40 jusqu'à 60% aux émissions anthropogéniques (moteurs à essence, moteurs diesel). La quantité réelle de COV émis dépend de facteurs tels que le rapport air/essence, du réglage de l'allumage, du type de chambre de combustion, du poids, de la vitesse, de la température du moteur, de l'âge du véhicule et du type de conduite.
 - Lors de la production et du traitement du pétrole brut pour le transport vers les raffineries, les sources majeures d'émissions de COV incluent l'évaporation des fosses et des réservoirs, la combustion incomplète et les fuites.
 - Les émissions d'hydrocarbures à partir de gaz naturel résultent généralement de fuites dans les pompes, valves, compresseurs et autres machines. De telles émissions comportent environ 90% de méthane (CH_4)
- **L'évaporation de solvants organiques** dont les principales industries et opérations mises en cause sont :
 - Le nettoyage à sec (solvants à essence et synthétiques)
 - Le revêtement de surfaces (hydrocarbures aliphatiques, alcools, cétones, esters contenus dans les peintures, vernis, laques...)
 - Les usines de peinture
 - Le dégraissage des métaux

Les autres sources d'émissions de COV sont entre-autres : l'incinération (déchets industriels, combustion à ciel ouvert, feux de forêts) et les industries chimiques.

Une étude de l'OCDE (11) donne une estimation des émissions de COV d'origine anthropogénique pour l'année 1977 ainsi que les prévisions pour 1985 et 1990 (tableau I) pour tous les pays appartenant à l'OCDE et en supposant qu'aucune mesure de réduction des émissions n'ait été prise après 1977 (sauf pour le cycle de l'essence : opérations de raffinerie, distribution, transport).

	1977	1985	1990
OCDE	47	51	55
France	2,1	2,4	2,7
Etats-Unis	27,3	27,6	29,3

Tableau I : Estimation des émissions de COV pour les pays de l'OCDE en millions de tonnes

Pour ce qui concerne la France, une étude plus précise met en évidence les 3 principaux émetteurs de COV en 1984 (figure 14).

Réactivité des COV

La structure chimique et la réactivité des COV déterminent l'importance de chaque composé organique dans la formation des polluants secondaires tels que l'ozone et le PAN. Des études récentes de laboratoire et de modélisation ont mené à une compréhension plus claire de l'importance de la réactivité et des facteurs qui déterminent cette valeur dans une classe de composés organiques. Il apparaît qu'il existe au moins 3 réactions prépondérantes amenant à la dégradation des hydrocarbures :

- (a) l'abstraction d'H par des radicaux OH
- (b) l'addition du radical OH sur les oléfines
- (c) l'addition de l'ozone sur les oléfines

Ce n'est que vers 1970 que le rôle du radical OH dans la formation du smog photochimique a été reconnu et que des études relatives à la détermination des constantes de vitesse du radical OH avec plusieurs classes d'hydrocarbures ont été menées.

Plusieurs échelles de réactivité ont été mises au point relatives à la contribution de la structure des COV à la formation des produits du smog en chambre de simulation par l'intermédiaire des réactions (a) et (b). DARNALL et al. ont proposé une échelle basée sur la réactivité relative au méthane de chaque composé étudié (12). Cette échelle (figure 15) fournit un moyen de comprendre plus clairement l'importance des alcanes dans la formation d'ozone pendant des périodes d'irradiation prolongée. Par exemple, un composé tel que le propane, composé majeur du gaz liquéfié, et souvent cité comme un combustible "propre" est maintenant connu pour contribuer à la formation d'oxydants photochimiques

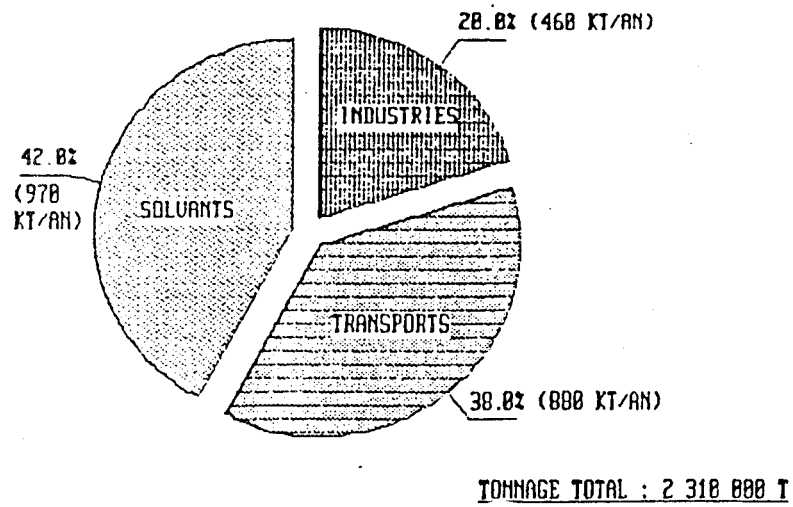


Figure 14 : Emissions d'hydrocarbures en 1983

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

Figure 15 : Réactivité de différents composés basée sur la réaction avec les radicaux OH

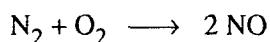
dans les dernières étapes de longues périodes diurnes d'irradiation. Les alcanes supérieurs peuvent être considérés comme réactifs lorsqu'ils sont soumis à une irradiation continue pendant au moins 9 à 12 heures, situation qui peut être rencontrée pendant les mois d'été (13).

La réactivité photochimique de chaque hydrocarbure en termes de vitesse de réaction a donc une importance considérable. Depuis que la formation d'ozone dans les zones rurales par un transport à longue distance d'air pollué a été mise en évidence, on peut dire qu'un hydrocarbure classé comme ayant une faible réactivité peut avoir un potentiel de formation d'ozone non négligeable et la réactivité et la formation potentielle d'ozone doivent donc être déterminées indépendamment. En effet, dans l'atmosphère, les vitesses de réaction initiales des COV avec les radicaux OH varient selon des facteurs supérieurs à 10 000 et leur structure différente implique qu'ils possèdent des potentiels intrinsèques différents pour la formation d'espèces photochimiques telles que l'ozone. Actuellement (14), la tendance est dans l'étude de la contribution de chaque hydrocarbure à la formation de l'ozone (c'est-à-dire le nombre de molécules d'ozone formées par molécule d'hydrocarbure). Les résultats de HOUGH (15) montrent (figure 16) le pourcentage d'ozone présent dans le panache de la ville de Londres à 12 heures et à 18 heures qui peut être attribué à divers précurseurs condensés par type de molécule.

1.4.1.2 Les oxydes d'azote

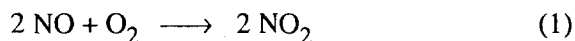
Cinétique de formation

Les oxydes d'azote sont généralement désignés par le terme NO_x (NO + NO₂). Ils sont émis principalement sous forme de NO à partir de sources diverses. Le NO est produit à partir de la réaction de N₂ avec O₂ dans l'air lors des processus de combustion à haute température selon la réaction :



ainsi que par l'oxydation de l'azote organique présent dans le combustible. La fraction de NO_x émise sous forme de NO dépend clairement des conditions associées au processus de combustion (généralement, le rapport NO/NO_x est supérieur à 90%).

L'une des raisons pour laquelle le rapport NO₂/NO dans l'atmosphère est supérieur à celui des gaz de combustion réside dans le fait qu'une réaction a lieu pendant la dilution atmosphérique des émissions : c'est la réaction d'oxydation de NO, dont la vitesse est inférieure aux autres processus de transformation de NO en NO₂ :



La vitesse de formation de NO₂ est donc exprimée sous la forme :

$$\frac{d\text{NO}_2}{dt} = 2k_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

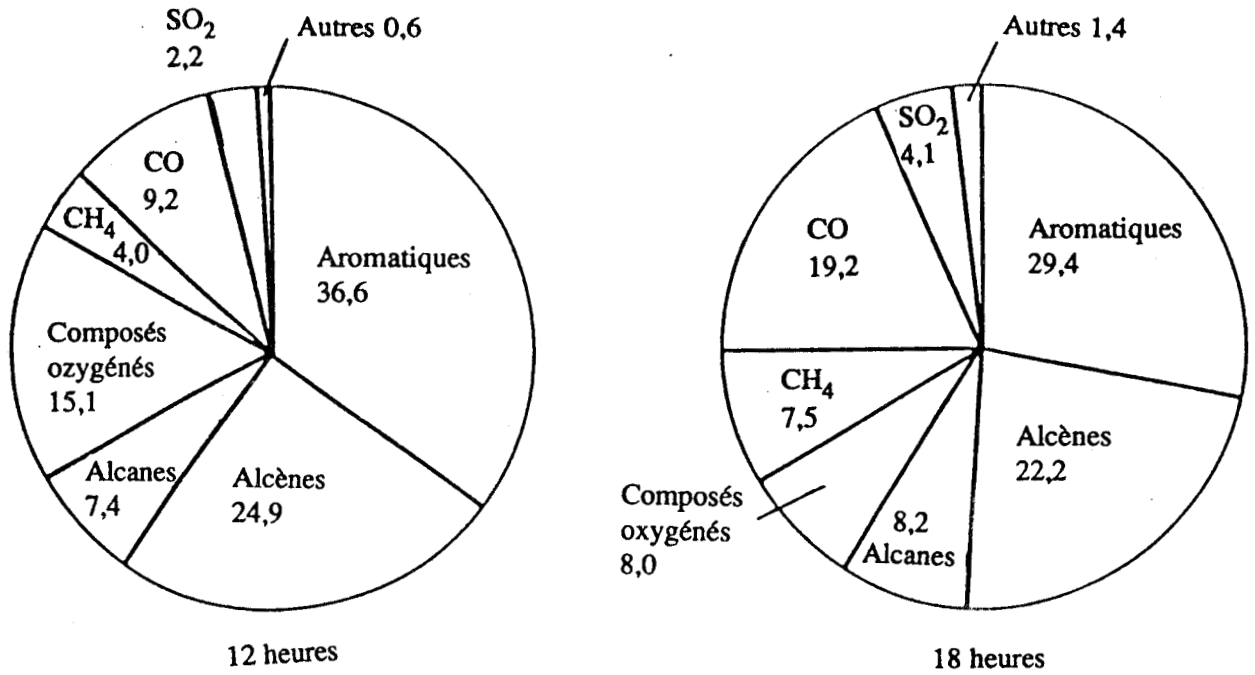


Figure 16 : Pourcentage d'ozone présent dans le panache de Londres à 12 heures et 18 heures qui peut être attribué aux divers précurseurs

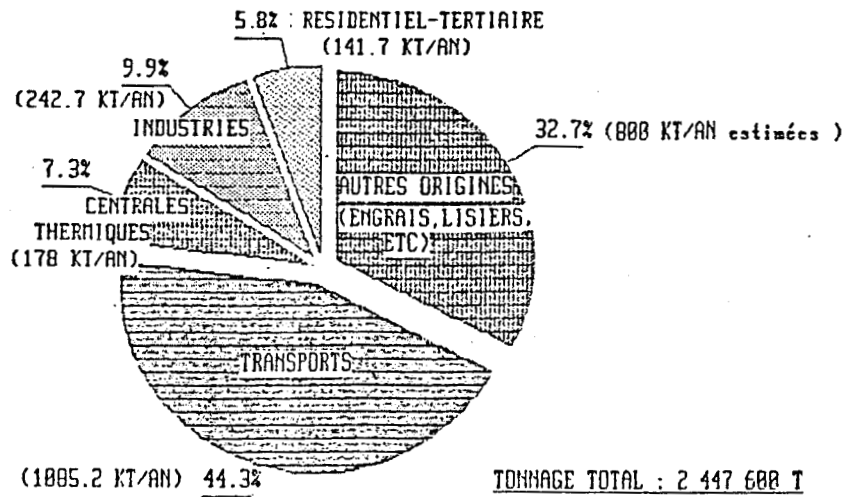
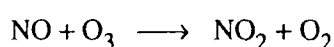


Figure 17 : Emissions d'oxydes d'azote en 1984

La connaissance de k_1 (constante de vitesse de la réaction), de la vitesse de dilution et de la concentration de NO dans un gaz d'échappement donné va donc permettre de calculer le rapport NO_2/NO qu'on peut s'attendre à trouver dans l'atmosphère. Les gaz d'échappement des véhicules automobile contiennent environ 1000 ppm de NOx pour lesquels une très faible fraction est sous forme de NO_2 (2 à 5%). Toutefois, le rapport NO_2/NOx peut atteindre une valeur de 0,3 lorsque le moteur est chaud et qu'il tourne au ralenti (16).

D'autres réactions peuvent influencer le rapport NO_2/NO . Un des produits de la pollution photochimique qui est partiellement responsable de la conversion rapide de NO en NO_2 est l'ozone. La réaction :



est si rapide que NO et O_3 ne peuvent coexister que quelques minutes en l'absence de renouvellement.

Les sources

De nombreuses études ont été réalisées (17) afin d'estimer les émissions globales de NOx mais il subsiste encore de grandes incertitudes (tableau II) :

	Baulch et al. 1982 (18)	Ehhalt et al. 1982 (19)	Logan 1983 (20)	Stedman et al. 1983 (21)	Crutzen 1983 (22)
<u>En surface</u>					
Combustibles fossiles	8,2-18,5	8,2-18,5	14-28	20(1,1) *	12-20
Incendies de la biomasse	10-40	5,6-16,4	4-24	5(3)	10-40
Production biogénique	0-15	1-10	4-16	10(2)	1-15
Océans	-	-	-	-	0,15
<u>Atmosphériques</u>					
Eclairs	3-4	5(2,8)	2-20	3(2)	1-10
Oxydation de NH_3	-	1,2-4,9	1,10	1(2)	
Stratosphère	0,5-1,5	0,3-0,9	0,5	1(2)	0,3-1,0
Avions volant à haute altitude	0,25	0,2-0,4	-	-	0,5
TOTAL	22-80	19-59	25-99	40	25-87

* facteur d'incertitude

Tableau II : Estimations des sources globales de NOx (millions de tonnes d'azote par an)

Les sources globales de NOx sont donc estimées à environ 50 millions de tonnes d'azote par an. Sur cette base, il semble que la combustion des combustibles fossile soit prépondérante aux latitudes moyennes mais qu'au niveau des tropiques, ce soit la combustion de la biomasse qui prédomine (19).

L'estimation des émissions de NOx dûes aux processus de combustion est moins difficile à réaliser que l'estimation des émissions d'hydrocarbures puisque des analyses statistiques (23) ont montré qu'une relation aussi simple que :

$$y = ax$$

avec :

y = émissions de NOx en millions de tonnes

a = constante

x = combustible total consommé en millions de tonnes équivalent charbon

peut être appliquée. Par exemple, $a = 0,0060$ lorsque cette relation est appliquée aux émissions de NOx dans les pays de l'OCDE (sauf les USA) après 1970.

La contribution des sources mobiles aux émissions totales de NOx peut varier considérablement d'un pays à l'autre. Dans plusieurs pays, cette contribution est généralement estimée à environ 50% (allant de 30% dans certains pays jusqu'à 80% dans certains autres (16)). La figure 17 montre la contribution de chaque secteur d'activité aux émissions anthropogéniques de NOx.

1.4.2 Les polluants secondaires

1.4.2.1 L'ozone troposphérique

Processus de formation

Des concentrations élevées d'ozone sont généralement expliquées par l'un des deux mécanismes suivant :

- Sous radiation solaire intense et la présence de NOx et d'hydrocarbures réactifs, l'ozone est produit par une réaction en chaîne (24). Le mécanisme de formation est décrit en détail paragraphe 1.5
- l'ozone peut aussi provenir de transferts à partir de la stratosphère c'est-à-dire de l'intrusion d'air stratosphérique liée à des perturbations de la structure thermique à la frontière entre ces 2 régions

Les intensités relatives de ces 2 sources sont assez mal connues mais correspondent à un niveau de fond de 20 à 50 ppb selon la latitude et la saison (25). En Europe, le niveau de fond est actuellement de 45 ppb avec une tendance à l'augmentation d'environ 1% à 3% par an (26) ce qui laisse suspecter une contribution anthropogénique à la formation d'ozone dans l'atmosphère naturelle. REITER (27) a estimé que le mélange d'air stratosphérique riche en ozone contribuait à des niveaux additionnels d'ozone de 10 à 20 ppb à des latitudes moyennes. Parfois, les intrusions d'air stratosphérique riches en ozone peuvent atteindre le sol. COLBECK et al. (28) ont estimé que les niveaux excédant 60 et 80 ppb sont parfois le résultat d'intrusions stratosphériques qui se produisent respectivement 0,7% et 0,3% du temps.

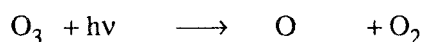
En fait, une part très importante de l'ozone se forme dans la stratosphère, où il exerce d'ailleurs un rôle protecteur sur les organismes vivants en retenant la partie nocive des UV solaires. La troposphère contient seulement environ 10% de l'ozone atmosphérique (29). Dans des conditions normales, il y a peu d'échange entre la stratosphère et la troposphère aux latitudes moyennes à cause de l'augmentation de température au niveau de la tropopause. Toutefois, certains phénomènes météorologiques peuvent mener à des "ruptures" périodiques de cette discontinuité de température en certains endroits, entraînant un brassage temporaire de l'air stratosphérique contenant de l'ozone dans la troposphère.

Les travaux de VIEZEE et JOHNSON (30) ont permis de réaliser, grâce à des mesures aéroporées, une cartographie mettant nettement en évidence ces intrusions (figure 18). Celles-ci se produisent en général sur des surfaces de l'ordre de 100 à 300 km de côté et montrent des variations assez brutales superposées à un bruit de fond. De tels épisodes sont souvent caractérisés par des changements relativement rapides dans les concentrations d'ozone avec des pics survenant à certains moments et qui ne proviennent manifestement pas des processus photochimiques (figure 19).

Processus de destruction

L'ozone présent dans la troposphère peut être détruit par 2 processus différents :

- **Par les réactions en phase gazeuse** telles que sa réaction avec NO ou sa photolyse :



La cause majeure de disparition de l'ozone est sa réaction rapide avec NO, notamment en zone urbaine et au voisinage de sources intenses (autoroutes) où NO joue le rôle d'un véritable puits d'ozone c'est-à-dire que l'ozone est presque totalement consommé par sa réaction avec NO.

Dans certaines conditions (concentrations élevées en O_3 et faibles en NO), les hydrocarbures peuvent aussi agir comme des puits d'ozone bien que les vitesses de ces réactions soient significativement plus faibles que la réaction avec NO. Ces conditions peuvent exister l'après-midi dans des zones urbaines.

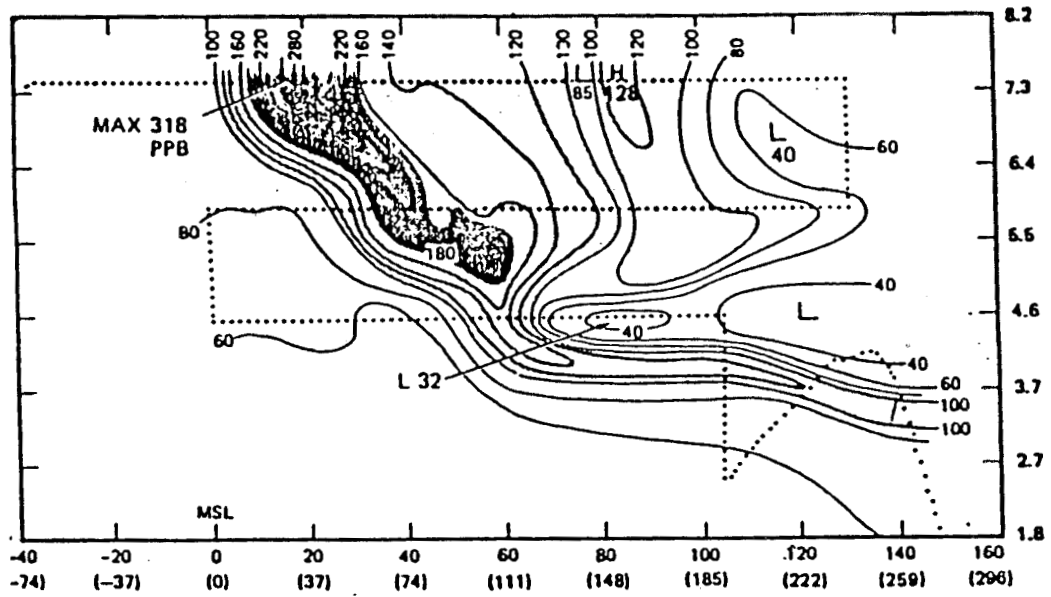


Figure 18 : Cartographie atmosphérique en deux dimensions représentant des lignes d'isoc concentration en ozone et montrant l'existence d'une inversion d'air stratosphérique dans les basses couches

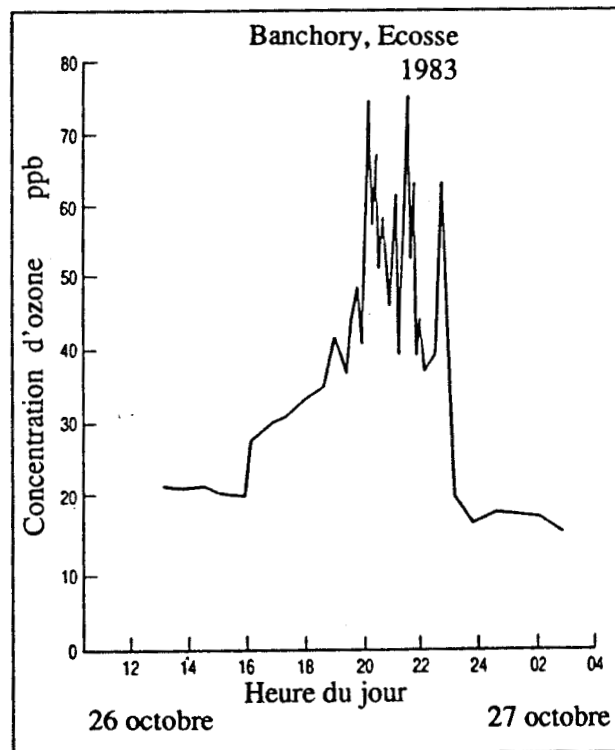


Figure 19 : Concentrations d'ozone au niveau du sol dans un site rural isolé (Ecosse), les 26 et 27 octobre 1983 mettant en évidence les intrusions d'ozone stratosphérique

La destruction d'ozone dans l'hémisphère Nord est plus importante que dans l'hémisphère Sud à cause de l'asymétrie des masses terrestres et parce que la destruction d'ozone est plus importante sur des surfaces terrestres que sur les océans. Toutefois, la production d'ozone est plus importante dans l'hémisphère Nord car celui-ci est soumis à une plus grande injection de NOx.

- **Par dépôt au sol** : il s'agit en fait de décompositions chimiques ou catalytiques par contact avec la surface du sol ou la végétation.

Dans les études de dépôt sec d'ozone (30a et 30b) et autres polluants de l'atmosphère à la surface, la vitesse de dépôt (ou vitesse de transfert), notée $v_g(z)$ est souvent exprimée sous la forme :

$$v_g(z) = \frac{F}{C}(z)$$

où F est le flux descendant du polluant et C la concentration du polluant à la hauteur z . La vitesse de dépôt varie selon les différents types de terrain et de végétation et dépend de la hauteur à laquelle la concentration a été mesurée. Ce processus dépend aussi des conditions météorologiques, et de la structure thermique verticale de l'atmosphère. C'est pourquoi, les valeurs mesurées pour l'ozone se situent entre 0 et 1cm/s selon les conditions dans lesquelles ces mesures ont été réalisées. Près des surfaces, la turbulence disparaît à cause de la viscosité et c'est la diffusion moléculaire qui agit. La mesure du dépôt est réalisable au moyen de techniques micrométéorologiques.

BOJKOV (1983) a tenté de quantifier les processus de formation et de disparition de l'O₃ (représentés figure 20) à l'échelle de la planète. Ses résultats sont rassemblés tableau III :

Origine	Hémisphère Nord	Hémisphère Sud	Quantité totale
Injecté de la stratosphère	400 ± 150	250 ± 200	650 ± 200
Détruit en surface	450 ± 150	180 ± 100	630 ± 200
Détruit photochimiquement	1350 ± 600	570 ± 300	1870 ± 900
Produit photochimiquement	1350 ± 1400	500 ± 500	1850 ± 1400

Tableau III : Contributions aux formations et destructions d'ozone dans la troposphère (10¹² g/an)

Profils typiques

Les profils verticaux de concentration de la plupart des polluants émis au niveau du sol montrent une décroissance caractéristique de leur concentration avec l'altitude. Toutefois, dans le cas de l'ozone, la concentration augmente avec l'altitude et présente fréquemment un pic à la base ou juste au-dessus de l'inversion de température (figure 21).

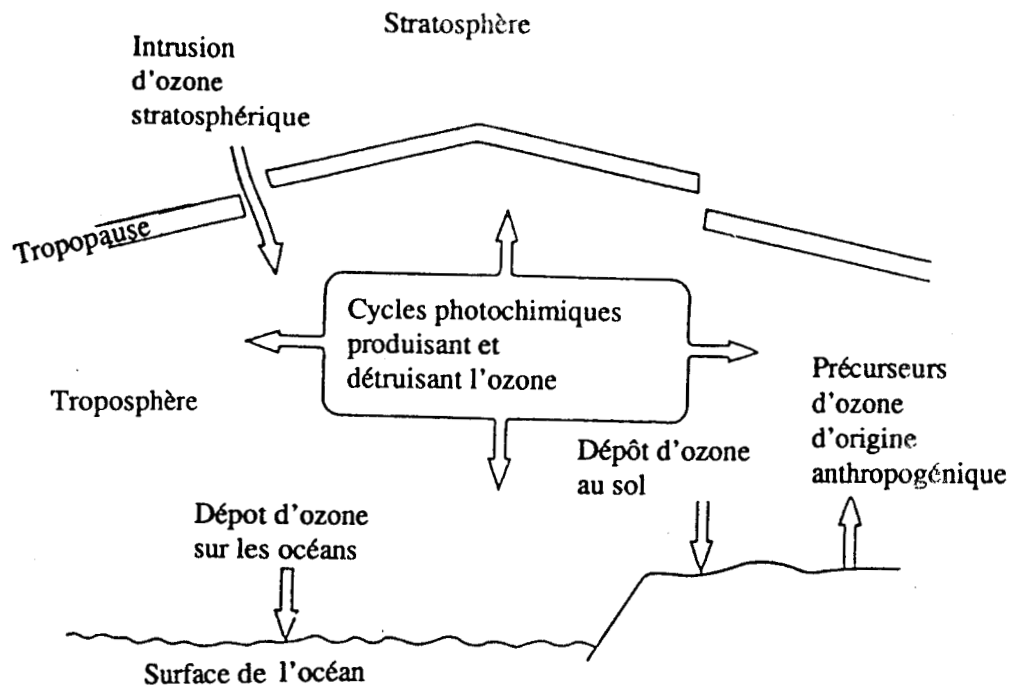


Figure 20 : Les différents processus de formation et de destruction d'ozone dans la troposphère

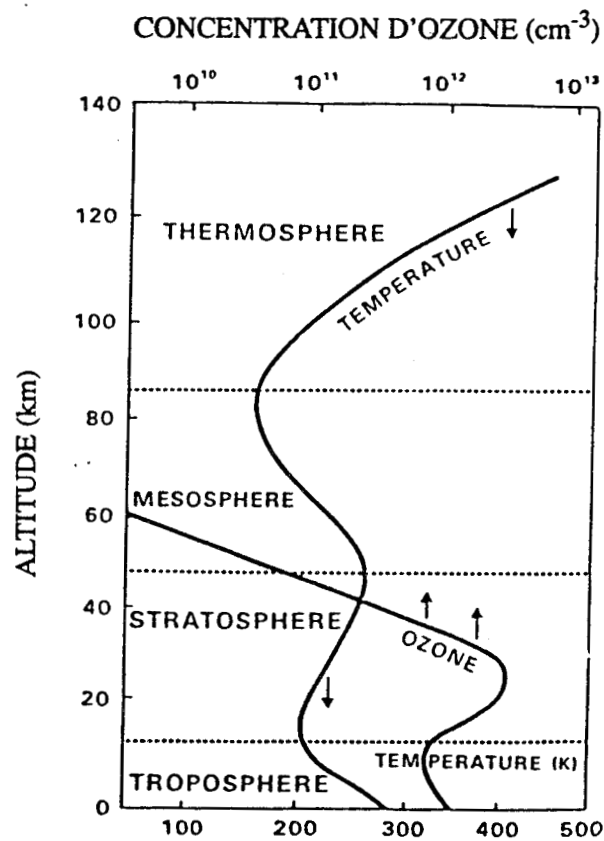


Figure 21 : Profils typiques verticaux de concentration d'ozone et de température en fonction de l'altitude

De nombreuses études concernant les variations diurne (32 à 35), nocturne (35 à 38) et saisonnière (39,40) de l'ozone ont été réalisées.

Variation diurne

L'évolution typique diurne de l'ozone en zone urbaine est généralement expliquée de la manière suivante : les émissions de NO_x et de COV sont élevées le matin lors des heures de pointe. Ces émissions de NO vont détruire l'O₃ présent qu'il soit d'origine naturelle ou formé les jours précédents. Ce phénomène est suivi d'une augmentation des concentrations de NO₂ initialement faibles puisque, à ce niveau de concentrations, la vitesse de réaction de NO avec l'oxygène moléculaire est très faible. L'oxydation de NO devient rapide une fois qu'une quantité suffisante d'ozone a été formée. Dans un cycle urbain typique, le pic d'ozone se produit entre 12 h et 15 h lorsque l'intensité solaire est maximum et que le rapport NO₂/NO est élevé. Les concentrations diminuent lorsque la photolyse de NO₂ diminue et que les émissions fraîches de NO épuisent rapidement l'ozone. Un comportement diurne caractéristique est représenté sur la figure 22 provenant de mesures effectuées à Roubaix lors de l'épisode bien connu de septembre 1982 (41).

Variation nocturne

Les concentrations d'ozone la nuit sont généralement faibles. Ceci est dû à l'absence de lumière solaire, à la destruction au sol par dépôt sec (35) et au piégeage des oxydes nitriques et autres réducteurs d'ozone près de la surface dans une couche d'inversion relativement faible (environ 400m) créée par le refroidissement radiatif (38). La plus grande partie de l'O₃ produit pendant la journée est capté en altitude par une inversion nocturne. Cette situation a été schématisée par JOHNSON (31) figure 23.

Si un mélange vertical se produit, cet ozone peut être dilué au niveau du sol. Cela arrive généralement le matin à cause du réchauffement solaire mais peut occasionnellement, pour d'autres raisons se produire la nuit et donner des concentrations élevées. Selon STEINBERGER (36) les 3 mécanismes possibles qui peuvent rendre compte des niveaux nocturnes d'ozone élevés sont :

- Le transport horizontal à partir d'autres sites
- La descente stratosphérique
- L'ozone qui est piégé pendant la journée sous la couche d'inversion est bloqué au niveau du sol la nuit alors que la base de la couche d'inversion se déplace vers le bas.

Variation saisonnière

Pour ce qui concerne la variation saisonnière, une étude très poussée de LOGAN (39) a montré que l'ozone en surface aux latitudes moyennes présente 2 types de comportement saisonnier, (voir figure 24) :

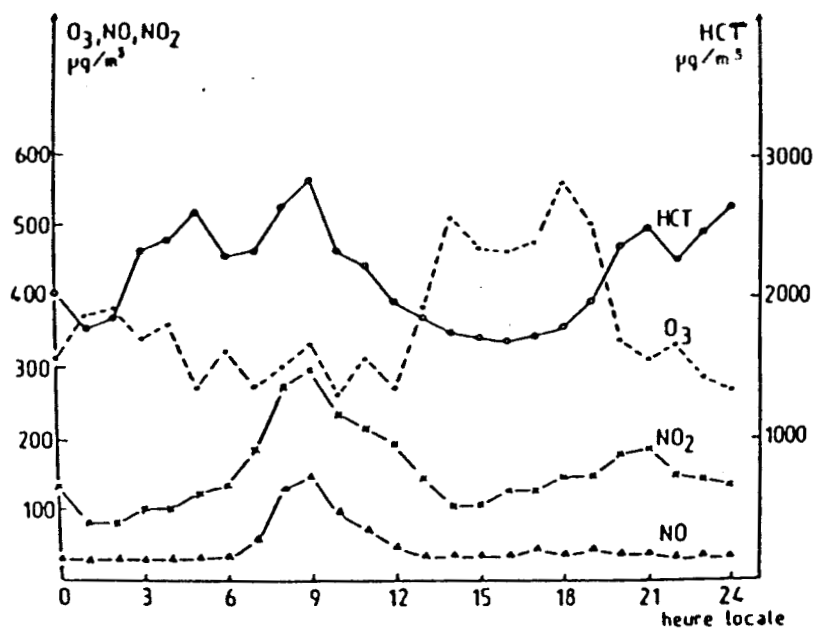


Figure 22 : Variation de la concentration horaire d'ozone et de ses précurseurs le 17 septembre 1982 à Roubaix

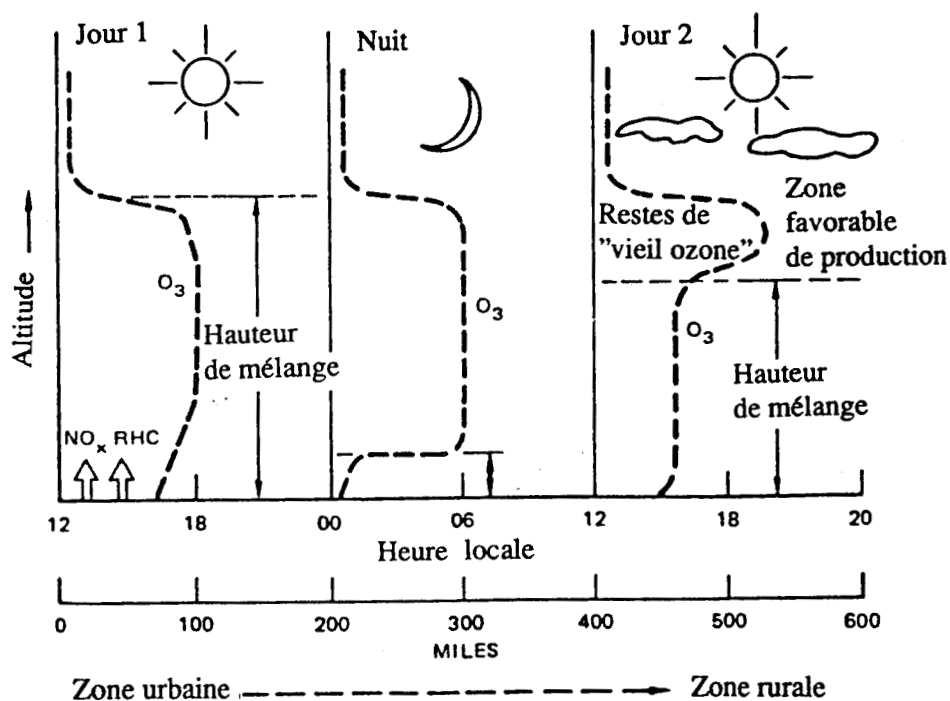


Figure 23 : Evolution typique diurne du profil vertical d'ozone lorsque la masse d'air se déplace d'une zone urbaine vers une zone rurale

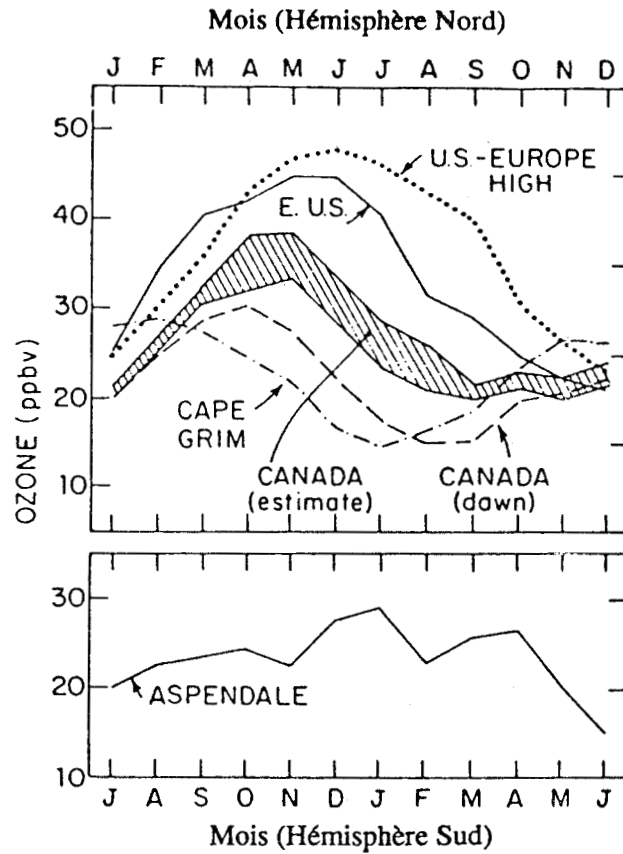


Figure 24 : Distribution saisonnière de l'ozone en surface aux latitudes moyennes Nord et Sud

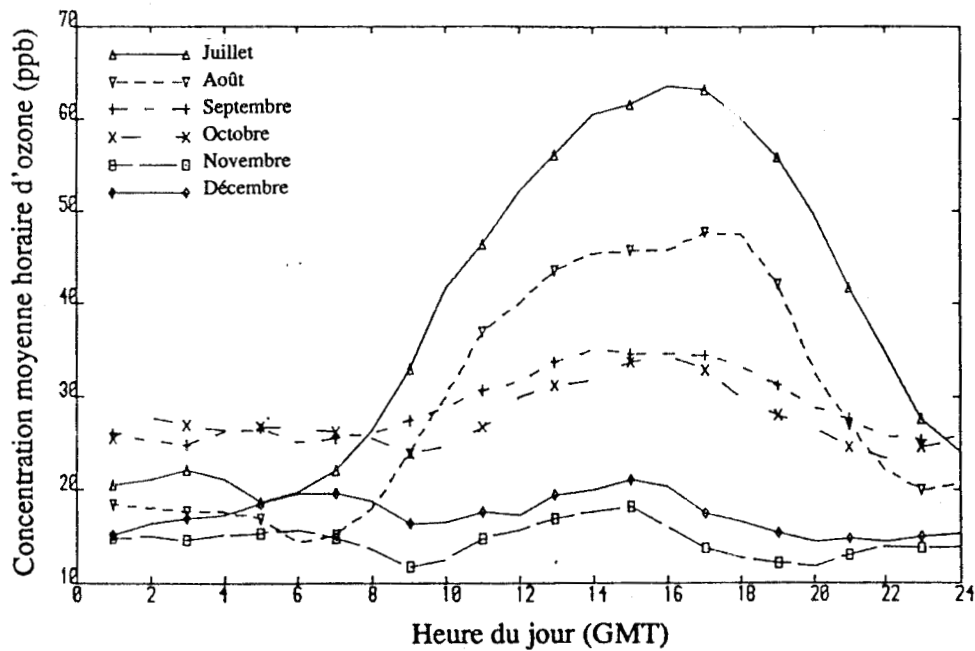
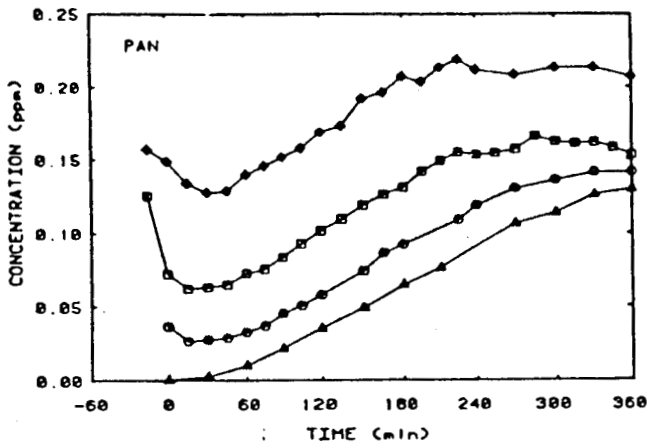
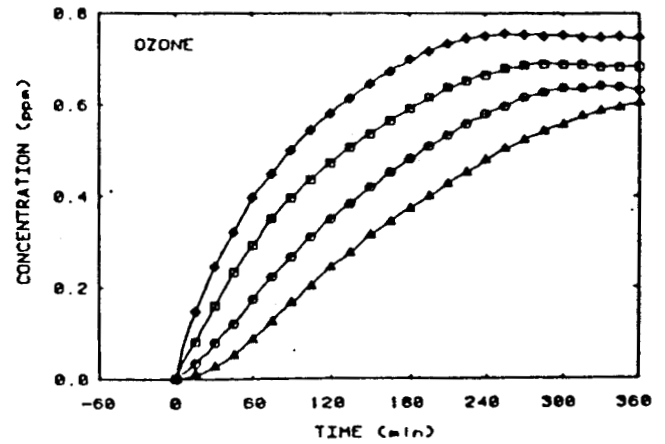


Figure 25 : Variations moyennes diurnes d'ozone de juillet à décembre 1983 à Stodday, Lancaster



Concentrations de PAN observées
en fonction du temps d'irradiation



Concentrations d'ozone observées
en fonction du temps d'irradiation

(Δ) Essai de référence ; (\square) + 0,013 ppm de PAN ; (\diamond) + 0,26 ppm de PAN ; (\circ) + 0,06 ppm de PAN

Figure 26

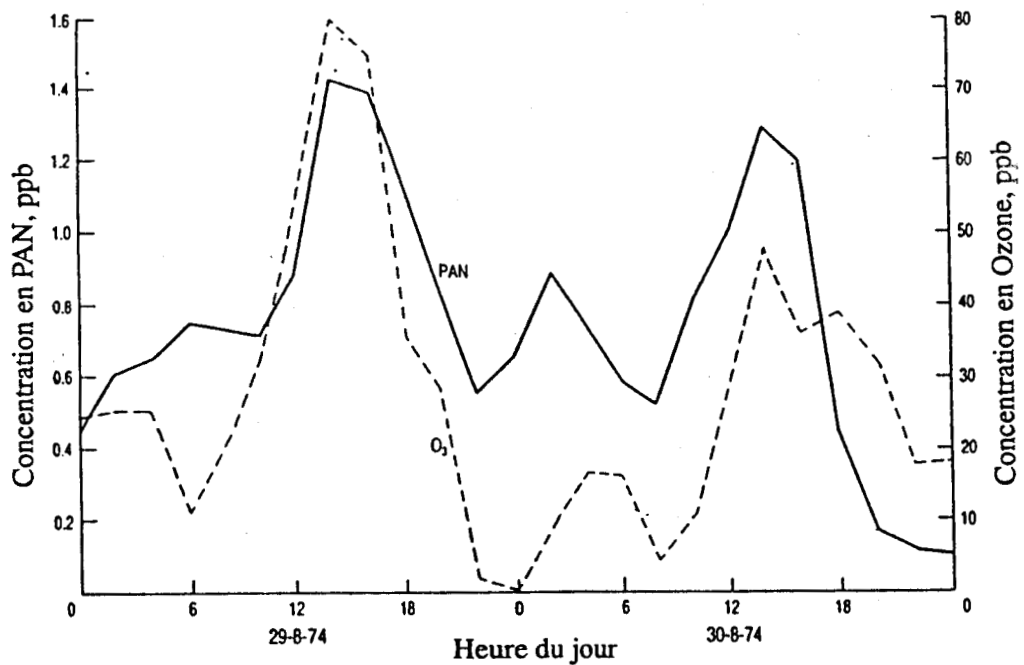
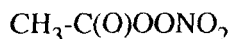


Figure 27 : Variation des concentrations de PAN et d'ozone au niveau du sol à Harwell, Oxfordshire pendant 2 jours en août 1974

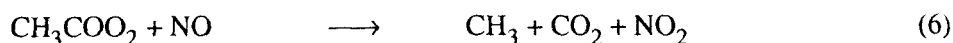
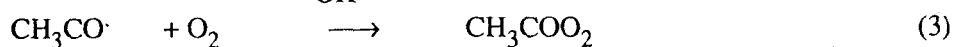
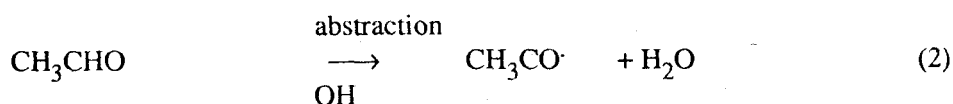
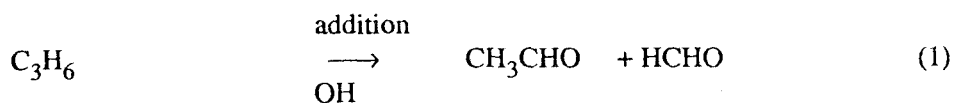
- Un large maximum en été à l'intérieur d'un rayon de quelques centaines de km autour des zones peuplées et industrialisées en Europe et aux Etats-Unis (figure 25,(28))
- Un minimum en été ou en automne dans des régions peu peuplées et éloignées des activités industrielles (en Tasmanie ou au Canada par exemple)

1.4.2.2 Le nitrate de peroxyacétyl ou PAN

De même que l'ozone, le nitrate de peroxyacétyl ou PAN, est un excellent révélateur de l'activité photochimique dans la troposphère. C'est un composé organique azoté, fortement oxydé et très instable qui se forme par l'action photochimique de la lumière sur les COV et NO_x (42). La formule du PAN est :



Dans le cas du propylène, le mécanisme de formation est :



Dans des atmosphères polluées, le PAN a été mesuré à des concentrations allant de 0 à 100 ppb et il a été reconnu que le PAN pouvait être transporté sur de longues distances (43 à 45).

Des études de laboratoire sur la chimie du PAN (46) ont conclu que le PAN existait en équilibre avec NO₂ (réactions (4,5)) et que sa décomposition thermique dépendait fortement de la température. Des expériences de laboratoire ont montré qu'à de faibles températures, le PAN est plus stable et peut être considéré comme un puits de NO_x. Bien que la formation d'ozone ne soit pas significative dans des climats froids et ensoleillés, l'accumulation de PAN peut, par contre, être très importante. Toutefois, des intensités lumineuses plus faibles, souvent associées à des climats froids peuvent partiellement limiter la formation de PAN car les réactions de photolyse sont importantes pour générer les radicaux menant à sa formation.

CARTER et al. (47) ont vérifié expérimentalement l'hypothèse selon laquelle la présence de PAN augmente les vitesses de formation de l'ozone (figure 26) ainsi que l'oxydation des hydrocarbures. Cette augmentation de réactivité résulte de la décomposition du PAN en présence de NO et est

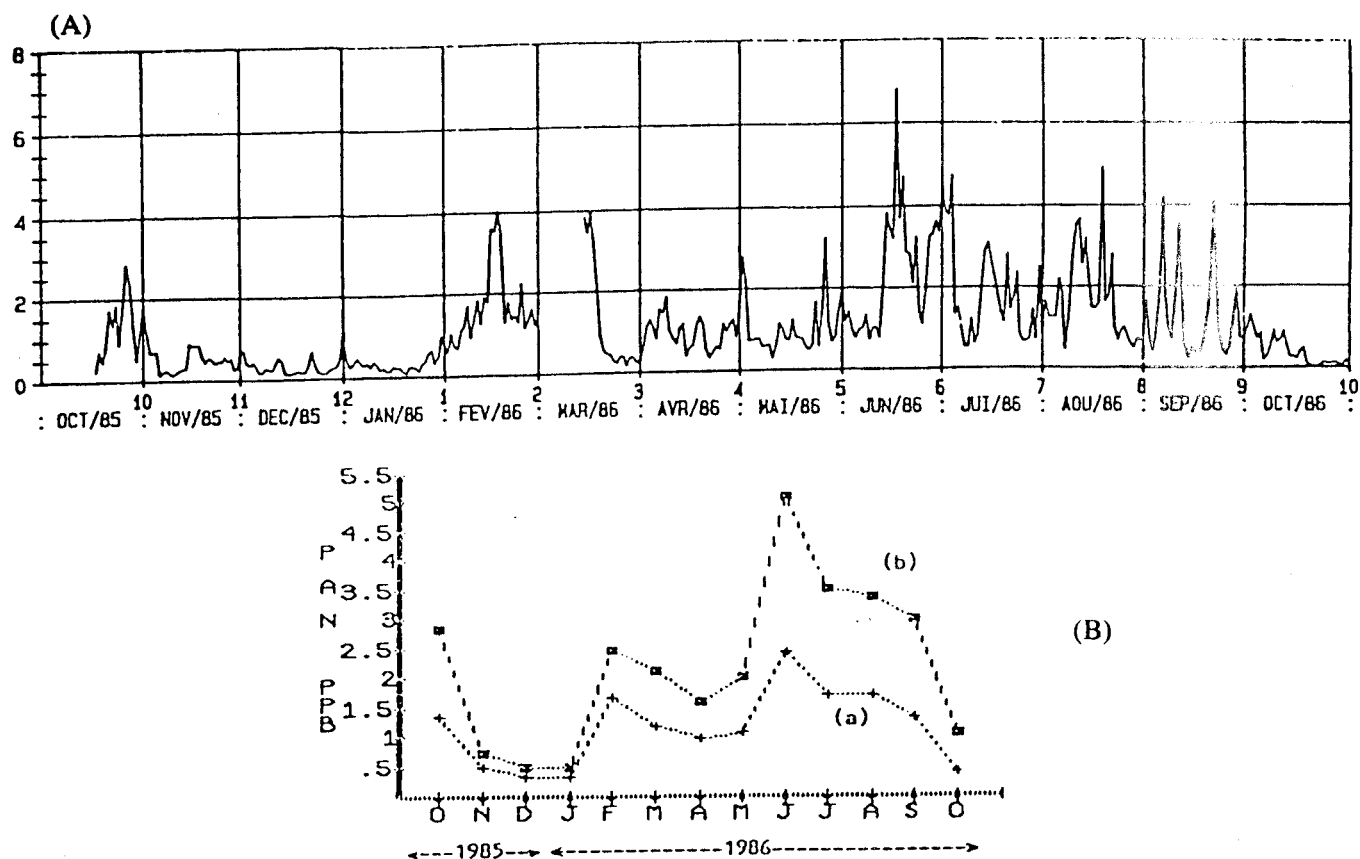


Figure 28 : (A) Variation des concentrations moyennes journalières du PAN pour la période octobre 1985 - octobre 1986
 (B) Variation des moyennes mensuelles (a) et des moyennes des maxima journaliers (b) du PAN pour la même période à Créteil

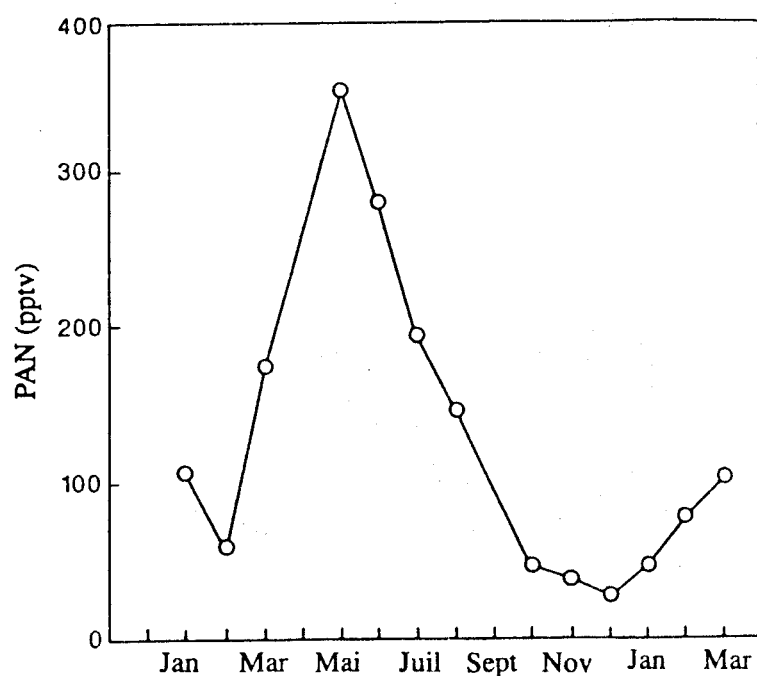
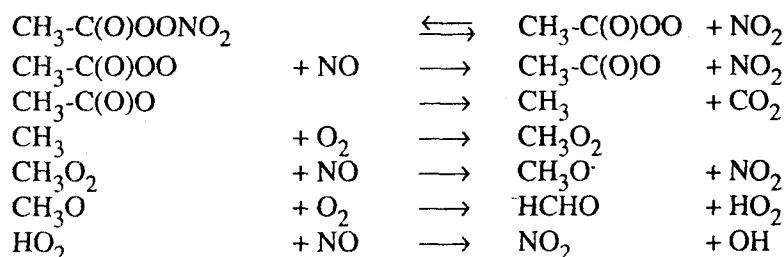


Figure 29 : Concentrations en PAN entre janvier 1980 et avril 1981

dûe à la fois au fait que ces réactions forment des radicaux qui initient les transformations se produisant dans le smog photochimique et au fait que ces réactions convertissent NO en NO₂, ce qui permet la formation plus précoce d'ozone (réactions (5) et (6)). Il est assez courant que les profils d'évolution du PAN et de l'ozone soient sensiblement identiques (figure 27).

Bien que la dégradation du PAN, qui peut être attribuée à la réaction avec les émissions de NO ait été observée pendant la nuit, la même étude a montré que des quantités significatives de PAN peuvent persister pendant la nuit (48). Cela suggère lors de épisodes de pollution photochimique se déroulant sur plusieurs jours ou en période de stagnation que le PAN formé le jour précédent puisse persister pendant la nuit et avoir un impact sur la formation du smog photochimique le jour suivant (46).

Selon HENDRY et KENLEY (49), le PAN peut jouer le rôle de réservoir de radicaux OH tôt le matin lorsque les réactions photolytiques ne sont pas encore amorcées et qu'il y a eu suffisamment d'émissions de NO, suivant le mécanisme suivant :



Equation globale : $\text{CH}_3\text{-C(O)OONO}_2 + 3 \text{NO} \longrightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{CO}_2 + \text{HCHO} + \text{OH}$

Les calculs de SINGH et HANST (50) suggèrent que dans la troposphère les NO_x contenus dans leur forme organique, peuvent être aussi ou plus abondants que dans leur forme inorganique. Cette forme organique d'azote réactif est en équilibre chimique avec NO₂ sous sa forme inorganique (réaction 4) et agit comme un réservoir de NO_x inorganiques.

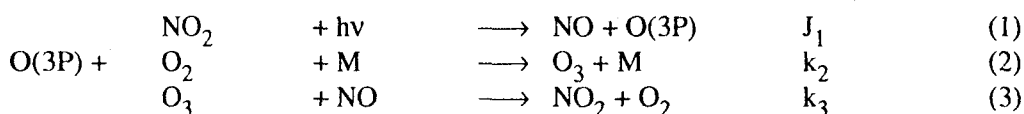
Une étude très suivie de TOUPANCE (51) en agglomération parisienne a permis de mettre en évidence une relation complexe mais précise entre (dans l'ordre décroissant) le rayonnement solaire, la température, la vitesse du vent et sa direction et la teneur en PAN de l'atmosphère, notamment en hiver. Généralement, le maximum de production de PAN se situe en été, ce qui reflète l'augmentation générale de l'activité photochimique dans les atmosphères polluées (figure 28). Toutefois, le PAN peut présenter un maximum très prononcé pendant les mois de printemps (mars-mai) lorsqu'il est mesuré dans une zone "propre" ((53), figure 29).

La solubilité du PAN dans l'eau est si faible qu'il n'est pas entraîné par la pluie ni absorbé par l'océan.

1.5 La formation du smog photochimique

1.5.1 Chimie de la troposphère non polluée

La seule voie connue de formation d'ozone dans la basse troposphère passe par la photolyse de NO_2 . En l'absence d'autres espèces oxydantes, l'ozone va oxyder NO pour reformer NO_2 . Les trois espèces vont atteindre rapidement un état stationnaire photochimique :



séquence nulle

J_1 étant la constante de vitesse de la réaction de photodissociation de NO_2 et k_2 et k_3 , les constantes de vitesse de réactions correspondantes. M désigne les auxiliaires de collision (O_2 ou N_2).

Ces 3 réactions représentent un chemin réactionnel cyclique, appelé aussi cycle de CHAPMAN (schématisé figure 30) qui est régi par l'absorption de la radiation solaire. La concentration d'ozone en état stationnaire est déterminée par la relation suivante (ou relation de LEIGHTON) :

$$[\text{O}_3] = \frac{J_1 [\text{NO}_2]}{k_3 [\text{NO}]}$$

Ainsi, la concentration d'ozone dépend du rapport NO_2/NO et de la valeur de J_1 qui est plus élevée lorsque l'insolation est maximum. Si on se limite à l'atmosphère "propre", on peut y ajouter quelques réactions : l'ozone absorbe les photons de longueur d'onde inférieure à 315 nm, donnant des atomes d'oxygène électroniquement excités :



lesquels réagissant avec O_2 ou N_2 (noté M) vont donner des atomes d'oxygène dans l'état fondamental $\text{O}(3\text{P})$ (réaction 5) ou peuvent réagir avec H_2O vapeur ce qui conduit à la formation de radicaux hydroxyles (réaction 6) :



La source primaire des radicaux OH est donc la photolyse de l'ozone.

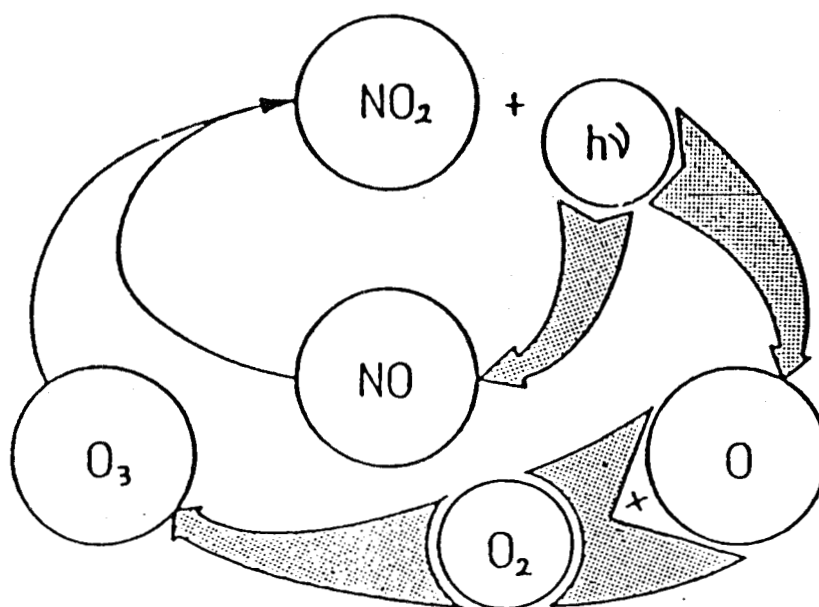


Figure 30 : Cycle photolytique du dioxyde d'azote dans l'atmosphère en l'absence d'hydrocarbures

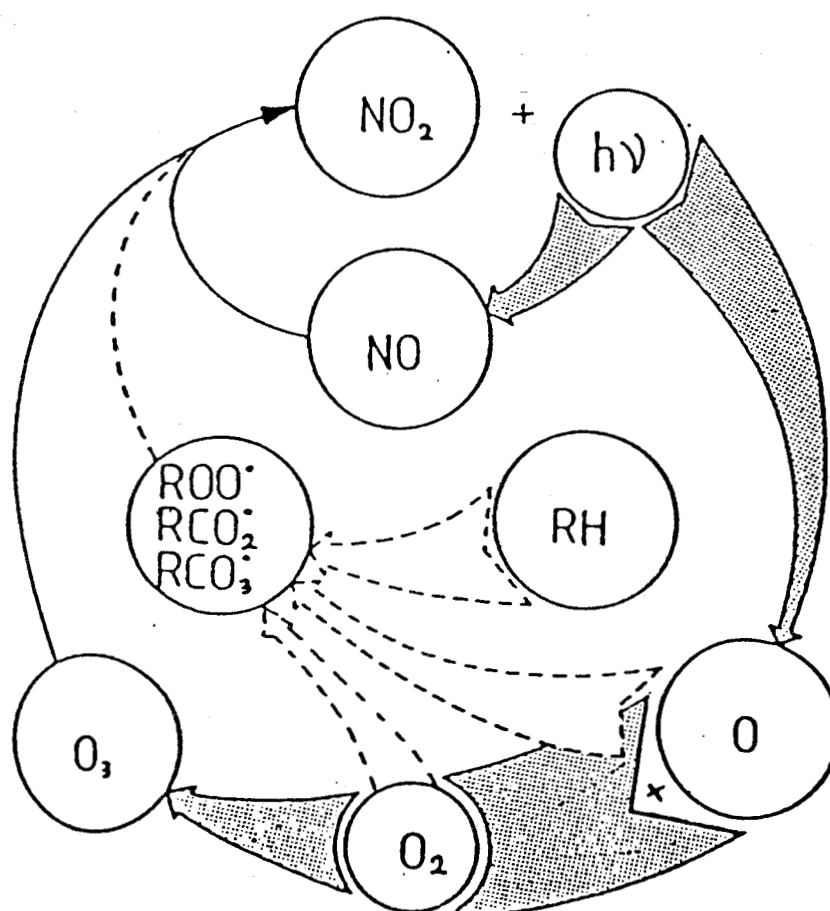
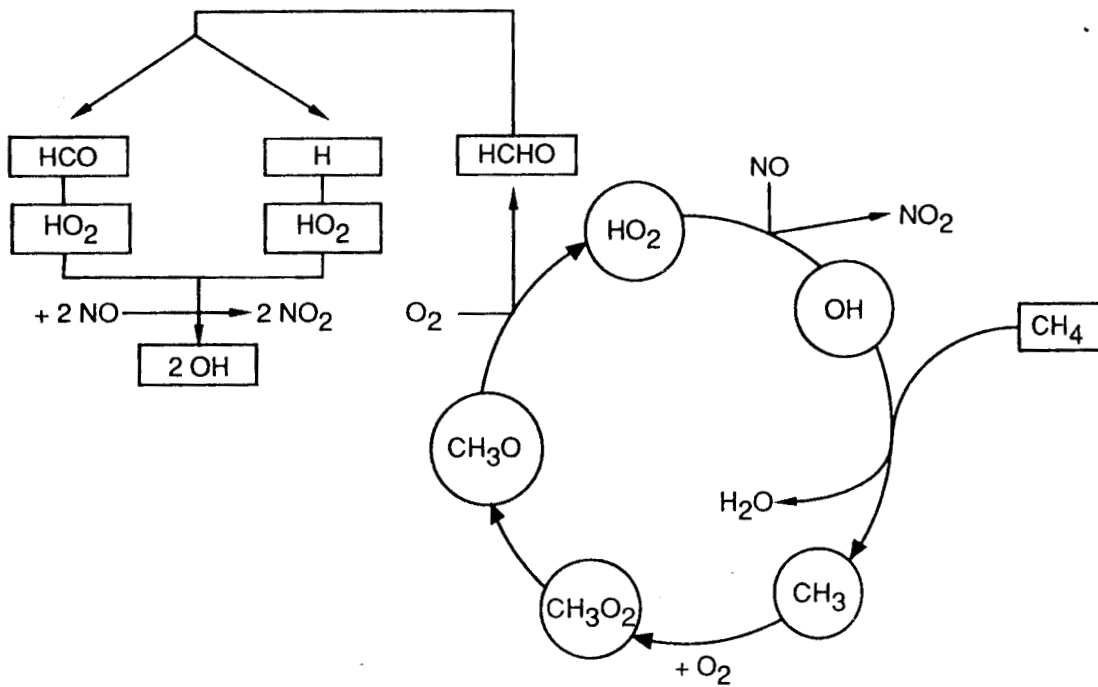


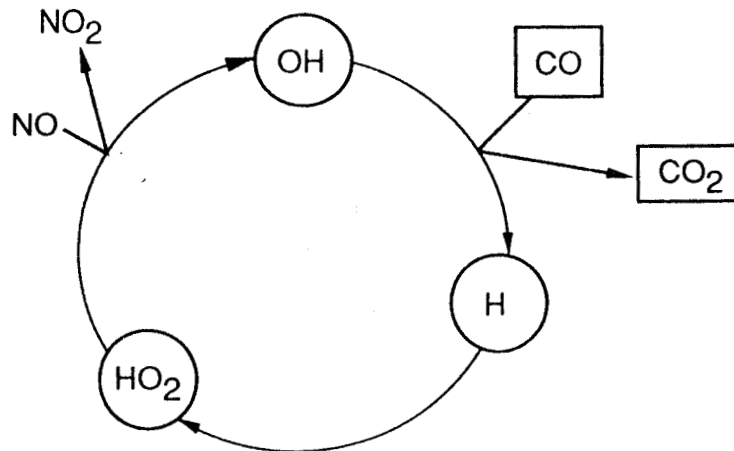
Figure 31 : Intervention des hydrocarbures dans le cycle photolytique du dioxyde d'azote

Ces radicaux OH jouent un rôle clé dans la chimie troposphérique. Toujours en zone propre, où il existe naturellement du méthane et du monoxyde de carbone, OH réagit avec ces 2 corps selon les cycles suivants :

- Pour le CH_4 :



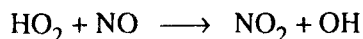
- Pour le CO :



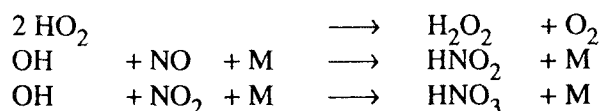
Dans les deux cas, chaque espèce radicalaire créée par une réaction est consommée par la réaction suivante. La dernière réaction régénère le radical OH initialement utilisé. La réaction peut donc avoir lieu un grand nombre de fois selon le même mécanisme : c'est un mécanisme radicalaire à chaîne

longue. Chaque molécule de formaldéhyde formée est aussi, par l'intermédiaire de sa photolyse à l'origine de la formation de 2 radicaux OH.

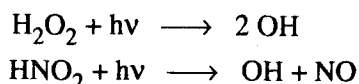
Le radical HO₂ est donc lié intimement au radical OH par l'intermédiaire de la réaction :



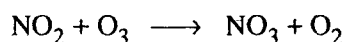
Les réactions de disparition importantes des espèces radicalaires sont :



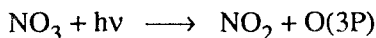
Ces 3 produits ainsi formés (eau oxygénée, acide nitreux et acide nitrique) peuvent passer en solution dans les gouttes d'eau des nuages ou des précipitations. Notons que la photolyse de H₂O₂ et de HNO₂ peut à son tour être une source de radicaux OH :



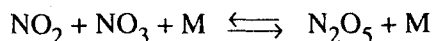
Le radical nitrate NO₃ est formé principalement par la réaction :



et joue aussi un rôle important dans la chimie troposphérique. Il est très facilement photolysable :



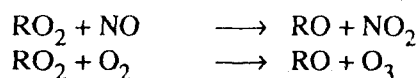
Sa concentration peut devenir importante lorsque les concentrations en NO₂ et O₃ sont élevées, à la tombée du jour. N₂O₅ (anhydride nitrique ou hémipentaoxyde d'azote) formé par la réaction entre NO₂ et NO₃ :



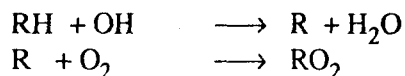
peut constituer un réservoir de radicaux nitrates et une source d'acide nitrique par la réaction avec la vapeur d'eau.

1.5.2 Chimie de la troposphère polluée

Les 2 premières réactions ((1) et (2)) ne peuvent à elles seules expliquer la formation d'ozone puisque chaque molécule d'ozone formée est détruite par l'oxydation rapide de NO. Il est maintenant reconnu que NO peut être oxydé en NO₂ par un mécanisme autre que la réaction avec l'O₃ et que les radicaux peroxy (RO₂) produits par la dégradation photochimique des COV (figure 31) peuvent compléter ce rôle:

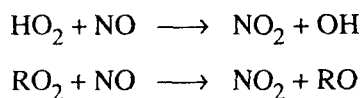


Pendant plusieurs années il a été très difficile de comprendre comment les hydrocarbures pouvaient former des radicaux RO_2 . Les investigations de DEMERJIAN, KERR et CALVERT (54) ont montré que le radical OH jouait un rôle crucial dans la formation des oxydants photochimiques. En fait, il attaque les molécules d'hydrocarbures formant des radicaux alcoyles (R) qui réagissent rapidement avec l' O_2 pour former des radicaux peroxydés :



Les composés organiques réactifs incluent les aldéhydes (RCHO) et les hydrocarbures de formule générale RH tels que l'éthylène, les alcènes à double liaison interne ou externe, les alcanes et les aromatiques. D'autre part, des composés tels que le méthane qui est un composé abondant dans l'atmosphère et l'éthane ne sont pas facilement oxydés et ne sont importants que dans des zones isolées ou rurales.

La formation de fortes quantités d'ozone nécessite donc un mécanisme qui consomme rapidement NO et qui régénère NO_2 . En milieu pollué, ceci est réalisé par le couplage très complexe du cycle NO/NO_2 avec la dégradation des hydrocarbures mis en évidence figure 32 par TOUPANCE (52). En effet, les radicaux HO_2 et RO_2 formés, suite à l'attaque des hydrocarbures par OH oxydent à leur tour rapidement NO en NO_2 avec régénération du radical OH :



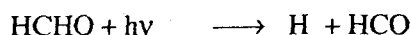
Cette réaction d'oxydation de NO en NO_2 court-circuite ainsi celle de NO avec O_3 et l'ozone peut s'accumuler. Les espèces radicalaires sont générées et régénérées à des étapes variées dans les chaînes de décomposition des hydrocarbures mis en évidence ainsi qu'à des échelles de temps variées.

Des espèces secondaires telles que les aldéhydes sont formées et représentent des sources de radicaux libres lorsqu'ils sont photodissociés :

pour les aldéhydes supérieurs :



pour le formaldéhyde :



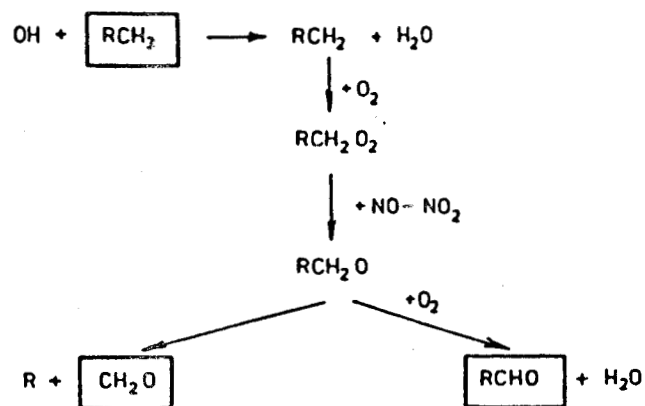


Figure 33 : Chimie de l'oxydation atmosphérique des alcanes

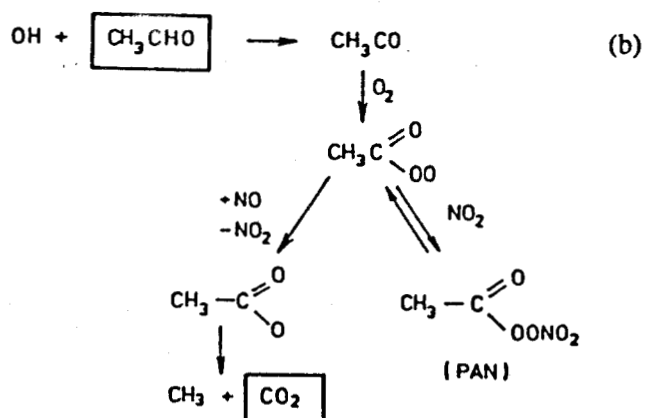
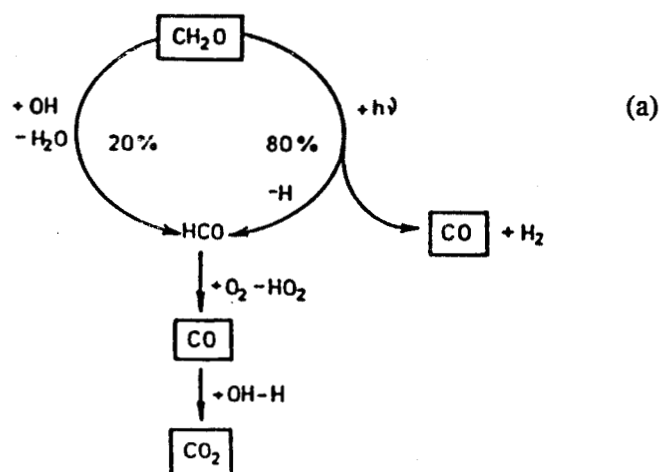
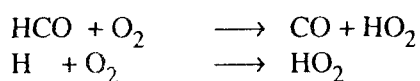
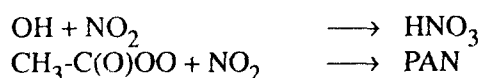


Figure 34 : Schémas d'oxydation troposphérique du formaldéhyde (a) et de l'acétaldéhyde (b)

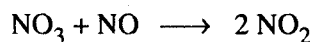


Des concentrations en radicaux qui augmentent favorisent la formation rapide de polluants secondaires et diminuent l'échelle de temps pour la dégradation des précurseurs. Les COV sont oxydés en CO et CO₂ par des intermédiaires de réaction tels que les aldéhydes, les cétones, les glyoxals etc.. qui sont éventuellement convertis aussi en produits stables (figures 33 et 34)

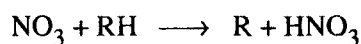
Les NO_x sont convertis en produits secondaires tels que HNO₃ et le PAN et ses homologues par des réactions telles que :



Le radical NO₃ formé suite à la réaction de NO₂ avec l'ozone n'existe à des concentrations mesurables uniquement la nuit car la concentration de NO doit être faible. En effet, en présence de NO, NO₃ réagit rapidement avec NO pour reformer NO₂ :



NO₃ réagit aussi avec des vitesses significatives avec des oléfines et des composés aromatiques et peut devenir un puits troposphérique majeur de ces espèces par l'intermédiaire de la réaction générale suivante :



Le moteur de cette chimie complexe est donc la photolyse d'un certain nombre d'espèces (O₃, NO₂, aldéhydes, ...). Des périodes d'intense irradiation solaire vont donc favoriser des niveaux élevés d'oxydants, mais il faut en plus que les sources de précurseurs soient suffisamment intenses et que la dynamique atmosphérique favorise l'accumulation des précurseurs et des produits. C'est donc en période anticyclonique que ces épisodes sont les plus fréquents.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) LODGE J.P., Jr., Selections of the smog of London, Two Prophecies, Maxwell Reprint Co., Elmsford, New-York, 1969.
- (2) LEYGONIE R., Les progrès accomplis dans la maîtrise de la pollution atmosphérique urbaine, *Pollution Atmosphérique*, 120, 366-374, 1988.
- (3) MIDDLETON J.T., KENDRICK J.B., SCHWALM H.W., Injury to herbaceous plants by smog or air pollution, *Plants Dis. Rep.*, 34, 245, 1950.
- (4) HAAGEN-SMIT A.J., DARLEY E.F., ZAITLIN M., HULL H., NOBLE W., Investigation on injury to plants from air pollution in Los Angeles Area, *Plant Physiol.*, 27, 18, 1951.
- (5) BONNEAU M., LANDMANN G., Le dépérissement des forêts en Europe, *La Recherche*, 205, déc. 1988.
- (6) Rapport sur la pollution de l'air et les pluies acides, Assemblée parlementaire, Conseil de l'Europe, Doc. 5158, 1983.
- (7) LAVALLARD J.L., Grave menace sur le climat de la terre, *Science & Avenir*, 499, 56-68, sept. 1988.
- (8) DERWENT R.G., Rapport de Genève ONU, non-référencé.
- (9) ZIMMERMAN P.R., CHATFIELD R.B., FISHMAN J., CRUTZEN P.J., HANST P.L., Estimates of the production of CO and H₂ from the oxydation of hydrocarbon emissions from vegetation, *Geophys. Res. Lett.*, 5, 679-682, 1978.
- (10) HANST P.L., SPENCE J.W., EDNEY E.O., Carbon monoxide production in photooxydation of organic molecules in air, *Atmos. Envir.*, 14, 1077-1088, 1980.
- (11) Photochemical smog - Contribution of Volatile Organic Compounds, OCDE, 1982.
- (12) DARNALL K.R., LLOYD A.C., WINER A.M., PITTS J.N., Reactivity scale for atmospheric hydrocarbons based on reaction with hydroxyl radical, *Environ. Sci. Technol.*, 10, 692-696, 1976.
- (13) FINLAYSON B.J., PITTS J.N., Photochemistry of the polluted troposphere, *Science*, 192, p111, 1976.
- (14) SAKAMAKI F., AKIMOTO H., OKUDA M., Photochemical reactivity and ozone formation in 1-olefin-nitrogen oxide-air systems, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 6, 665, 1981.
- (15) HOUGH A.M., DERWENT R.G., Computer modelling studies of the distribution of photochemical ozone production between different hydrocarbons, *Atmos. Envir.*, 21, 9, 2015-2033, 1987.
- (16) LENNER M., LINDQVIST O., ROSEN A., The NO₂/NO_x ratio in emissions from gasoline-powered cars : high NO₂ percentage in idle engine measurements, *Atmos. Envir.*, 17, 8, 1395-1398, 1983.
- (17) United Nations, Economic and Social Council, Economic Commission for Europe, Draft report on nitrogen oxides, EB.AIR/WG.3/R.3, 1986.

- (18) BAULCH D.L., COX R.A., CRUTZEN P.J., HAMPSON R.F., KERR J.A., TROE J., WATSON R.T., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry supplement 1., J.Phys.Chem. Ref. Data, 11, 327-496, 1982.
- (19) CRUTZEN P.J., Atmospheric interactions - homogeneous gas reactions of C, N and S containing compounds. In : The major biogeochemical cycles and their interactions, Eds. B. Bolin et R.B.Cook SCOPE, 1983.
- (20) EHHALT D., DRUMMOND J.W., The tropospheric cycle of NO_x, Chemistry of the unpolluted and polluted troposphere, Eds. H.W. Georgii et W. Jaeschke, 219-251, D.Riedel, Dordrecht, 1982.
- (21) LOGAN J., Nitrogen oxides in the troposphere : global and regional budgets, J.Geophys. Res., 88, 10785-10807, 1983.
- (22) STEDMAN D.H., SHETTER R.E., The global budget of atmospheric nitrogen species, Trace Atmospheric Constituents, Ed. S.E. Schwartz, 411-454, John Wiley, New-York, 1983.
- (23) HAMEED S., DIGNON J., Changes in the geographical distributions of global emissions of NO_x and SO_x from fossil-fuel combustion between 1966 and 1980, Atmos. Envir., 22, 3, 441-449, 1988.
- (24) HEICKLEN J.P., Atmos.Chem., 274-303, 1976.
- (25) LOGAN J.A., PRATHER M.J., WOFSY F.C., McELROY M.B., Tropospheric chemistry : a global perspective, J. Geophys. Res., 86, 7210-7252, 1981.
- (26) FEISTER U., WARMBT W., Long term surface ozone increase in Arkona, dans Atmospheric Ozone, Eds Zeferos et Ghazi, D.Reidel Pub Co, 782-787, 1985.
- (27) REITER E.R., Atmospheric transport processes, part 4 : radioactive tracers, Technical Information Center, TID-27114, U.S. Department of Commerce, Spring-Field, VA, 1978.
- (28) COLBECK I., Photochemical ozone pollution in Britain, Sci. Prog., Oxf., 72, 207-226, 1988.
- (29) CRUTZEN P.J., GIDEL L.T., A two-dimensional photochemical model of the atmosphere. 2 : The tropospheric budgets of the anthropogenic chlorocarbons, CO, CH₄, CH₃Cl and the effect of various NO_x sources on tropospheric ozone, J. Geophys. Res., 88, 6641, 1983.
- (30) JOHNSON W.B., VIEZEE W., Stratospheric ozone in the lower troposphere - I. Presentation and interpretation of aircraft measurements, Atmos. Envir., 15, 1309, 1981 ; VIEZEE W., JOHNSON W.B., SINGH H.B., II. Assessment of downward flux and ground-level impact, Atmos. Envir., 17, 1979, 1983.
- (30 a) GARLAND J.A., DERWENT R.G., Destruction at the ground and the diurnal cycle of concentration of ozone and other gases, Quaterly Journal of the Royal Meteorological Society, Vol 105, 443, 169, 1979.
- (30 b) COLBECK I., HARRISON R.M., Dry deposition of ozone : some measurements of deposition velocity and of vertical profiles to 100 metres, Atmos. Envir., Vol 19, 11, 1807, 1985.
- (31) JOHNSON W.B., SINGH H.B., Ozone layer aloft : their significance, characteristics, and origin, Rapport final, SRI Project 5321, 1980.
- (32) ALTSHULLER A.P., Some characteristics of ozone formation in the urban plume of St.Louis, MO, Atmos. Envir., 22, 3, 499-510, 1988.
- (33) MIZUNO T., YOSHIKADO H., On some characteristics of the diurnal variation of O₃ observed in Islands, urban and rural areas, Atmos. Envir., 17, 12, 2575-2572, 1983.

- (34) HOV O., ISAKSEN I.S.A, HESSTVEDT E., Diurnal variations of ozone and other pollutants in an urban area, *Atmos. Envir.*, 12, 2469-2479, 1978.
- (35) GARLAND J., DERWENT R.G., Destruction at the ground and the diurnal cycle of concentration of ozone and other gases, *Quart. J. R. Met. Soc.*, 105, 443, 9-183, 1979.
- (36) STEINBERGER E.H., GANOR E., High ozone concentrations at night in Jerusalem and Tel-Aviv, *Atmos. Envir.*, 14, 221-225, 1979.
- (37) HARRISON R.M., HOLMAN C.D., McCARTNEY H.A., McILVEN J.F.R., Nocturnal depletion of photochemical ozone at a rural site, *Atmos. Envir.*, 12, 2021-2076, 1978.
- (38) SAMSOM P.J., Nocturnal ozone maxima, *Atmos. Envir.*, 12, 951-955, 1977
- (39) PENKETT S.A., BRICE K.A., The spring maximum in photo-oxydants in the Northern Hemisphere troposphere, *Nature*, 319, 6055, 655-657, 1986.
- (40) LOGAN J.A., Tropospheric ozone : seasonal behaviour, trends, and anthropogenic influence, *J. Geophys. Res.*, 90, D6, 10463-10482, 1985.
- (41) DECHAUX J.C., GALLOO J.C., APLING A., ROGERS F., PEPERSTRAETE H., CLAES W., MAGDONELLE F., ZIEROCK K.H., Clean air congress 1986, Sydney, vol 3, p212, 1986.
- (42) STEPHENS E.R., "Advances in Environ. Sci. Technol.", Editeur : J.N. Pitts and Metcalf, L. Robert, John Wiley Sons, New-York, 1, 119-146, 1969.
- (43) LONNEMAN W.A., BUFFALINI J.J., SEILA R.L., PAN and oxydant measurement in ambient atmosphere, *Envir.Sci.Technol.*, 10, 374-380, 1976.
- (44) NIEBOER H., VAN HAM J., Peroxyacetyl nitrate (PAN) in relation to ozone and some meteorological parameters at Delft in the Netherlands, *Atmos. Envir.*, 10, 115-120, 1976.
- (45) NIELSEN T., SAMUELSON U., GZENNFELT P., THOMSEN E.L., Peroxyacetyl nitrate in long-range transported polluted air, *Nature*, 293, 553-555, 1981.
- (46) COX R.A., ROFFEY M.J., Thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate in the presence of nitric oxide, *Environ. Sci. Technol.*, 11, 900-906, 1977.
- (47) CARTER W.P.L., WINER A.M., PITTS J.N., Effect of peroxyacetyl nitrate on the initiation of photochemical smog, *Environ. Sci. Technol.*, 15, 7, 831-834, 1981.
- (48) TUAZON E.C., WINER A.M., GRAHAM R.A., PITTS J.N., Atmospheric measurements of trace pollutants by kilometer path-length Fourier transform infrared spectroscopy, Final Report, EPA Grant, R-804546, 1980.
- (49) HENDRY D.G., KENLEY R.A., Atmospheric chemistry of peroxy nitrates chap 7, 137-148, *Nitrogenous Air Pollutants*, Ed D.Grosjean, Ann Arbor Science
- (50) SINGH H.B., HANST P.L., Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted atmosphere : an important reservoir of nitrogen oxides, *Geophys. Res. Letters*, 8, 8, 941-944, 1981.
- (51) TOUPANCE G., PERROS P., SOEDOMO M., TSALKANI N., Recherche sur la pollution oxydante a l'échelle régionale : le cas du bassin parisien, Rapport de fin de convention, réf SRETIE/5091, C.E.R.P.A.R, 1988.
- (52) TOUPANCE G., L'ozone dans la basse troposphère ; Théorie et pratique, *Pollution Atmosphérique*, 117, 32-42, 1988.
- (53) PENKETT S.A, BRICE K.A, The spring maximum in photo-oxidants in the Northern hemisphere troposphere, *Nature*, 319, 6055, 655, 1986.
- (54) DEMERJIAN K.L., KERR J.A., CALVERT J.G., The mechanism of photochemical smog formation, *Adv. in Environ. Sci. Technol.*, 4, 1, 1974.

Chapitre 2

Les modèles de simulation de la pollution photochimique

La complexité de la chimie atmosphérique est due au grand nombre de réactions qui mettent en cause plusieurs espèces chimiques en interaction ainsi qu'aux divers paramètres physiques et météorologiques. Cette complexité entraîne généralement des réponses non-linéaires des concentrations des polluants secondaires vis-à-vis des changements dans les niveaux de polluants primaires. Il est donc nécessaire d'utiliser des modèles mathématiques pour comprendre et déterminer les relations complexes et non-linéaires entre les polluants secondaires et les précurseurs.

Les modèles doivent donc en principe prendre en compte les divers facteurs dont nous venons de parler. Cependant, chaque modèle a sa propre originalité et ils ne sont pas équivalents, ce qui est d'ailleurs intéressant lorsqu'il s'agit de faire des comparaisons.

Ce n'est que depuis environ 25 ans que sont développés des modèles prédisant les concentrations ambiantes de polluants à partir de la connaissance des émissions de précurseurs (nature chimique, situations, variations spatiales et temporelles), de la chimie (cinétique et mécanismes des réactions convertissant les polluants primaires en polluants secondaires), de la météorologie ainsi que la topographie et incluant des paramètres tels que la température, l'humidité relative, la vitesse et la direction du vent, la stabilité atmosphérique, la hauteur d'inversion, l'altitude. Les relations complexes entre tous ces éléments ont été résumées par McRAE (1) sur la figure 1.

Différents types de modèles ont été développés, allant du modèle mathématique simple qui simule par exemple la dispersion et les transformations chimiques d'un panache provenant d'une source ponctuelle et où le profil des polluants est généralement de type gaussien, jusqu'à des modèles plus complexes qui traitent les effets d'un ensemble divers de sources mobiles et stationnaires dispersées dans une certaine zone géographique et qui prédisent l'évolution des concentrations des divers polluants. Les modèles appartenant à ce deuxième ensemble peuvent eux-mêmes être répartis selon les 3 classifications suivantes.

2.1 Classification des modèles de boîte

2.1.1 Selon le système de coordonnées

Les modèles eulériens

Dans l'approche eulérienne (figure 2), un système de coordonnées fixes (ou grille) est placé sur la zone considérée. Dans chaque élément de cette grille, on calcule la concentration d'un polluant quelconque en résolvant un certain nombre d'équations fondamentales, calcul réalisé sur une série de petits intervalles de temps. Il s'agit là d'une description eulérienne d'espace (en effet, les dynamiciens

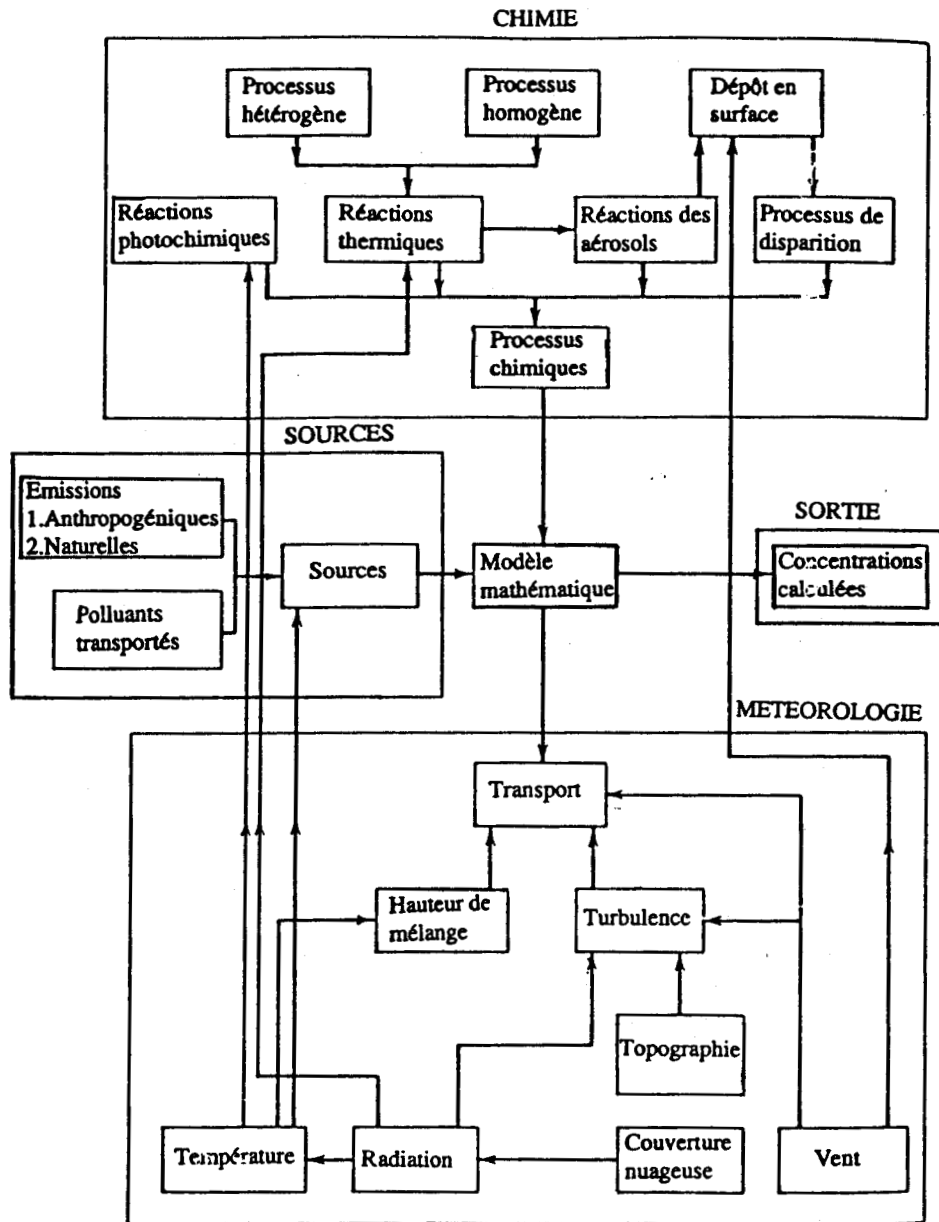


Figure 1 : Les éléments d'un modèle de boîte typique

des fluides utilisent parfois une description eulérienne de temps dans laquelle les vitesses d'un élément en un point, dans un système de coordonnées suivant le flux moyen, sont spécifiées en fonction du temps). Cette approche est des plus utiles pour des situations dans lesquelles les sources sont très dispersées, lorsqu'on a besoin de prédire les concentrations dans la totalité de la zone considérée et lorsque les divers paramètres de la zone sont spécifiés sur la base d'une grille d'espace.

Les modèles lagrangiens

Dans l'approche lagrangienne (figure 3), on considère que le système de coordonnées servant à localiser la parcelle d'atmosphère qui nous intéresse se déplace au gré des vents. Il s'agit en fait d'étudier l'évolution spatio-temporelle de cette parcelle d'atmosphère. Ces modèles lagrangiens peuvent être, soit orientés vers le récepteur, dans ce cas les trajectoires sont calculées de façon rétroactive dans le temps à partir de l'arrivée d'une masse d'air au récepteur d'intérêt, soit orientés vers la source, les trajectoires étant calculées à l'avance, ou de façon plus originale en temps réel, à partir de la libération d'une parcelle d'air contenant des polluants provenant d'une source d'émissions. Un exemple réel d'un modèle lagrangien peut être représenté approximativement par un ballon neutre se déplaçant au gré des vents, ou par une bouffée de polluants lâchés dans l'atmosphère. Le modèle que nous allons utiliser appartient à cette catégorie.

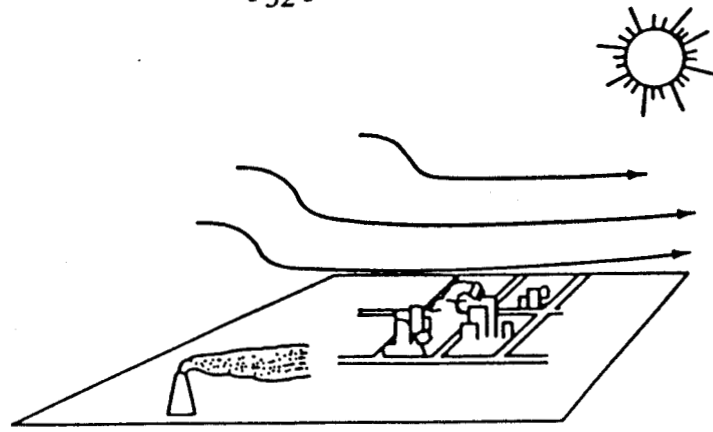
Les modèles hybrides

Il existe une approche hybride qui consiste à considérer les sources comme lâchant des bouffées lagrangiennes sur un système de coordonnées fixes à grilles, ainsi la concentration d'une espèce donnée dans chaque grille sera calculée en comptant le nombre de chaque bouffée présente dans chaque grille en fonction du temps. La technique lagrangienne est donc utilisée pour simuler le transport horizontal et la diffusion et la technique de grille eulérienne est utilisée pour simuler la diffusion verticale.

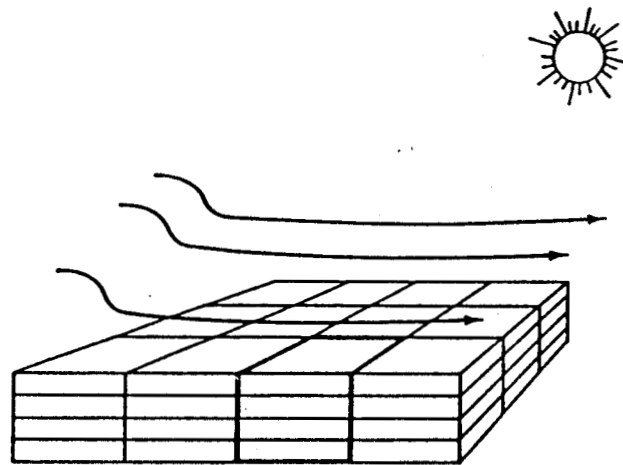
2.1.2 Selon le degré de complexité

Comme l'ont proposé PASQUILL et SMITH (2) on peut choisir une autre classification, les divers types pouvant être par exemple :

- des modèles statistiques ne cherchant pas à rendre compte des cas particuliers
- des modèles assez simples rendant compte de ce qui se passe sur l'ensemble d'une saison
- des modèles complexes rendant compte de tout cas particulier dont la mise en oeuvre est coûteuse et pouvant suivre l'évolution des polluants à courte ou à longue distance



(a) Région à modéliser



(b) Quadrillage du volume modélisé

Figure 2 : Illustration schématique de la grille utilisée dans un modèle eulérien

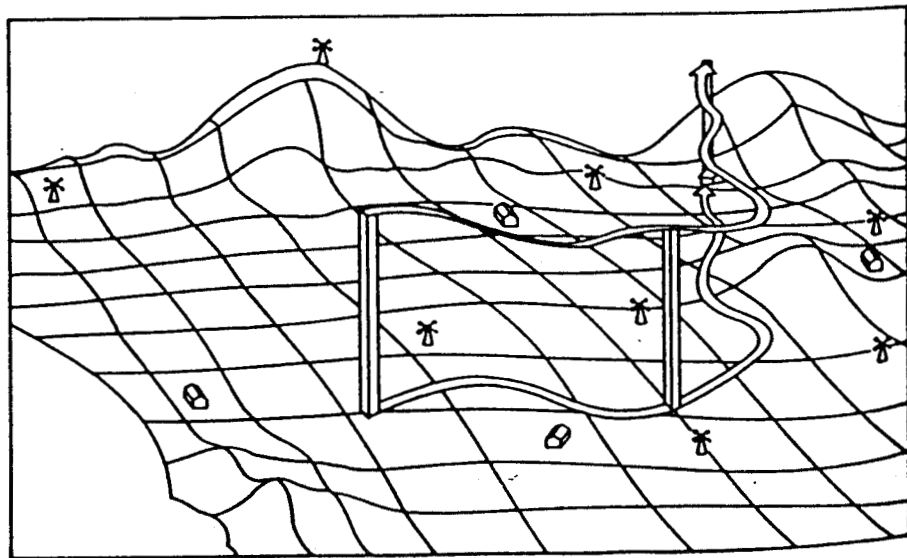


Figure 3 : Schéma d'un modèle de trajectoire lagrangien type

2.1.3 Selon la résolution verticale

Une troisième façon de classer les différents modèles consiste à les répartir en fonction du nombre de couches prises en compte, les concentrations des divers polluants étant considérées comme distribuées uniformément à l'intérieur d'une même couche :

- modèles à une couche
- modèles multicouches
- modèles à nombre de couches infini

2.2 Bases théoriques de la diffusion atmosphérique

Les modèles atmosphériques rendent compte d'un mouvement. La description des fluctuations turbulentes (qui n'est pas prise en compte dans tous les modèles) repose sur le principe que le mouvement d'ensemble d'une parcelle d'air peut se représenter par une composante fluctuante superposée à un flux moyen. En d'autres termes, on dira qu'il y a un flux de base, qu'on peut considérer de vitesse uniforme et constante pendant un intervalle de temps donné, et que les composantes instantanées de la vitesse peuvent être définies dans un système de coordonnées cartésiennes ; la composante instantanée est la somme de valeurs déterminées telles que \bar{v} , et d'une valeur fluctuante ou stochastique telle que v' :

$$\begin{aligned}u &= \bar{u} + u' \\v &= \bar{v} + v' \\w &= \bar{w} + w'\end{aligned}$$

Conventionnellement x et y sont dans le plan horizontal et z est l'axe vertical. Les quantités telles que v' sont les vitesses turbulentes ou vitesse eddy. L'équation différentielle qui est le point de départ de nombreux modèles de diffusion à partir de sources est une équation de conservation de la matière, c'est l'équation de continuité ou équation de diffusion atmosphérique (3,4). Si l'on considère N espèces chimiques réactives dans un fluide, la concentration c de chaque constituant doit obéir à l'équation :

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\partial(uc)}{\partial x} + \frac{\partial(vc)}{\partial y} + \frac{\partial(wc)}{\partial z} = D \left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \right) + h(f: c, T) + S(f: x, y, z, t)$$

avec :

u, v, w = composantes de la vitesse du vent

D = coefficient de diffusion moléculaire des espèces dans l'air

h = vitesse de formation ou de disparition des espèces par réaction chimique dépendant de la concentration, des constantes de vitesse et de la température

S = terme de source traduisant la vitesse d'émission des espèces à partir des sources fixes ou mobiles
 T = température

En théorie, il faut résoudre simultanément cette équation de masse et les équations de moment et d'énergie et le problème est des plus complexes. Cependant, on suppose raisonnablement que la présence des polluants dans l'air n'affecte pas notablement les propriétés de ce fluide et l'équation de continuité peut être résolue indépendamment de l'équation des moments de NAVIER-STOKES et de l'équation de l'énergie. Généralement, on suppose que la diffusion moléculaire est négligeable vis-à-vis de la dispersion turbulente et les termes en $\partial^2 c$ sont éliminés. Les concentrations prennent aussi la forme $c = \bar{c} + c'$. Pour un petit intervalle de temps, les fluctuations moyennes sont mises égales à zéro, soit $u' = v' = w' = 0$ et $c' = 0$. Le fluide étant considéré en première approximation comme étant incompressible, il en résulte :

$$\frac{\partial \bar{c}}{\partial t} + \bar{u} \frac{\partial \bar{c}}{\partial x} + \bar{v} \frac{\partial \bar{c}}{\partial y} + \bar{w} \frac{\partial \bar{c}}{\partial z} + \frac{\partial (\overline{u'c'})}{\partial x} + \frac{\partial (\overline{v'c'})}{\partial y} + \frac{\partial (\overline{w'c'})}{\partial z} = R(f; \bar{c}, T) + S(f; x, y, z, t)$$

A ce niveau, on a cinq inconnues (\bar{c} , $\overline{u'c'}$, $\overline{v'c'}$, $\overline{w'c'}$ et c') et une équation, il faut donc d'autres relations telles que l'équation gradient/transfert qui dit que la turbulence crée un transfert dans le sens de la décroissance de la concentration à une vitesse proportionnelle à l'amplitude du gradient. Le facteur de proportionnalité est analogue par exemple au coefficient de conductivité dans la loi de transfert de chaleur en flux laminaire, soit :

$$\overline{u'c'} = -K_x(r, t) \frac{\partial \bar{c}}{\partial x}$$

Si on pose que la vitesse moyenne est parallèle, cela donne : $K_x = K_y = K_H$ et $K_z = K_v$. Les coefficients de diffusivité eddy K_v et K_H sont calculés. Pour K_v , ces données sont limitées à la couche de surface et sont généralement disponibles lorsqu'il y a une inversion en altitude. K_v est supposé fonction du gradient vertical de température et du profil de vent et il est calculable selon diverses méthodes (4,5). Le flux turbulent tel que $\overline{u'c'}$ est alors proportionnel au gradient de concentration. K est la diffusivité eddy, dépendant des coordonnées et du temps. Cette simplification est nommée la théorie K (6). Un autre résultat final est que la vitesse moyenne de réaction peut être approximée seulement par la vitesse basée sur la concentration moyenne. Les limitations de ces approximations doivent être considérées comme l'ont fait entre autres LEONE et SEINFELD (7,8) : la résolution temporelle Δt , mesure de l'échelle de temps pour le changement le plus rapide que cette équation est capable de calculer, doit être grande comparée à l'échelle de temps relative à la turbulence ; de plus, les échelles de temps et d'espace des gradients du champ de vitesse moyen doivent être grands par rapport à Δt ; les échelles temporelles et spatiales pour les gradients du terme source et l'échelle de temps pour les changements dans la réaction chimique doivent être grands comparés à Δt . D'après les considérations de REYNOLDS (3), cette équation serait applicable sur une échelle horizontale supérieure à 2 km, une échelle verticale supérieure à 20 m et une échelle temporelle supérieure à 17 minutes.

Nous allons maintenant examiner les modèles les plus importants. Avant cela, il est intéressant de rappeler la nomenclature d'ORLANSKI communément admise concernant l'échelle spatiale des modèles en fonction de la distance caractéristique du phénomène :

de 0 à 25 km	micro-échelle
de 25 km à 2500 km	méso-échelle
plus de 2500 km	macro-échelle

2.3 Examen de divers modèles opérationnels

Nous ne cherchons pas ici à peindre un tableau exhaustif de la situation mais seulement à donner un certain nombre d'indications utiles sur divers modèles et le résultat de leur application.

2.3.1 Le modèle AERE

Il a été conçu à Harwell (Royaume-Uni) par DERWENT avec la collaboration de l'équipe norvégienne de HOV (9a à 9h). Le modèle rend essentiellement compte de l'évolution lagrangienne d'un panache ; il comporte une boîte homogène de 40 km × 40 km dont la hauteur varie selon la valeur de la hauteur de mélange. Les émissions prises en compte sont celles de NO, SO₂, CO et 37 composés hydrocarbonés différents. Il est simplement supposé que les émissions sont proportionnelles à la densité de population et le modèle considère 8 sources de polluants : moteurs à essence, moteurs diesel, émissions par évaporation du carburant dans les véhicules, sources fixes de combustion, industries pétrolières, diverses industries, solvants, fuites de gaz naturel. Si le modèle est assez simple du point de vue des phénomènes de transport, il est sophistiqué du point de vue chimique et comporte maintenant 169 espèces chimiques et 320 réactions, dont 26 réactions photolytiques. Le mécanisme prend en compte le dépôt sec de 14 espèces. Le modèle décrit l'évolution de 2 couches : la première collecte des émissions et sa limite inférieure est le siège du dépôt sec. La couche supérieure est la zone s'étendant entre le sommet de la couche de mélange et la valeur maximale de celle-ci dans l'après-midi. Pour la couche inférieure, l'équation différentielle régissant la variation d'une espèce donnée en fonction du temps est de la forme :

$$\frac{dC}{dt} = P - LC - \frac{V}{H_1} C + E_1 + (C - C_u) \frac{1}{H_1} \frac{dH_1}{dt}$$

avec :

P = vitesse instantanée de production de l'espèce par les processus chimiques et photochimiques

LC = vitesse de disparition chimique et photochimique

H_1 = épaisseur de la couche de mélange

E_1 = vitesse locale d'émissions de polluants par des sources au niveau du sol par unité de volume et

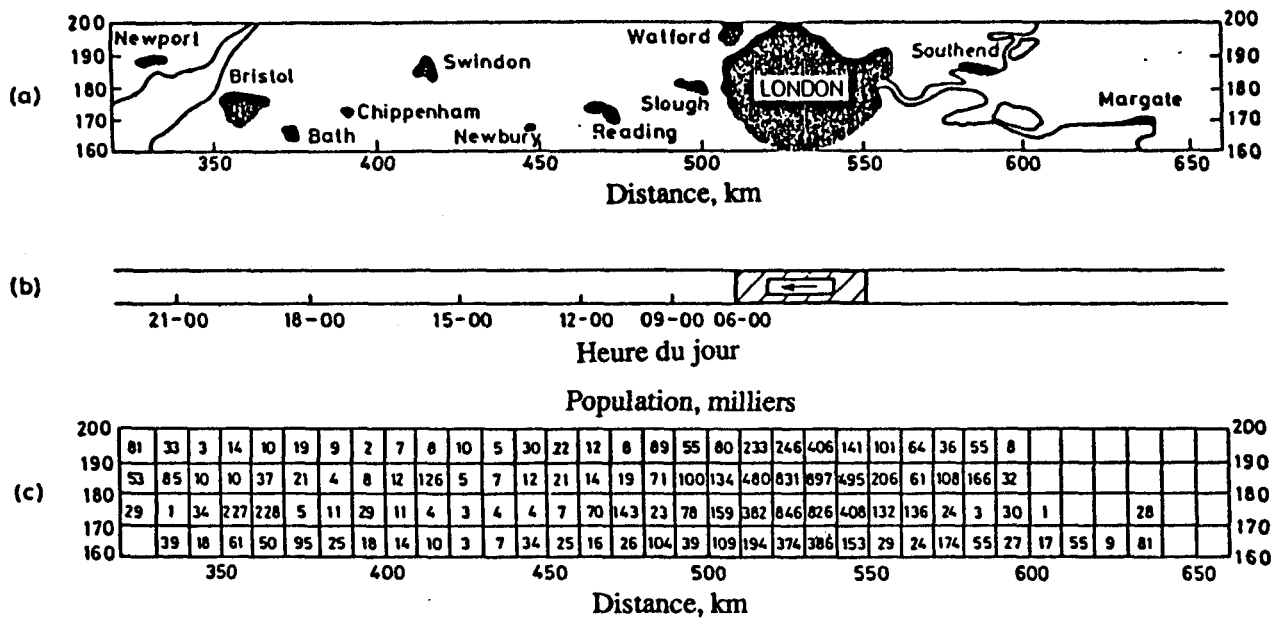


Figure 4 : (a) Trajectoire type utilisée pour l'application du modèle AERE à l'agglomération Londronienne
(b) Echelle de temps correspondante
(c) Grille de population utilisée pour calculer les émissions

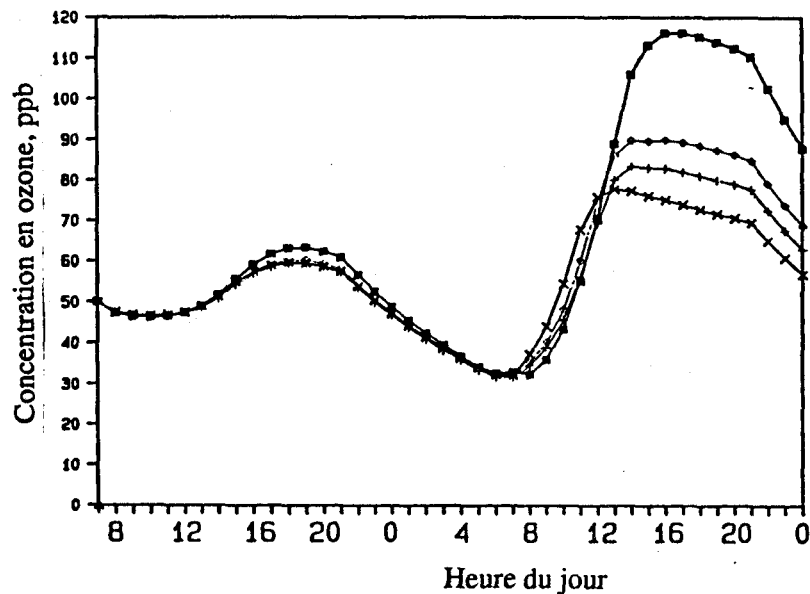


Figure 5 : Concentrations calculées en ozone lors de l'évolution spatio-temporelle du panache de Londres selon 4 scénarios de réduction d'émissions qui sont :
carrés noirs : situation actuelle de référence
losanges blancs : utilisation de pots catalytiques 3 voies sur les voitures sans contrôle du CO
+ : Utilisation de pots catalytiques 3 voies avec contrôle du CO
x : pots catalytiques sur les véhicules à essence et contrôle des moteurs diesels

de temps

C_u = concentration de l'espèce dans la couche supérieure

On notera que les auteurs n'ont pas cherché à simuler des situations particulières mais plutôt à appliquer le modèle en utilisant des données d'entrée qui sont des moyennes statistiques correspondant à des situations intéressantes, le but premier étant d'étudier l'impact des scénarios de réduction des émissions des précurseurs de l'ozone. Comme il n'y a pas de comparaison précise avec des valeurs particulières réellement mesurées, on peut se demander dans ce cas si une validation du modèle est possible.

Le modèle est appliqué comme suit : on considère que la parcelle d'air contient initialement de l'air troposphérique dont la concentration est celle des polluants de fond, pendant le premier jour et la nuit. Le matin du 2^{ème} jour, la masse d'air se trouve à l'estuaire de la Tamise et la trajectoire considérée est du type de celle qui est représentée sur la figure 4a et va jusqu'à une distance de 100 à 150 km sous le vent de Londres, vers l'ouest. L'échelle de temps correspondante est sur la figure 4b et la grille des populations utilisée pour calculer les émissions se trouve figure 4c (10km × 10km). Les valeurs des principaux paramètres utilisés dans le modèle sont : hauteur de mélange variant de 300 à 1300 m, vitesse du vent : 1,7 m/s le matin et 3,8 m/s l'après-midi, température matinale : 8°C et 24°C l'après-midi, humidité relative variant de 90 à 43% ; les concentrations au début de la simulation sont : NO 2 ppb, NO₂ 6 ppb, SO₂ 5 ppb, CO 120 ppb, CH₄ 1700 ppb, HCHO 2 ppb, O₃ 50 ppb. Un exemple de calculs effectués avec divers scénarios de réduction des émissions automobiles est présenté sur la figure 5 en ce qui concerne l'ozone, et dans le cas d'adoption de catalyseurs trois-voies.

2.3.2 Les modèles du laboratoire d'aérodologie de Toulouse

Le premier modèle utilisé est un modèle lagrangien (10) dont la structure est voisine du modèle que nous venons de décrire, mais dont le mécanisme chimique est conçu pour une application en zone "propre". En effet, ce dernier ne considère que CH₄, CO et l'isoprène comme espèces hydrocarbonées primaires. Le modèle définit 3 zones : la zone adjacente au sol (correspondant la nuit à la couche nocturne d'inversion stable, le jour à la couche limite instable). Une deuxième zone apparaît la nuit entre le sommet de l'inversion nocturne et le sommet de la couche limite planétaire et une troisième couche correspond à l'atmosphère libre. Ce modèle prend en compte le dépôt en surface. Il a été appliqué au cas du passage d'une masse d'air non polluée d'origine océanique passant sur une zone rurale. Dans ces conditions, le modèle indique que la destruction chimique de l'ozone est prépondérante l'après-midi alors que dans la nuit, la destruction résulte essentiellement du dépôt au sol.

Le modèle permet de calculer l'évolution du profil vertical des différents constituants. L'équation générale de conservation a été résolue avec les hypothèses suivantes : module et direction du vecteur vent constant dans l'espace et le temps ; source homogène de polluants de grande dimension qui permet de négliger les gradients horizontaux de concentration ; flux turbulents paramétrisés. On notera que le flux au sommet de la couche est considéré comme nul, ce qui peut se concevoir en période de beau temps avec inversion en altitude. Ce modèle a été essentiellement appliqué à 3 types de simulation (pollution faible, moyenne et forte) ; les résultats sont que la variation journalière

d'ozone près du sol avec un minimum la nuit et un maximum le jour est surtout liée à la capture par le sol due à la dynamique des basses couches ; leur influence au niveau du bilan d'ozone dans la couche limite est faible. On retiendra que dans l'ensemble, ce modèle sert surtout d'outil interprétatif servant à préciser ou à retrouver par simulation théorique les mécanismes prépondérants ; il n'est pas pour l'instant axé sur la simulation des cas réels à la suite de campagnes de mesures et de validations.

2.3.3 Les modèles norvégiens

Plusieurs modèles ont été proposés, certains poursuivant le travail effectué avec DERWENT, d'autres utilisant une autre approche. Un travail présenté par HOV, ISAKSEN et HESSVEDT (11,12) considère l'évolution d'une boîte fixe ventilée latéralement par advection ; un autre est une approche lagrangienne (13a à 13c). Un modèle de grille a aussi été présenté (14) ainsi qu'un autre modèle vertical à grille à une dimension (15). Le modèle lagrangien est orienté sur site récepteur et utilise des trajectoires reconstituées à 850 mb. La diffusion latérale est négligée et l'hypothèse d'homogénéité verticale admise. Les hauteurs de mélange sont déduites des mesures européennes à 12 h GMT, et les émissions estimées sur une grille de 150 km de côté ; le modèle est initialisé avec des concentrations type choisies. Il a été appliqué à une étude de cas et ne donne qu'un point de comparaison, le site de mesure de Langesund en Norvège.

2.3.4 Le modèle SAI Airshed et RTM

Le modèle eulérien SAI a été initialement conçu par Systems Applications Inc., Californie. Il a été appliqué aux USA et en Europe et fait partie d'un projet de recherche nommé PHOXA. La structure du modèle a été décrite en 1979 par REYNOLDS, TESCHE et REID (16). Les simulations sont réalisées sur une grille tri-dimensionnelle couvrant la surface considérée ; la figure 6 indique les processus pris en compte. Le modèle peut traiter jusqu'à 10 couches dans le sens vertical. Le mécanisme chimique incorporé au modèle est celui du Carbon-Bond. Les émissions sont supposées subir un mélange instantané dans chaque grille, les panaches importants subissant un traitement spécial. Un premier travail avec ce modèle a été effectué à Turin (17), puis en collaboration entre SA Inc. et l'institut néerlandais TNO, le modèle a été utilisé en Hollande sur une surface de 71 300 km², pour simuler une période anticyclonique (18a à 18d).

On notera dans un article plus récent que LIU, MORRIS et KILLUS présentent une version nommée RTM-III (19). Elle se caractérise en particulier par la prise en compte, non plus d'un certain nombre de couches arbitrairement désignées mais par la caractérisation de 3 couches ayant une existence physique : une couche de surface, comprise entre le sol et la couche de mélange dans laquelle existent des phénomènes tels que le dépôt sec, qui affectent le profil vertical des polluants, une couche de mélange s'étendant jusqu'à la couche d'inversion et une couche d'inversion au dessus de la couche de mélange. L'avantage de cette nouvelle distinction est en fait qu'elle économise les temps de calcul ; en effet, aucune variation significative verticale des concentrations dans la couche de mélange n'est observable loin des sources, il est donc inutile de subdiviser la couche de mélange en plusieurs parties. De plus, c'est un avantage dans des zones à topographie complexe. On notera qu'il s'agit d'une

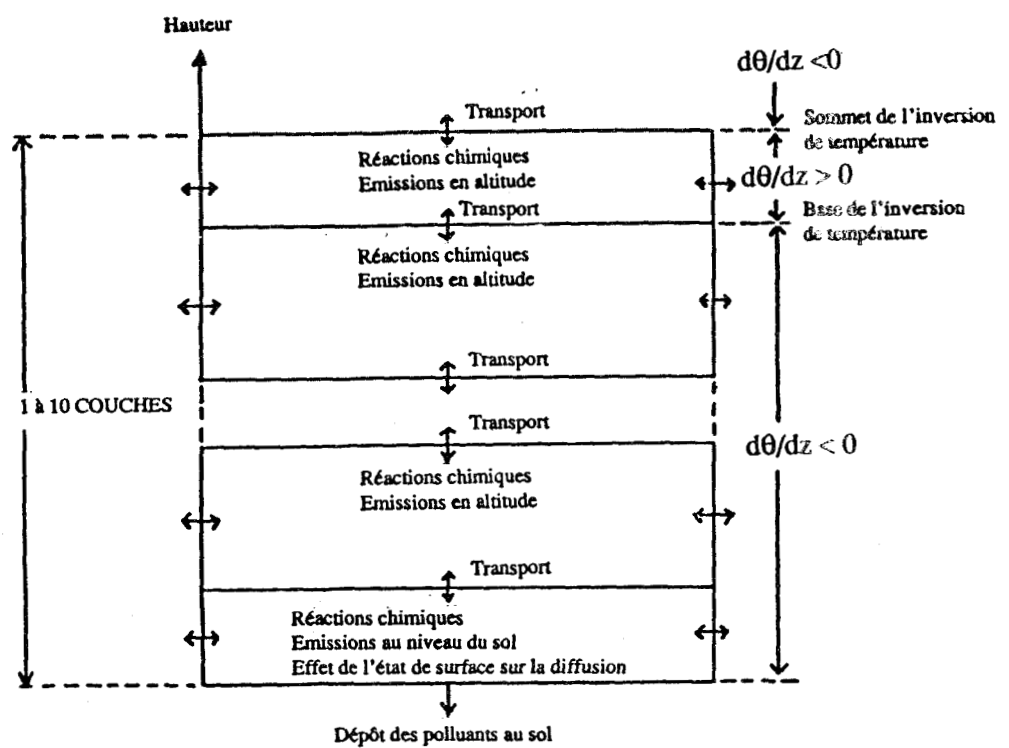


Figure 6 : Traitement des processus atmosphériques pris en compte dans le modèle eulérien SAI

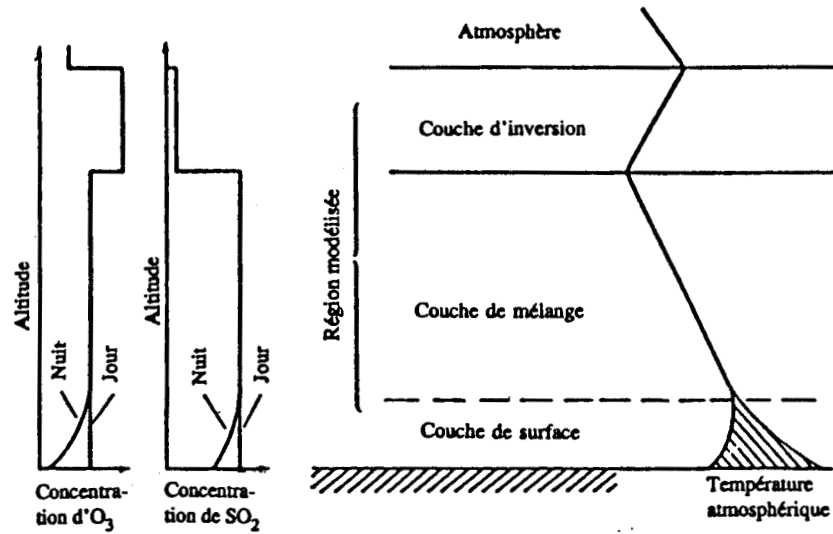


Figure 7 : Représentation schématique de la structure verticale du modèle RTM II

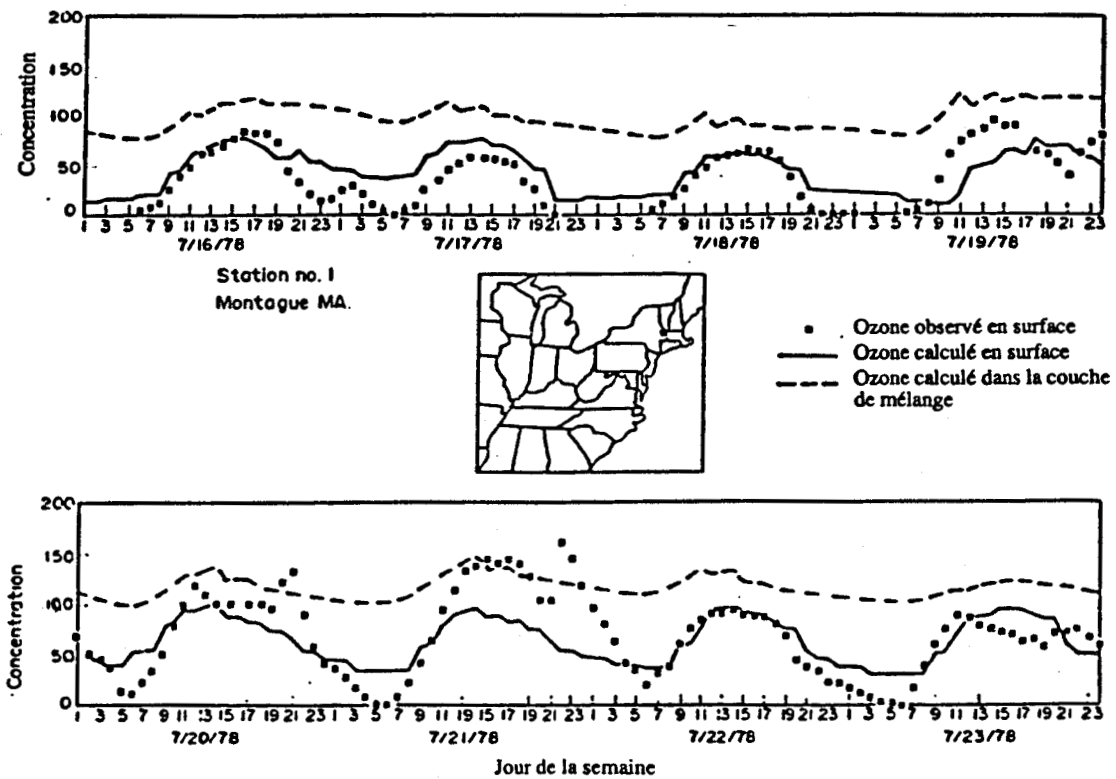


Figure 8 : Comparaison des résultats mesurés et des résultats calculés pour la concentration d'ozone pour deux périodes de 4 jours en appliquant le modèle RTM III à la station de Montague (Etats-Unis)

approche considérant l'évolution d'une bouffée lagrangienne lâchée sur une grille eulérienne. La structure verticale prise en compte est représentée sur la figure 7. Pour paramétriser le transport, les auteurs précisent qu'en général le vent géostrophique n'est pas pris en compte, ils considèrent en fait le vent moyen entre 0 et 1500 m déduit de mesures par radio-sondages. Le mécanisme chimique est en fait une version condensée du mécanisme du Carbon-Bond ne comportant que 48 réactions ; par exemple la seule oléfine considérée est l'éthylène qui est loin d'être l'oléfine dominante aux Etats-Unis ; les autres oléfines telles que le propylène sont traitées comme ayant déjà réagi pour donner des aldéhydes.

Le modèle a été appliqué à la simulation d'un épisode d'ozone en juillet 1978 ; on notera que malgré le qualificatif de "régional", le modèle considère une surface de 2080 sur 1840 km, avec des grilles de 80 km de côté. Un champ de vent est déduit du réseau météorologique sur une base tri-horaire, ainsi que les hauteurs de mélange toujours considérées supérieures à 200 m. Un inventaire d'émissions approprié est utilisé. Les auteurs comparent les concentrations calculées dans la couche de surface et les concentrations mesurées dans cette même couche. Il n'y a pas comparaison avec les concentrations dans la couche de mélange, qui sont d'ailleurs en général toujours plus fortes. Un exemple de comparaison pour la station de Montague (Massachusetts, USA) pour 2 périodes de 4 jours est présenté sur la figure 8. Les auteurs présentent des profils verticaux mesurés d'ozone qui renforcent ces résultats.

2.3.5 Le modèle de PETERS

Il s'agit en fait de plusieurs améliorations d'un modèle initialement proposé par BAZELL et PETERS (20), amélioré par BALKO et PETERS (21) ; nous examinerons seulement l'article le plus récent de CARMICHAEL, PETERS et KITADA (22). Ce qui caractérise ce dernier article relatif à un modèle dit de seconde génération est une prise en compte plus détaillée des phénomènes, avec des échanges entre la couche limite et l'atmosphère libre soit par ciel clair, soit en présence de nuages, ainsi que la prise en compte de la chimie en phase aqueuse dans les nuages ou en dehors des nuages. Le modèle est eulérien et considère 41 espèces chimiques dont 19 peuvent être advectées alors que les autres, de courte durée de vie sont modélisées en utilisant des méthodes pseudo-stationnaires. Le mécanisme chimique comporte donc des réactions homogènes, la formation d'aérosols et de la chimie aqueuse et il est présenté de façon schématique figure 9 ; la partie homogène est de la catégorie des familles moléculaires : alcanes, oléfines, aromatiques, éthylène, formaldéhyde et aldéhydes supérieurs ; l'oxydation de SO_2 par OH et HO_2 est considérée. Jusqu'à présent, le modèle n'a été utilisé que pour des simulations théoriques.

2.3.6 Les modèles du CIT

Il s'agit de plusieurs modèles qui ont été développés par l'équipe de SEINFELD au California Institute of Technology et qui sont parmi les plus sophistiqués (23a à 23d) et sont des approches lagrangiennes sur des grilles eulériennes. Les données d'entrée sont les suivantes : nébulosité, hauteur de mélange, vitesse de dépôt, humidité relative, champ de vent tridimensionnel, température, topogra-

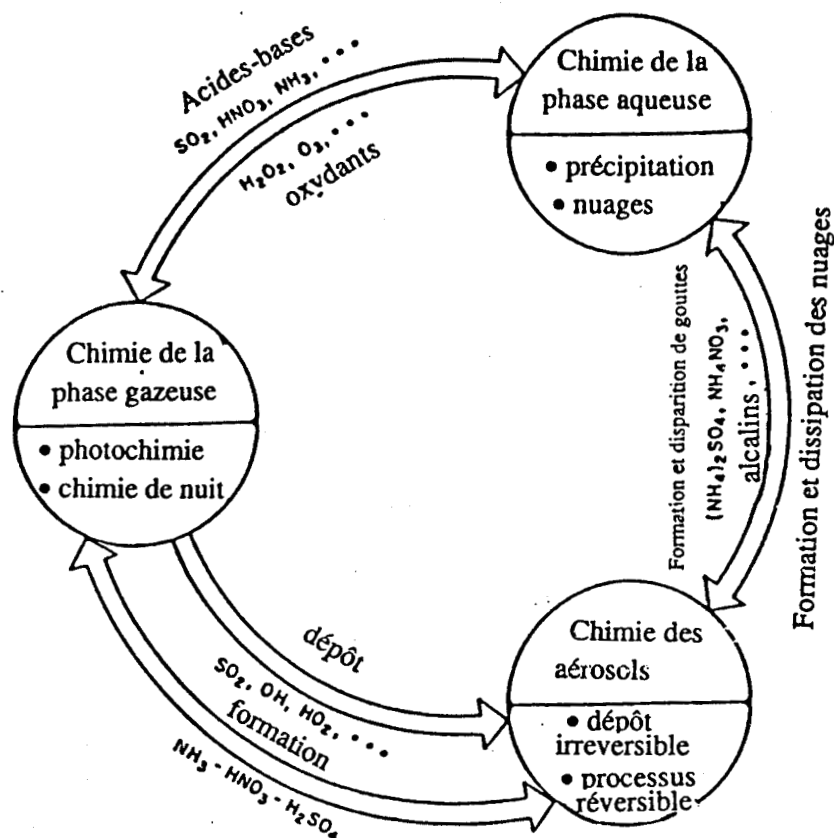


Figure 9 : Représentation schématique des processus chimiques pris en compte dans le modèle de PETERS

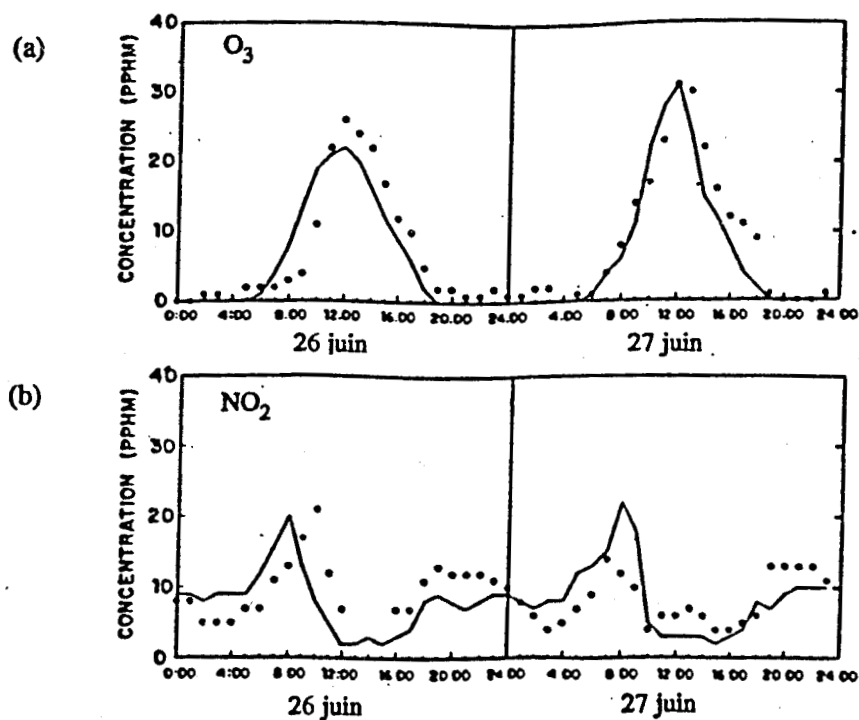


Figure 10 : Comparaison entre les concentrations mesurées (cercles noirs) et calculées (trait plein) pour l'ozone (a) et NO_2 (b) à Pasadena (Californie) selon un modèle de SEINFELD

phie, diffusion turbulente, flux solaire et rugosité du sol. Le modèle donne donc des résultats calculés pour chaque élément de grille. Dans la plupart des cas, le modèle reproduit bien l'importance des pics d'ozone et le temps correspondant, ainsi que pour NO_2 avec une moins bonne précision sur le temps. Un exemple de comparaison est présenté figure 10.

2.4 Utilisation des modèles

La simulation par ordinateur de la chimie de la pollution de l'air est une technique puissante qui permet la compréhension de la formation des polluants et le développement de stratégies de contrôle de la pollution de l'air. Les divers modèles mis au point ont tous fait l'objet d'une de ces applications :

- Etude de sensibilité
- Mise au point de stratégies de contrôle de réduction des émissions de précurseurs
- Simulation d'épisodes de pollution
- Etude du transport des polluants, des processus physiques, chimiques et météorologiques
- Intercomparaison des prédictions des différents mécanismes chimiques

Comme toute recherche, la modélisation est un domaine en constante amélioration, aussi bien sous l'angle de la structure du modèle d'un point de vue physique et météorologique que sous l'angle du mécanisme chimique incorporé dans le modèle. Il ne faut pas non plus perdre de vue un point très important, car les modèles très sophistiqués qui existent ne doivent pas estomper les exigences qui s'y rattachent : la qualité des données d'entrée. Cela signifie clairement que les modélisateurs doivent être également des hommes de terrain et de laboratoire. Cette "stratification verticale" doit s'accompagner d'une "stratification horizontale" car ce genre de travail requiert des collaborations entre chercheurs ayant des complémentarités de compétences. Ce n'est que par un travail commun de physiciens, météorologues, chimistes, analystes, spécialistes des émissions et informaticiens que des progrès déterminants seront réalisés dans ce domaine.

2.5 Le modèle EKMA - le modèle LIDU

Le modèle EKMA dont nous disposons nous a été fourni par l'agence américaine de protection de l'environnement (U.S. EPA). La première version de ce modèle a été conçue en 1978 par WHITTEN et HOGO (24) et depuis, un certain nombre de révisions du programme ont été réalisées afin d'améliorer sa flexibilité et d'augmenter sa compatibilité à de nombreux systèmes informatiques (version 2,(25)). La version 4, la plus récente et la plus sophistiquée permet un gain de temps dans les calculs (26) ; quelques modifications dans le code interne ont permis de corriger certaines erreurs de calcul associées à la version 3.

Le programme est rédigé en fortran et il est constitué, dans la dernière version de 42 sous-

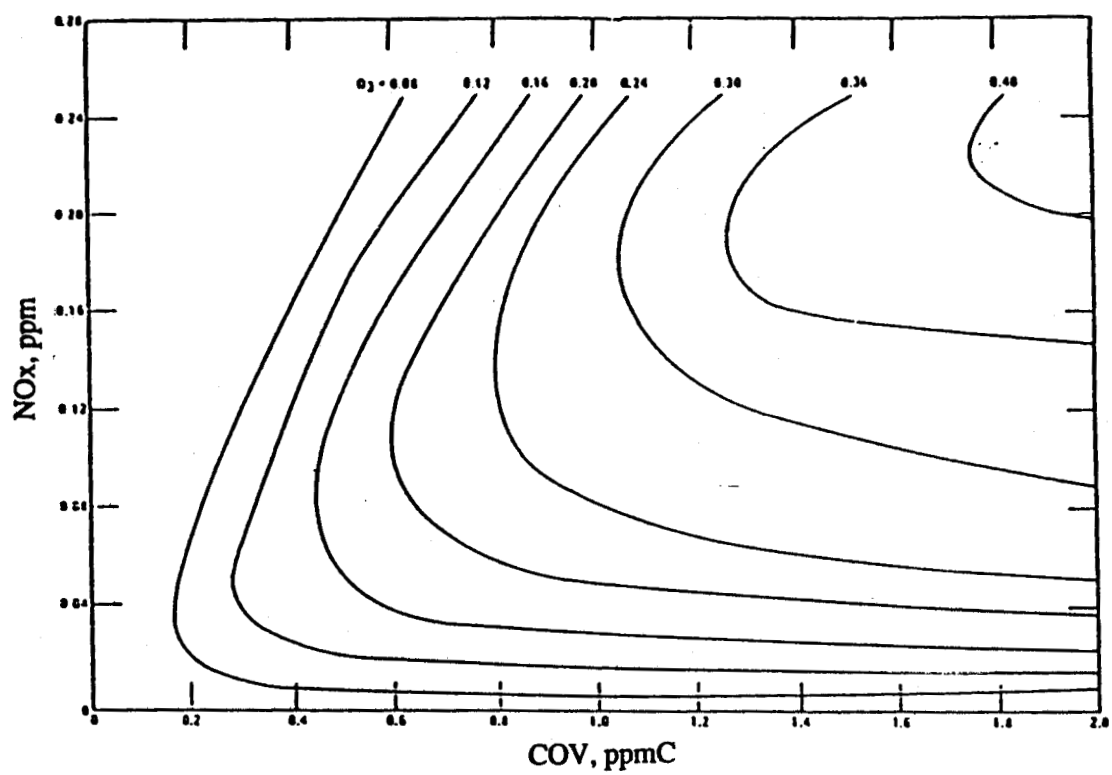


Figure 11 : Courbes d'égales concentrations en ozone appelées isopleths

programmes. Il a été adapté au CITI (Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information) sur un ordinateur DPS8/70 M bi processeur pourvu d'un système d'exploitation MULTICS (MULTiplexed Information and Computing Service).

2.5.1 Conception du modèle

Le modèle EKMA (Empirical Kinetics Modeling Approach) est une procédure qui a été mise au point afin d'évaluer quels effets les changements dans les émissions de composés organiques volatils (COV) et d'oxydes d'azote (NOx) auraient sur les concentrations d'ozone. Les évaluations sont effectuées en utilisant des diagrammes isopleths (figure 11) qui représentent graphiquement le pic des concentrations d'ozone moyennées sur une heure en fonction des concentrations de COV et de NOx. Les diagrammes isopleths sont générés par un programme connu sous le nom de OZone Isopleth Plotting with optional Mechanisms (OZIPM). En construisant ces diagrammes, OZIPM utilise un modèle de trajectoire simplifié et un mécanisme de cinétique chimique qui est au choix de l'utilisateur.

La technique EKMA utilise des diagrammes isopleths d'ozone pour mettre en relation les changements dans la concentration du pic d'ozone et les changements dans les émissions de COV et/ou NOx. Ainsi il est destiné, à priori, à l'usage de l'estimation des contrôles d'émissions qui sont nécessaires à l'intérieur d'une zone urbaine.

Le modèle décrit l'évolution spatio-temporelle d'une colonne d'air qui contient initialement des concentrations d'ozone et de ses précurseurs. La hauteur et le diamètre de la colonne sont choisis de telle façon que : (a) les concentrations à l'intérieur et juste à l'extérieur de la colonne soient similaires de façon à ce que l'échange horizontal de l'air à l'extérieur de la colonne puisse être ignoré et (b) que l'échange horizontal aux limites de la colonne soit faible comparé au volume d'air à l'intérieur de la colonne. Ainsi, au fur et à mesure que la colonne se déplace, la couche de mélange (c'est-à-dire la hauteur de la colonne) augmente entraînant la dilution des polluants ainsi que l'entraînement des polluants en altitude à l'intérieur de la colonne.

Alors que tous ces processus physiques ont lieu, un mécanisme chimique est utilisé pour simuler les réactions chimiques qui se déroulent à l'intérieur de la colonne (figure 12).

Données d'entrée du modèle

Le programme OZIPM contient des données d'entrée par défaut qui doivent généralement être modifiées lorsque un diagramme spécifique, un calcul EKMA ou une simulation simple est réalisé. Ces valeurs incluent :

- heures de début et de fin de simulation (option TIME)
- latitude, longitude, zone de temps, date (option PLACE)

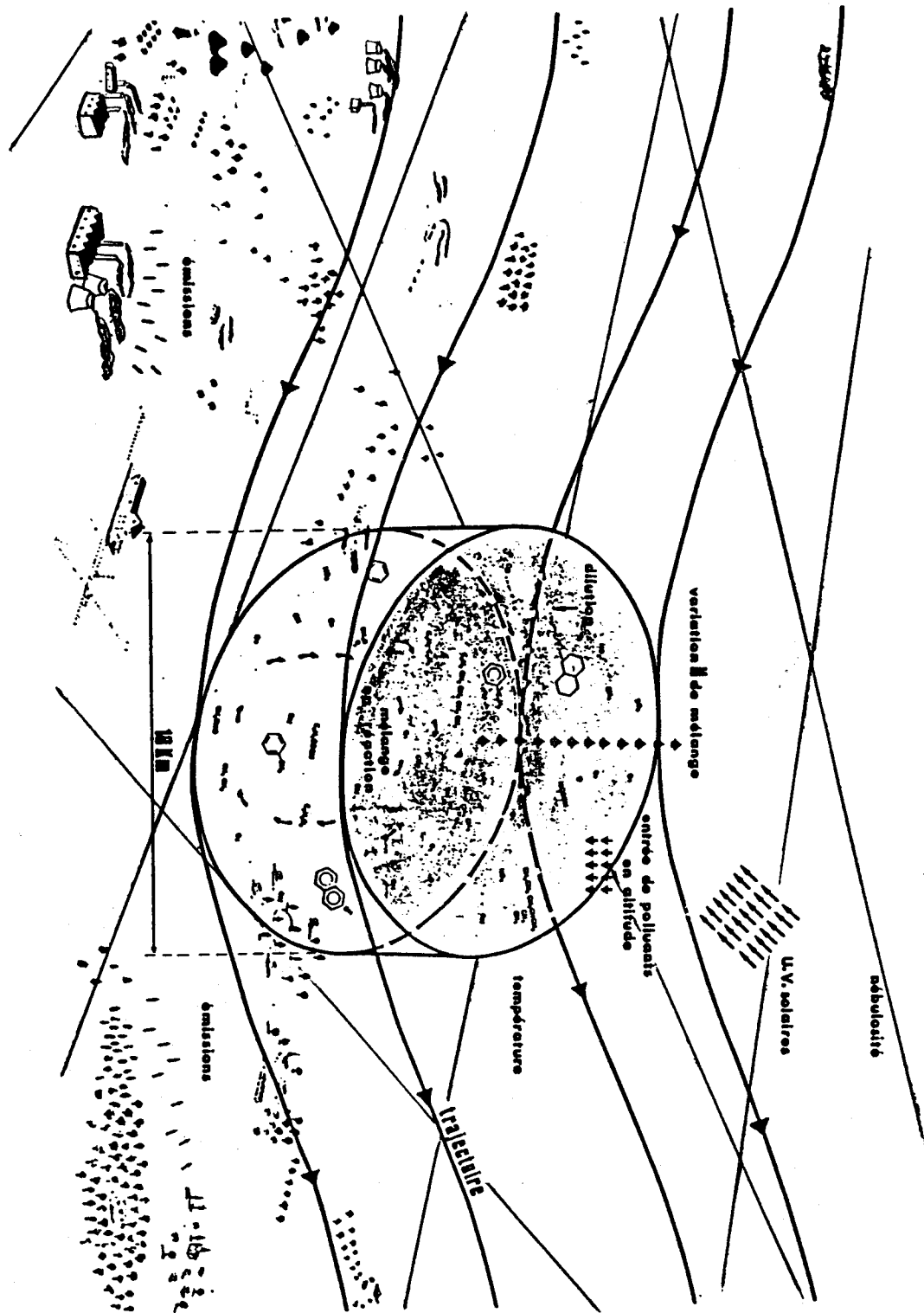


Figure 12 : Illustration schématique des processus pris en compte dans le modèle lagrangien LIDU

- variation de la hauteur de mélange (option DILUTION ou MIXING)
- concentration d'O₃, COV et/ou NOx dans l'air au-dessus de la colonne (option TRANSPORT)
- concentration d'O₃, COV et/ou NOx à l'intérieur de la couche de mélange le matin et qui sont transportés sous le vent de la ville (options TRANSPORT et CALCULATE)
- émissions de COV et/ou NOx après l'heure de début de simulation
- réactivité organique et fraction initiale de NOx représentée par NO₂ (option REACTIVITY)

Mécanisme chimique

Si un mécanisme chimique autre que le mécanisme par défaut est utilisé d'autres données d'entrée sont nécessaires : identification des composés organiques, spécification des réactions photolytiques et spécification des réactions du mécanisme chimique ainsi que les constantes de vitesse correspondantes. Elles doivent inclure les réactions chimiques individuelles (c'est-à-dire les réactifs et produits de chaque réaction) et les constantes de vitesse de toutes les réactions non-photolytiques. L'utilisateur doit aussi identifier toutes les réactions photolytiques, spécifier de quelle façon les constantes de vitesse qui varient en fonction de l'heure de la journée doivent être déterminées, identifier toutes les espèces organiques et spécifier le nombre d'atomes de carbone qui leur est associé.

La constante de vitesse d'une réaction photolytique est généralement calculée par le modèle, lorsque la valeur est incluse dans le programme. Toutefois, le besoin de calculer cette constante peut se faire sentir, notamment lorsqu'on veut vérifier la valeur stockée dans le programme ou calculer la valeur de la constante de vitesse d'une nouvelle réaction photolytique. Pour cela, il faut disposer, pour un angle zénithal et une espèce *S* donnés, des valeurs du flux actinique $I(\lambda)$, de la section efficace $\sigma(\lambda)$ du rendement quantique $\Phi(\lambda)$. Suivant la façon dont sont présentés les résultats (tableau de valeurs ou courbe), on pourra calculer la constante de vitesse d'une réaction photolytique de deux façons qui sont équivalentes :

- En appliquant simplement la formule :

$$J_S = \sum_{\lambda=290nm}^{\lambda=430nm} I(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda)$$

Pour une longueur d'onde donnée, la valeur $I(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda)$ est obtenue en multipliant les valeurs contenues dans les 2^{ème}, 3^{ème} et 4^{ème} colonnes du tableau I suivant (valeurs correspondant au calcul de la constante de vitesse de photolyse de NO₂ pour la latitude de Roubaix le 16 septembre à 12 heures). Les différentes valeurs obtenues pour chaque intervalle de longueur d'onde (1^{ère} colonne) sont reportées dans la 5^{ème} colonne :

λ nm	$I(\lambda)$ 10^{-14} photons.cm ⁻² .s ⁻¹	$\Phi(\lambda)$	$\sigma(\lambda)$ 10^{20} cm ² .molec. ⁻¹	$I(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda)$ 10^6 .s ⁻¹	$I(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) / d\lambda$
290 - 295	0	1	8,52	0	0
295 - 300	0,009	1	12,83	0,115	0,023
300 - 305	0,167	1	12,83	2,14	0,43
305 - 310	0,800	1	18,26	14,61	2,92
310 - 315	2,13	1	18,26	38,9	7,78
315 - 320	3,21	1	24,74	79,4	15,9
320 - 325	4,23	1	24,74	104,6	20,9
325 - 330	6,27	1	30,95	194,1	38,8
330 - 335	6,76	1	30,95	209,2	41,8
335 - 340	6,78	1	37,39	253,5	50,7
340 - 345	7,38	1	37,39	275,9	55,2
345 - 350	7,43	1	44,9	333,6	66,7
350 - 355	8,48	1	44,9	380,7	76,2
355 - 360	7,86	1	50,11	393,9	78,8
360 - 365	8,76	1	50,11	439,0	87,8
365 - 370	10,8	0,99	54,05	583,7	116,7
370 - 375	9,83	0,99	54,05	531,3	106,3
375 - 380	11,0	0,97	56,99	608,2	121,6
380 - 385	9,17	0,97	56,99	507,0	101,4
385 - 390	10,1	0,91	58,22	535,1	107,0
390 - 395	10,5	0,91	58,22	556,3	111,3
395 - 400	12,8	0,65	59,52	495,2	99,0
400 - 405	15,3	0,65	59,52	591,9	118,4
405 - 410	17,3	0,22	58,03	220,9	44,2
410 - 415	18,3	0,22	58,03	233,6	46,7
415 - 420	18,6	0,02	54,52	20,28	4,06
420 - 430	36,7	0	51,46	0	0

Tableau I : Exemple de calcul de la constante de vitesse de photolyse de NO₂

La valeur de la constante de vitesse est donc obtenue en sommant toutes les valeurs contenues dans la 5^{ème} colonne de ce tableau, c'est-à-dire en appliquant la formule décrite précédemment.

On obtient : $J_{NO_2} = 7603.10^{-6} \text{ s}^{-1} = 4,56.10^{-1} \text{ mn}^{-1}$

• En traçant la courbe (figure 13) :

$$I(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) / d\lambda = f(\lambda)$$

Les différentes valeurs calculées de $I(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) / d\lambda$ sont reportées dans la dernière colonne du tableau I ($d\lambda = 5 \text{ nm}$). L'intégrale de cette courbe donne directement la valeur de la constante de vitesse de la réaction photolytique étudiée ($J_{NO_2} = 4,56.10^{-1} \text{ mn}^{-1}$).

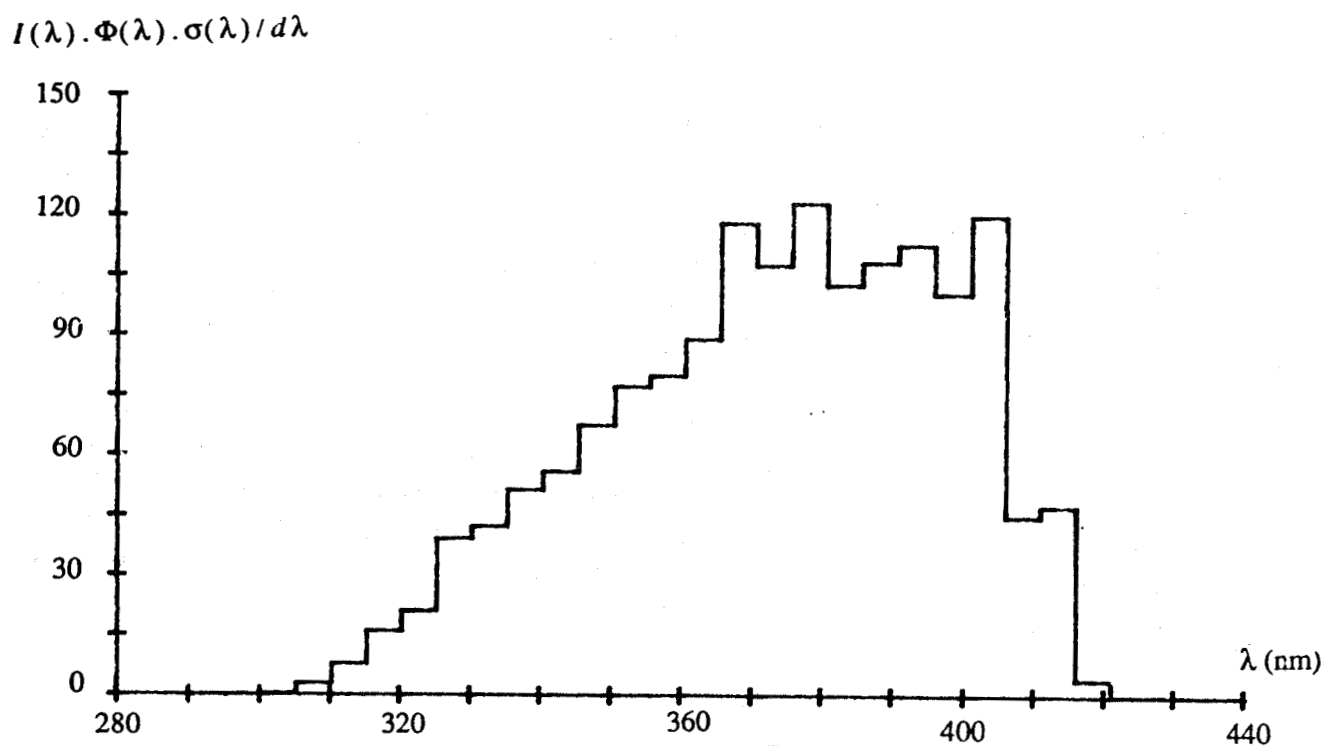


Figure 13 : Courbe $I(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) / d\lambda = f(\lambda)$ dont l'intégrale donne la valeur de la constante de vitesse de photolyse de NO_2

Ce calcul a été fait pour vérifier la valeur de la constante de vitesse de la réaction photolytique suivante :



pour un angle zénithal de 40° , ce qui correspond à un calcul réalisé avec la première version du modèle (OZIPP) pour la latitude de Roubaix le 16 septembre à 12 heures (heure solaire véritable). L'écart entre la valeur calculée par le modèle ($3,995 \cdot 10^{-1} \text{mn}^{-1}$) et la valeur calculée par la méthode des intégrales ($4,56 \cdot 10^{-1} \text{mn}^{-1}$) est d'environ 14%. Le même calcul a été réalisé avec la dernière version (OZIPM4) et nous avons obtenu, une valeur de $J_{\text{NO}_2} = 4,64 \cdot 10^{-1} \text{mn}^{-1}$, ce qui donne un écart qui n'est que de 1,8% et qui prouve que les valeurs des constantes de vitesse des réactions photolytiques ont été réactualisées dans la dernière version du modèle.

Les valeurs des constantes de vitesse des réactions photolytiques qui sont stockées dans le modèle sont généralement celles correspondant aux réactions photolytiques incluses dans le mécanisme chimique par défaut. L'utilisation d'un mécanisme optionnel faisant intervenir des réactions autres que celles contenues dans le mécanisme par défaut nécessite une recherche bibliographique préalable. En effet, la constante de vitesse de photolyse J_S d'une espèce chimique S donnée est généralement écrite sous la forme :

$$J_S = \beta_S \times J_{\text{NO}_2}$$

avec :

β_S = constante multiplicative

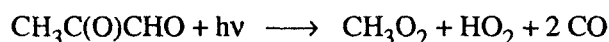
J_{NO_2} = constante de vitesse de photolyse de NO_2

J_{NO_2} étant calculé par le modèle en fonction des valeurs entrées dans l'option PLAC, il est nécessaire de connaître la valeur de β_S afin que le modèle puisse déterminer J_S . Le tableau II résume les différentes valeurs de β_S relevées dans la littérature.

	REF.(8)	REF.(27)	REF.(28)	REF.(26)	REF.(29)
<u>réactions inorganiques</u>					
$O_3 \longrightarrow O(3P)+O_2$	$6,5.10^{-2}$	$6,38.10^{-2}$	$4,20.10^{-2}$	$5,3.10^{-2}$	$6,84.10^{-2}$
$O_3 \longrightarrow O(1D)+O_2$	$2,8.10^{-3}$	$3,74.10^{-3}$	$2,59.10^{-3}$	$2,39.10^{-3}$	
$HNO_2 \longrightarrow OH+NO$	$1,8.10^{-1}$	$1,80.10^{-1}$	$1,80.10^{-1}$	$1,97.10^{-1}$	$1,86.10^{-1}$
$H_2O_2 \longrightarrow 2 OH$	$8,4.10^{-4}$	$9,33.10^{-4}$	$1,40.10^{-3}$	$1,29.10^{-3}$	$2,89.10^{-3}$
$NO_3 \longrightarrow 0,3NO+0,7NO_2+0,7 O(3P)$	$1,55.10^1$	$1,10.10^1$	$3,06.10^1$	$3,39.10^1$	
$HNO_3 \longrightarrow NO_2+OH$		$6,73.10^{-3}$			
<u>aldéhydes</u>					
$HCHO \longrightarrow H_2+CO$	$3,3.10^{-3}$	$3,45.10^{-3}$	$3,35.10^{-3}$	$5,07.10^{-3}$	$8,7.10^{-3}$
$HCHO \longrightarrow 2 HO_2+CO$	$2,35.10^{-3}$	$2,17.10^{-3}$	$2,12.10^{-3}$	$2,74.10^{-3}$	$4,81.10^{-3}$
$CH_3CHO \longrightarrow CH_3O_2+HO_2+CO$	$2,58.10^{-4}$	$4,47.10^{-4}$	$4,31.10^{-4}$	$3,6.10^{-4}$	
$C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_5O_2+HO_2+CO$	$8,4.10^{-4}$	$1,21.10^{-3}$			
$C_3H_7CHO \longrightarrow C_3H_7O_2+HO_2+CO$	$8,4.10^{-4}$	$1,12.10^{-3}$			
$C_3H_7CHO \longrightarrow C_2H_4+CH_3CHO$		$2,19.10^{-4}$			
$C_3H_7CHO \longrightarrow C_3H_8+CO$		$2,33.10^{-5}$			
$C_2H_5CHO \longrightarrow C_2H_6+CO$		$2,71.10^{-5}$			
$\Phi-CHO \longrightarrow \text{produits}$			$4,0.10^{-3}$		
$RCHO \longrightarrow RO_2+HO_2+CO$					$4,27.10^{-3}$
$(CHO)_2 \longrightarrow 0,13HCHO+0,87H_2+1,87CO$	$8,3.10^{-3}$	$2,17.10^{-3}$	$7,5.10^{-3}$		
<u>cétones et composés dicarbonylés</u>					
$CH_3C(O)CH_3 \longrightarrow CH_3CO_3+CH_3O_2$	$1,7.10^{-4}$	$2,95.10^{-4}$	$4,0.10^{-5}$		
$C_2H_5C(O)CH_3 \longrightarrow CH_3CO_3+C_2H_5O_2$	$1,7.10^{-3}$	$7,65.10^{-4}$			
$RC(O)R \longrightarrow \text{produits}$			$3,0.10^{-4}$		
$CH_3C(O)CH_3 \longrightarrow CH_3+CO+CH_3$		$2,22.10^{-5}$			
$CH_3C(O)CHO \longrightarrow CH_3CO_3+HO_2+CO$	$1,3.10^{-2}$	$8,68.10^{-3}$	$2,0.10^{-2}$	$2,64.10^{-2}$	
$CH_3C(O)CHO \longrightarrow CH_3O_2+HO_2+2CO$	$6,0.10^{-2}$	$4,34.10^{-3}$			
$CH_3C(O)COOH \longrightarrow CH_3CHO + CO_2$	$1,4.10^{-2}$				
$CH_3C(O)C(O)CH_3 \longrightarrow 2 CH_3CO$					

Tableau II : Valeurs des constantes multiplicatives β_5 relevées dans la littérature pour diverses réactions photolytiques

Ce tableau met en évidence la diversité des valeurs de constantes multiplicatives qu'on peut trouver pour une même réaction photolytique. Par exemple pour la réaction :



les valeurs proposées sont $4,34.10^{-3}$ et de $6,0.10^{-2}$ c'est-à-dire qu'il y a pratiquement un facteur 14 entre ces deux valeurs. Pour les autres réactions, ce facteur varie entre 1,3 et 7,4 entre les valeurs extrêmes proposées sauf pour la réaction $HNO_2 + hv \longrightarrow OH + NO$ où il n'est que de 1,09. Le

choix de la valeur de β_5 à inclure dans le modèle s'avère donc assez difficile et en règle générale, on retiendra la dernière valeur publiée.

2.5.2 Discussion technique

Le programme OZIPM simule mathématiquement les processus physiques et chimiques amenant à la formation d'ozone dans l'atmosphère. L'utilisateur contrôle ces simulations en sélectionnant l'une des 3 options majeures. La première option du modèle est de réaliser une simulation simple. Elle peut être utilisée, par exemple, pour tester les capacités prédictives du modèle. Une deuxième option disponible génère un diagramme isopleth. Un diagramme isopleth peut, par exemple, être utilisé pour estimer la réduction des émissions de COV nécessaire pour atteindre le niveau d'ozone standard (cette valeur est de 0,120 ppm pour les Etats-Unis). La troisième option majeure permet à OZIPM de calculer directement l'estimation de la réduction d'émissions de COV et de ce fait, de circonvier au besoin de générer des diagrammes isopleths. Des 3 options discutées précédemment, les deux dernières sont essentiellement des applications répétées de la première option. La base de la simulation simple est un modèle simplifié cinétique/trajectoire. Le propos de ce paragraphe est de documenter la formulation mathématique de ce modèle de trajectoire.

Celle-ci peut être résumée par un ensemble d'équations différentielles dérivées des définitions présentées tableau III. Plusieurs des termes de ces équations correspondent aux processus physiques tels que la dilution, l'entraînement des polluants situés en altitude, et les émissions de précurseurs. Des termes supplémentaires sont requis pour prendre en compte les augmentations ou diminutions des concentrations de polluants résultant de la réaction chimique. Ainsi, la résolution de l'ensemble des équations différentielles nécessite la spécification des concentrations au début de la simulation (c'est-à-dire les concentrations initiales). Les équations du tableau III sont calculées de façon à produire les concentrations instantanées des espèces individuelles en fonction du temps. Le programme calcule aussi la concentration maximale en ozone (ou n'importe quel autre polluant spécifié) moyennée sur une heure qui se produit pendant la période de simulation.

Tableau III

C_i = concentration de la i ème espèce chimique dans le volume réactionnel au temps t
 $C_i(0)$ = concentration initiale de la i ème espèce dans le volume réactionnel au temps $t=0$
 $C_{i,aloft}$ = concentration de la i ème espèce au-dessus du volume réactionnel

$H = f(t)$ hauteur du mélange au temps t

$\frac{dH}{dt} = f'(t)$ vitesse d'élévation au temps t

$K_d = \frac{1}{H} \frac{dH}{dt}$ vitesse de dilution au temps t

$$\left. \frac{dC_i}{dt} \right|_{dil} = -K_d \cdot C_i \quad \text{diminution de la concentration de l'espèce } i \text{ due à l'élévation de la hauteur de mélange}$$

$$\left. \frac{dC_i}{dt} \right|_{ent} = K_d \cdot C_{i_{aloft}} \quad \text{augmentation de la concentration de l'espèce due à l'entraînement de cette espèce dans le volume réactionnel au cours de l'élévation de la hauteur de mélange}$$

$$E(i) = f(t) \quad \text{masse de l'espèce } C_i \text{ émise par unité de temps au temps } t$$

$$\left. \frac{dC_i}{dt} \right|_{emis} = \frac{E_i}{H} \quad \text{augmentation de l'espèce } C_i \text{ due aux émissions dans le volume réactionnel au temps } t$$

$$P_i = f(C_j, j = 1, n) \quad \text{apparition de l'espèce } C_i \text{ due à la réaction chimique au temps } t$$

$$L_i = f(C_j, j = 1, n) \quad \text{disparition de l'espèce } C_i \text{ due à la réaction chimique au temps } t$$

$$\left. \frac{dC_i}{dt} \right|_{chem} = P_i - L_i \quad \text{augmentation ou diminution de l'espèce } C_i \text{ due aux réactions chimiques de toutes les espèces chimiques au temps } t$$

$\left. \frac{dC_i}{dt} \right _{Total} = \left. \frac{dC_i}{dt} \right _{dil} + \left. \frac{dC_i}{dt} \right _{ent} + \left. \frac{dC_i}{dt} \right _{emis} + \left. \frac{dC_i}{dt} \right _{chem}$
--

Solution :

$$C_i = C_i(0) + \int_0^t \left. \frac{dC_i}{dt} \right|_{total} \quad \text{intégration numérique utilisée pour résoudre le système d'équations différentielles}$$

2.5.3 Les conditions initiales

Quelle que soit l'application du modèle de trajectoire, les concentrations de toutes les espèces à l'intérieur de la colonne d'air théorique doivent être spécifiées à l'heure à laquelle commence la simulation. A chaque fois qu'une simulation simple est réalisée avec OZIPM, les concentrations initiales des composés organiques et NOx doivent être spécifiées par l'utilisateur. Pour toutes les autres espèces du mécanisme, les concentrations initiales sont égales à zéro, l'utilisateur ayant toutefois la possibilité de spécifier la concentration initiale de chaque espèce individuelle. L'utilisateur peut aussi donner les niveaux d'ozone, NOx et/ou COV transportés à l'intérieur de la masse d'air. Les niveaux transportés sont ajoutés aux concentrations initiales pour déterminer les concentrations initiales totales utilisées pour la simulation.

Dilution

Dans OZIPM, la dilution a lieu suite à l'élévation de la couche de mélange. La vitesse de dilution est déterminée à chaque moment particulier de la simulation en divisant la vitesse d'élévation

de la couche de mélange par la valeur de la hauteur de mélange. Ainsi, la vitesse de dilution est uniquement déterminée par le profil diurne de la hauteur de mélange.

Il existe 2 options pour spécifier ce fait : dans la première, l'accroissement de la couche de mélange est gouvernée par une courbe caractéristique et dans la seconde, l'utilisateur peut spécifier la hauteur de mélange à chaque heure de la simulation.

Entraînement des polluants en altitude à l'intérieur de la colonne d'air

Les polluants en altitude sont entraînés et distribués uniformément et instantanément à l'intérieur de la colonne lorsque la hauteur de mélange augmente de son niveau initial jusqu'à son maximum l'après-midi. Les concentrations des polluants en altitude ne varient pas dans le temps. La vitesse d'entraînement de chaque espèce varie en fonction de la vitesse de dilution et de la concentration en altitude. Les concentrations par défaut de tous les polluants en altitude sont égales à zéro mais l'utilisateur peut fournir des valeurs pour O_3 , NO_2 et COV.

Les émissions

Les quantités émises en kg / km^2 sont calculées par le modèle en utilisant les équations suivantes :

$$Q_i = E_i \times Q_o \quad \text{avec :} \quad \begin{array}{l} E_i = \text{rapport d'émission pour l'heure } i \\ Q_i = \text{densité d'émission pour l'heure } i \text{ (en } kg / km^2) \\ Q_o = \text{densité d'émission initiale} \end{array}$$

Nous avons mis au point une méthode qui permet d'estimer les différentes valeurs horaires de E_i (voir chapitre 3, paragraphe 3.1,4), et la quantité Q_o est calculée par le modèle grâce à la relation :

$$Q_o = \alpha \cdot C_o \cdot H_o \quad \text{avec :} \quad \begin{array}{l} \alpha = \text{facteur de conversion (= } 595 \text{ } kg / km^3 \text{ ppmC pour les COV e} \\ \quad \quad \quad 1890 \text{ } kg / km^3 \text{ pour NOx)} \\ C_o = \text{concentration initiale en COV ou NOx} \\ H_o = \text{hauteur de mélange initiale} \end{array}$$

La densité d'émission initiale est considérée comme étant la densité d'émission nécessaire pour générer en une heure les concentrations initiales observées à l'intérieur de la colonne. La densité d'émission pour une heure quelconque après l'heure de début de simulation peut être reliée aux concentrations initiales au moyen de la densité d'émission initiale. Par exemple, si la densité d'émission pour la première heure est égale à 1/3 de la densité d'émission initiale, 1/3 de la concentration initiale sera générée par les émissions pour cette heure.

Les fractions d'émission sont déterminées sur une base horaire mais le modèle convertit les valeurs horaires en fonctions continues pour les utiliser dans la résolution des équations différentielles. Une option spéciale permet à l'utilisateur de fournir des valeurs de vitesse d'émission massique, les concentrations initiales et la hauteur de mélange initiale, ce qui permet à OZIPM de calculer les fractions d'émissions.

2.5.4 Description des options dans les différentes versions

Le tableau IV suivant indique toutes les options disponibles dans les 3 versions du modèle EKMA et met en évidence les améliorations qui ont été à chaque changement de version.

		OZIPP version1 (18)	OZIPM2 version2 (19)	OZIPM4 version4 (20)
<u>Mécanisme par défaut</u>		DODGE	CB III	CB IV
<u>Mécanisme optionnel</u>				
MECHANISM	Entrée d'un mécanisme cinétique chimique		X	X
ZENITH	Entrée de la dépendance des constantes photolytiques vis-à-vis de l'angle zénithal			X
<u>Données d'entrée spécifiques du lieu considéré</u>				
PLACE	Situation géographique(latitude, longitude, zone de temps), jour, mois, année	X	X	X
DILUTION	hauteur d'inversion minimum et maximum	X	X	X
MIXING	hauteurs d'inversion horaires		X	X
TEMPERATURE	valeurs horaires de température			X
DEPOSITION	vitesse horaires de dépôt en surface pour les espèces spécifiées			X
TRANSPORT	concentrations de COV, NOx et O ₃ en surface et en altitude	X	X	X
INITIAL	concentrations des espèces transportées dans la couche de surface autres que COV, NOx et O ₃		X	X
ALOFT	concentrations des espèces en altitude autres que COV, NOx et O ₃			X
BACKGROUND	concentrations de fond de COV, NOx, O ₃			X
EMISSIONS	fractions d'émissions horaires de COV et NOx	X	X	X
MASSEMISS	densité d'émissions horaires massique de COV et NOx		X	X
MOLEMISS	densité d'émission horaire molaire de COV et NOx			X
REACTIVITY	réactivité initiale du mélange de COV et rapport initial NO ₂ /NOx	X	X	X

		ozipp version1 (18)	ozipm2 version2 (19)	ozipm4 version3 (20)
<u>Options de simulation supplémentaires</u>				
TITLE	titre de la simulation	X	X	X
TIME	heures de début et de fin de simulation		X	X
RATE	changement de la valeur des constantes de vitesse des réactions (pour étude de sensibilité)			X
SPECIES	nom de l'espèce dont on veut tracer les isopleths	X	X	X
ACCURACY	change la précision de la simulation (tolerance d'erreur)	X	X	X
ALREADY	option permettant l'utilisation d'une simulation précédente	X	X	X
<u>Options de résultats du programme</u>				
EKMA	calcul de la réduction des émissions à partir d'une valeur donnée d'O ₃ et d'un rapport COV/NOX		X	X
CALCULATE	calcul unique (correspondant à un point d'un isopleth)	X	X	X
ISOPLETH	calcul d'un diagramme isopleth	X	X	X

Tableau IV : Description des options dans les 3 versions disponibles du modèle EKMA

2.5.5 Etudes déjà réalisées

Dès son apparition, le modèle a été orienté vers le tracé des diagrammes isopleths dont nous avons parlé plus haut, et qui sont très utiles pour mettre au point des stratégies de réduction des émissions de précurseurs. On notera que le modèle est assez flexible, car il contient, concernant les données d'entrée, des options par défaut consistant à injecter des valeurs moyennes vraisemblables quand un paramètre n'a pas été mesuré.

La première version du modèle a été soumise à une étude de sensibilité par DODGE (30) montrant que la vitesse de dilution a un impact calculé important sur les concentrations d'ozone. Le modèle EKMA a aussi été appliqué aux Etats-Unis (31 à 33), et en Europe (34 à 36). L'application au bassin de Cologne a été faite soit en condition de stagnation, soit en flux de sud-est. Les écarts valeurs mesurées - valeurs calculées ont été attribués par les auteurs au fait que dans cette zone, il existe des sources élevées (cheminées industrielles) et que ceci doit entraîner une distribution non-homogène des polluants dans la colonne ; cette hypothèse est en partie renforcée par le fait qu'en jouant sur les émissions dans un sens traduisant la réalité que les émissions de NO_x se font en hauteur et celles des hydrocar-

bures beaucoup plus bas, les résultats ont été améliorés. Une application particulière a été réalisée dans la région de Saint-Louis aux USA (37) axée sur l'utilisation de données statistiques. Une tendance du modèle à la sous-estimation a été observée dans ce cas.

La première application réalisée au laboratoire l'a été pour la zone de Roubaix (38) en condition de stagnation lors de l'épisode européen de smog photochimique de septembre 1982 et en utilisant des données d'entrée provenant des réseaux météorologiques et des réseaux automatiques de mesure de pollution. Une étude a permis d'établir que les sources de polluants sont essentiellement d'origine automobile.

Après cette application en période de stagnation, il y a eu tentative de validation du modèle en période de flux en utilisant des données d'entrée provenant de la campagne Européenne de juin 1983 dans la région de Fos-Berre. Cependant, cette campagne n'a pas été conçue dans le but d'appliquer notre modèle et les données obtenues étaient mal adaptées. Il a donc fallu reconstituer approximativement une trajectoire comportant au minimum un site de mesure le matin et un dans l'après-midi, ce qui a seulement permis d'ébaucher une comparaison mesures-simulations (36). Un travail du même type a également été réalisé pour des résultats récoltés à Madrid et Athènes (34).

Une étude plus récente a montré que le passage d'heure d'hiver à l'heure d'été aurait pour conséquence d'augmenter les niveaux de pollution.

Ces études ont montré que ce travail nécessitait des améliorations dans deux domaines différents : d'abord, la structure du modèle lui-même que nous avons modifiée ce qui a débouché sur un modèle baptisé LIDU, se distinguant du précédent par l'utilisation systématique de plusieurs mécanismes chimiques différents et par la prise en compte de nouveaux paramètres : définition d'une température moyenne dans la couche limite utilisant les résultats de radio-sondages et surtout prise en compte de la nébulosité.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) McRAE G.J., GOODIN W.R., SEINFELD J.H., Mathematical modeling of photochemical air pollution, Rapport final au California Air Resources Board, Contrat n° A5-046-87 et A7-187-30, 1982.
- (2) PASQUILL F., SMITH F.B., Atmospheric diffusion, Ellis Harwood Limited, 3^{ème} édition, p382, 1983.
- (3) REYNOLDS S.D., ROTH P.M., SEINFELD J.H., Mathematical modeling of photochemical air pollution. I. Formulation of the model, Atmos. Envir., 7, 1033, 1973.
- (4) CHANG T.Y., Current concepts and applications of air quality simulation models, Envir. International, 3, 337, 1980.
- (5) PASQUILL F., SMITH F.B., Atmospheric Diffusion, Ellis Harwood Limited, 3^{ème} édition, p92, 1981.
- (6) CALDER K., Quat. J. of Mech. Appl. Mathematics, 51, 153, 1949.
- (7) DECHAUX J.C., ZIMMERMANN V., CAZIER F., CODDEVILLE P., HOUDRET J.L., GUILLERMO R., BELIN C., PERROS P., PAYEN M., Elaboration d'une stratégie de lutte contre les oxydants photochimiques et les pluies acides, Rapport DEFORPA, 1987.
- (8) LEONE J.A., SEINFELD J.M., Comparative analysis of chemical reactions mechanisms for photochemical smog, Atmos. Envir., 19, 3, 437, 1985.
- (9) (a) HOV O., DERWENT R.G., Sensitivity studies of the effects of model formulation on the evaluation of control strategies for photochemical air pollution formation in the United Kingdom, APCA J., 31, 1260, 1981.
(b) DERWENT R.G., Computer modelling studies of photochemical air pollution formation in power station plumes in the United Kingdom, Rapport AERE R-10631, août 1982.
(c) HOUGH A.M., REEVES C., Photochemical oxidant formation and the effects of vehicle exhaust emission controls in the United Kingdom. The results from twenty different chemical mechanisms, Rapport AERE R-12671, mai 1987.
(d) HOUGH A.M., An intercomparison of mechanisms for the production of photochemical oxidants, Rapport AERE R-12670, juin 1987.
(e) DERWENT R.G., The application of sensitivity and uncertainty analysis techniques to a photochemical ozone model, Rapport AERE R-12615, juin 1987.
(f) HOUGH A.M., Numerical results from an intercomparison of mechanisms for the production of photochemical oxidants, Rapport AERE R-12737, juin 1987.
(g) DERWENT R.G., HOUGH A.M., The impact of emission reduction scenarios on photochemical ozone and other pollutants formed downwind of London, Rapport AERE R-12859, oct 1987.
(h) HOUGH A.M., The production of photochemical pollution in southern England and the effects of vehicle exhaust emission control strategies, Rapport AERE R-12069, 1986.
- (10) LOPEZ A., PRIEUR S., FONTAN J., BARTHOMEUF M.O., Atmos. Envir., 21, 671, 1987.
- (11) HOV O., ISAKSEN I.S.A., HESSTVEDT, Diurnal variations of ozone and other pollutants in an urban area, Atmos. Envir., 12, 2469, 1978.

- (12) HOV O., ISAKSEN I.S.A., Hydroxyl and peroxy radicals in the polluted tropospheric air, *Geophys. Res. Lett.*, 6, 219, 1979.
- (13) (a) ISAKSEN I.S.A., HOV O., HESSTVEDT E., Ozone generation over rural areas, *Envir. Sci. Technol.*, 12, 12, 1279, 1978.
(b) HOV O., HESSTVEDT E., ISAKSEN I.S.A., Long-range transport of tropospheric ozone, *Nature*, 273, 341, 1978.
(c) ELIASSEN A., HOV O., ISAKSEN I.S.A., SALT BONES J., STORDAL F., A lagrangian long-range transport model with atmospheric boundary layer chemistry, *J. Appl. Meteo.*, 21, 11, 1654, 1982.
- (14) HOV O., ISAKSEN I.S.A., Generation of secondary pollutants in a power plant plume : a model study, *Atmos. Envir.*, 15, 10, 2367, 1981.
- (15) HOV O., One dimensional vertical model for ozone and other gases in the atmospheric boundary layer, *Atmos. Envir.*, 17, 3, 535, 1983 - HOV O., SCHLODAGER J., WATHNE B.M., Measurements and modelling of the concentrations of terpenes in coniferous forest air, *J. Geophys. Res.*, 8, c 15, 10679, 1983.
- (16) REYNOLDS S.O., TESCHE T.W., REID L.E., An introduction to the SAI airshed model and its usage, Systems Application Inc., ref. EF78-53R4-EF79-31, 1979.
- (17) WEAVING J.H., An experimental and theoretical investigation of photochemical pollution in Turin, Committee of Common Market Automobile Constructors, 1979.
- (18) (a) BULTJES P.J.H., VAN DEN HOUT K.D., VELDT C., HULDY H.J., HULSHOFF J., BASTING W., VAN AALST R., Air pollution modeling, C. de Wispelaere Ed., vol I, Plenum Press, New-York, 1981.
(b) Technical meeting on air pollution modeling, Ile des Ambiez, 1982.
(c) Research Triangle Park, 12-14 avril 1983.
(d) Modeling the effects of emission control in the Netherlands
- (19) LIU M.K., MORRIS R.E., KILLUS J.P., Development of a regional oxidant model and application to the northern United-States, *Atmos. Envir.*, 18, 6, 1145, 1984.
- (20) BAZZELL C.C., PETERS L.K., The transport of photochemical pollutants to the background troposphere, *Atmos. Envir.*, 15, 6, 957, 1981.
- (21) BALKO J.A., PETERS L.K., A modeling study of NO_x-SO_x-hydrocarbon plumes and their transport to the background troposphere, *Atmos. Envir.*, 17, 10, 1965, 1983.
- (22) CARMICHAEL G.R., PETERS L.K., KITADA T., A second generation model for regional scale transport / chemistry / deposition, *Atmos. Envir.*, 20, 1, 173, 1986.
- (23) (a) Mc RAE G.J., GOODIN W.R., SEINFELD J.H., Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution. I. Model formulation, *Atmos Envir.*, 16, 4, 679, 1982.
(b) Mc RAE G.J., SEINFELD J.H., Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution. II. Evaluation of model performance , *Atmos Envir.*, 17, 3, 501, 1983.
(c) GEORGOPOULOS P.G. et (d) SEINFELD J.H., Mathematical modeling of turbulent reactive plumes. I. General theory and model formulation, *Atmos. Envir.*, 20, 9, 1791, 1986 et II. Application to the NO-NO₂-O₃ system, 20, 1809, 1986.

- (24) WHITTEN G.Z., HOGO H., User's manual for kinetics model and Ozone Isopleth Plotting Package, Rapport U.S. EPA-600/8-78-014a, juillet 1978.
- (25) GIPSON G.L., User's manual for OZIPM-2 : Ozone Isopleth Plotting with Optional Mechanisms/Version 2, Rapport U.S. EPA-450/4-84-024, août 1984.
- (26) WHITTEN G.Z., GERY M., HOGO H., User's manual for exercising OZIPM4 in post-1987 O₃ SIP'S (Ozone Isopleth Plotting with Optional Mechanisms) version 4, Rapport provisoire U.S. EPA, novembre 1987.
- (27) DERWENT R.G., HOUGH A.M., The impact of possible future emission control regulations on photochemical ozone formation in Europe, Rapport AERE R-12919, 1988.
- (28) HOGO H., WHITTEN G.Z., Guideline for using ozipm-3 with CBM-X or optional mechanisms, Vol 1, Rapport U.S. EPA, 1988.
- (29) McRAE G.J., GOODIN W.R., SEINFELD J.H., Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution, Atmos. Envir., 16, 4, 679, 1982.
- (30) DODGE M.C., Effect of selected parameters on predictions of a photochemical model, Rapport U.S. EPA n°600/3-77-048, 1977.
- (31) WHITTEN G.Z., HOGO H., JOHNSON R.G., Application of the Empirical Kinetic Modeling Approach (EKMA) to urban areas, Rapport U.S. EPA n°450/4-81-005a, 1981.
- (32) WHITTEN G.Z., HOGO H., Comparative applications of the EKMA in the Los-Angeles area, Rapport U.S. EPA n°450/4-81-031d, 1981.
- (33) JEFFRIES H.E., SEXTON K.G., SALMI C.N., The effects of chemistry and meteorology on ozone control calculations using simple trajectory models and the EKMA procedure, Rapport U.S. EPA n°450/4-81-034, 1981.
- (34) CODDEVILLE P., DECHAUX J.C., MEINL H., SCHERER B., VELDT C., ZIMMERMANN V., Modeling study of photochemical oxidants and precursors, Rapport de la Commission des Communautés Européennes n°84-B-6642-11-014-11-N, 1985.
- (35) DECHAUX J.C., ZIMMERMANN V., CODDEVILLE P., Etude sur modèle de l'influence de l'heure d'été sur la pollution photo-oxydante, Poll. Atmos., 112, 248, 1986.
- (36) DECHAUX J.C., ZIMMERMANN V., CODDEVILLE P., Poll. Atmos., 114, 111, 1987.
- (37) MARTINEZ J.R., MAXWELL C., JAVITZ H.S., BAWOL R., Air Pollution Modeling, vol II, p 199, Ed. C. de Wispelaere, 1981.
- (38) 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 3^{ème} cycle, 1985.

Chapitre 3

La campagne de mesures Vosges-Alsace

De nombreux organismes nationaux et internationaux se sont préoccupés des problèmes engendrés par la pollution atmosphérique et ont financé des recherches à ce sujet ; il s'agit en particulier de la Commission des Communautés Européennes qui a matérialisé son effort au niveau français par un soutien au programme DEFORPA (DÉpérissement des FORêts attribué à la Pollution Atmosphérique), du Ministère de l'Environnement (Service de l'Environnement Industriel et SRETIE) et de l'AQA (Agence pour la Qualité de l'Air).

Parmi les diverses méthodes utilisables pour explorer ce domaine, la simulation joue donc un rôle important ; cette démarche peut en effet permettre une interprétation quantitative des résultats de mesures et donc permettre la compréhension des mécanismes déterminants qu'ils soient physiques ou chimiques. Par ailleurs, cette démarche peut avoir un but plus appliqué, à savoir conduire à l'élaboration d'un outil permettant de quantifier les diverses mesures envisageables pour réduire la pollution. L'homme peut agir essentiellement par une modification des rejets de précurseurs de l'ozone. On sait que l'estimation des mesures à prendre est difficile à cause des lois non-linéaires reliant les facteurs à considérer et les effets observables. Le phénomène est complexe, et on ne peut se permettre d'imposer aux constructeurs automobiles et aux divers industriels des contraintes qui pourraient par la suite ne pas produire les effets escomptés.

Après, avoir défini l'outil de travail, c'est-à-dire le modèle utilisé dans cette étude, il a été décidé de réaliser une série de trois campagnes de mesures sur le terrain, spécialement conçues dans le but de fournir de façon adéquate les données d'entrée nécessaires au modèle. Trois régions ont vu s'opérer une telle campagne :

- La région Vosges-Alsace où le problème forestier est dominant (septembre 1986)
- La région Nord Pas-de-Calais, zone plate où le peuplement urbain est important (octobre 1986)
- Le site de Fos-Berre, voisin de Marseille et du delta du Rhône, qui est une zone industrielle (septembre 1987)

Ces trois campagnes doivent être considérées comme une opération globale, et comme une première tentative de validation du modèle dans diverses conditions, accompagnée de toutes les améliorations envisageables en ce qui concerne la méthodologie utilisable et la structure du modèle lui-même.

La description de la campagne de mesures effectuée dans la région Vosges-Alsace fait l'objet de ce chapitre. Les deux autres campagnes seront traitées par ailleurs (1)

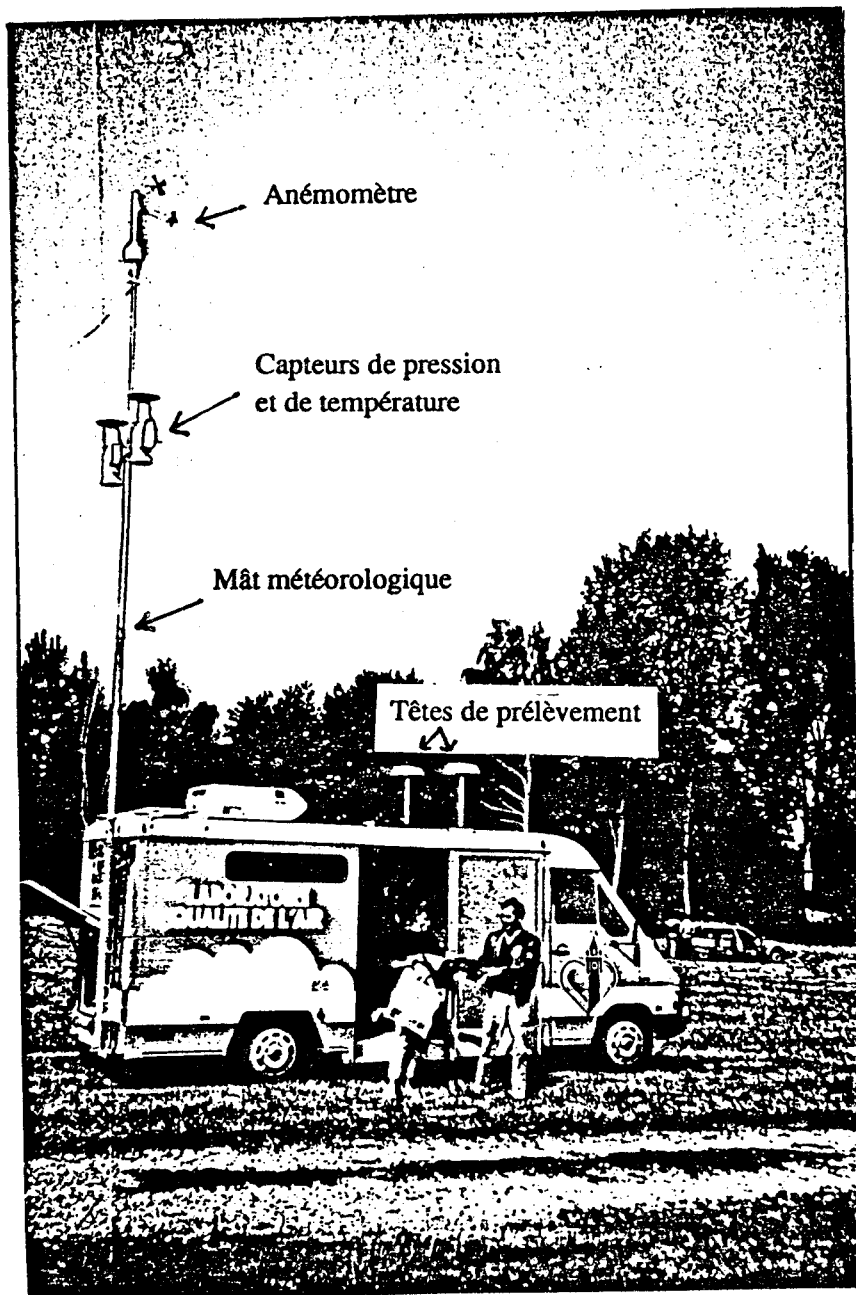


Figure 1 : Camion-laboratoire utilisé lors de la campagne de mesures effectuée dans la région Vosges-Alsace (à l'arrêt pour prélèvement)

1.1 Conditions d'application du modèle

1.1.1 Détermination de la trajectoire

La plupart du temps, lors de l'application de modèles lagrangiens, les trajectoires ne sont pas déterminées directement mais calculées à posteriori par utilisation de champs de vent. L'échantillonnage de panaches en temps réel est parfois réalisé au moyen d'avions qui traversent le panache ; cette méthode est coûteuse et requiert une technologie élaborée. Toutefois, celle-ci a permis à de nombreux auteurs (2 à 4) qui ont étudié des panaches urbains, de montrer que ces panaches ont une identité physique qui est maintenue pour des temps de déplacement de l'ordre de 12 h avant de se confondre avec la pollution de fond.

En ce qui nous concerne, notre but était de suivre en temps réel l'évolution spatio-temporelle d'un panache urbain afin d'acquérir les données d'entrée nécessaires à l'initialisation du modèle lagrangien à trajectoire (concentrations initiales, émissions, variation du flux solaire). Le suivi de panache en temps réel a aussi permis de déterminer le profil de concentration de différents polluants (O_3 , PAN, NO_x , COV) au cours de la journée. Ces concentrations (notamment celles des polluants secondaires tels que l' O_3 et PAN) servent ensuite à tester le modèle par comparaison avec les valeurs calculées. L'échelle spatiale du modèle utilisé (LIDU) correspond à une trajectoire étalée sur une journée avec des vents assez faibles (<6 m/s), c'est-à-dire un ordre de grandeur de 100 km pour le déplacement du panache.

La trajectoire a donc été déterminée in-situ au fur et à mesure au moyen d'une méthode originale utilisant des données provenant d'un mât télescopique de 8,50 m monté sur un camion-laboratoire (figure 1). A partir d'un point initial choisi chaque jour le matin, la mesure de la vitesse et de la direction du vent sur un pas de temps minimal de 15 minutes donne le début de la trajectoire. Lors des déplacements effectués dans la journée, nous nous efforçons de demeurer toujours à l'intérieur de la masse d'air définie au départ (diamètre 10 km) et de préférence en son centre ; les déplacements successifs correspondent à cette exigence.

Une telle méthodologie de détermination de la trajectoire présente des avantages et des inconvénients :

- La trajectoire obtenue présente des parties interpolées qui correspondent au moment où le véhicule se déplace, ce qui nécessite au minimum 15 mn, et souvent plus.
- La trajectoire ainsi déterminée l'est à 8,5 m et il n'est pas impossible qu'à plus haute altitude elle soit différente.

Cependant, nous effectuons les mesures de polluants et la détermination des trajectoires au même niveau, à savoir où les effets de la pollution se manifestent. L'utilisation de trajectoires basées sur un modèle de circulation générale semble avoir un inconvénient notable : tracer une trajectoire qui ne concerne pas directement l'air en contact avec les organismes souffrant de la pollution bien que celle-ci soit advectée en altitude et diffusée verticalement par turbulence atmosphérique.

Par ailleurs, l'utilisation dans le cas d'un modèle lagrangien de moyens de mesures basées au

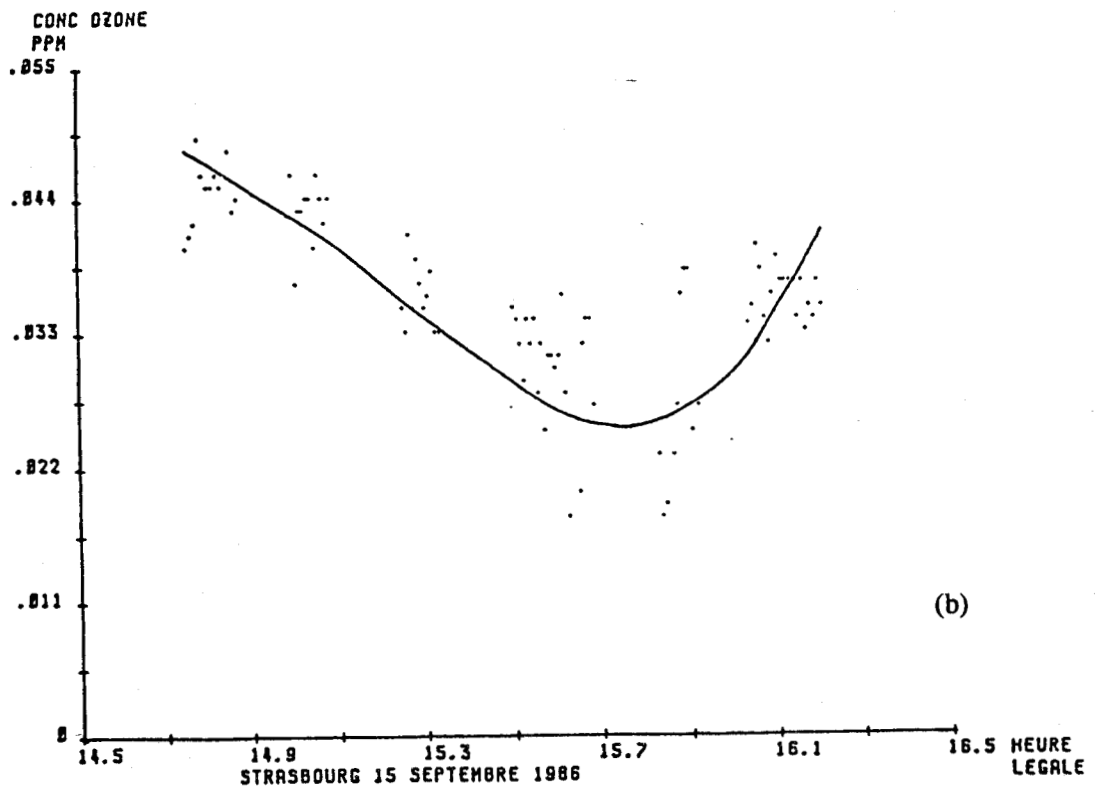
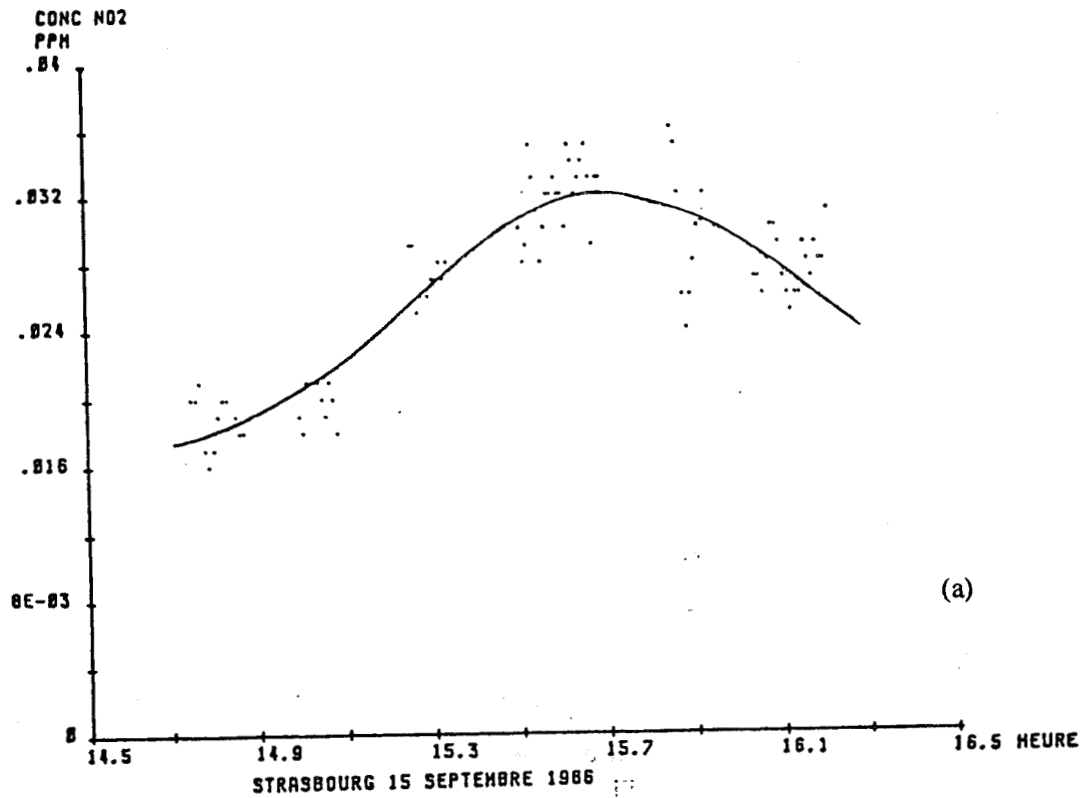


Figure 2 : Profil de concentration en NO_2 (a) et en ozone (b) réalisé selon une coupe horizontale de la ville de Strasbourg, perpendiculairement à la direction du vent, et pendant un laps de temps où le trafic varie peu .

sol ne peut guère se faire que de cette manière. Utiliser des sites de mesures fixes sur lesquels passerait une trajectoire déterminée par un modèle approprié aurait 2 inconvénients :

- d'une part, nécessiter une très forte densité de sites de mesures pour avoir au moins une chance que la trajectoire partant d'un site émetteur arrive sur un site récepteur au cours de la journée, ce qui permettrait d'ailleurs de ne faire une vérification que sur un seul point
- d'autre part, cela conduirait à comparer des mesures réalisées au niveau du sol avec une trajectoire calculée nettement plus haut

Il semble donc que ces positions aient toutes deux des inconvénients. Un moyen de progresser serait de comparer trajectoire et mesures de polluants au niveau du sol avec les mêmes facteurs déterminés en utilisant un ballon libre portant du matériel embarqué à altitude convenablement choisie. Ceci permettrait en plus une validation souhaitable du modèle utilisé pour calculer à priori la trajectoire.

Néanmoins, ces réserves étant émises, on notera que de très grandes précautions ont été prises afin d'éviter que les mesures de vent soient perturbées par des obstacles naturels ou artificiels (arbres, maisons, relief, etc...) ce qui nécessite de choisir avec soin l'emplacement à adopter. Cet emplacement doit de plus éviter la proximité de toute source de pollution locale (routes, véhicules isolés, foyers industriels, etc...) conditions que nous avons toujours cherché à remplir. Pour illustrer ce dernier point, à mettre en rapport avec la condition d'homogénéité à l'intérieur de la colonne, nous avons procédé à l'expérience consistant à faire une coupe de la ville de Strasbourg au moyen du camion-laboratoire et à mesurer simultanément les concentrations des polluants. Les résultats de cet essai sont présentés figure 2 ; cette expérience est évidemment difficile à réaliser, il faudrait en principe que le facteur temps soit figé pendant les mesures. La coupe de la ville a été réalisée du sud au nord selon une coupe perpendiculaire au flux atmosphérique, sur un espace de temps de 1h15 environ et une distance linéaire de 5 km seulement au moment de la journée où la circulation automobile a le caractère le plus constant, en partant d'une zone périphérique vers 14h15 (stade de la Meinau) et passant Gare des Marchandises à 15h, Place d'Austerlitz à 15h15 puis au stade Nord à 16h. On constate que la ville joue bien le rôle de puits d'ozone en son centre, avec un comportement inverse pour NO_2 . En fait, la concentration moyenne représentative de l'ensemble de la masse d'air serait celle définie par la hauteur d'un rectangle tracé dans le même système de coordonnées que celui de la figure 2 et ayant une aire égale à l'aire comprise entre ces courbes et l'axe des abscisses. On remarquera que pour NO_2 , la concentration varie d'un facteur voisin de deux entre le centre ville et la banlieu et la même chose s'observe pour l'ozone (la ville étant un puits d'ozone et une source de NO_x). Il est clair qu'une étude préalable de ce genre serait à faire de façon plus approfondie.

3.1.2 Détermination de la concentration des divers polluants

Les concentrations en ozone et NO_x

Elles ont été mesurées par un analyseur automatique (AC 30 M, Environment S.A.) par le laboratoire de l'ENSTIMD (Ecole Nationale des Mines de Douai) ainsi que le SO_2 et les hydrocarbures non-méth-

niques (appareils Seres) ; ces mesures ont été moyennées sur un pas de temps minimal de 15 minutes. L'utilisation de valeurs moyennes permet de s'affranchir de fluctuations temporelles ou spatiales car la masse d'air se déplace lorsque le point de mesures est fixe.

Les concentrations en PAN

Celles-ci ont été déterminées par le L.P.C.E (Laboratoire de Physico-Chimie de l'Environnement) de Créteil par chromatographie en phase gazeuse (CPG) avec détecteur à capture d'électrons, colonne de 60 cm, diamètre intérieur 3 mm, contenant 4,8% de QF1 plus 0,2% de diglycérol sur chromosorb GAW DMC. Les valeurs fournies sont des valeurs instantanées (5).

Les concentrations de chaque espèce hydrocarbonée

Ces valeurs ont été déterminées sur le terrain par CPG pour les corps $< C_5$ et en différé par CPG couplée à un spectromètre de masse (SM). Le montage utilisé pour le prélèvement des composés organiques volatils dans l'air ambiant pour des mesures de 30 à 90 mn comprend :

- * une cartouche tenax ou porapak pour les corps $< C_6$
- * une cartouche de déshydratation
- * une cartouche tenax fonctionnant en cryogénie

Une fois ces composés prélevés, une procédure de purification des cartouches est employée en fonction des critères de durée des mesures et de leur exploitation. Cette régénération des cartouches de prélèvement est effectuée en un temps minimum de 15 à 30 mn. La phase de désorption des cartouches fait intervenir les différents paramètres propres à la chromatographie capillaire couplée à la spectrométrie de masse. Une routine de désorption-exploitation permet une exploitation rapide (de l'ordre de 20 mn) des composés inférieurs à C_4 - C_5 et pour ce qui concerne les composés compris entre C_5 - C_6 et C_{30} , la durée de désorption est de 30 mn et la durée d'exploitation séparative lente de 100 mn. Le choix des colonnes chromatographiques pour ces différents composés fût effectué en fonction des critères de séparation nécessaires, de sensibilité et de dynamique CPG/SM. Une procédure à 2 colonnes 50 m et 0,32 mm capillaires séparées, l'une pour les composés légers hydrocarbonés de C_1 à C_{10} , l'autre pour les composés divers et lourds de C_4 à C_{30} , a été retenue, cette procédure ayant des programmes chromatographiques séparés et distincts.

Il a été possible d'obtenir ainsi un panoramique quasi complet des composés organiques volatils de C_1 à C_{30} environ avec une sensibilité intrinsèque de :

- * 1.10^{-8} g/m^3 pour les composés inférieurs à C_5
- * 1.10^{-9} g/m^3 pour les composés plus lourds

ceci à partir des volumes prélevés de 10 à 100 litres environ.

Ces résultats présentent toutefois un inconvénient lié au fait que le laps de temps de prélèvement est de 1h30. Les concentrations relevées sont donc moyennées sur cette durée ; cependant, il est arrivé

assez souvent que pendant ce laps de temps le véhicule à l'arrêt pour prélèvement sorte de la masse d'air. Il apparaît donc que ces résultats ne sont pas exploitables à fond.

Les résultats détaillés sont présentés de la façon suivante : à chaque espèce est attribué un numéro de référence PU, accompagné de sa formule chimique FC et de sa masse molaire MM, avec son nom, si le composé a été identifié (ce qui n'est pas toujours le cas). Un exemple est présenté en annexe I correspondant aux valeurs mesurées le 21/09/86 de 9h25 à 10h54. En ce qui concerne l'étalonnage quantitatif des espèces, elle n'a pas été faite corps par corps, mais effectuée en équivalent d'un composé organique connu, par exemple en équivalent méthane, ce qui est d'ailleurs à peu près le procédé utilisé en fait par l'analyseur automatique d'hydrocarbures non-méthaniques.

Concentrations des polluants en altitude

Ce paramètre est lié à la dilution et au mélange par accroissement de la hauteur de mélange n'a pas été mesuré. Pour l'estimer, nous avons utilisé deux procédés :

- d'une part, pour un jour J, ces concentrations sont prises égales aux concentrations mesurées la veille à 16 h T.U., heure où la convection est la plus grande, sur l'ensemble de la région considérée, c'est-à-dire moyennées sur tous les points de mesures disponibles. Ces points de mesures proviennent soit du réseau de mesure fixe ASPA (Association pour la Surveillance de la Pollution Atmosphérique - voir carte n°1) soit du camion-laboratoire lui-même.
- d'autre part, une autre possibilité consiste à prendre les valeurs mesurées le matin même au col du Donon situé à une altitude de 900 m, si ce point est bien situé au-dessus de la couche de mélange, ce qui revient à admettre que dans l'atmosphère libre le gradient horizontal des polluants sur une distance de plusieurs dizaines de kilomètres est nul

L'advection éventuelle est un facteur important à prendre en compte. En effet, on peut penser que la concentration des divers polluants (O_3 , NO_x et hydrocarbures non-méthaniques) en altitude au-dessus de Strasbourg, par exemple le matin à 400 m, sera sans doute plus élevée que celle du Donon au même instant. C'est probablement une situation intermédiaire entre ces deux situations extrêmes qui existe et qui est difficile à quantifier sans mesure.

3.1.3 Détermination des données météorologiques

Les mesures de hauteurs de mélange

Elles ont été réalisées par le C.N.R.M. (Centre National de Recherches Météorologiques) en continu avec un sodar, et également par radio-sondages avec des ballons libres, à un endroit jugé représentatif de la région (Kerzfeld).

Le sodar utilisé est un sondeur acoustique simple monostatique. Son fonctionnement est basé sur la rétrodiffusion d'un signal sonore par les cellules de turbulence thermique présentes dans l'atmosphère dont les dimensions sont de l'ordre de la demi longueur de l'onde émise, soit une dizaine de

centimètres pour la fréquence utilisée (2000 Hz). D'une manière générale, l'énergie rétrodiffusée est d'autant plus forte que les inhomogénéités thermiques sont plus marquées (couche d'inversion de température, sommet des couches de convection). Le profil vertical de l'intensité moyenne de l'écho rétrodiffusé s'avère donc un bon indicateur de la stratification thermique. La forme du profil permet en effet de détecter la présence ou l'absence de couches stables dans l'épaisseur de l'atmosphère prospectée par le sodar (500 m dans le cas présent). On notera cependant que si la détection d'un maximum de réflectivité correspond le plus souvent à la présence d'une couche stable au niveau considéré, cette information ne permet pas de localiser de façon précise la base ou le sommet de cette couche et ne donne pas accès à une information quantitative sur l'amplitude de l'inversion de température.

Le radio-sondage est effectué par un ballon libre emportant une sonde électronique (figure 3) mesurant les trois paramètres pression, température et humidité de l'air. L'information est transmise par radio (400 MHz) au système de réception au sol. L'acquisition, le traitement et le tracé du profil sont réalisés en temps réel par un ordinateur HP 9826 et divers périphériques. On obtient, en fin de traitement un point de mesure tous les 30 m environ (pression, température, humidité). Pour déterminer la hauteur de mélange à partir d'un radio-sondage, la base de l'inversion de température, c'est-à-dire le point le plus froid avant le changement de gradient, a été choisie systématiquement. En figure 4 sont présentés un exemple de graphique sodar et un exemple de sorties brutes du radio-sondage telles qu'elles ont été utilisées pour déterminer la hauteur de mélange, et ceci pour la journée du 20/09/86.

Le dispositif de mesure suppose implicitement que la hauteur de mélange mesurée à Kertzfeld est valable pour toute la plaine d'Alsace. Ce n'est probablement pas toujours vrai, notamment près des Vosges et en situation convective.

L'irradiation solaire

Se reporter au paragraphe 3.2.1

3.1.4 Détermination de la variation des émissions de précurseurs

En ce qui concerne cette variation en fonction de l'heure de la journée, elle n'a pas été mesurée mais seulement estimée. En l'absence de toute information disponible sur les sources fixes de précurseurs (NOx et hydrocarbures non-méthaniques), dûes à l'inexistence d'un inventaire des émissions pour la région, nous avons utilisé une hypothèse fortement simplificatrice, en supposant que les émissions de précurseurs sont uniquement liées au trafic automobile. La variation temporelle du trafic automobile a été mesurée à Strasbourg (6) figure 5. Toutefois, ce facteur est différent suivant qu'il s'agisse d'un jour de semaine ou d'un dimanche puisque le trafic automobile n'est pas le même. Ne disposant pas des valeurs de variation temporelle du trafic automobile dominical pour la région de Strasbourg, nous avons repris les valeurs d'un comptage automobile effectué à Roubaix le dimanche 19/12/82 (7) (figure 6).

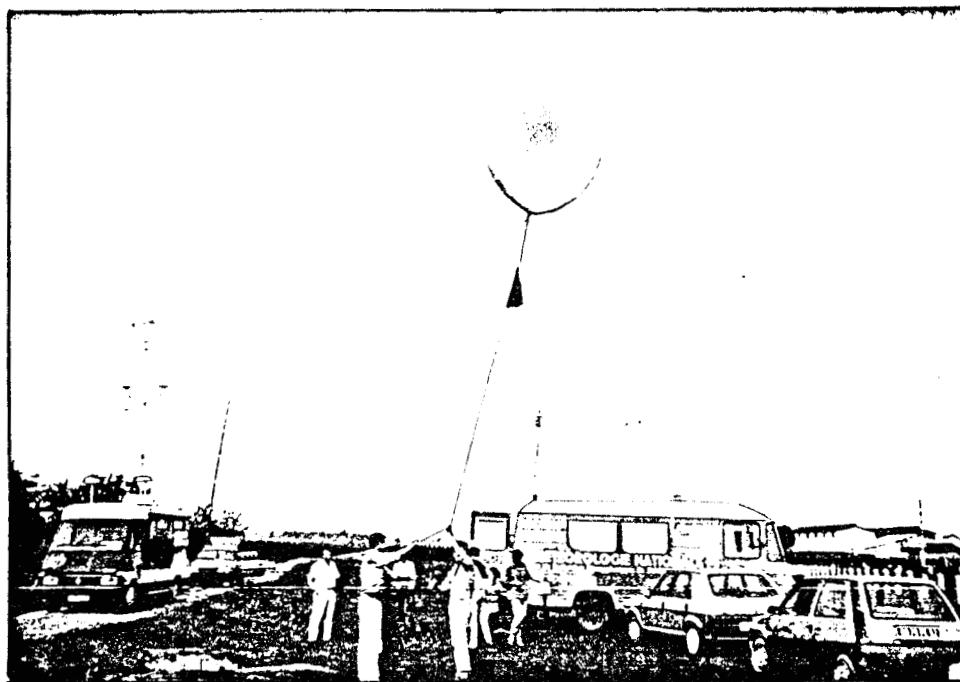
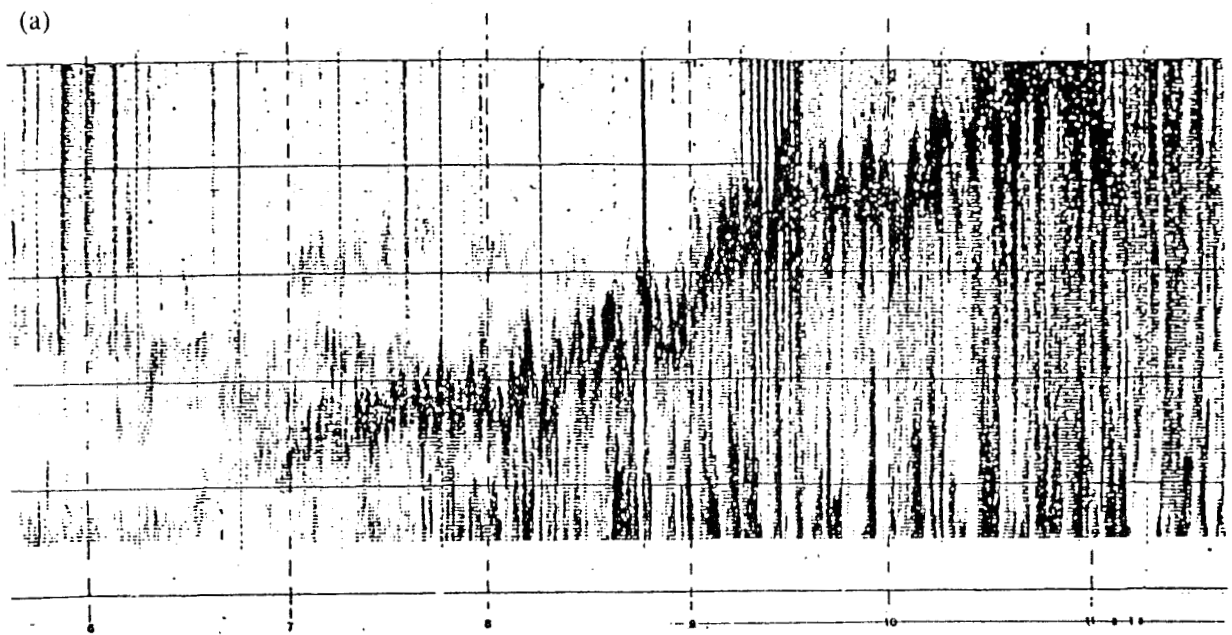


Figure 3 : Opération de largage d'un ballon libre en vue d'effectuer un radio-sondage



Le 20/09/86 à KERZFELD

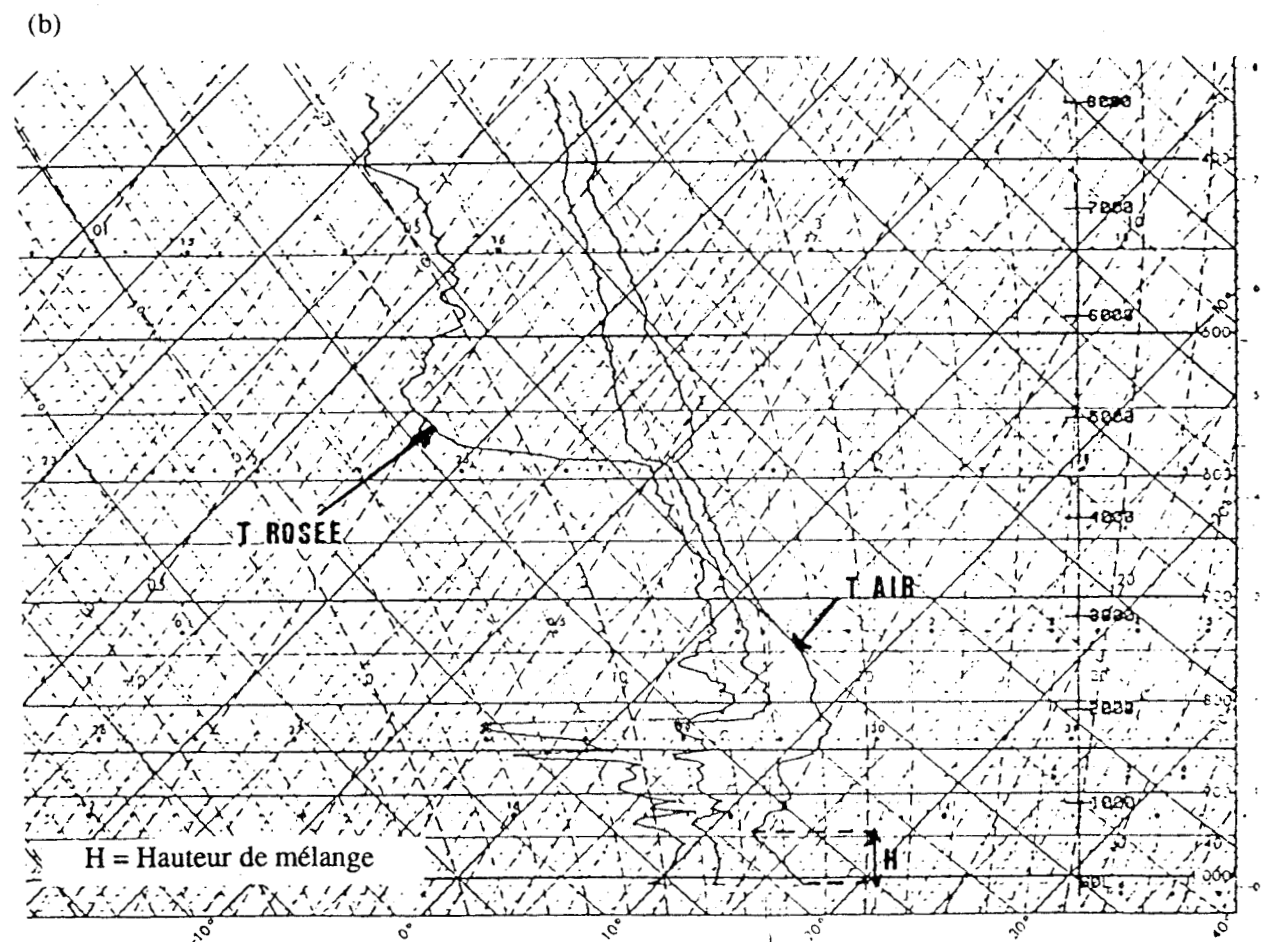


Figure 4 : (a) Graphiques sodar et (b) radio-sondage (ou émagramme) réalisés à Kerzfeld le 20/09/86. Ces enregistrements permettent de déterminer la hauteur de mélange

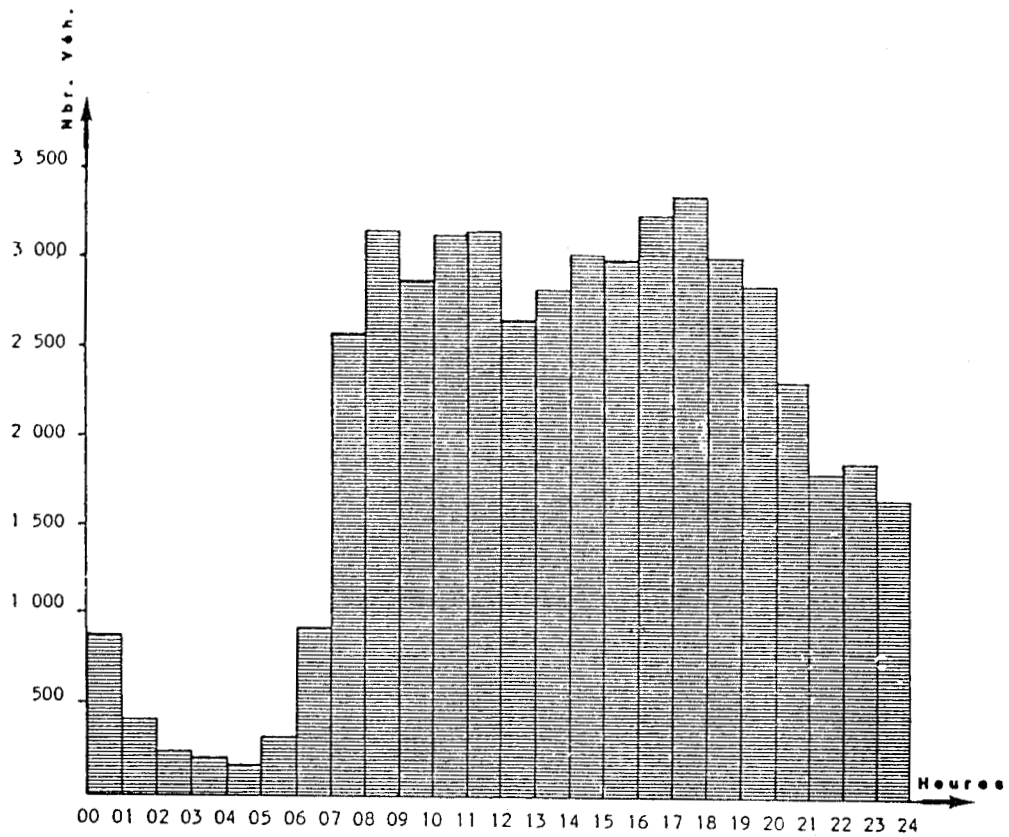


Figure 5 : Variation en fonction du temps de l'intensité du trafic automobile dans la ville de Strasbourg un jour de semaine ; les émissions de NOx et hydrocarbures sont supposées proportionnelles à l'intensité du trafic

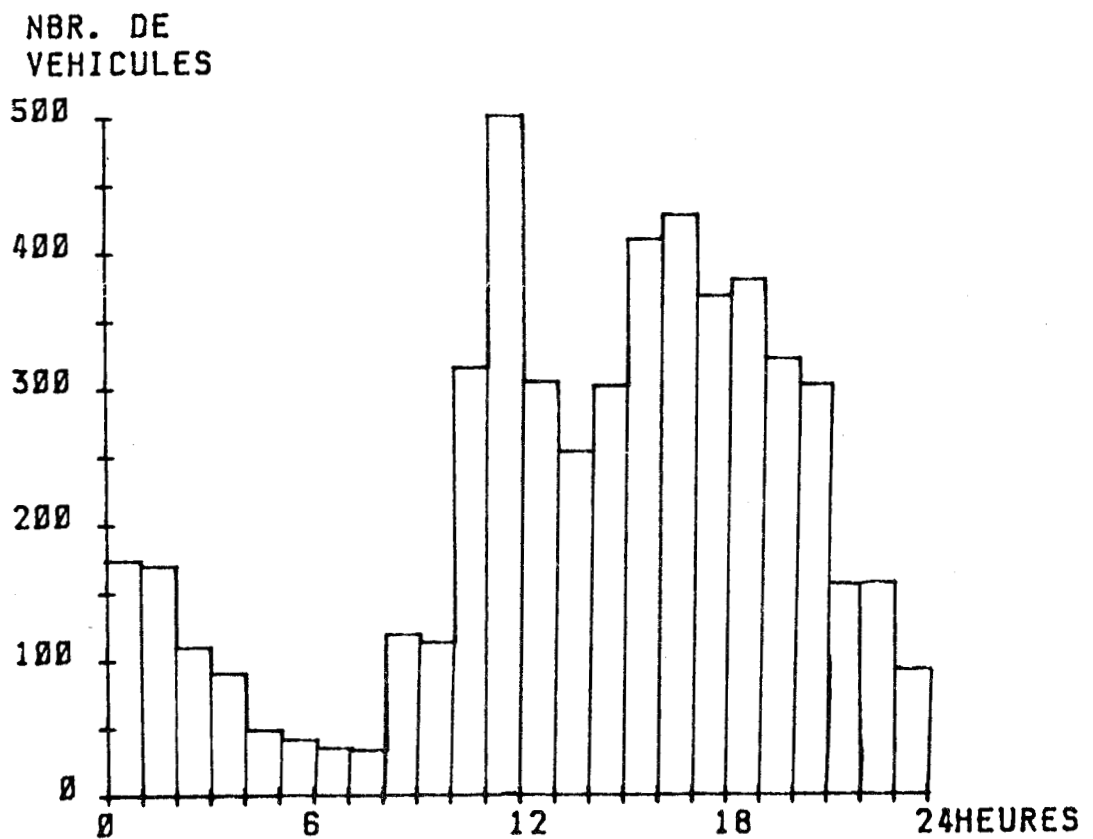


Figure 6 : Variation en fonction du temps de l'intensité du trafic automobile dans la ville de Roubaix un dimanche

Calcul des rapports d'émissions uniquement liés au trafic automobile

Ils ont été calculés dans le tableau I pour un jour de semaine et pour un dimanche. Ceux-ci dépendent aussi de l'heure de début de simulation. Par exemple, si on commence la simulation à 9 heures, il faudra prendre en compte les valeurs situées dans la colonne "rapport n° 1" (ou n° 2 pour un dimanche), par contre, si la simulation débute à 10 heures, il faudra considérer les valeurs contenues dans la colonne "rapport n° 1a" (ou n° 2a). Ces rapports sont calculés en divisant le nombre de véhicules recensés par comptage dans la colonne d'air à l'heure considérée par le nombre de véhicules présents dans la colonne à l'heure de début de simulation.

	Jour de semaine			Le dimanche		
Heures	Nombre de véhicules (*)	Rapport n° 1	Rapport n° 1a	Nombre de véhicules (**)	Rapport n° 2	Rapport n° 2a
8 h - 9 h	3114	1		118	1	
9 h - 10 h	2843	0,918	1	172	1,46	1
10 h - 11 h	3086	0,992	1,08	312	2,64	1,81
11 h - 12 h	3114	1,000	1,09	495	4,20	2,88
12 h - 13 h	2629	0,844	0,920	381	3,23	2,22
13 h - 14 h	2800	0,902	0,980	250	2,12	1,45
14 h - 15 h	3000	0,967	1,05	228	1,93	1,33
15 h - 16 h	2971	0,959	1,04	404	3,42	2,35
16 h - 17 h	3214	1,03	1,13	422	3,58	2,45
17 h - 18 h	3329	1,07	1,17	363	3,08	2,11
18 h - 19 h	2971	0,959	1,04	375	3,18	2,18

(*) Valeurs déduites de la figure 5

(**) Valeurs déduites de la figure 6

Tableau I :

Calcul des rapports d'émissions automobiles en fonction de l'heure de la journée, du jour de la semaine et de l'heure de début de simulation (9 h ou 10 h)

Modulation de ces rapports horaires

Il est raisonnable de supposer que les émissions provenant d'une ville donnée sont proportionnelles au nombre d'habitants recensés dans cette ville. Il est donc nécessaire de moduler les rapports calculés ci-dessus au moyen d'un coefficient calculé en divisant le nombre d'habitants présents dans

la colonne à l'heure considérée, par le nombre d'habitants recensés dans la colonne à l'heure du début de simulation. L'exemple d'un calcul réalisé pour le 20/09/86 est présenté tableau II (heure de début de simulation = 10 h).

Tableau II

Heures	Nombre d'habitants recensés dans la masse d'air	Coefficient n° 1	Rapport n° 1a (du tableau I)	Rapport d'émissions définitif
9 h - 10 h	328 531	1	1	1
10 h - 11 h	212 808	0,648	1,08	0,699
11 h - 12 h	28 394	0,086	1,09	0,094
12 h - 13 h	16 712	0,051	0,920	0,047
13 h - 14 h	18 875	0,058	0,980	0,056
14 h - 15 h	20 628	0,063	1,05	0,066
15 h - 16 h	22 297	0,068	1,04	0,071
16 h - 17 h	17 092	0,052	1,13	0,058
17 h - 18 h	13 372	0,041	1,17	0,048
18 h - 19 h	9 177	0,028	1,04	0,029

Les rapports d'émission définitifs sont obtenus en multipliant le coefficient relatif au nombre d'habitants (coefficient n° 1) par le rapport relatif aux émissions automobiles.

3.2 Modifications apportées au modèle initial

3.2.1 Prise en compte de la couverture nuageuse

La chimie de la troposphère est gouvernée par la radiation solaire traversant la couche d'ozone troposphérique. Au niveau de la troposphère, la radiation solaire est modifiée à la fois en intensité et en distribution spectrale. La plupart des flux actiniques calculés dans les modèles de smog photochimique se réfèrent à un ciel sans nuages. De fortes concentrations en polluants photochimiques se produisent généralement lorsqu'il y a peu ou pas de nuages mais cette situation est rarement rencontrée. ATWATER et BROWN (8) ont proposé d'utiliser une procédure dérivée de celle de HAURWITZ (9) dans laquelle les flux par temps clair doivent être multipliés par un facteur C. Pour PETERSON, cette méthode semble toutefois imprécise et difficile à mettre en oeuvre car le calcul du facteur C nécessite l'identification du nombre de nuages et de la transmission de la radiation solaire à travers le nuage qui est calculée, pour chaque type de nuage, en fonction de la pression en surface et de l'angle zénithal solaire.

THOMPSON (11) a utilisé une étude de modélisation afin d'en déduire des effets significatifs sur la production d'ozone photochimique in-situ. Cette production d'ozone dans la troposphère non-polluée s'est révélée assez sensible à la réflexion des nuages et beaucoup moins sensible au niveau des nuages. En effet, il a été montré que le flux ascendant augmentait au sommet de la troposphère. Malheureusement, il est apparu que les changements dans les niveaux de fond d'ozone sont lents et ne sont pas facilement vérifiés par observation.

Récemment, ILYAS (12) a appliqué, pour une latitude équatoriale, la relation de BUTTNER (voir (29)) qui donne le flux radiatif en surface en fonction du flux radiatif par des conditions de ciel clair et du nombre de dixièmes du ciel qui sont couverts par les nuages. Les valeurs observées sont en bon accord avec le flux saisonnier calculé ; en particulier, avec une couverture nuageuse de 100%, le flux en surface devrait être environ égal à 45% du flux total.

Comme l'a signalé MADRONICH (13), le flux actinique est une valeur appropriée pour calculer les valeurs de constantes de vitesse des réactions photolytiques J_S et doit être différencié de l'irradiance actinique. L'irradiance exprime le flux d'énergie passant à travers des surfaces horizontales, cette quantité ne pouvant servir à calculer des valeurs de J_S seulement lorsque certains critères sont rencontrés. La difficulté de paramétrisation de l'effet des nuages est due en partie au choix délicat d'un albedo de surface réaliste ainsi que de l'épaisseur des nuages. Ces valeurs varient en fonction de l'endroit considéré, de la période de l'année, des angles zénithaux et de variabilités à petite échelle telle que la couverture nuageuse partielle.

Méthode utilisée

Devant toutes les difficultés liées à l'appréciation du nombre de nuages et de leur épaisseur, nous avons essayé de perfectionner une méthode de mise en oeuvre et d'utilisation plus pratique. La méthode que nous proposons est en fait plus ou moins reliée à une suggestion émise il y a quelques années par DEMERJIAN (14) selon lequel on pourrait estimer l'effet des nuages par une méthode approximative. Cette méthode repose sur les mesures de la radiation incidente. En comparant le flux mesuré au flux estimé dans des conditions de ciel clair, on peut estimer la diminution de la radiation solaire à partir d'une situation nuageuse spécifique.

Notre problème est en fait d'évaluer l'influence de la couverture nuageuse sur les valeurs des constantes de vitesse des réactions photolytiques incluses dans la plupart des mécanismes de smog photochimique. Ces mécanismes sont systématiquement utilisés pour simuler l'évolution spatio-temporelle d'un panache urbain ou industriel suivi toute la journée en temps réel par des laboratoires mobiles basés au sol (15). Des mesures de l'irradiation solaire UV ont été réalisées environ toutes les 15 minutes à l'intérieur du panache suivi, grâce à un appareil nommé "black-ray ultraviolet meter" J-221 (Ultra-Violet Products Inc.) dans des conditions standard. L'appareil est calibré pour mesurer l'incidence totale UV entre 300 et 400 nm, la réponse maximum étant située à 365 nm.

Comme la méthode repose sur des mesures sur le terrain de l'irradiation solaire, nous avons effectué ces mesures pendant toute la journée lors de la campagne de mesures effectuée en Alsace pendant 9 jours (7, 8, 10, 11, 12, 13, 14, 20, 21 septembre 1986). Les 9 courbes correspondant aux

valeurs mesurées pendant cette période sont représentées figure 7. Il apparaît que ces courbes ne sont pas de type gaussien et de telles courbes lissées sont rarement obtenues, excepté en cas de ciel parfaitement clair. L'ensemble des courbes est entouré par une enveloppe globale. Cette enveloppe est considérée comme étant représentative de la variation dans le temps de l'irradiation solaire réelle dans un cas de ciel sans nuage pendant la période prise en compte, les maxima d'irradiation ayant été mesurés à certains moments de ce jour de référence.

Nous avons ensuite calculé, la surface comprise entre chaque courbe et l'axe des abscisses en utilisant un programme de calcul basé sur la méthode des trapèzes. Les résultats sont présentés dans la troisième colonne du tableau suivant :

jour (sept 86)	intervalle de temps de mesures $t1-t2$	$\int_{t1}^{t2} I \cdot dt = A$ (valeurs mesurées)	$\int_{t1}^{t2} I \cdot dt = B$ (calculé à partir de l'enveloppe)	Rapport A/B
le 10	8h18-17h50	13256,6	16727,0	0,793
le 14	8h53-13h48	6841,1	9226,1	0,741
le 20	8h30-18h05	11778,7	16720,6	0,704
le 21	9h18-17h00	10838,3	15292,1	0,709

Tableau III

En calculant le rapport entre : l'aire comprise entre les courbes de variation de chaque irradiation mesurée sur le terrain et l'axe des temps (= A, 3^{ème} colonne), et l'aire comprise entre l'enveloppe et l'axe des temps (= B, 4^{ème} colonne) dans les mêmes limites de temps, nous avons obtenu un coefficient brut d'atténuation (A/B, 5^{ème} colonne).

Ce coefficient doit cependant être corrigé car il faut prendre en compte l'atténuation de la radiation solaire d'un jour à l'autre due au simple fait qu'on avance vers l'hiver. Cette correction peut être estimée pour chaque réaction photolytique en utilisant l'algorithme de SCHERE et DEMERJIAN (16) inclus dans la version 4 du programme OZIPM (17,18). Les réactions photolytiques considérées proviennent des différents mécanismes chimiques utilisés pour les simulations :

- Le mécanisme DMAJ qui est une version mise à jour et améliorée du mécanisme de DODGE (15) et qui appartient à la famille des mécanismes comportant des espèces de remplacement
- Les mécanismes CB III, CB IV, CBMX et CBMX condensé qui appartiennent à la famille des mécanismes condensés en familles structurales (19 à 22) selon la classification de LEONE et SEINFELD (23)
- Le mécanisme ALW (24)

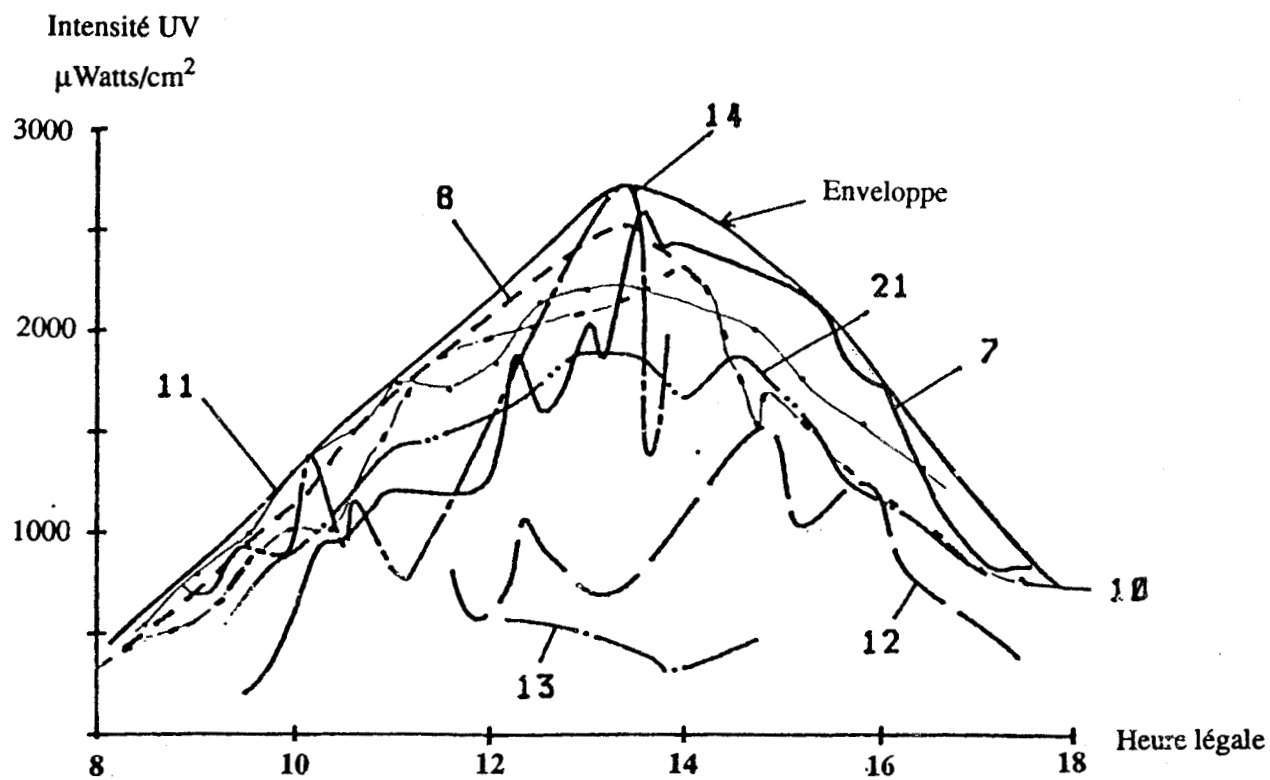


Figure 7 : Variation temporelle de l'intensité du rayonnement UV pendant plusieurs jours entre le 7 et le 21 septembre 1986

Ces réactions sont :

- (1) $\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_3$
- (2) $\text{HONO} \longrightarrow \text{NO} + \text{OH}$
- (3) $\text{NO}_3 \longrightarrow \text{NO} + \text{O}_3 + \text{NO}_2$
- (4) $\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{OH} + \text{OH}$
- (5) $\text{O}_3 \longrightarrow \text{O}(1\text{D})$
- (6) $\text{O}_3 \longrightarrow \text{O}(3\text{P})$
- (7) $\text{HCHO} \longrightarrow \text{CO}$
- (8) $\text{HCHO} \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$
- (9) $\text{ALD}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{MEO}_2 + \text{CO}$
- (10) $\text{RCHO} \longrightarrow \text{ETO}_2 + \text{CO} + \text{HO}_2$
- (11) $\text{MEK} \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{ETO}_2$
- (12) $\text{ACET} \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{MEO}_2$
- (13) $(\text{CHO})_2 \longrightarrow \text{HCHO} + \text{CO}$
- (14) $\text{MGLY} \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$
- (15) $\text{BZAL} \longrightarrow \text{Produits}$
- (16) $\text{GLY} \longrightarrow \text{CO} + \text{HCHO} + \text{HO}_2$
- (17) $\text{KET} \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{XO}_2 + \text{HO}_2 + \text{ALD}_2 - \text{PAR}$
- (18) $\text{OPEN} \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$
- (19) $\text{MNIT} \longrightarrow \text{MEO} + \text{NO}$

Parmi toutes ces réactions, certaines ont une constante de vitesse qui varie en fonction du temps exactement de la même façon que la constante de vitesse de la photolyse de NO_2 , les autres variant aussi en fonction de l'angle zénithal selon 4 modes différents (17). Les résultats des calculs réalisés entre 8h00 et 18h00 sont reportés dans le tableau suivant (tableau IV) qui donne pour les 5 groupes de constantes photolytiques la valeur de $\int_{8h}^{18h} J_S \cdot dt$ (en $\text{mn}^{-1} \cdot \text{h}$) pour une réaction de chaque groupe.

jour (sept 86)	réaction 1 (a)	réaction 4 (b)	réaction 5	réaction 8 (c)	réaction 9
le 7	3,943 (1)	$4,904 \cdot 10^{-3}$ (1)	$7,436 \cdot 10^{-3}$ (1)	$1,042 \cdot 10^{-2}$ (1)	$1,292 \cdot 10^{-3}$ (1)
le 10	3,858 (0,978)	$4,807 \cdot 10^{-3}$ (0,973)	$7,017 \cdot 10^{-3}$ (0,944)	$1,007 \cdot 10^{-2}$ (0,966)	$1,235 \cdot 10^{-3}$ (0,956)
le 14	3,749 (0,951)	$4,622 \cdot 10^{-3}$ (0,936)	$6,426 \cdot 10^{-3}$ (0,869)	$9,583 \cdot 10^{-3}$ (0,920)	$1,159 \cdot 10^{-3}$ (0,897)
le 20	3,567 (0,905)	$4,330 \cdot 10^{-3}$ (0,876)	$5,642 \cdot 10^{-3}$ (0,759)	$8,835 \cdot 10^{-3}$ (0,848)	$1,044 \cdot 10^{-3}$ (0,808)
le 21	3,536 (0,897)	$4,208 \cdot 10^{-3}$ (0,866)	$5,508 \cdot 10^{-3}$ (0,741)	$8,708 \cdot 10^{-3}$ (0,836)	$1,025 \cdot 10^{-3}$ (0,793)

Tableau IV

- (a) Ce groupe inclus les réactions 1, 2, 3, 6, 10, 11, 12, 13, 15, 16, 17 et 19
 (b) Ce groupe inclus les réactions 4 et 7
 (c) Ce groupe inclus les réactions 8, 14 et 18



Ainsi, chaque valeur de $\int_{8h}^{18h} J_S . dt$ du jour de référence qui a été choisi comme le premier jour où des mesures d'irradiance ont été réalisées (c'est-à-dire le 7 septembre 1986) a été réduite à l'unité, les coefficients correspondant étant calculés pour les jours suivants, ce qui amène à des coefficients secondaires qui sont entre parenthèses dans le tableau IV. Les coefficients nets sont donc égaux au rapport entre les coefficients bruts (tableau III) et les coefficients secondaires (tableau IV). Leurs valeurs sont reportées dans le tableau V pour chaque groupe de réactions.

jour	groupe a	groupe b	réaction 5	groupe c	réaction 9
le 10	0,811	0,815	0,840	0,821	0,829
le 14	0,779	0,792	0,853	0,806	0,826
le 20	0,778	0,804	0,927	0,830	0,871
le 21	0,790	0,819	0,957	0,848	0,893

Tableau V

Afin d'obtenir les valeurs des constantes de vitesse des réactions photolytiques par ciel nuageux, il suffit de multiplier les constantes de vitesse par ciel clair par les coefficients correspondants. Ces facteurs d'atténuation sont considérés constants au cours de la journée.

3.2.2 Choix du mécanisme chimique

A conditions égales par ailleurs, nous avons systématiquement fait tourner le modèle avec 3 mécanismes chimiques différents (présentés tels qu'ils ont été publiés en annexe II) car, à l'heure actuelle, il est impossible de déterminer quel mécanisme simule le mieux la chimie troposphérique et que la pratique usuelle est de choisir les données d'entrée (dans les limites acceptables) pour obtenir le meilleur accord entre les résultats du modèle et les mesures ambiantes, ce qui compense en partie les différences entre les mécanismes chimiques. Dans ces mécanismes, on trouvera les constantes de vitesse des réactions du ^{deuxième} ordre exprimées en $\text{ppm}^{-1}\text{mn}^{-1}$, alors que lorsqu'elles sont généralement publiées en $\text{cm}^3.\text{molécule}^{-1}.\text{s}^{-1}$ dans les revues spécialisées dans le domaine de la cinétique chimique. On trouvera ci-dessous la correspondance entre ces deux unités pour les réactions d'ordre 1, 2 et 3 :

$$\begin{array}{ll}
 \text{Réactions d'ordre 1} & 1 \text{ mn}^{-1} \times 60 = 1 \text{ s}^{-1} \\
 \text{Réactions d'ordre 2} & 1 \text{ ppm}^{-1}\text{mn}^{-1} \times 6,77.10^{-16} = 1 \text{ cm}^3\text{molécule}^{-1}\text{s}^{-1} \\
 \text{Réactions d'ordre 3} & 1 \text{ ppm}^{-2}\text{mn}^{-1} \times 2,75.10^{-19} = 1 \text{ cm}^6\text{molécule}^{-2}\text{s}^{-1}
 \end{array}$$

3.2.2.1 Le mécanisme DMAJ

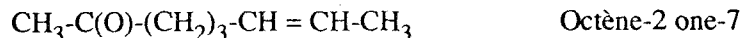
Dans ce mécanisme, sont prises en considération les espèces hydrocarbonées suivantes, en ce qui concerne les espèces initiales : butane (BUT), propylène (PROP), formaldéhyde (HCHO), acétaldéhyde (ALD2).

Nous avons donc gardé la structure du mécanisme mais nous l'avons remis à jour au point de vue cinétique. Les constantes de vitesse des réactions ont été réactualisées en utilisant les recommandations les plus récentes de la littérature, en particulier la revue d'ATKINSON et LLOYD (25). Les calculs de simulation sont réalisés en utilisant les pourcentages de produits organiques suivants : 25 % de propylène, 75 % de butane, 2 % de formaldéhyde et 3 % d'acétaldéhyde ; ces proportions correspondent à la réactivité moyennes des gaz d'échappement de véhicules étudiés en chambre de simulation à l'U.S. EPA.

3.2.2.2 Le mécanisme CB III

Dans ce mécanisme (19), les hydrocarbures sont répartis en 7 familles de réactivité selon le type de liaison C-C existantes : paraffines (PAR), éthylène (ETH), oléfines (OLE), aromatiques (ARO), carbonyles (CARB) ou formaldéhyde (HCHO), dicarbonyles (DCRB) ou acétaldéhyde (ALD2), et des espèces non-réactives (NR).

Le calcul de la répartition des hydrocarbures mesurés par CPG/SM dans les familles du CB III est une tâche ardue et très longue à réaliser à la main (3 semaines de calcul pour calculer une seule répartition), c'est pourquoi nous avons utilisé un Logiciel de Saisie de Données (LSD) provenant du CITI (Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information) de Lille qui nécessite quand même l'introduction de la concentration des 300 composés différents ainsi que la répartition de chaque composé dans les différentes familles (en %). Par exemple un composé de formule développée tel que :



possède :

5/8^{ème} des carbones dans la famille PAR (soit 62,5%)

2/8^{ème} des carbones dans la famille OLE (soit 25,0%)

1/8^{ème} des carbones dans la famille CARB (soit 12,5%)

Les données ainsi introduites sont ensuite traitées par un programme qui calcule la concentration totale dans chaque famille et donne ensuite la répartition globale. Certains produits n'ayant pas été identifiés, nous avons décidé de les répartir en utilisant comme mode de répartition la composition standard par défaut que propose l'U.S. EPA (26), à savoir : OLE = 0,032 (3,2 %) - PAR = 0,631 - ARO = 0,237 - CARB = 0,050 - ETH = 0,050 - NR = 0,00 - DCRB = 0,00, ce qui est statistiquement la solution la plus acceptable.

3.2.2.3 Le mécanisme ALW

Les espèces organiques sont donc classées dans les catégories suivantes :

alcanes

CH₄ et C₂H₆ sont négligés (faible réactivité)

C₃H₈ est considéré séparément (PROP) en raison de sa faible vitesse de réaction avec OH

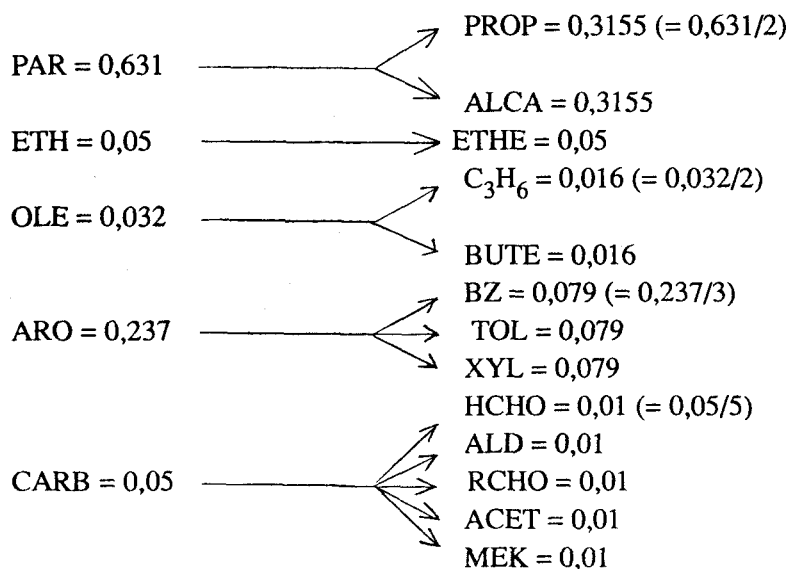
les alcanes à partir de C4 inclus sont considérés comme une espèce unique (ALCA)

alcènes	C_2H_4 est traité séparément à cause de la constante de vitesse des réactions avec OH et O_3 (ETHE) les alcènes-1 sont représentés par le propylène (C_3H_6) les alcènes internes sont représentés par le trans-2 butène (BUTE)
aromatiques	le benzène est traité séparément (BZ) les monoalkylbenzènes sont représentés par le toluène (TOL) les di et trialkylbenzènes sont représentés par le xylène (XYL)
composés carbonylés	formaldéhyde (HCHO) acétaldéhyde (ALD) aldéhydes plus lourds (RCHO) acétone (ACET) cétones plus lourdes représentées par la butanone (MEK)

Le calcul de la répartition des différentes espèces hydrocarbonées mesurées sur le terrain dans les 13 sous-classes du mécanisme ALW a été effectué de la même manière que pour le mécanisme CB III. Pour reprendre l'exemple précédent, l'octène-2 one-7 est réparti de la façon suivante :

50% dans la sous-classe MEK (cétone)
50% dans la sous-classe C_3H_6 (alcène-1)

Un exemple de données de sortie est présenté en annexe III (résultats du 10/09/86). On remarquera, pour cette date, que sur 194 produits, 110 ont été identifiés soit 57%. Pour répartir les produits non-identifiés dans les différentes sous-classes de ALW, nous avons repris la composition standard par défaut proposée par l'U.S. EPA pour le mécanisme CB III, et nous avons recalculé, à partir de ces valeurs une nouvelle répartition de la façon suivante :



On remarquera à l'examen du mécanisme présenté tel qu'il a été publié (24) en annexe II que certaines réactions sont composées de 2 (ou plus de 2) réactions élémentaires. Par exemple, le radical

CH_3O n'apparaît pas implicitement car il réagit rapidement avec O_2 en donnant HCHO et HO_2 ; de même, la réaction $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}_2$ suivie par $\text{CH}_3\text{O} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2$ est écrite sous la forme $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{HO}_2 + \text{HCHO}$. Pour d'autres radicaux alcoxy, de telles réactions sont supposées moins importantes : leurs réactions ont été incorporées dans une seule réaction pour chaque radical alcoxy. Pour réduire le nombre de réactions et d'espèces, les réactions du type : $\text{RO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$ ont été, dans certains cas, réduites à une seule étape (réactions 33 et 65).

Toutefois, le programme de résolution du système d'équations cinétiques dont nous disposons n'admettant pas de réactions (réactions 61 et 65) ayant des coefficients stoechiométriques ($\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3, \alpha_4$) variant en fonction des concentrations (BZ, TOL, XYL) et des constantes de vitesse (k_{58}, k_{59} et k_{60}), nous avons calculé ces coefficients stoechiométriques avec les valeurs des concentrations initiales en BZ, TOL et XYL et ces valeurs sont restées constantes au cours de la simulation. Nous avons aussi dû recalculer toutes les constantes de vitesse des réactions non-photolytiques afin qu'elles se présentent sous la forme (loi d'Arrhenius) :

$$k_T = k_{298} \times e^{\frac{\Delta E}{R} (1/298 - 1/T)}$$

Pour une réaction donnée, les valeurs introduites sont k_{298} , ΔE et T et le modèle calcule les constantes de vitesse de toutes les réactions appartenant au mécanisme chimique considéré (k_T) à l'aide de l'équation décrite ci-dessus. Lorsqu'un nouveau mécanisme chimique est introduit dans le modèle EKMA, une attention particulière doit donc être portée sur la manière dont sont présentées les constantes de vitesse des réactions non-photolytiques.

3.3 Comparaison des résultats de mesures et des résultats simulés

Les jours pour lesquels les résultats expérimentaux ont été validés sont les 10 - 14 - 20 et 21 septembre 1986. La validation est faite si toutes les mesures nécessaires ont bien été réalisées. La raison pour laquelle certains jours ont été invalidés est :

le 7	pas de valeurs mesurées de hauteur de mélange
les 8 et 9	panne de l'analyseur de NO_x
le 11	panne d'analyseur d'hydrocarbures. Quelques simulations ont toutefois été réalisées et sont décrites dans ce travail
les 12, 13, et 16	journées pluvieuses. Pour le 12 et le 13, des mesures ont été effectuées à partir de 12 heures (à cause des pluies matinales), heure à laquelle l'activité photochimique a déjà atteint un développement notable qui a mené à la formation de certains polluants secondaires tels que HNO_2 , HNO_3 et H_2O_2 . Toute tentative de validation du modèle devient alors très difficile puisque les concentrations de ces divers polluants secondaires nécessaires à l'initiali-

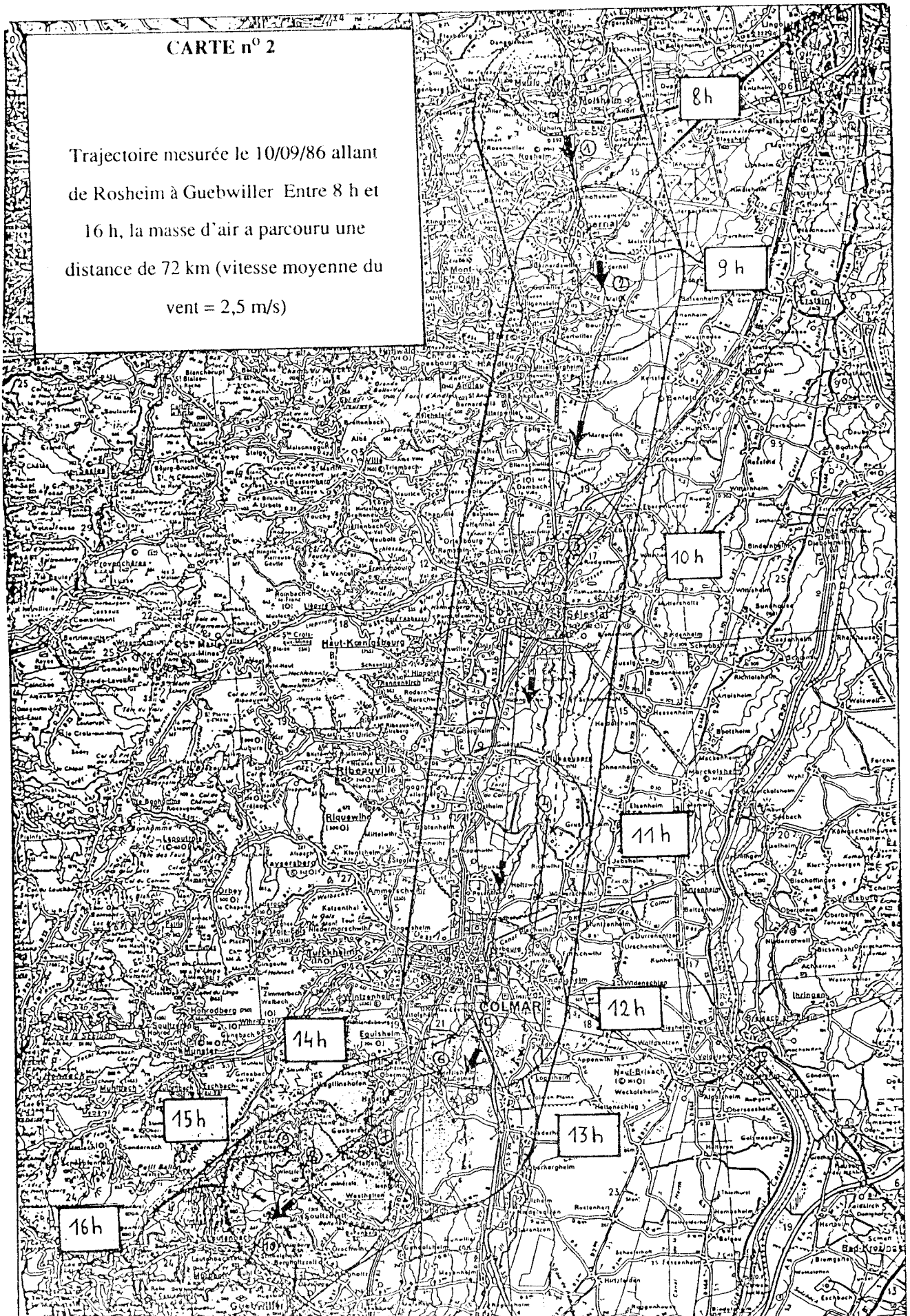
sation du modèle ne sont pas déterminées par le camion-laboratoire à l'intérieur de la masse d'air en mouvement.

- | | |
|------------------|---|
| le 15 | Coupe de la ville de Strasbourg du sud au nord et mesure simultanée des concentrations de polluants (voir figure 2) |
| les 17, 18 et 19 | indisponibilité du camion laboratoire |

A titre d'exemple, nous présentons en annexe IV les données d'entrée telles qu'elles ont été introduites dans le modèle, correspondant aux trois mécanismes chimiques utilisés (DMAJ, CB III, ALW) pour la journée du 21/09/86. Pour le mécanisme CB III nous présentons aussi le fichier de résultats obtenu après le calcul réalisé avec le modèle LIDU.

CARTE n° 2

Trajectoire mesurée le 10/09/86 allant
de Rosheim à Guebwiller Entre 8 h et
16 h, la masse d'air a parcouru une
distance de 72 km (vitesse moyenne du
vent = 2,5 m/s)



3.3.1 Simulation de la journée du 10/09/86

La trajectoire déterminée est longue d'environ 72 km, partant de Rosheim, pour passer sur Sélestat puis Colmar et arriver dans les Vosges au niveau de Guebwiller. Elle est représentée sur la carte n°2. Les données d'entrée sont les suivantes :

Hauteurs de mélange mesurées

Heure légale	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H en m	350	400	400	400	480	600	740	880	1040	2000	2000

Les rapports d'émissions sont donc calculés 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 du trafic automobile donc de l'heure de la journée (voir figure 5), ce qui donne, en exprimant les résultats en valeur relative par rapport au début de la simulation (8 h) les valeurs suivantes :

Heure légale	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
rapport d'émission	1	1,43	0,82	0,98	2,73	2,39	0,46	0,58	0,56	0,32	0,12

La constante de vitesse de la photolyse de NO_2 a été atténuée par un facteur multiplicatif égal à 0,811 (pour les autres réactions photolytiques, voir tableau III)

Les concentrations initiales (1/4 horaire à 8h) sont les suivantes : COV = 0,31 ppmC, NO_x = 0,045 ppm, O_3 = 0,013 ppm et PAN = $4,7 \cdot 10^{-4}$ ppm (valeur instantanée).

Comme il n'y a pas de valeur de **concentration en altitude** mesurée la veille sur l'ensemble du réseau fixe ASPA pour les hydrocarbures, nous avons réalisé une étude de sensibilité avec les valeurs suivantes : 0,04 ; 0,2 ou 0,1 ppmC, les autres valeurs étant : 0,097 ppm de NO_x et 0,026 ppm de O_3 (valeurs provenant du réseau), les valeurs mesurées au Donon étant de 0,002 ppm de NO_x et 0,028 ppm O_3 (valeurs moyennées entre 4h et 6h du matin) ou bien 0,003 ppm NO_x et 0,035 ppm O_3 (valeurs moyennées sur toute la journée).

La répartition des hydrocarbures a été calculée grâce au Logiciel de Saisie de Données (LSD). Les résultats des calculs sont reportés dans les 2 tableaux suivants :

Mécanisme CB III

Famille	PAR	ETH	OLE	ARO	ALD2	NR	HCHO
Réactivité	0,5235	0,0444	0,0243	0,2588	0,00	0,1188	0,0302

Mécanisme ALW

Famille	PROP	ALCA	ETHE	C ₃ H ₆	BUTE	BZ	TOL	XYL	ACET	MEK	FORM	ALD	RCHO
Réactivité	0,0575	0,4014	0,0277	0,0378	0,0042	0,0591	0,1164	0,1463	0,0018	0,0193	0,0018	0,1057	0,0251

Résultats des simulations

En prenant les valeurs des concentrations en altitude moyennées sur le réseau ASPA et la concentration en COV en altitude égale à 0,2 ppmC, les résultats concernant l'ozone sont représentés sur la figure 8 et on remarque que les mécanismes chimiques utilisés sont tous trois sous-prédictifs, le mécanisme CB III donnant toutefois une concentration maximale calculée en ozone assez proche de la valeur maximale mesurée sur le terrain (0,062 ppm). Pour les mécanismes DMAJ et ALW, les valeurs maximales calculées en ozone sont environ égales à 58% de la valeur mesurée. Dans les mêmes conditions, l'impact d'une variation de la concentration des hydrocarbures en altitude est illustrée sur la figure 9, où on passe de 0,2 à 0,1 puis 0,04 ppmC dans le cas du mécanisme CB III. On notera en ce qui concerne le calcul de la concentration en ozone, que l'utilisation des valeurs provenant du Donon pour les concentrations en altitude ne change en fait que la concentration de NO_x en altitude qui passe de 0,097 ppm (moyenne ASPA) à 0,002 ppm (Donon). Nous avons constaté, ce qui est d'ailleurs assez surprenant et en sens inverse d'une étude préalable de sensibilité réalisée avec le mécanisme de Dodge initial (26), que la diminution de la concentration de NO_x en altitude de 0,097 à 0,002 ppm a pour effet d'augmenter la concentration maximale en ozone calculée dans la colonne qui passe de 0,056 ppm à 0,071 ppm dans le cas du mécanisme CB III (figure 10). Pour les 2 autres mécanismes chimiques, la concentration maximale calculée en ozone passe de 0,027 à 0,024 ppm pour le mécanisme DMAJ et de 0,025 à 0,017 ppm pour le mécanisme ALW pour cette même étude.

Dans le cas du PAN, la figure 11 montre qu'un écart notable existe entre les prédictions du modèle et les valeurs mesurées : + 210% pour le mécanisme CB III, + 62% pour le mécanisme DMAJ et + 117% pour le mécanisme ALW (pourcentages calculés avec les valeurs maximales).

Un autre essai a été réalisé pour chercher à savoir si une simulation commençant à 9h donne les mêmes résultats qu'une simulation commençant à 8h le même jour. On prendra comme valeurs initiales les concentrations mesurées à 9h en ozone, NO_x et COV et PAN en considérant que toutes les autres espèces chimiques qui ont pu se former entre 8h et 9h sont de concentration nulle à 9h. L'effet obtenu n'est pas négligeable comme on le constate sur la figure 12 (a) pour une simulation avec le mécanisme DMAJ et sur la figure 12 (b) pour le même essai réalisé avec le mécanisme CB III. Comme l'impact en question constitue une cause d'erreur supplémentaire, bien que dans ce cas précis les résultats soient améliorés, on retiendra qu'il est toujours préférable de commencer les mesures sur le

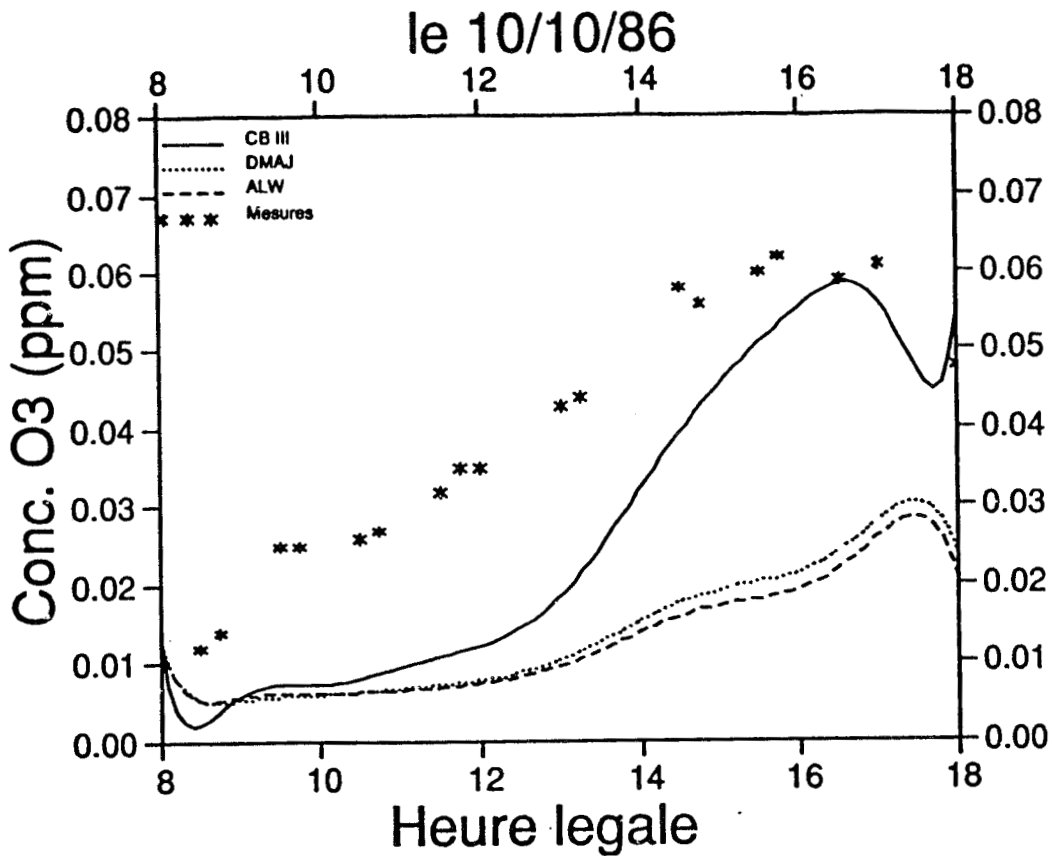


Figure 8 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents (concentrations en altitude : NO_x = 0,097 ppm ; COV = 0,2 ppmC ; O₃ = 0,026 ppm)

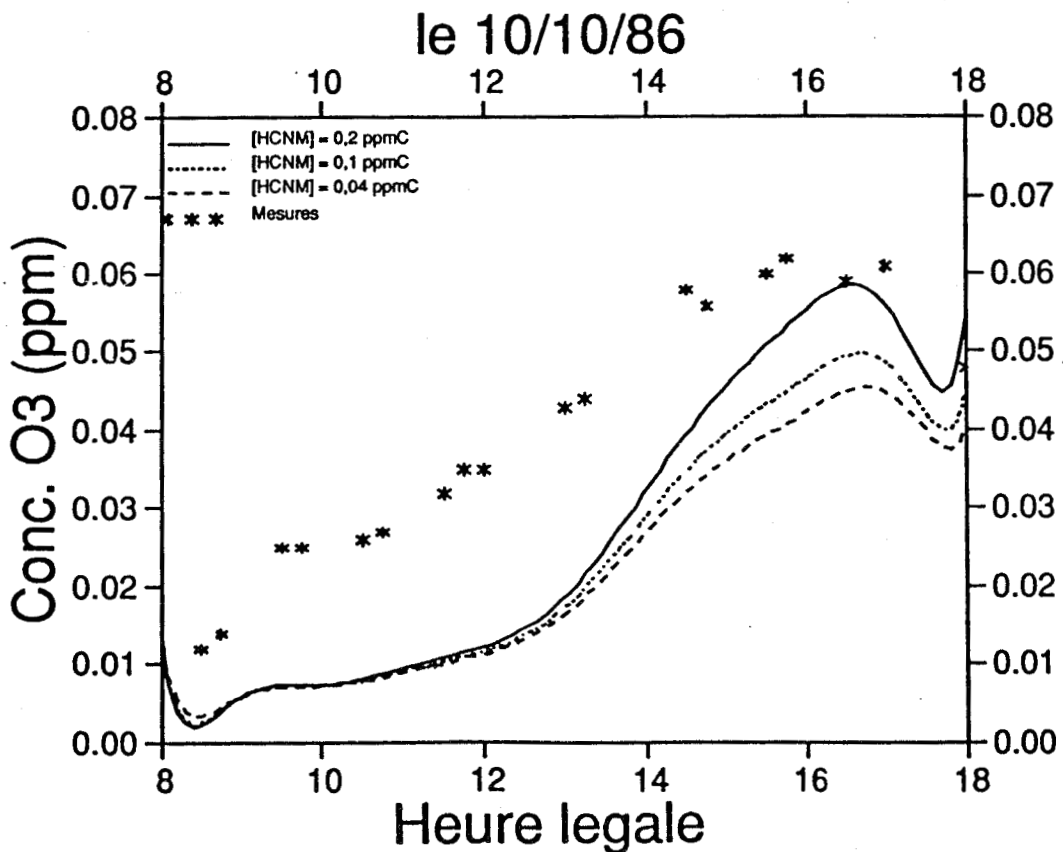


Figure 9 : Variation diurne des concentrations d'ozone calculées avec le mécanisme CB III en fonction de la concentration d'hydrocarbures en altitude et comparaison des résultats avec les valeurs mesurées

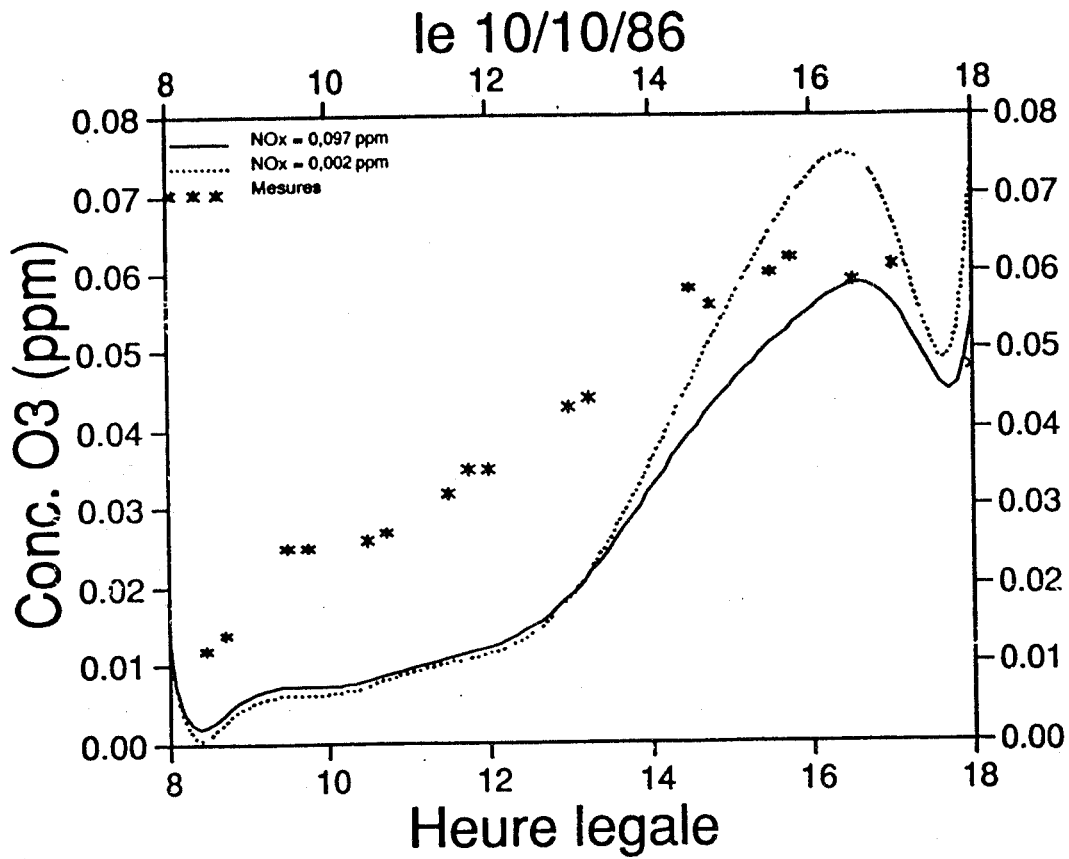


Figure 10 : Variation diurne des concentrations d'ozone calculées avec le mécanisme CB III en fonction de la concentration de NO_x en altitude et comparaison des résultats avec les valeurs mesurées

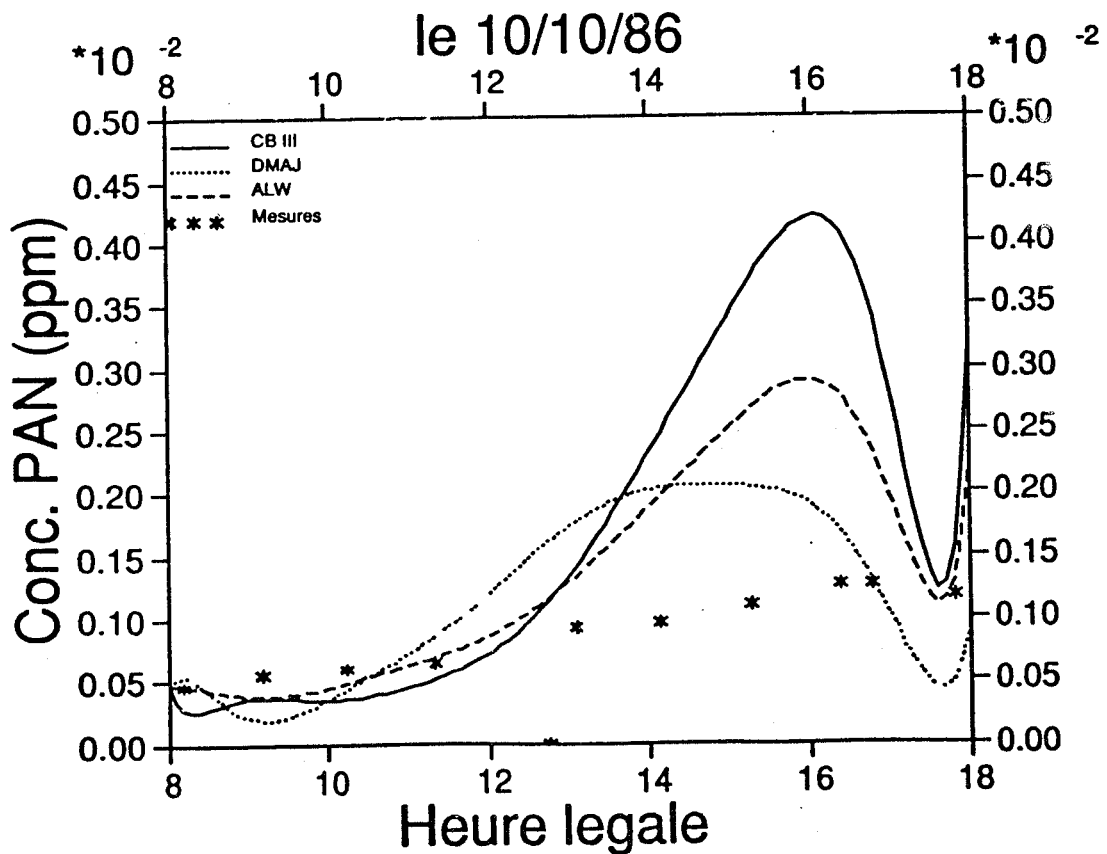


Figure 11 : Comparaison des concentrations de PAN mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents (concentrations en altitude : NO_x = 0,097 ppm ; COV = 0,026 ppm)

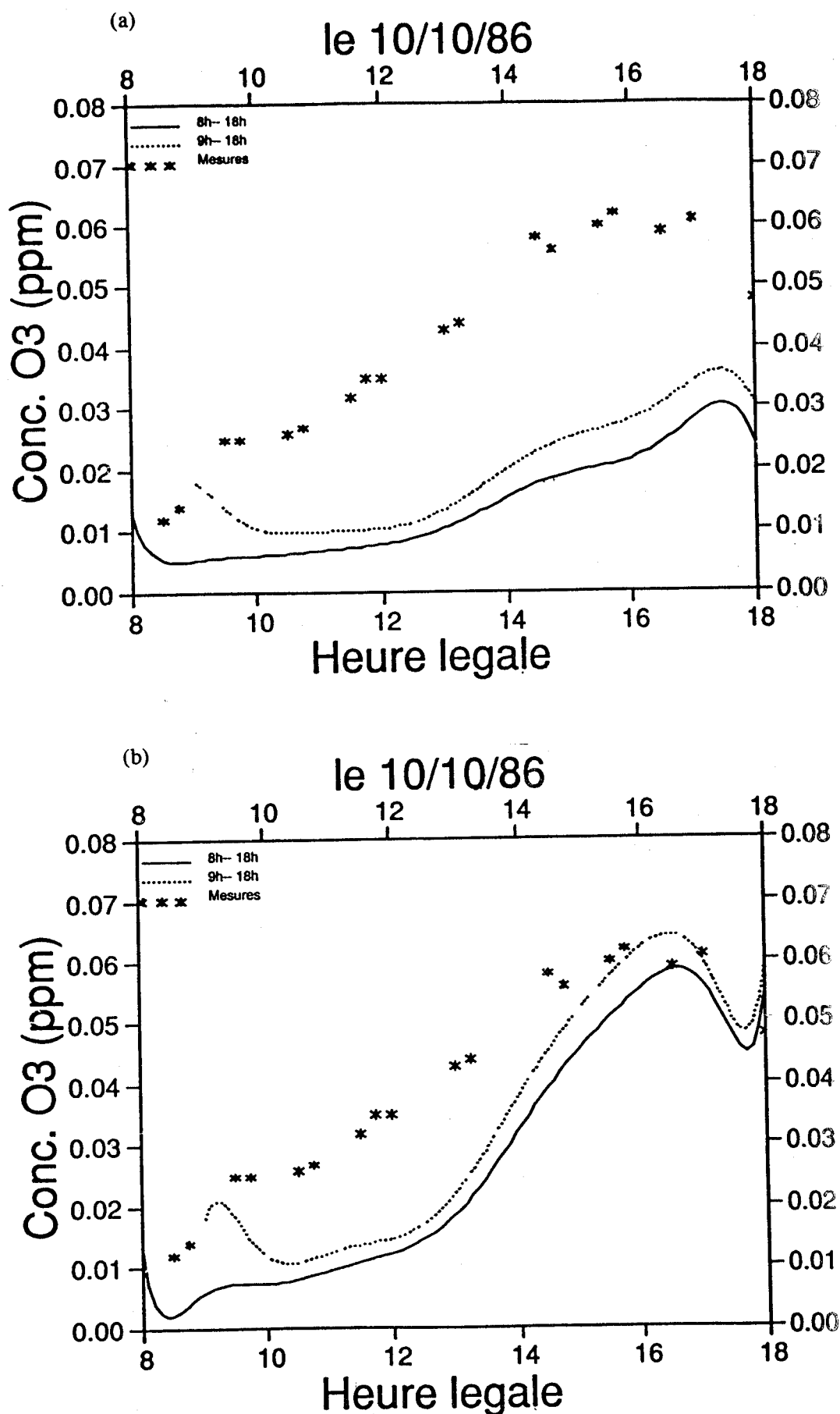
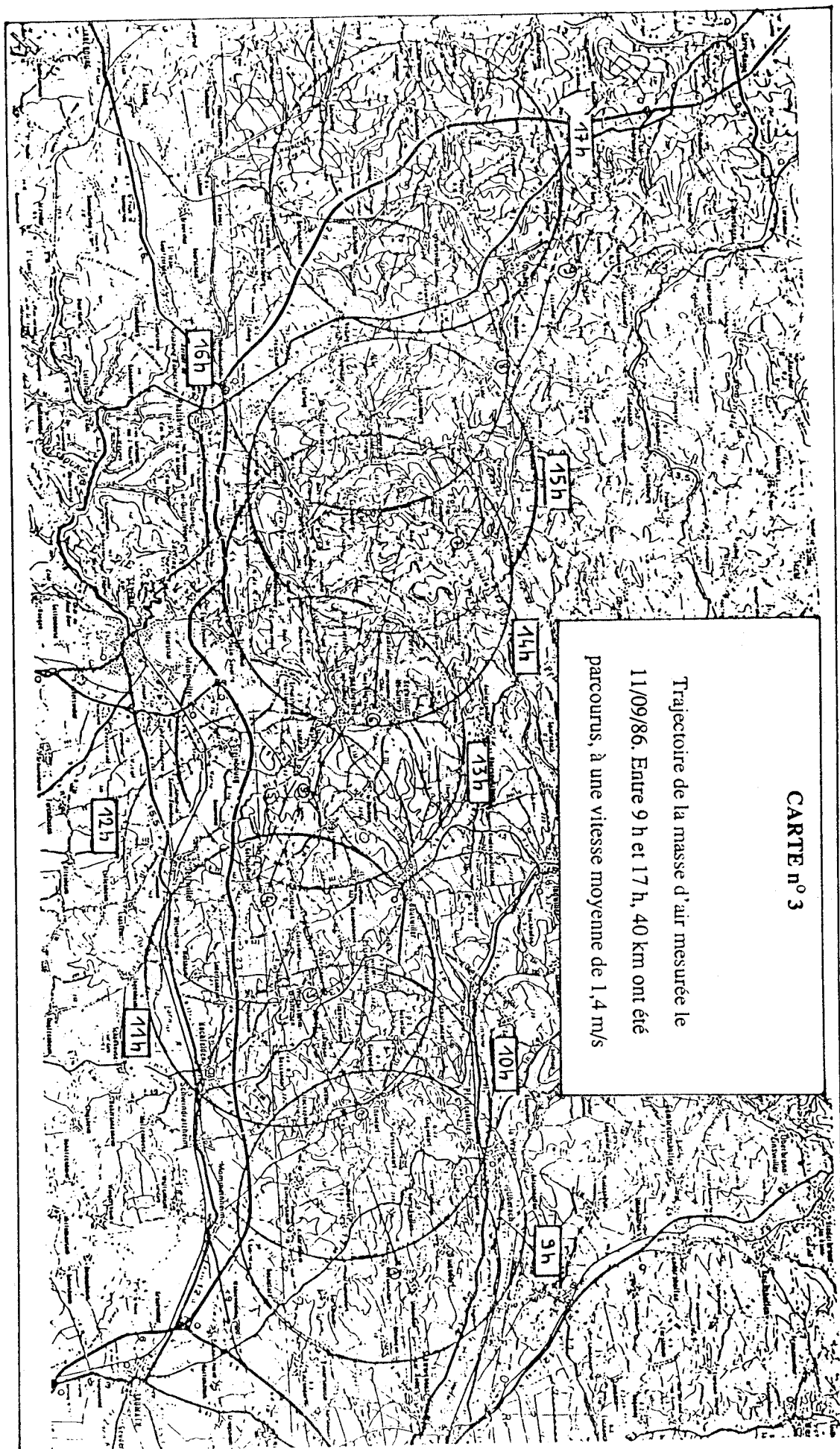


Figure 12 : Impact de la variation de l'heure de début de simulation sur les concentrations calculées en ozone
(a) Avec le mécanisme DMAJ (b) Avec le mécanisme CB III

terrain, et donc la simulation ultérieure, de bonne heure afin que l'activité photochimique n'ait pas encore atteint un développement notable.

Il faut ajouter à cela que pour ce jour, un problème s'est posé quant à la validité des mesures de vitesse et de direction du vent (et donc de polluants) à partir de 14 heures lorsque la trajectoire de la masse d'air suivie qui était alors pratiquement plein sud a bifurqué vers l'ouest (correspondant à un changement brutal dans la direction du vent de 50°). Cette situation nous a donc contraint à pénétrer dans la forêt Vosgienne qui borde la plaine d'Alsace, où les routes sont engouffrées entre des monts atteignant 400 mètres d'altitude et où les sites de mesure dégagés de tout obstacle naturel (arbres, relief) sont pratiquement inexistantes.

De plus, le fait que la ville de Rosheim (point de départ des mesures) ne soit pas à proprement parler un site émetteur, puisqu'elle est située en zone rurale, est certainement une des causes de divergence entre les valeurs mesurées sur le terrain et les valeurs calculées par le modèle avec trois mécanismes chimiques différents. Ce point est certainement lié au fait que les concentrations initiales mesurées sont attribuées à la ville de Rosheim alors que l'air advecté sur cette ville est probablement passé sur une zone polluée. Les facteurs d'émissions calculées sont donc très approximatifs. Le problème serait plus aisé à résoudre s'il s'agissait d'une agglomération urbaine émettrice isolée au milieu d'un désert.



3.3.2 Simulation de la journée du 11/09/86

La trajectoire déterminée est représentée sur la carte n°3, sa longueur est de 42 km d'est en ouest (de Uhlwiller - le site émetteur considéré étant Haguenau - à Bettwiller).

Les données d'entrée du modèle sont les suivantes :

La constante de vitesse de la photolyse de NO_2 a été atténuée par un facteur multiplicatif égal à 0,85 (pour les autres réactions photolytiques, voir tableau III)

Hauteurs de mélange mesurées :

Heure légale	9	10	11	12	13	14	15	16	17
H en m	130	260	270	300	450	600	740	940	1140

Rapports d'émissions :

Heure légale	9	10	11	12	13	14	15	16	17
rapport d'émission	1	0,397	0,412	0,437	0,309	0,195	0,187	0,285	0,264

Concentrations initiales mesurées à 9h : $\text{O}_3 = 0,015 \text{ ppm}$; $\text{NO}_x = 0,036 \text{ ppm}$; $\text{COV} = 0,134 \text{ ppmC}$; $\text{PAN} = 5,4 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}$. Il est à noter que la valeur de la concentration initiale de COV n'est pas celle qui a été mesurée par l'analyseur d'hydrocarbures non-méthaniques installé dans camion-laboratoire puisque, ce jour-là cet analyseur était en panne. Nous avons donc entré dans le modèle la valeur de 0,134 ppmC qui correspond à la concentration totale de toutes les espèces hydrocarbonées déterminées par CPG/SM.

Concentrations en altitude : Pour NO_x , la valeur estimée à partir de la valeur moyenne ASPA de la veille est de 0,017 ppm, elle est de 0,0047 ppm au Donon le jour même le matin. En ce qui concerne l'ozone, les valeurs relevées sont de 0,060 ppm (moyenne ASPA) et de 0.023 ppm (Donon).

Répartition des COV :

Mécanisme CB III

Famille	PAR	ETH	OLE	ARO	ALD2	NR	HCHO
Réactivité	0,4782	0,0938	0,0317	0,2238	0,00	0,154	0,0179

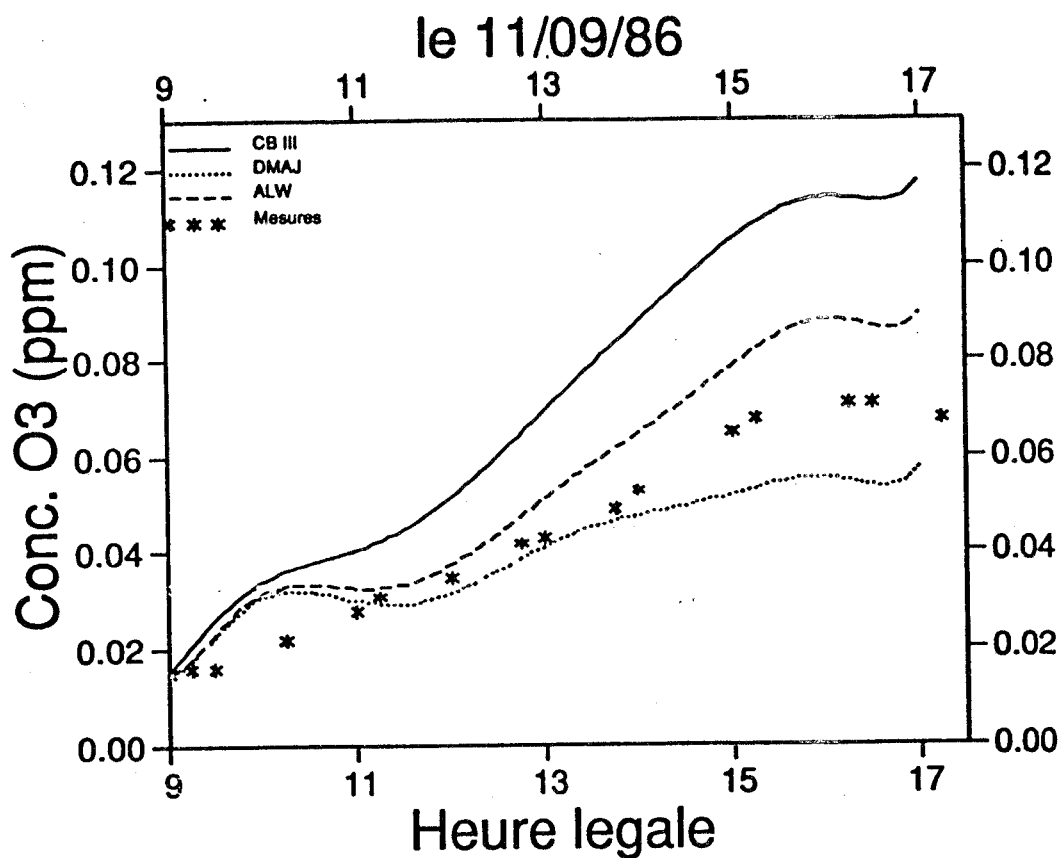


Figure 13 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents (concentrations des polluants en altitude provenant du réseau ASPA)

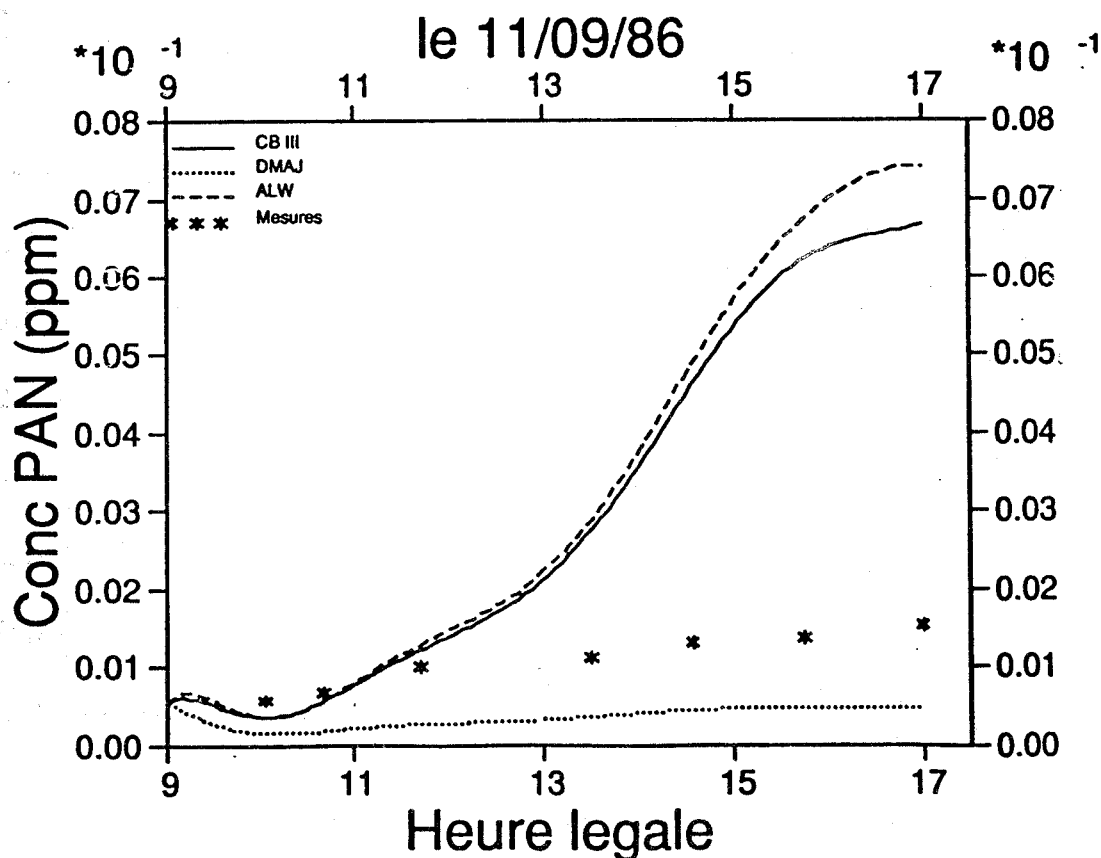


Figure 14 : Comparaison des concentrations de PAN mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents (concentrations en altitude provenant du réseau ASPA)

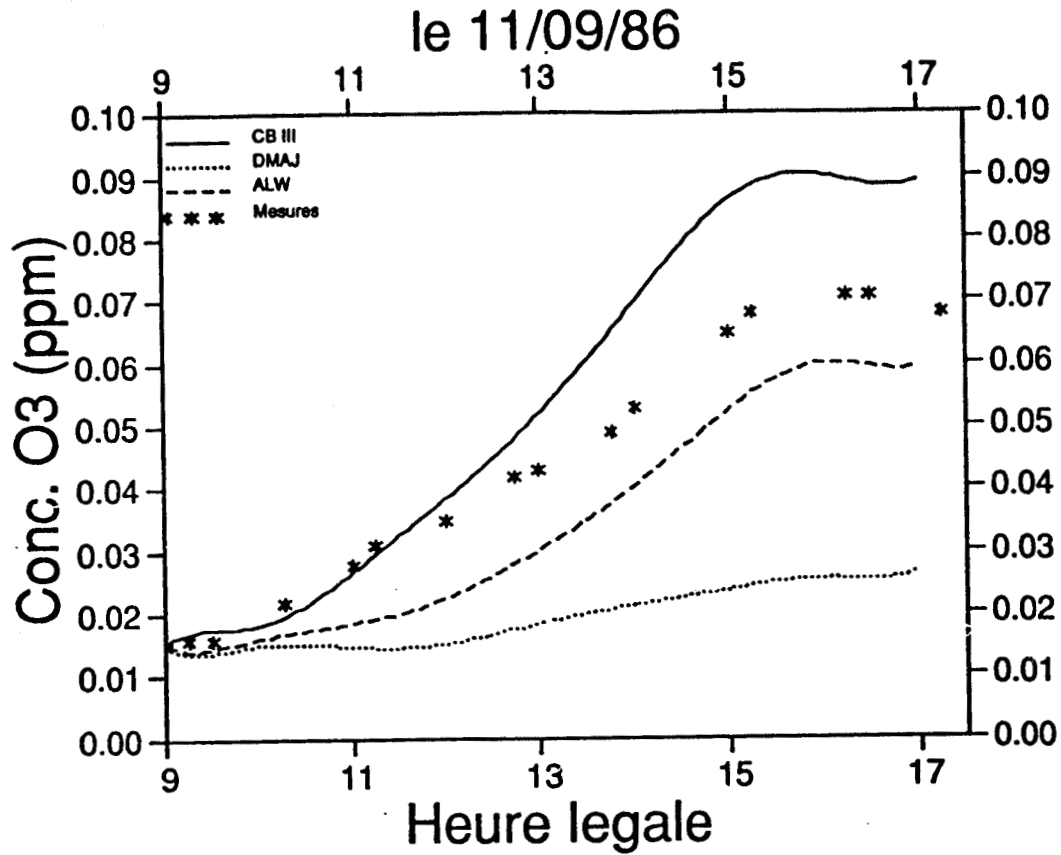


Figure 15 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents (concentrations en altitude mesurées au Donon)

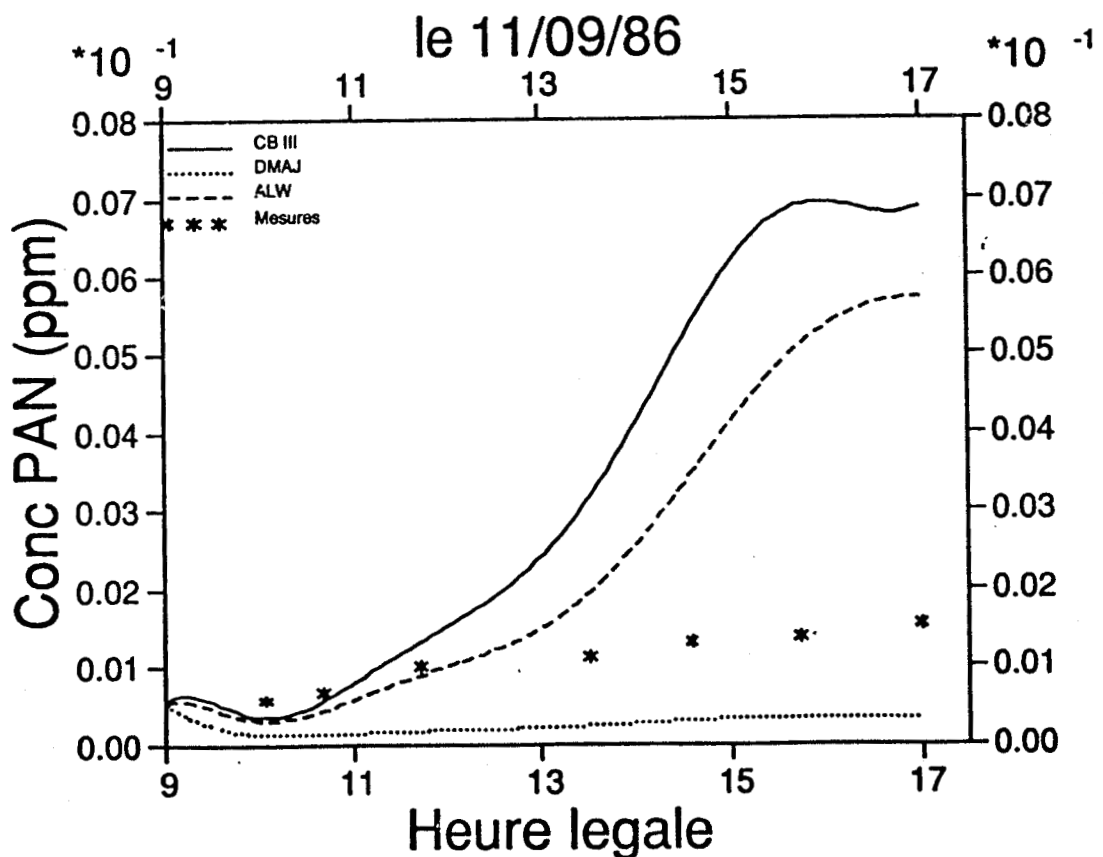


Figure 16 : Comparaison des concentrations de PAN mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents (concentrations en altitude mesurées au Donon)

Mécanisme ALW

Famille	PROP	ALCA	ETHE	C ₃ H ₆	BUTE	BZ	TOL	XYL	ACET	MEK	FORM	ALD	RCHO
Réactivité	0,0808	0,3488	0,0976	0,0609	0,0047	0,0406	0,138	0,1562	0,0015	0,0126	0,0015	0,0406	0,0163

Résultats des simulations

* avec les concentrations en altitude déduites du réseau ASPA

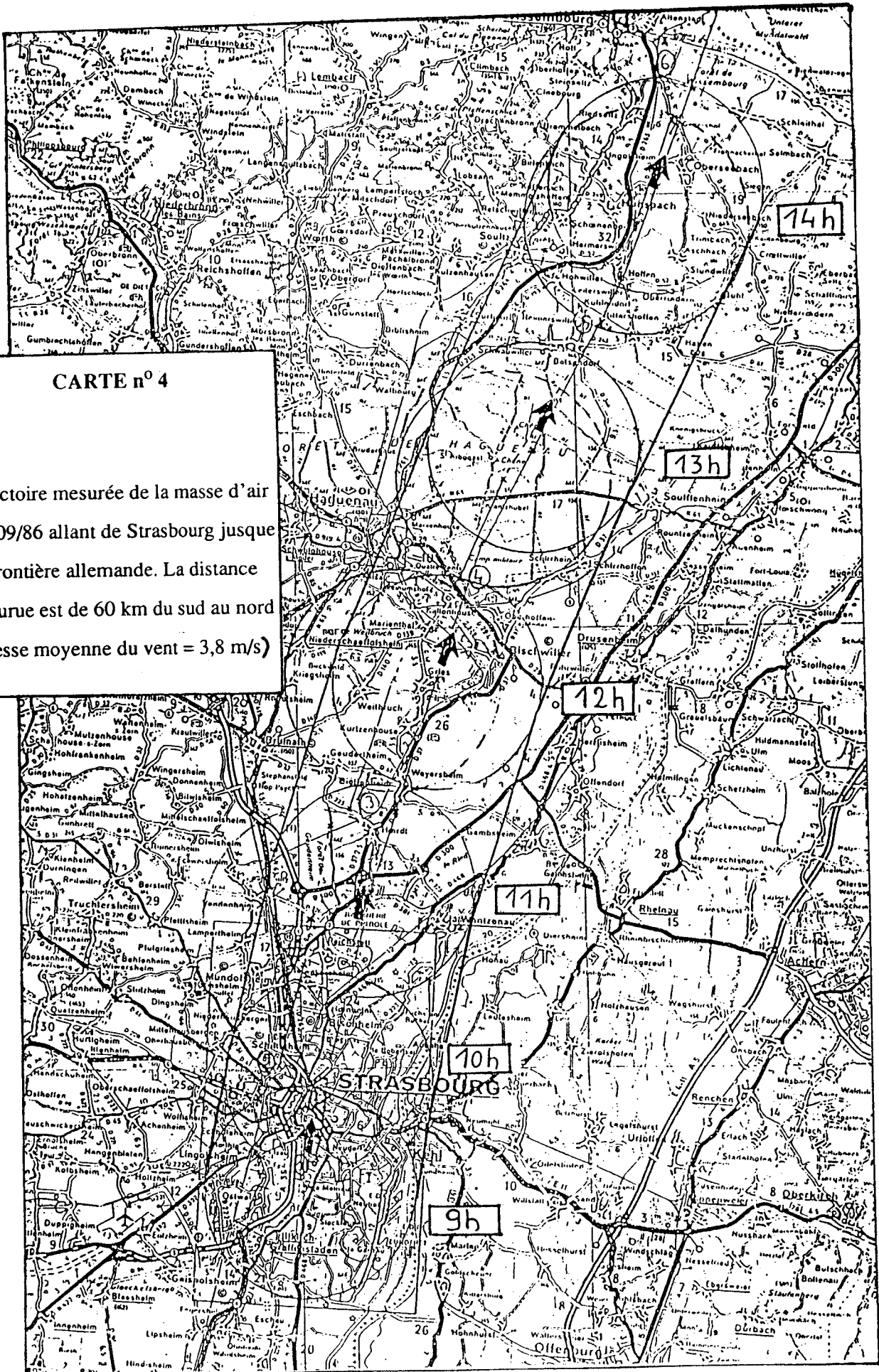
Les résultats obtenus pour l'ozone sont illustrés sur la figure 13, avec des valeurs de concentration de NO_x en altitude de 0,017 ppm et d'ozone de 0,060 ppm. Les valeurs mesurées sont parfaitement encadrées par les concentrations simulées à l'aide des mécanismes DMAJ (-20 %) et ALW (+13 %) à partir de 11 heures, le mécanisme CB III étant fortement surprédictif (+65 %).

En ce qui concerne le PAN, on constate que les concentrations simulées à l'aide des 3 mécanismes encadrent les valeurs mesurées mais sont encore très loin de la réalité (figure 14).

* avec les concentrations en altitude relevées au Donon

Avec des concentrations en altitude égales à 0,023 ppm d'ozone et 0,0047 ppm de NO_x, les résultats sont illustrés figure 15 pour l'ozone formé dans la masse d'air au cours de la journée. Cette fois, nous constatons que ce sont les mécanismes ALW (-16 %) et CB III (+27 %) qui encadrent les valeurs mesurées, le mécanisme DMAJ menant à une sous-prédiction de la concentration maximale d'ozone de 62 %.

Avec les mêmes données d'entrée, nous remarquerons figure 16 que les résultats ne sont pas améliorés pour le PAN.



CARTE n° 4

Trajectoire mesurée de la masse d'air
le 14/09/86 allant de Strasbourg jusque
la frontière allemande. La distance
parcourue est de 60 km du sud au nord
(vitesse moyenne du vent = 3,8 m/s)

3.3.3 Simulation de la journée du 14/09/86

La trajectoire déterminée est tracée sur la carte n°4 (surface de base de la colonne tracée aux heures pleines), sa longueur est d'environ 60 km du sud au nord. Les données d'entrée sont les suivantes :

La constante de vitesse de la photolyse de NO_2 a été atténuée par un facteur multiplicatif égal à 0,779 (pour les autres réactions photolytiques, voir tableau III)

Hauteurs de mélange mesurées :

Heure légale	9	10	11	12	13	14	15
H en m	100	200	250	250	360	460	570

Rapports d'émission : il s'agit d'un dimanche et comme le trafic diffère notablement d'un jour de la semaine, nous avons utilisé une courbe caractéristique d'un trafic dominical, ce qui conduit aux valeurs suivantes :

Heure légale	9	10	11	12	13	14	15
rapport d'émission	1	1,129	0,746	1,184	0,911	0,598	0,545

Pour les **concentrations en altitude** il n'y a aucune valeur déduite de la veille pour les hydrocarbures et pas non plus de valeur au Donon pour ces mêmes corps et nous avons donc essayé successivement les valeurs : 0,2 puis 0,1 et enfin 0,05 ppmC. Les concentrations d'ozone et de NO_x déduites de la valeur de la veille moyennée sur le réseau ASPA sont respectivement de 0,0195 et 0,106 ppm.

Les **concentrations initiales** à 9h sont : $\text{O}_3 = 0,018$ ppm ; $\text{NO}_x = 0,026$ ppm, $\text{COV} = 0,405$ ppmC et $\text{PAN} = 2,5 \cdot 10^{-4}$ ppm.

Les hydrocarbures ont été répartis dans les différentes familles du CB III et ALW de la façon suivante :

Mécanisme CB III

Famille	PAR	ETH	OLE	ARO	ALD2	NR	HCHO
Réactivité	0,4392	0,0303	0,0201	0,4403	0,00	0,0469	0,0232

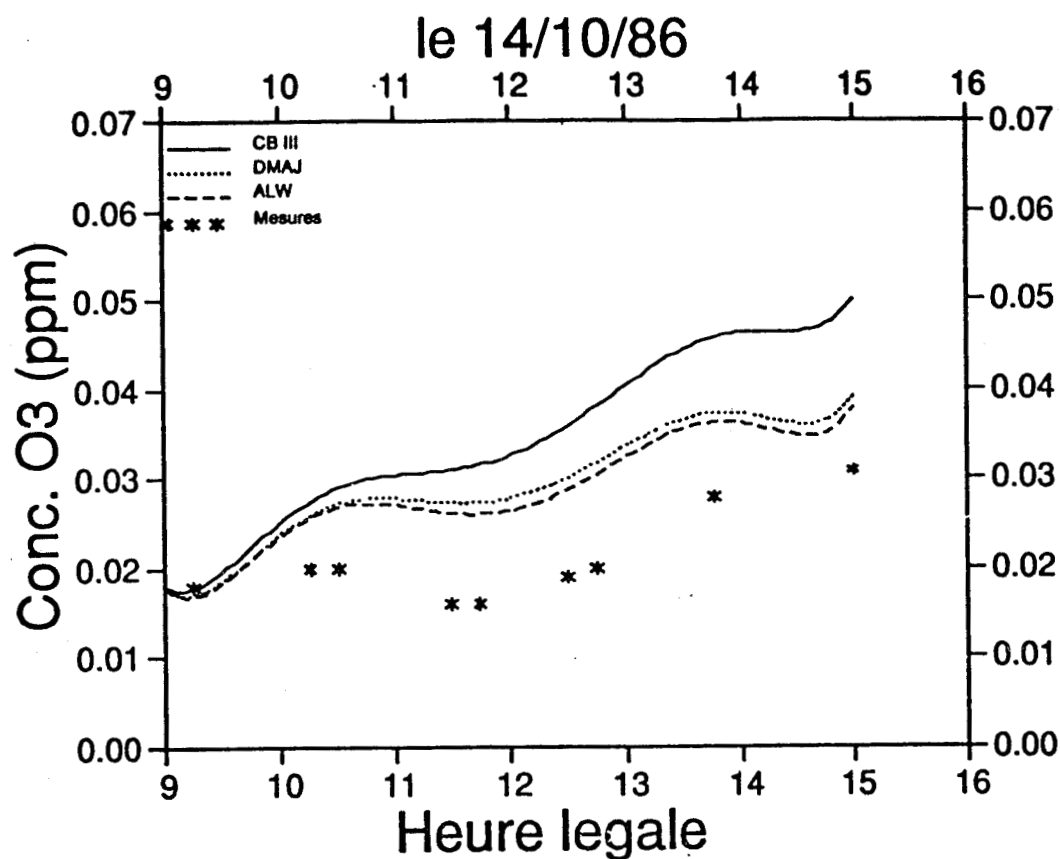


Figure 17 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents (concentrations en altitude : NO_x = 0,0195 ppm ; COV = 0,05 ppmC ; O₃ = 0,106 ppm)

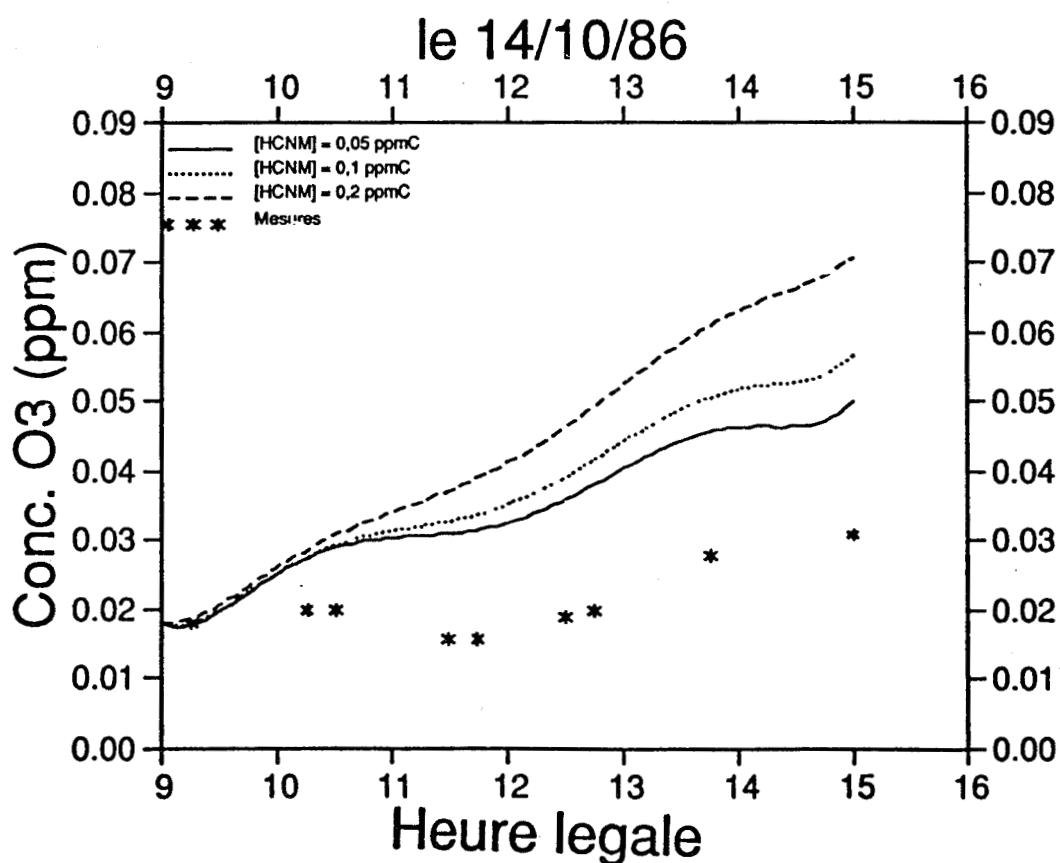


Figure 18 : Variation diurne des concentrations d'ozone calculées avec le mécanisme CB III en fonction de la concentration d'hydrocarbures en altitude et comparaison des résultats avec les valeurs mesurées

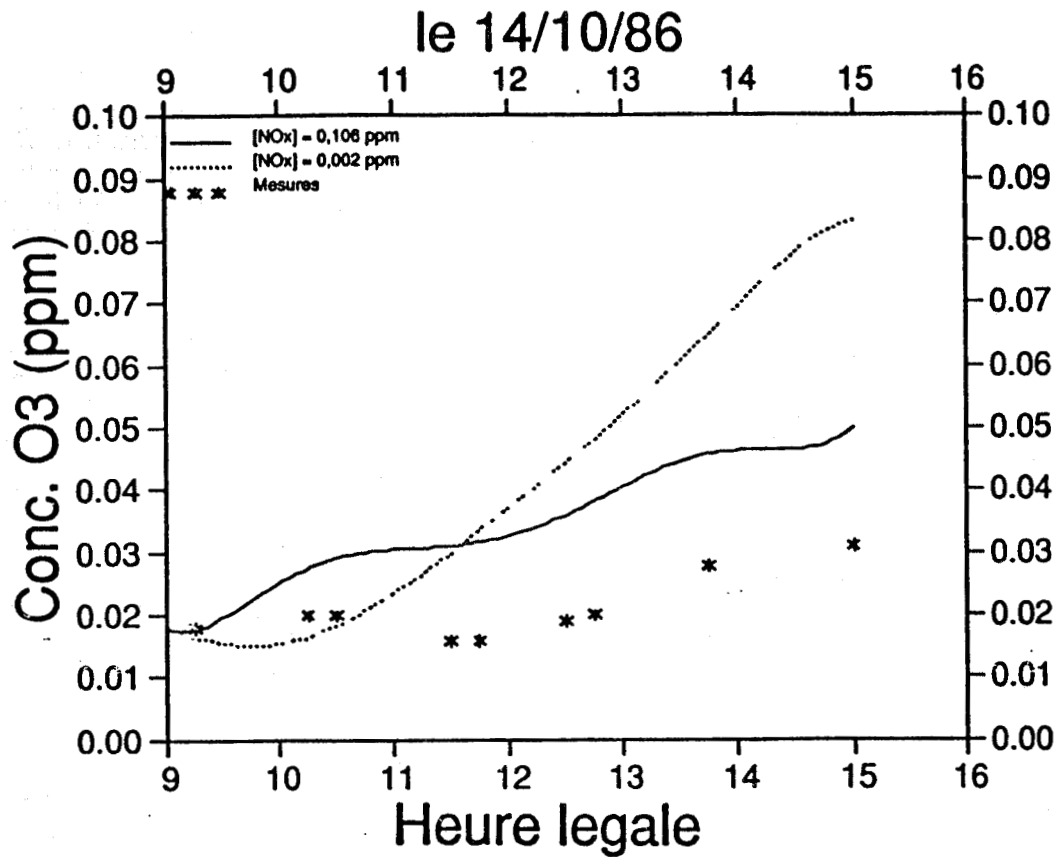


Figure 19 : Variation diurne des concentrations d'ozone calculées avec le mécanisme CB III en fonction de la concentration de NO_x en altitude et comparaison des résultats avec les valeurs mesurées

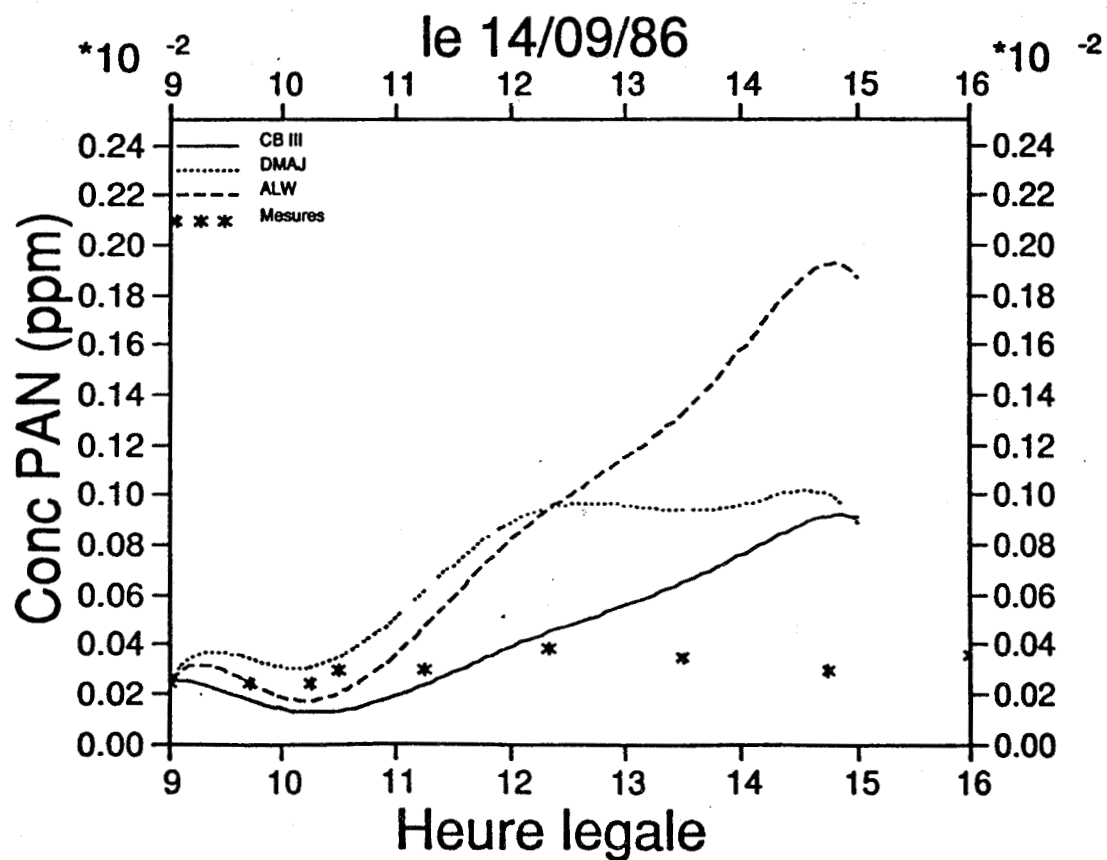


Figure 20 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents (concentrations en altitude : NO_x = 0,0195 ppm, COV = 0,05 ppmC, O₃ = 0,106 ppm)

Mécanisme ALW

Famille	PROP	ALCA	ETHE	C ₃ H ₆	BUTE	BZ	TOL	XYL	ACET	MEK	FORM	ALD	RCHO
Réactivité	0,0515	0,2337	0,022	0,0304	0,0088	0,0259	0,3434	0,1899	0,0015	0,0102	0,0015	0,0359	0,0543

Résultats des simulations

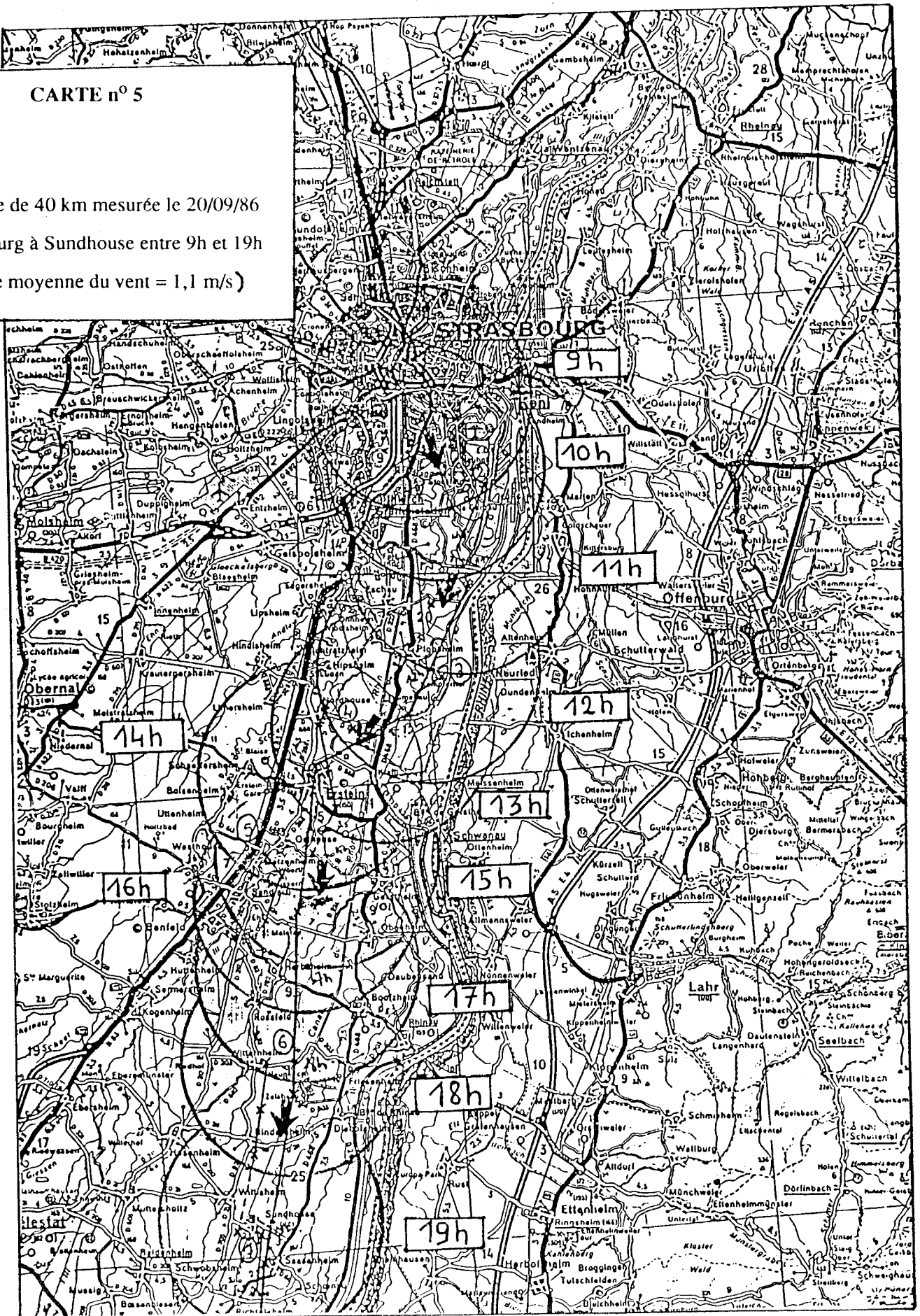
Sur la figure 17 sont comparés les résultats obtenus avec les trois mécanismes et on constate, dans ce cas, qu'ils conduisent tous à une surestimation de l'ozone formé, le mécanisme ALW semblant toutefois donner les résultats les plus proches des concentrations mesurées sur le terrain. Deux études de sensibilité portant sur les concentrations en altitude ont été menées et permettent de conclure que :

- Sur les 3 valeurs possibles de concentration en COV (0,05 ; 0,1 et 0,2 ppmC), c'est la valeur de 0,05 ppmC qui donne les meilleurs résultats, quelquesoit le mécanisme chimique adopté. Toutefois, le mécanisme CB III se révèle très sensible à cette variation de concentration et mène à un écart de 40% entre les valeurs maximales de concentrations calculées en ozone (figure 18). Cet écart n'est que de 5% pour le mécanisme DMAJ et 8% pour le mécanisme ALW
- Une deuxième étude de sensibilité portant sur les concentrations de NOx en altitude nous amène aux mêmes conclusions : en effet, si on utilise pour NOx en altitude la valeur de 0,002 ppm (mesuré au Donon le matin) au lieu de 0,106 ppm, valeur très différente provenant d'une moyenne des résultats du réseau fixe de la veille, le résultat est un accroissement très notable (+58%) de la concentration en ozone qui s'écarte alors de la mesure lorsqu'on fait tourner le modèle avec le mécanisme CB III (figure 19), les 2 autres mécanismes se révélant une fois de plus très peu sensibles à cette variation de concentrations (écart de 2,5% pour DMAJ et de 4,7% pour ALW)

Dans le cas du PAN on constate sur la figure 20 que c'est le mécanisme CB III qui donne les résultats les plus proches de la réalité, le mécanisme DMAJ étant fortement surprédictif.

CARTE n° 5

Trajectoire de 40 km mesurée le 20/09/86
de Strasbourg à Sundhouse entre 9h et 19h
(vitesse moyenne du vent = 1,1 m/s)



3.3.4 Simulation de la journée du 20/09/86

La trajectoire déterminée est représentée sur la carte n°5, sa longueur est de 40 km du nord au sud (de Strasbourg à Sundhouse).

Les données d'entrée du modèle sont les suivantes :

La constante de vitesse de la photolyse de NO_2 a été atténuée par un facteur multiplicatif égal à 0,778 (pour les autres réactions photolytiques, voir tableau III)

Hauteurs de mélange mesurées :

Heure légale	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
H en m	180	240	360	395	475	560	565	575	580	590

Rapports d'émissions :

Heure légale	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19
rapport d'émission	1	0,699	0,094	0,047	0,056	0,066	0,071	0,058	0,048	0,028

Concentrations initiales mesurées à 10h : $\text{O}_3 = 0,018 \text{ ppm}$; $\text{NO}_x = 0,066 \text{ ppm}$; $\text{COV} = 0,58 \text{ ppmC}$; $\text{PAN} = 6,0 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}$.

Il n'y a pas de concentrations en altitude au Donon pour l'ozone et les hydrocarbures non-méthaniques ; les valeurs moyennes de ces polluants calculées sur l'ensemble du réseau ASPA sont respectivement de 0,007 ppm et 0,1 ppmC ; pour NO_x en altitude, cette valeur est de 0,075 ppm, elle est de 8 ppb au Donon le jour même le matin.

Répartition des COV :

Mécanisme CB III

Famille	PAR	ETH	OLE	ARO	ALD2	NR	HCHO
Réactivité	0,4803	0,0539	0,0277	0,3294	0,00	0,0877	0,0211

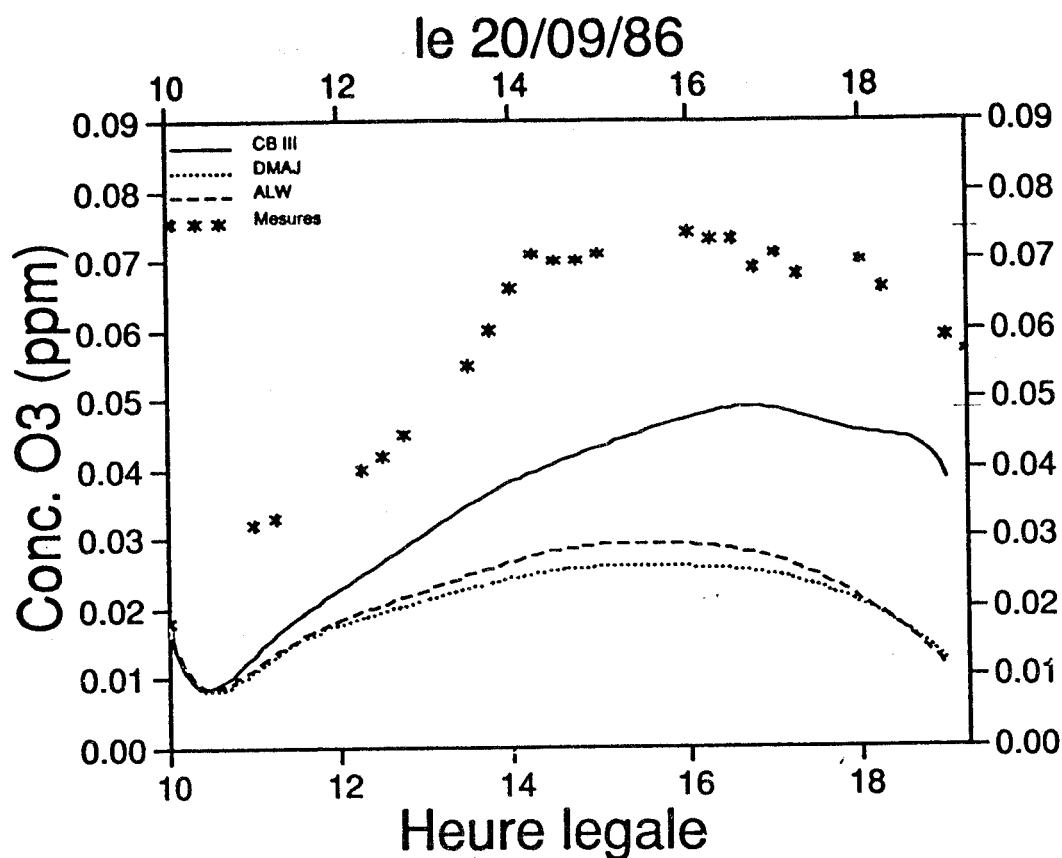


Figure 21 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents (concentrations en altitude : $\text{NO}_x = 0,075 \text{ ppm}$; $\text{COV} = 0,1 \text{ ppmC}$; $\text{O}_3 = 0,007 \text{ ppm}$)

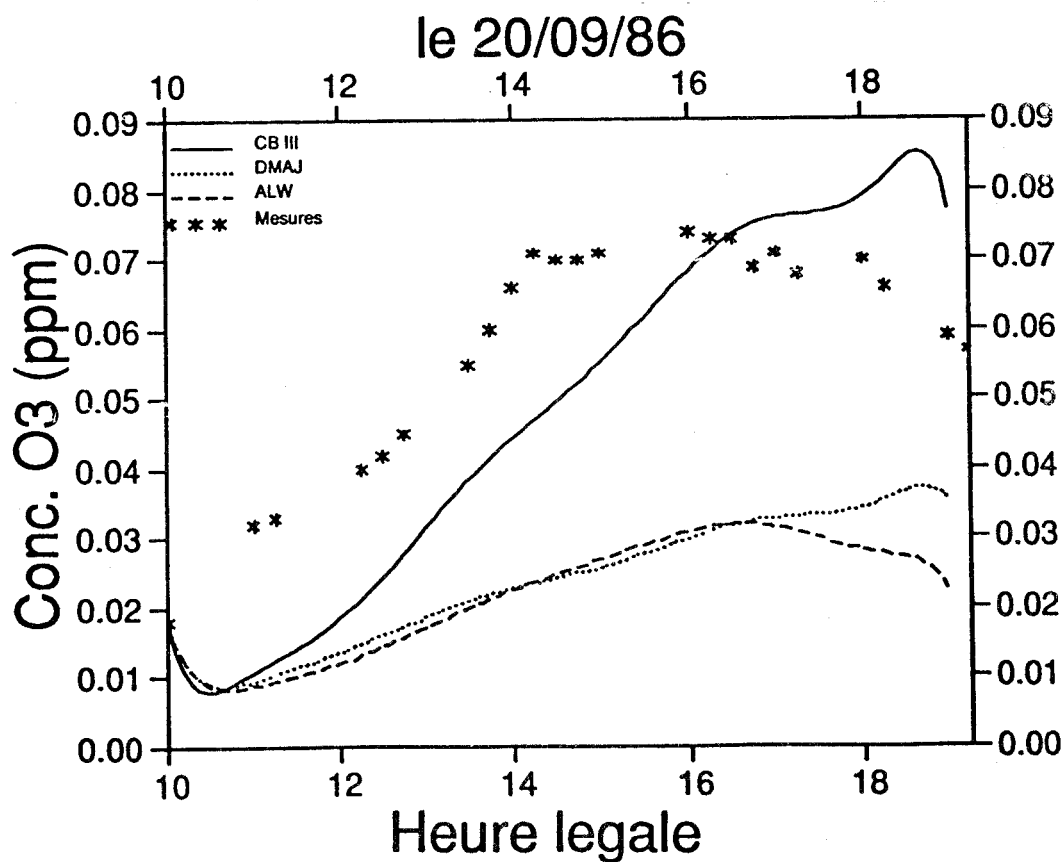


Figure 22 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents (concentrations en altitude : $\text{NO}_x = 0,008 \text{ ppm}$; $\text{COV} = 0,1 \text{ ppmC}$; $\text{O}_3 = 0,007 \text{ ppm}$)

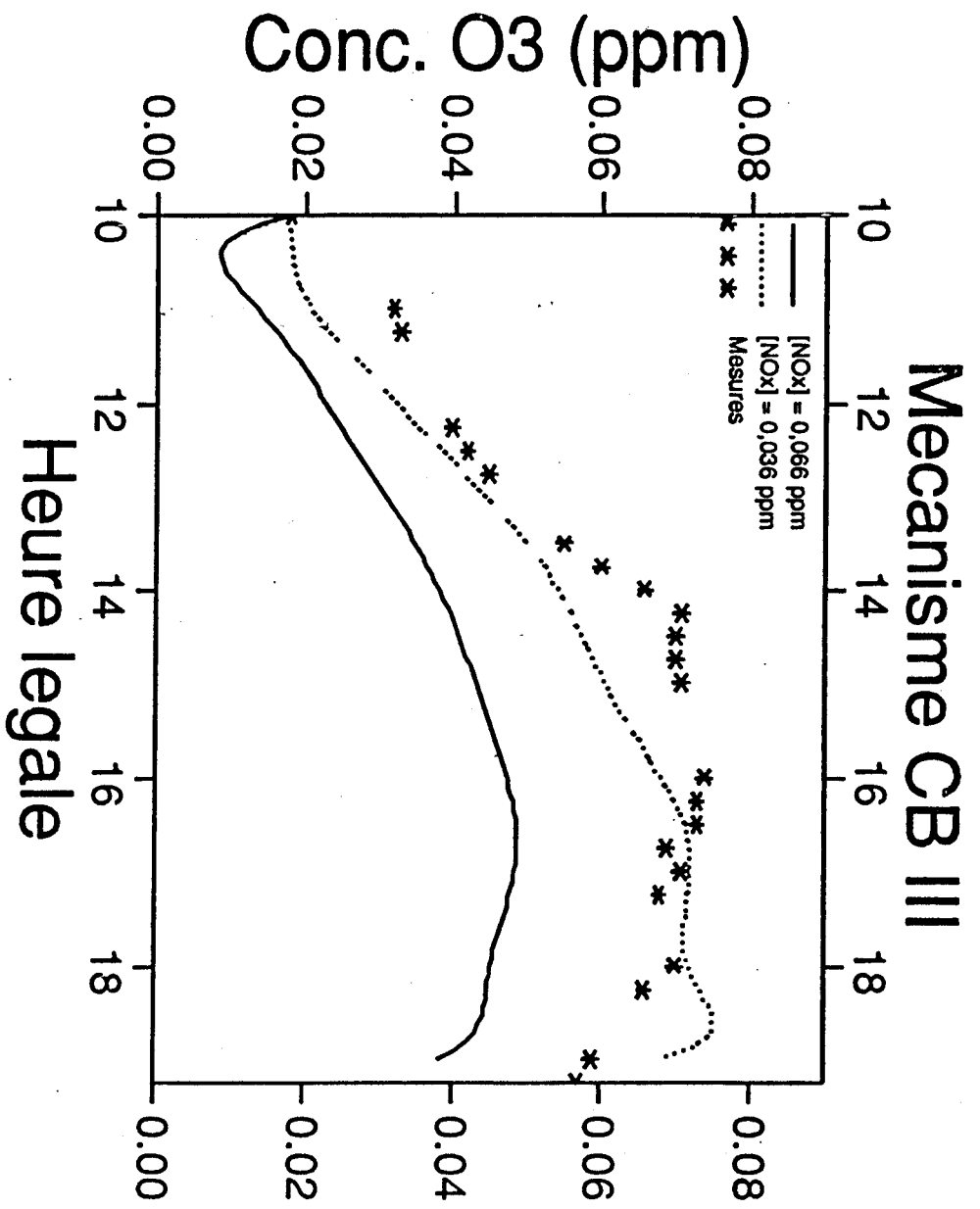


Figure 23 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec le mécanisme CB III, pour 2 concentrations initiales de NO_x différentes.

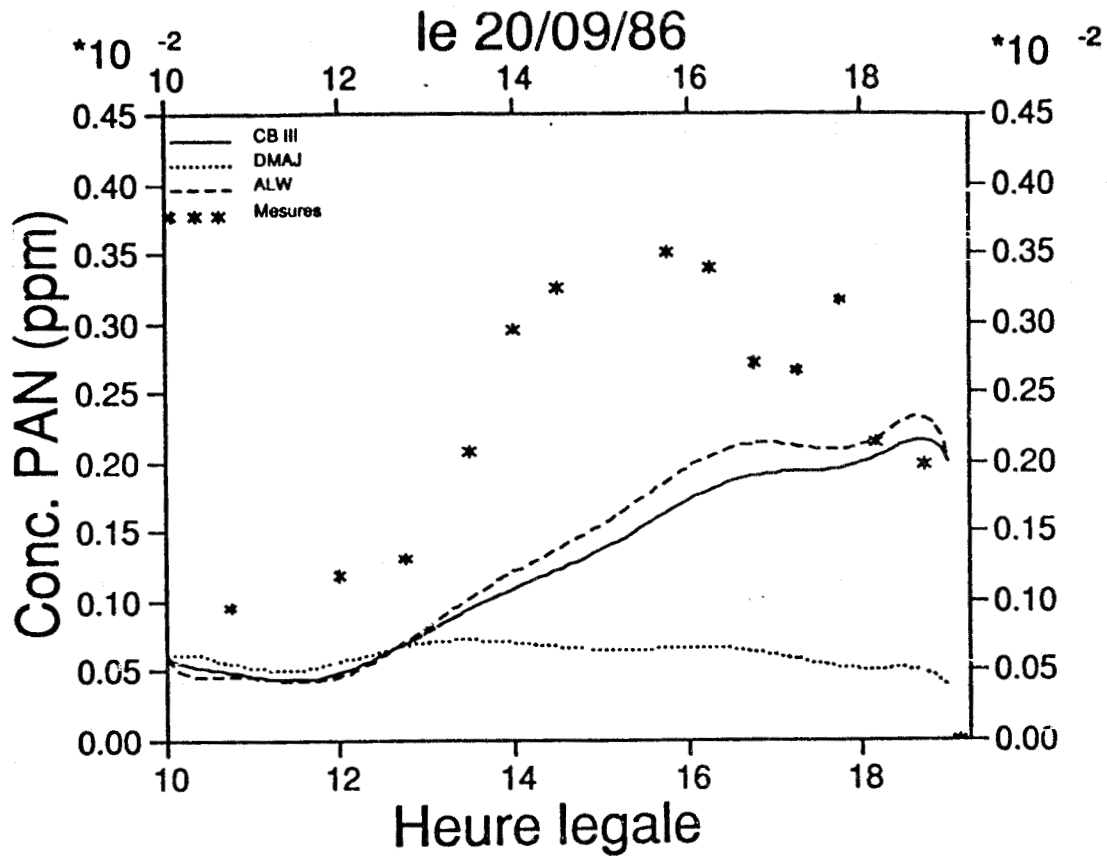


Figure 24 : Comparaison des concentrations de PAN mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents (concentrations en altitude : $\text{NO}_x = 0,075 \text{ ppm}$, $\text{COV} = 0,1 \text{ ppmC}$; $\text{O}_3 = 0,007 \text{ ppm}$)

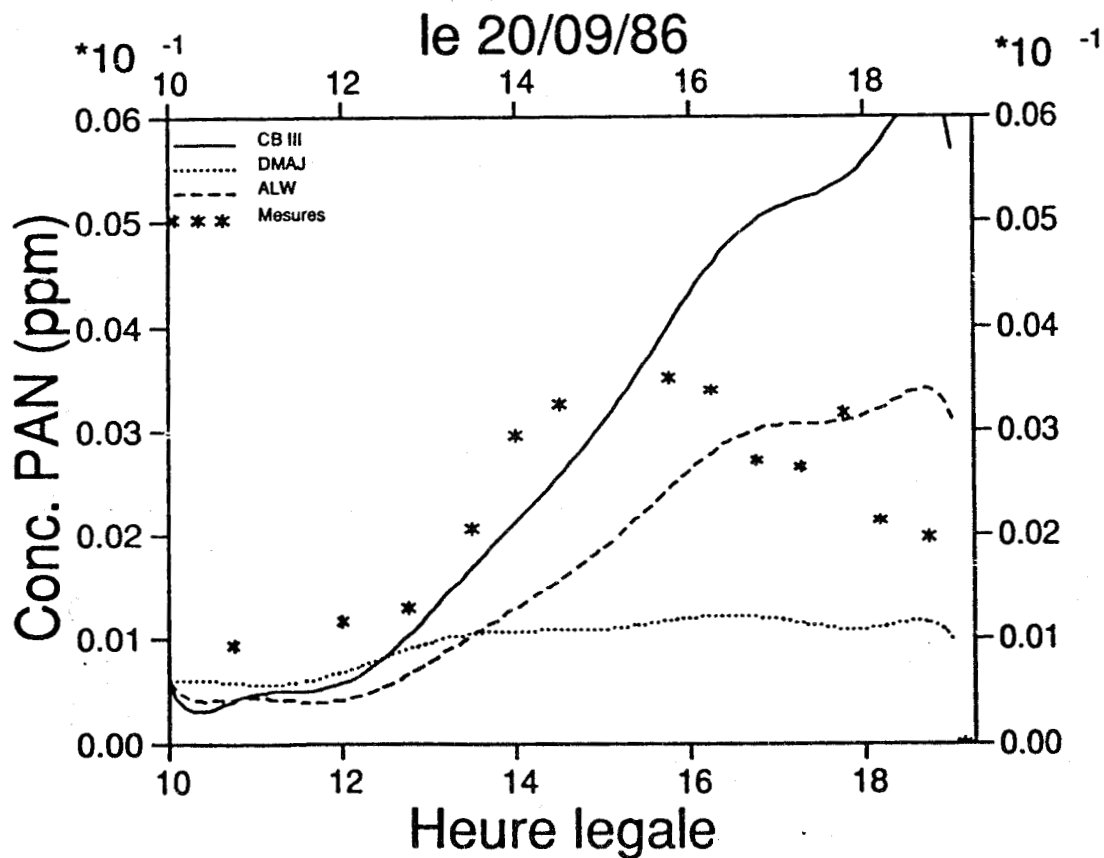


Figure 25 : Comparaison des concentrations de PAN mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents (concentrations en altitude : $\text{NO}_x = 0,008 \text{ ppm}$; $\text{COV} = 0,1 \text{ ppmC}$; $\text{O}_3 = 0,007 \text{ ppm}$)

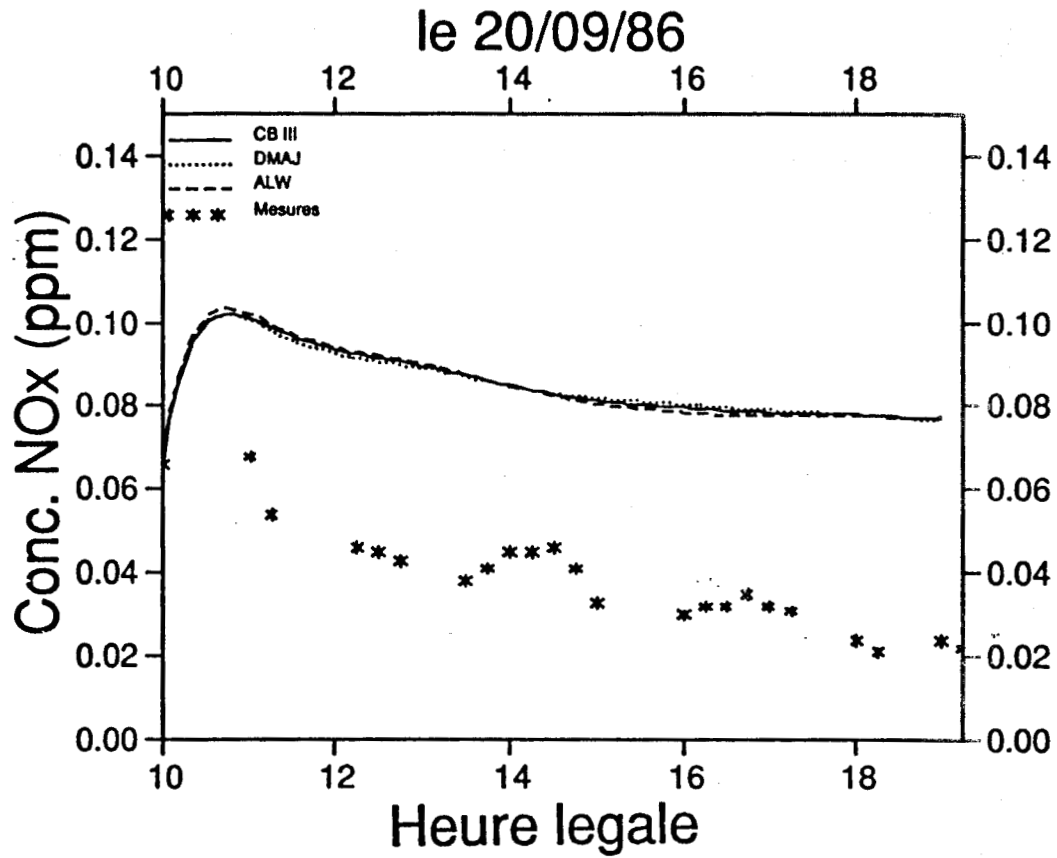


Figure 26 : Comparaison des concentrations de NOx mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents

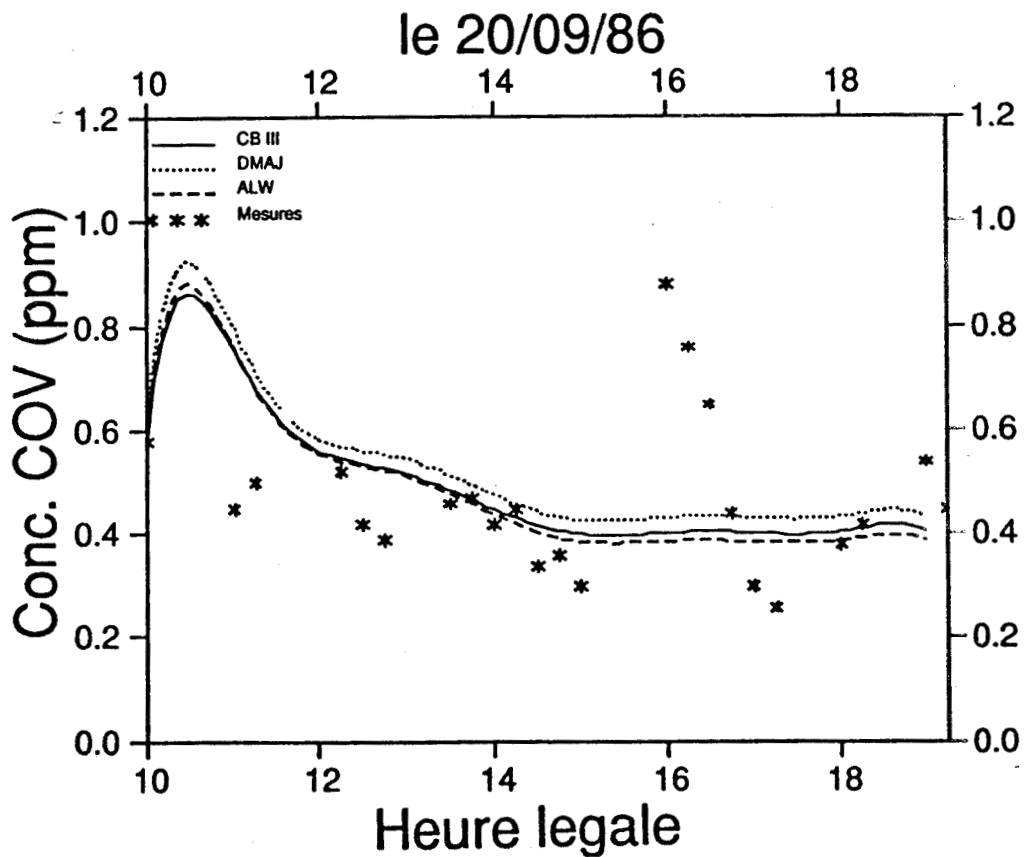


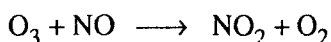
Figure 27 : Comparaison des concentrations de COV mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents

Mécanisme ALW

Famille	PROP	ALCA	ETHE	C ₃ H ₆	BUTE	BZ	TOL	XYL	ACET	MEK	FORM	ALD	RCHO
Réactivité	0,0545	0,3288	0,0403	0,0502	0,0065	0,0261	0,1704	0,2703	0,0013	0,0166	0,0013	0,0130	0,0207

Résultats des simulations

Les résultats obtenus pour l'ozone sont illustrés sur la figure 21, avec une valeur de la concentration de NOx en altitude de 0,075 ppm. Une fois de plus, nous constatons que c'est le mécanisme CB III qui donne les "meilleurs" résultats bien qu'il y ait une sous-prédiction assez marquée (-35 %). Il en est de même avec les mécanismes DMAJ et ALW. La valeur adoptée de 8 ppb pour la concentration de NOx en altitude améliore considérablement les résultats notamment pour ce qui concerne le mécanisme CB III (figure 22). Toutefois, l'allure générale de cette courbe ne rend pas compte de l'augmentation instantanée de la concentration d'ozone que nous avons mesurée sur le terrain puisque, jusque 10h30, la concentration d'ozone simulée par le mécanisme CB III diminue pour augmenter ensuite et atteindre de nouveau sa valeur initiale aux environs de 12 heures. La forte concentration initiale de NOx introduite dans le modèle (0,066 ppm dont 0,04 ppm est sous la forme NO) peut expliquer cette observation. En effet, l'ozone présent dans la masse d'air à 10 heures entre immédiatement en réaction avec le monoxyde d'azote NO en excès selon la réaction :



ce qui explique cette diminution précoce de la concentration d'ozone dans les premières heures de la simulation. Nous avons pu vérifier qu'en introduisant une valeur beaucoup moins élevée en NOx (0,036 ppm dont 0,021 ppm sous forme de NO), la courbe obtenue par simulation avec le mécanisme CB III se rapproche des points mesurés et la diminution de la concentration d'ozone dans les premières heures de la simulation n'apparaît plus (figure 23).

En ce qui concerne le PAN, on constate que les concentrations simulées à l'aide du mécanisme DMAJ sont très loin de la réalité. Pour les 2 autres mécanismes, seuls les 2 avant-derniers point de mesure sont simulés correctement (figure 24). Les résultats de la simulation réalisée avec le mécanisme ALW et pour une concentration de NOx en altitude égale à 8 ppb sont aussi considérablement améliorés (figure 25). Ceci est notamment dû au fait qu'une concentration en NOx en altitude de 0,075 ppm paraît peu vraisemblable dans ce cas (c'est-à-dire en présence de 0,1 ppmC de COV et surtout de 0,007 ppm d'O₃).

Pour ce jour, nous avons tracé les courbes d'accumulation de NOx (figure 26) et COV (figure 27) en fonction du temps d'après les résultats obtenus par simulation avec les 3 mécanismes chimiques et en les comparant aux mesures effectuées sur le terrain. Ce qui apparaît le plus frappant sur ces 2 figures, c'est que les trois mécanismes chimiques qui sont très différents au point de vue structural et mécanistique donnent, pour ce cas des concentrations en hydrocarbures et NOx quasiment identiques.

3.3.5 Simulation de la journée du 21/09/86

Pour ce jour, nous avons eu un cas de stagnation quasi-parfaite c'est-à-dire que la colonne d'air considérée est restée bloquée sur la ville toute la journée. La vitesse maximale enregistrée ce jour-là fut en effet de 1 m/s avec une moyenne sur toute la journée de 0,54 m/s et une direction enregistrée variant entre 0 et 341° par rapport au Nord. Nous avons pu observer, à cette occasion, qu'à de si faibles vitesses de vent, les directions correspondantes ne sont pas très significatives. La carte correspondant à ce jour n'est pas reproduite ici puisqu'elle correspond simplement à un cercle de 10 km de diamètre entourant la ville de Strasbourg.

Les données d'entrée sont les suivantes :

La constante de vitesse de la photolyse de NO_2 a été atténuée par un facteur multiplicatif égal à 0,790 (pour les autres réactions photolytiques, voir tableau III)

Hauteurs de mélange mesurées :

Heure légale	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
H en m	50	100	180	300	365	480	715	715	715	715

On notera une certaine imprécision au départ, due au fait qu'à 9h il y a inversion au sol et nous avons, pour cette heure adopté la valeur estimée de 50 m.

Rapports d'émissions :

Heure légale	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
rapport d'émission	1	0,867	0,817	1,042	1,125	1,067	1,117	1,15	1,292	1,408

Concentrations initiales mesurées à 9 h : $\text{O}_3 = 0,01 \text{ ppm}$; $\text{NO}_x = 0,057 \text{ ppm}$; $\text{COV} = 0,73 \text{ ppm}$; $\text{PAN} = 4,1 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}$.

Pour les **concentrations en altitude**, celles qui sont obtenues par la valeur moyenne du réseau ASPA la veille sont : $\text{O}_3 = 0,021 \text{ ppm}$; $\text{NO}_x = 0,112 \text{ ppm}$ et $\text{COV} = 0,38 \text{ ppmC}$. Pour le jour en question, il n'y a que pour NO_x qu'une valeur est disponible au Donon : 8 ppb.

Répartition des COV

La répartition calculée par méthode informatisée correspond aux valeurs suivantes :

Mécanisme CB III

Famille	PAR	ETH	OLE	ARO	ALD2	NR	HCHO
Réactivité	0,4804	0,0519	0,0207	0,3231	0,00	0,0192	0,0211

Mécanisme ALW

Famille	PROP	ALCA	ETHE	C ₃ H ₆	BUTE	BZ	TOL	XYL	ACET	MEK	FORM	ALD	RCHO
Réactivité	0,0549	0,3332	0,0274	0,0509	0,0066	0,0264	0,1729	0,2742	0,0013	0,0168	0,0013	0,0131	0,0209

Résultats des simulations

Les concentrations en ozone calculées par le modèle avec les divers mécanismes chimiques et en utilisant une valeur de NOx en altitude provenant du réseau ASPA sont reportées figure 28. Ces courbes mettent en évidence :

- Un très bon accord entre les valeurs calculées avec le mécanisme CB III et les concentrations relevées sur le terrain
- Une sous-prédiction très prononcée des mécanismes DMAJ et ALW

A cause de l'imprécision sur la première valeur de la hauteur de mélange que nous avons fixée arbitrairement à 50 m sur le conseil d'un météorologue, nous avons réalisé, avec les 3 mécanismes une étude de sensibilité sur cette valeur que nous avons fait varier respectivement de 25 m, 50 m, et 75 m, et en fixant la valeur de la concentration de NOx en altitude à 0,008 ppm (valeur Donon). Les courbes correspondantes sont reportées figure 29 (a) pour le mécanisme DMAJ, (b) pour le mécanisme CB III et (c) pour le mécanisme ALW. Si on ne considère que le fait d'avoir modifié la valeur de NOx en altitude, on remarque que les résultats sont améliorés pour les simulations réalisées avec les mécanismes DMAJ (figure 29 (a)) et ALW (figure 29 (c)) en ce qui concerne la prédiction du maximum d'ozone formé. Par exemple, cette valeur qui était de 0,040 ppm (figure 28) pour le mécanisme DMAJ est passée à 0,066 ppm (figure 29 (a)) pour la courbe correspondant à $Hm_0 = 50$ m, toutefois l'allure générale de ces deux courbes est très différente.

Si maintenant, nous portons notre attention sur la variation de la hauteur de mélange initiale pour un mécanisme chimique donné, nous nous apercevons que :

- Les résultats sont encore légèrement améliorés pour le mécanisme DMAJ (figure 29 (a)) lorsque la valeur de la hauteur de mélange initiale (Hm_0) est de 75 m, mais seulement dans la dernière partie de la simulation (à partir de 15 h), c'est-à-dire que la prédiction du maximum d'ozone donnée par le modèle se rapproche de la concentration maximum mesurée sur le terrain. Le passage de $Hm_0 = 25$ m à $Hm_0 = 75$ m a pour effet de diviser par 3 le facteur de dilution défini par :

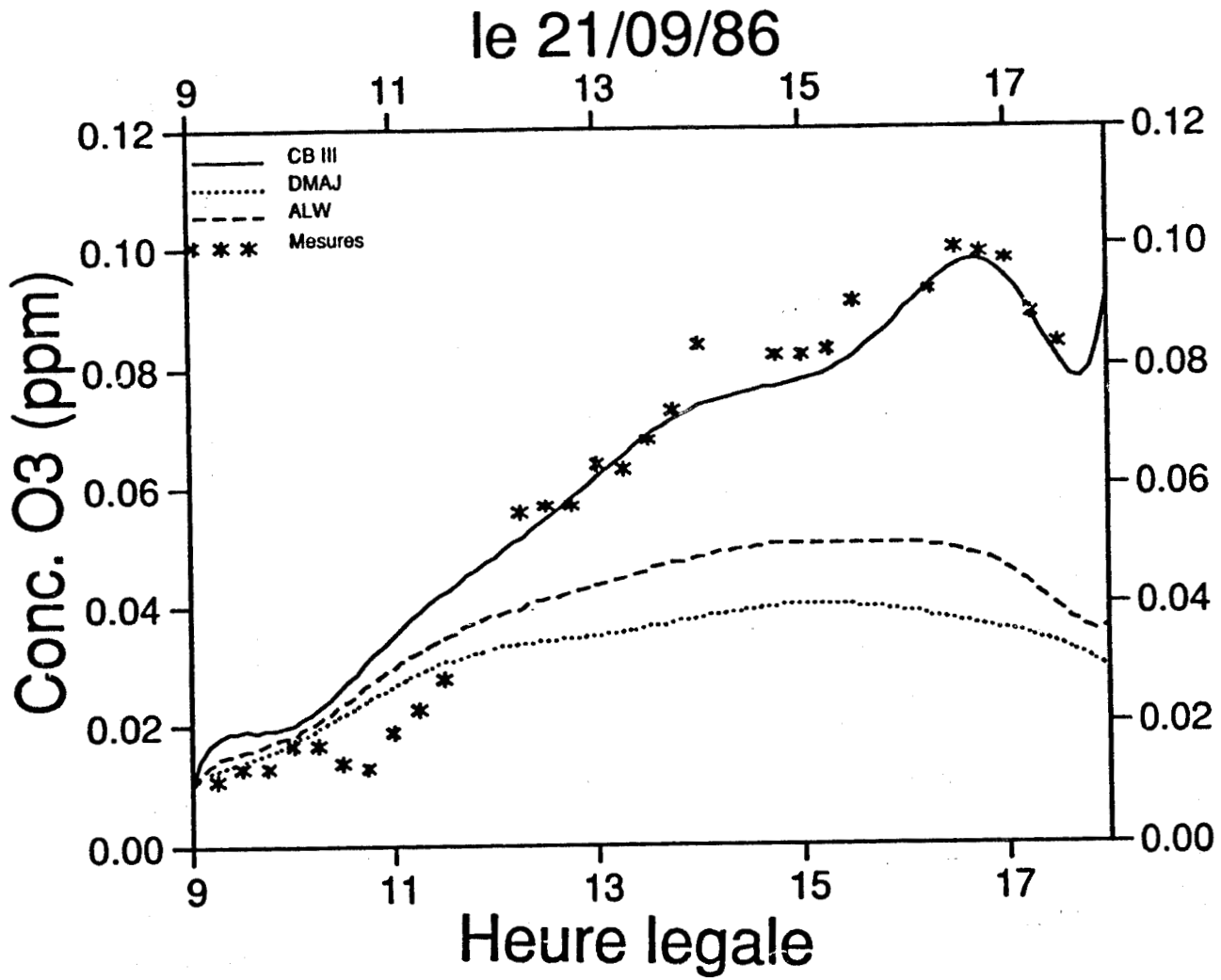


Figure 28 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes différents (concentrations en altitude provenant du réseau ASPA)

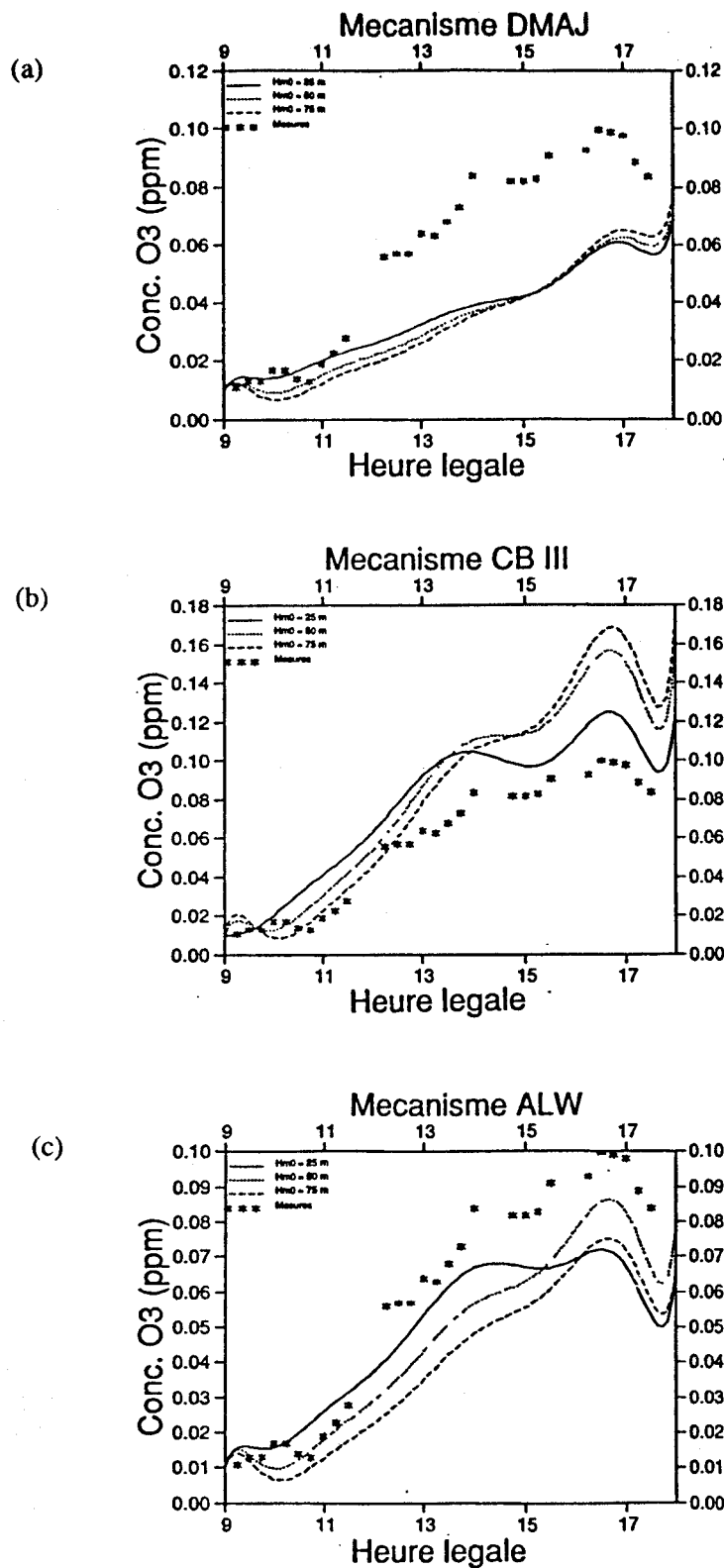


Figure 29 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents :

(a) Mécanisme DMAJ

(b) Mécanisme CB III

(c) Mécanisme ALW

Pour chaque mécanisme chimique, une étude de sensibilité portant sur la valeur initiale de la hauteur de mélange est réalisée (concentrations en altitude : $\text{NO}_x = 0,008 \text{ ppm}$; $\text{COV} = 0,38 \text{ ppmC}$; $\text{O}_3 = 0,021 \text{ ppm}$)

$$F_d = \frac{Hm_{finale}}{Hm_0}$$

avec :

F_d = facteur de dilution

Hm_{finale} = hauteur de mélange finale (ici : 715 m)

Hm_0 = hauteur de mélange initiale

Les différents facteurs de dilution correspondant aux 3 essais réalisés sont calculés dans le tableau suivant :

Hauteur de mélange initiale (Hm_0)	Facteur de dilution (F_d)
25 m	28,6
50 m	14,3
75 m	9,5

- Pour le mécanisme CB III (figure 29 (b)), la même tendance est observée c'est-à-dire que l'augmentation du facteur de dilution qui correspond à une plus grande dilution des polluants dans la masse d'air induit une formation d'ozone plus précoce mais cependant plus faible. L'écart entre les valeurs extrêmes calculées avec ce mécanisme est beaucoup plus important que celui que nous avons observé avec le mécanisme DMAJ.

- Les résultats obtenus avec le mécanisme ALW sont assez surprenants puisque pour l'essai correspondant à $Hm_0 = 50$ m, le maximum d'ozone calculé par le modèle est de 0,082 ppm ($F_d = 14,3$) alors qu'il n'est que de 0,071 ppm pour $Hm_0 = 75$ m ($F_d = 9,5$). La dilution étant plus importante dans le premier cas, le maximum d'ozone calculé devrait être inférieur.

En ce qui concerne le PAN, les résultats obtenus sont représentés figure 30 et on constate que les valeurs mesurées sont encadrées par les courbes correspondant aux simulations réalisées d'une part avec le mécanisme DMAJ (inférieure) et d'autre part avec les mécanismes CB III et ALW (supérieures). Toutefois aucune des 3 courbes calculées n'est proche des mesures.

Disposant d'un certain nombre d'autres mécanismes chimiques, nous avons, dans un deuxième temps, réalisé les simulations avec les mêmes données d'entrée et les résultats concernant l'ozone sont rassemblés figures 31 et 32. Pour les mécanismes chimiques appartenant à la famille des mécanismes de DODGE, on remarquera (figure 31) que le mécanisme de DODGE initial, noté D1, donne pour ce cas des concentrations simulées en ozone plus proches des valeurs relevées sur le terrain que le mécanisme de DODGE dont les constantes de vitesse ont été remises à jour (DMAJ).

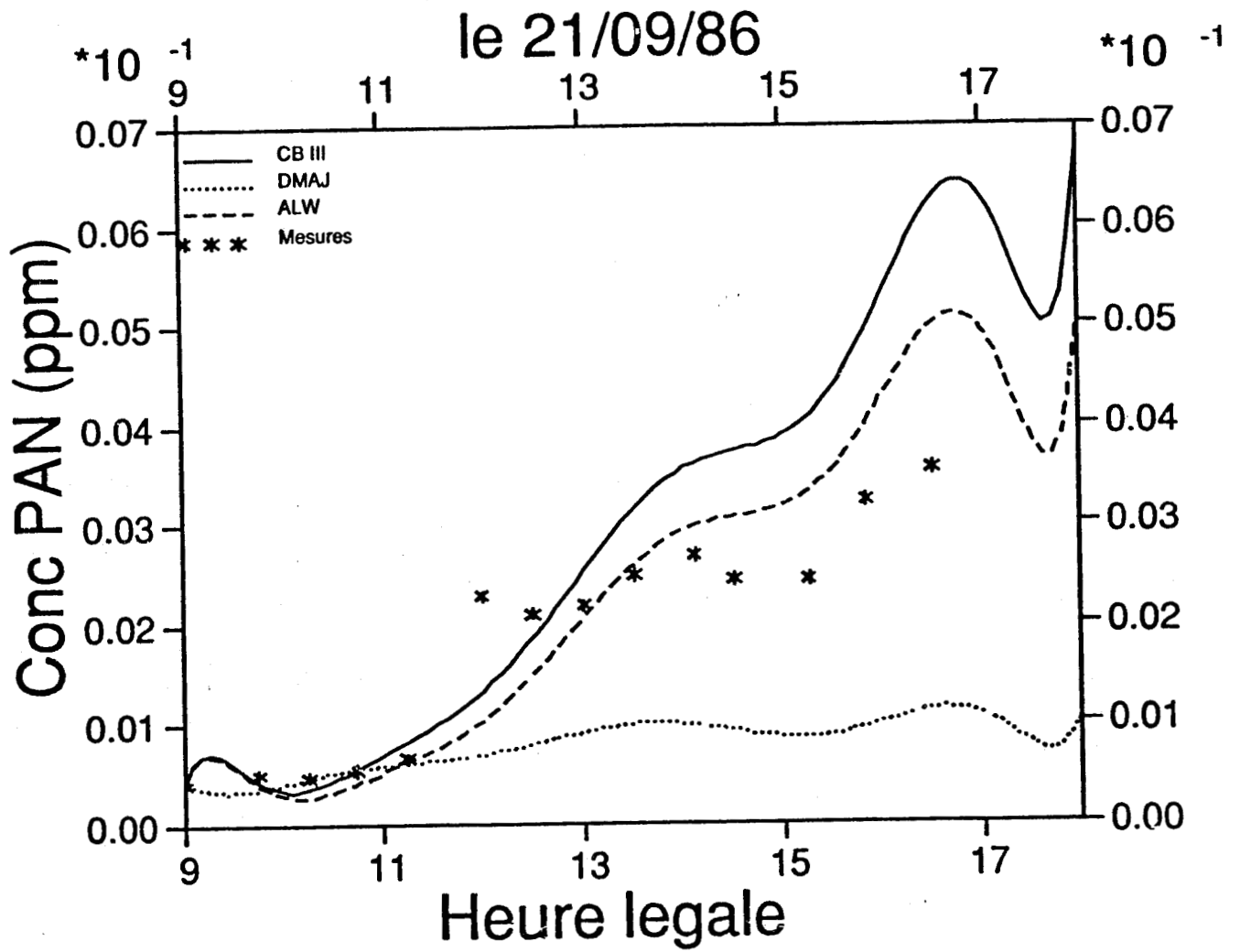


Figure 30 : Comparaison des concentrations de PAN mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents (concentrations en altitude : $\text{NO}_x = 0,008 \text{ ppm}$; $\text{COV} = 0,38 \text{ ppmC}$; $\text{O}_3 = 0,021 \text{ ppm}$; Hauteur de mélange initiale = 50 m)

Pour les mécanismes appartenant à la famille du Carbon-Bond (CB III, CB IV et CB X), ce sont les résultats du mécanisme CB IV qui se rapprochent le plus des valeurs mesurées (figure 32) pour ce qui concerne le début de la simulation (de 9 à heures) et à partir de 12 heures, ce sont les résultats du mécanisme CB III.

Limites de la méthode de calcul de l'atténuation des constantes

Une deuxième série de simulations ont été réalisées avec les mécanismes décrits ci-dessus (D1, DMAJ, CB III, CB IV et CB X) mais cette fois en ne considérant aucune atténuation pour les constantes photolytiques. Pour chaque mécanisme, nous avons calculé le pourcentage de diminution de la concentration maximale d'ozone formée lorsque l'atténuation est prise en compte (P) :

$$P = 1 - \frac{[O_3]_{AT}}{[O_3]}$$

avec :

$[O_3]_{AT}$ = concentration maximale d'ozone calculée par le modèle lorsque les constantes photolytiques sont atténuées

$[O_3]$ = concentration maximale d'ozone calculée par le modèle lorsque celui-ci tourne par ciel clair (aucune atténuation)

Pour l'ozone, les calculs montrent qu'il apparaît une variabilité notable de la sensibilité des divers mécanismes chimiques à l'atténuation des constantes photolytiques, le mécanisme le moins sensible étant le mécanisme DMAJ (diminution de 11,3 % de l'ozone) et le plus sensible, le mécanisme CB X (diminution de 19,5 %). Les résultats sont rassemblés dans le **tableau VI** suivant :

Mécanisme chimique	P = Pourcentage de diminution d'ozone lorsque l'atténuation est considérée
Mécanisme D1	14,4 %
Mécanisme DMAJ	11,3 %
Mécanisme CB III	17,7 %
Mécanisme CB IV	15,7 %
Mécanisme CB X	19,5 %

Tableau VI

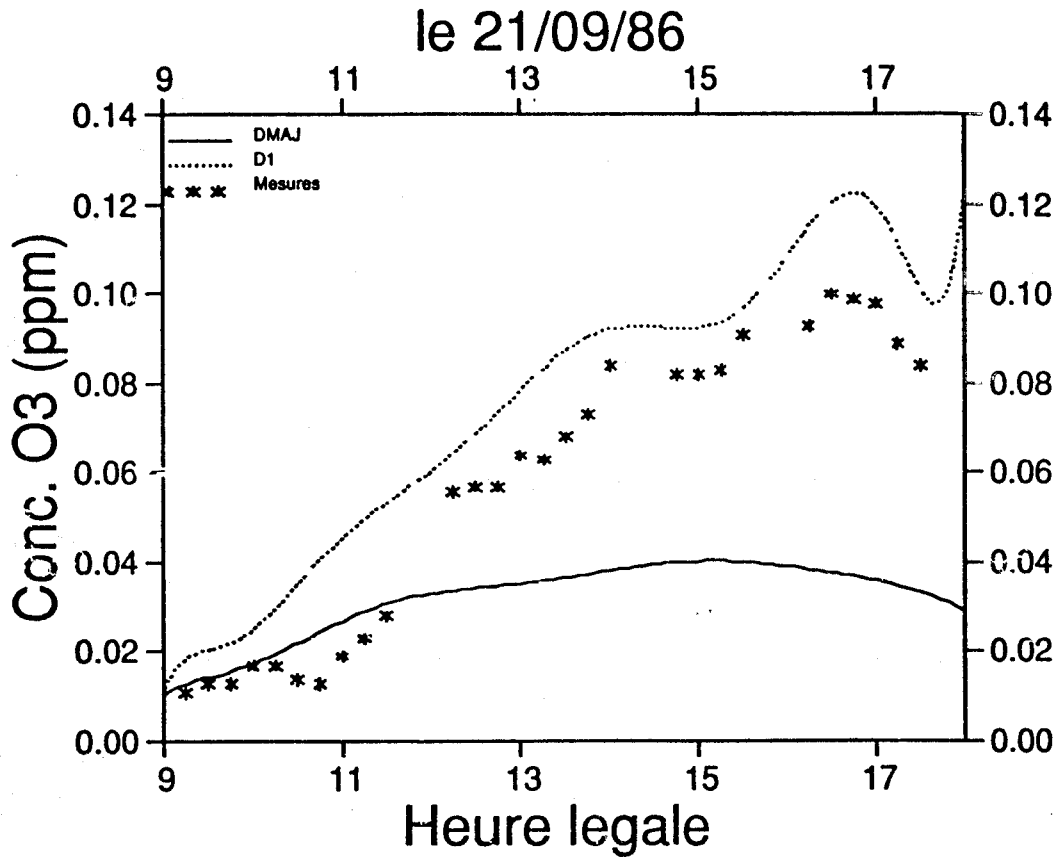


Figure 31 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 2 mécanismes chimiques appartenant à la famille du mécanisme de DODGE (concentrations en altitude : $\text{NO}_x = 0,008 \text{ ppm}$; $\text{COV} = 0,38 \text{ ppmC}$; $\text{O}_3 = 0,021 \text{ ppm}$; Hauteur de mélange initiale = 50 m)

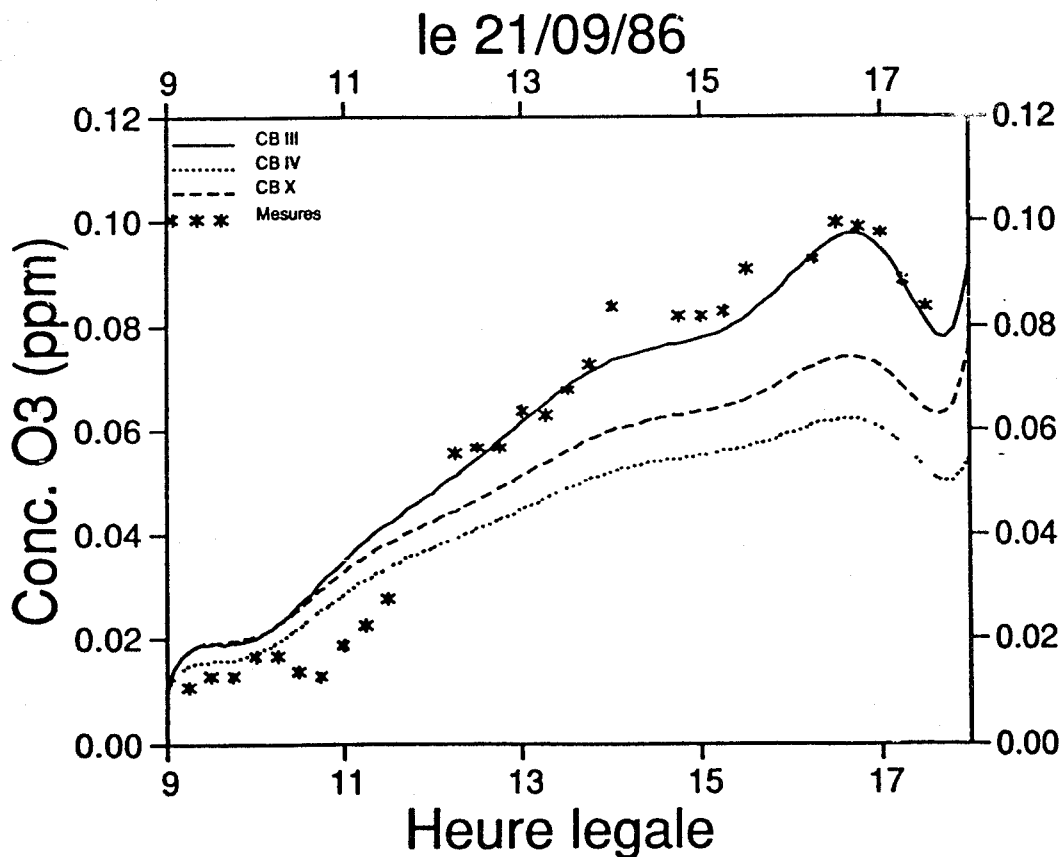


Figure 32 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 2 mécanismes chimiques appartenant à la famille du Carbon-Bond (concentrations en altitude : $\text{NO}_x = 0,008 \text{ ppm}$; $\text{COV} = 0,38 \text{ ppmC}$; $\text{O}_3 = 0,021 \text{ ppm}$; Hauteur de mélange initiale = 50 m)

Pour le PAN, les résultats sont présentés dans le tableau VII :

Mécanisme chimique	Pourcentage de diminution de PAN lorsque l'atténuation est considérée
Mécanisme D1	11,1 %
Mécanisme DMAJ	13,7 %
Mécanisme CB III	16,9 %
Mécanisme CB IV	18,2 %
Mécanisme CB X	17,6 %

Tableau VII

D'après ces calculs, on constate donc que la couverture nuageuse a pour effet de diminuer la formation d'oxydants photochimiques tels que l'ozone (figure 33 (a)) et le PAN (figure 33 (b)). Toutefois, cette remarque n'est pas applicable à tous les polluants puisque ces mêmes calculs ont montré que les concentrations de HNO_2 et de NO_2 augmentent par ciel couvert (puisque les vitesses de photolyse de ces deux espèces diminuent).

Jusqu'ici, nous avons toujours considéré un coefficient net d'atténuation que nous avons estimé en réalisant une moyenne sur l'ensemble de la journée ; ce coefficient peut toutefois varier d'une heure à l'autre. C'est pourquoi nous avons essayé d'estimer les différences possibles entre deux ensembles de simulations : le premier ayant des coefficients nets d'atténuation moyennés sur la journée et le deuxième ayant des coefficients nets d'atténuation moyennés sur une heure et estimés selon la même procédure. Le résultat de ces simulations comparatives réalisées avec le mécanisme CB IV sont présentés figure 34 (a) pour l'ozone et 34 (b) pour le PAN ; ces deux ensembles de simulations ont été réalisés avec les mêmes données d'entrée que pour les figures 33 (a) et 33 (b) excepté les émissions qui ont été considérées nulles en fonction du temps. Il est clair que dans ce cas les deux catégories de résultats sont très proches.

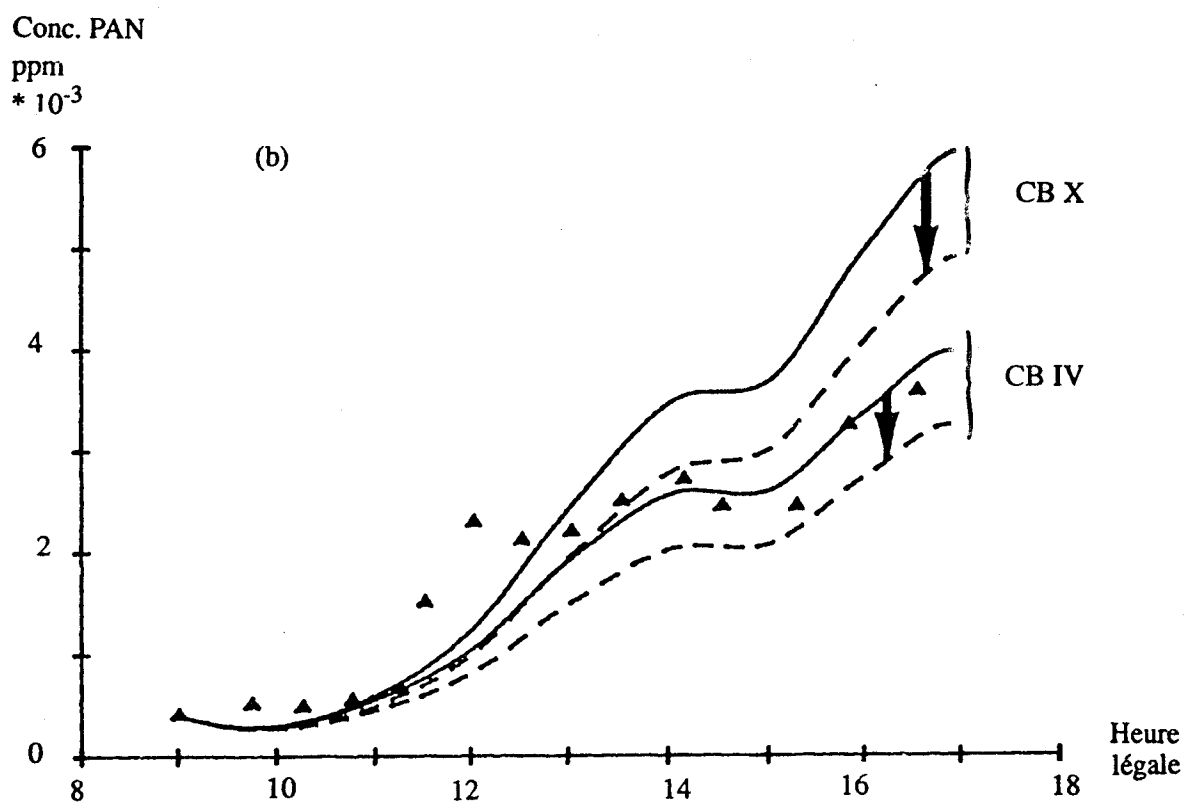
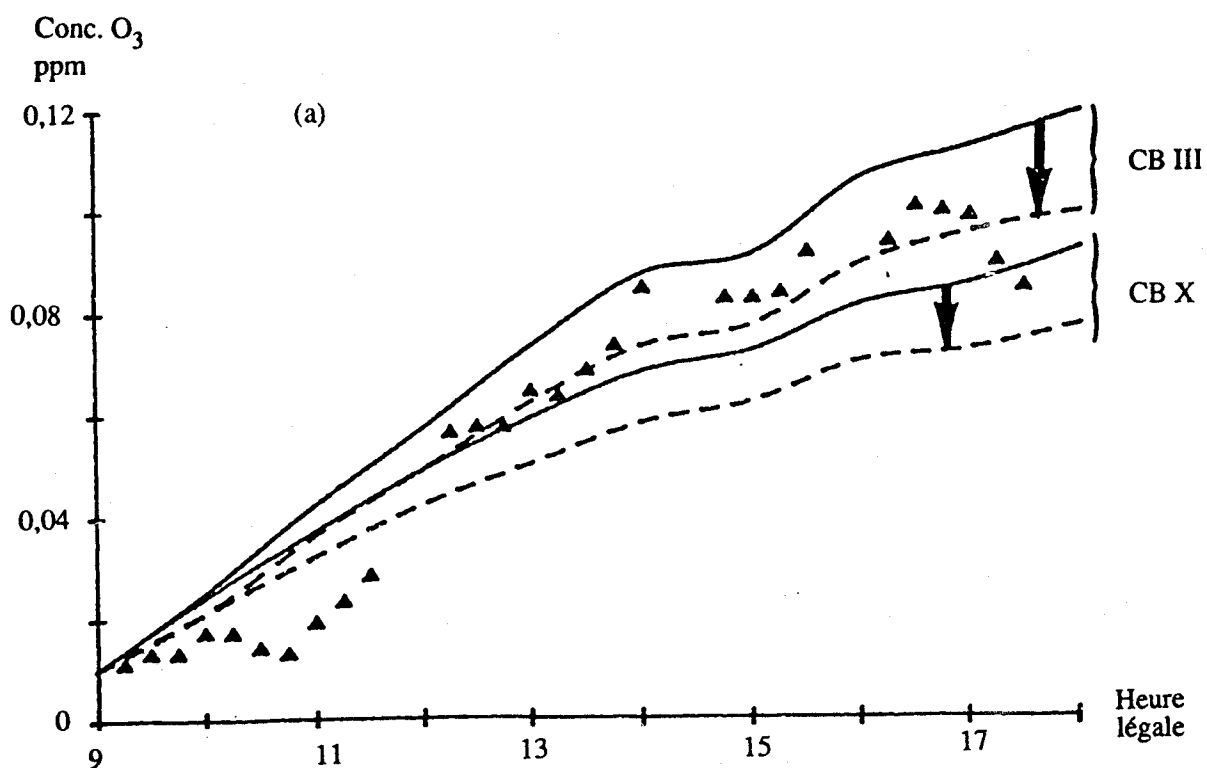


Figure 33 : (a) Variation diurne des concentrations d'ozone mesurées et calculées avec les mécanismes CB III et CB X
(b) Variation diurne des concentrations de PAN mesurées et calculées avec les mécanismes CB IV et CB X

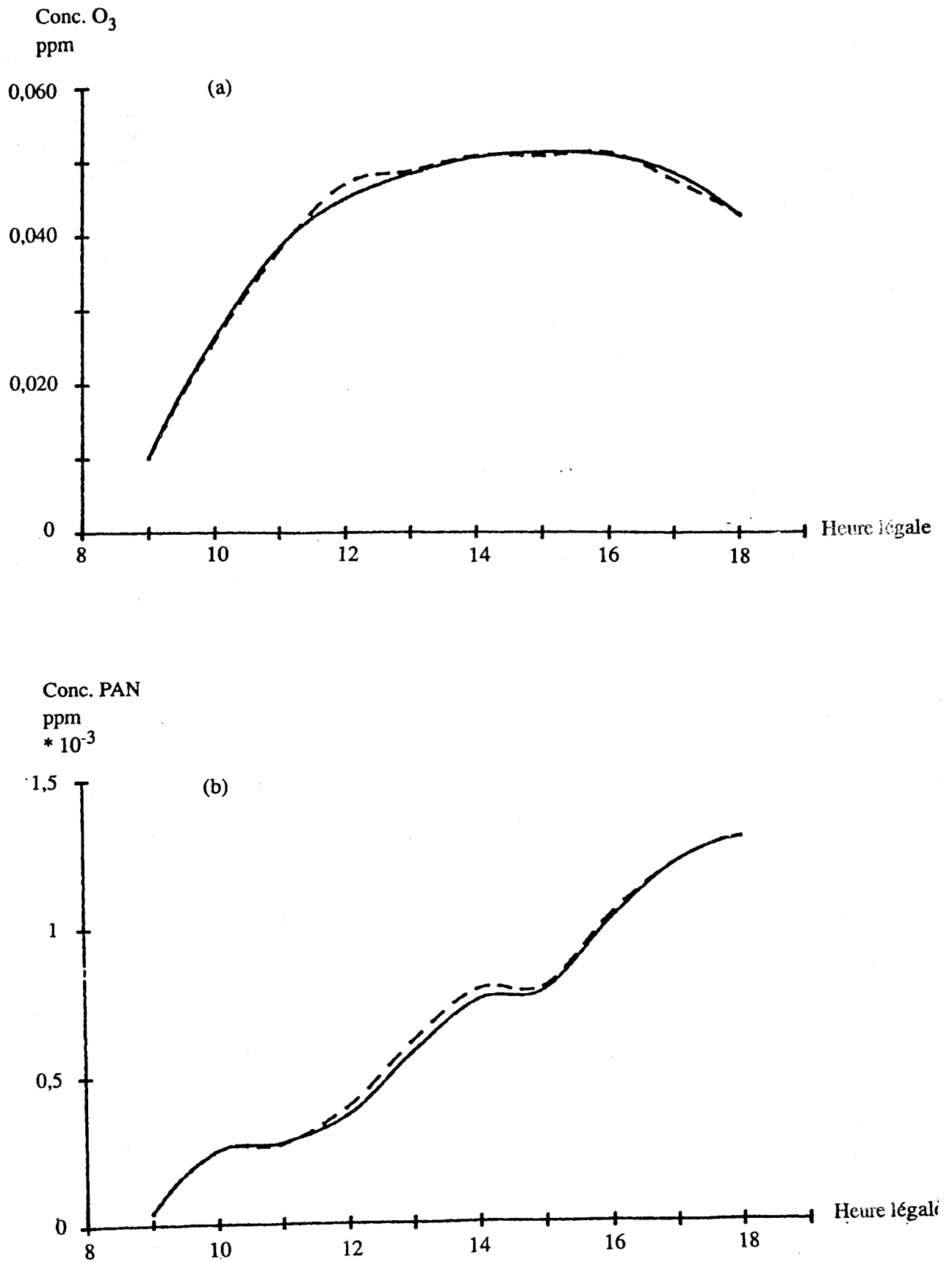


Figure 34 : (a) Variation diurne des concentrations d'ozone calculées avec des coefficients d'atténuation moyennés sur une journée (—) ou avec des coefficients moyennés sur une heure (---)
(b) Variation diurne des concentrations de PAN calculées avec des coefficients d'atténuation moyennés sur une journée (—) ou avec des coefficients moyennés sur une heure (---)

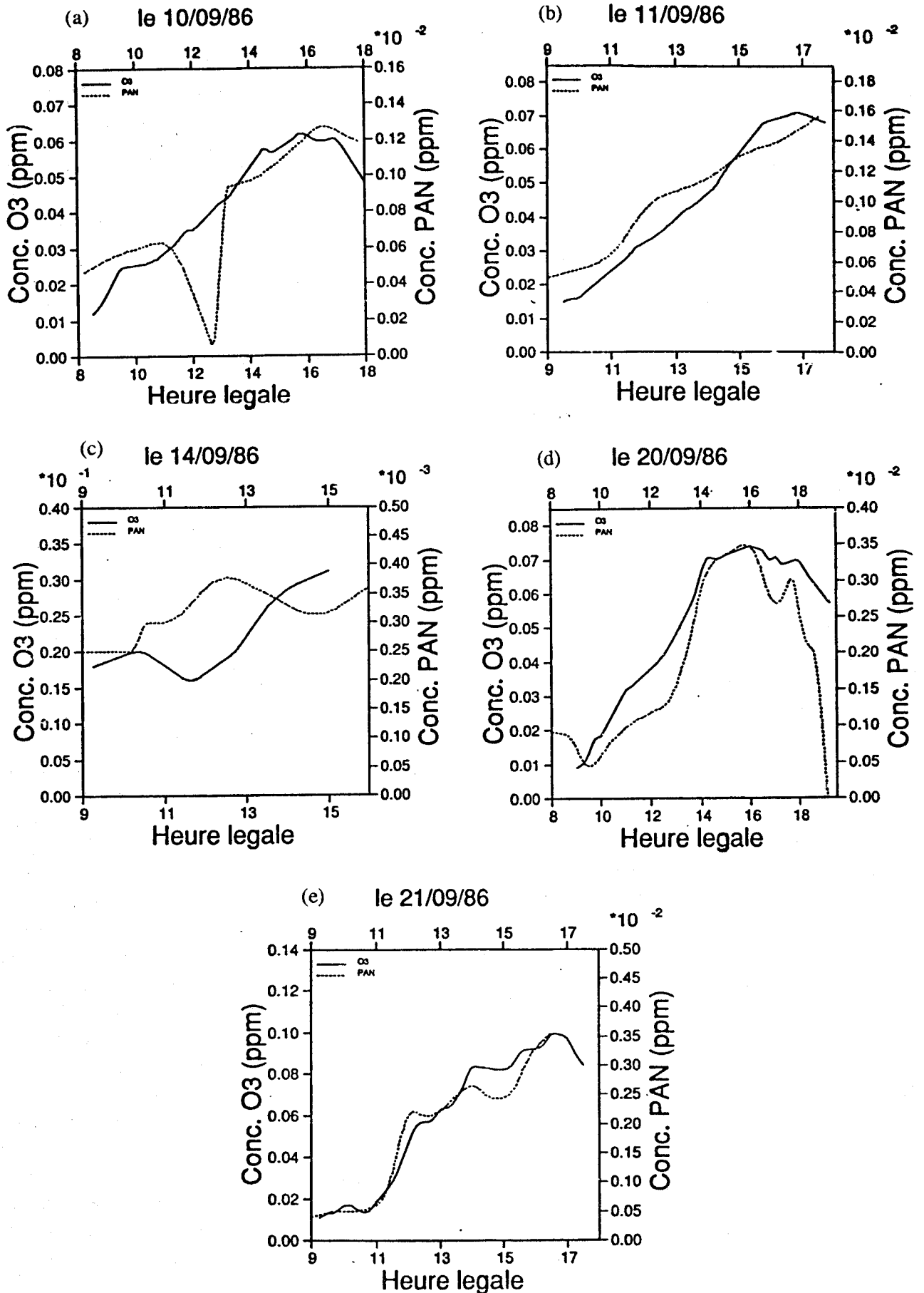


Figure 35 : Comparaison des concentrations d'ozone et des concentrations de PAN mesurées sur le terrain

3.4 Comparaison des valeurs mesurées en ozone et en PAN

Pour chaque jour de la campagne de mesures où des simulations ont été réalisées, nous avons voulu comparer les concentrations en ozone et en PAN mesurées sur le terrain afin de vérifier le fait, déjà observé par ailleurs (28), que les courbes d'accumulation de ces deux espèces suivent des évolutions très parallèles. Les résultats sont représentés figure 35 (a) à 35 (e). Ces courbes, reliant tous les points mesurés ont été tracées sur un même graphe avec des échelles différentes pour l'ozone (graduation à gauche) et le PAN (graduation à droite). Il existe une différence très notable quant à l'allure de ces courbes uniquement pour la journée du 14/09/86 (figure 35 (c)).

3.5 Examen critique des résultats

3.5.1 Au niveau de la réalisation de la campagne

En ce qui concerne la réalisation de la campagne elle-même, sans discuter pour le moment la validité des méthodes employées on peut faire les remarques suivantes :

Incertitude sur les mesures

A propos de la trajectoire, elle présente des parties interpolées dues aux périodes de non-mesure pendant le déplacement du camion-laboratoire : nous avons remédié à cet inconvénient lors d'une campagne de mesures effectuée en septembre 1987 dans la région de Fos-Berre en utilisant deux véhicules au lieu d'un, prenant le relais l'un de l'autre au cours de la journée et reliés par l'intermédiaire d'une liaison phonique. Nous allons décrire brièvement cette méthode : Au moment choisi pour le début des expériences, deux laboratoires mobiles équipés d'un mât télescopique sont mis à l'arrêt côte à côte, à la sortie d'une ville par exemple. Chaque mât supporte un anémomètre qui mesure les composantes nord et est du vent. A partir de ce moment, chaque camion calcule les vitesses et direction du vent et les moyennes sur des espaces de temps de 3 à 15 minutes. Les données provenant de chaque anémomètre sont rassemblées sur le même ordinateur, à la fois pour comparer les résultats et pour connaître tout le long de la journée de façon continue les caractéristiques du vent, afin de tracer sur une carte la trajectoire de la colonne d'air. En effet, le point initial est considéré comme étant le centre d'une masse d'air dont la taille est sélectionnée en fonction de la distribution spatiale des polluants ; un diamètre de 10 km correspondant à la dimension courante d'une zone urbaine est généralement convenable. Lorsque la masse d'air se déplace, les deux camions encore à l'arrêt ont tendance à sortir du panache en mouvement. C'est pourquoi, un des deux camions-laboratoires (nommé A) va quitter sa place et se diriger vers un nouveau site de mesures qui est choisi en utilisant la trajectoire déjà tracée et la partie extrapolée (n'existant pas encore), pour un laps de temps jugé suffisant pour que ce véhicule atteigne le nouveau site. Durant le déplacement de ce véhicule (A), le véhicule B toujours à l'arrêt, continue les mesures et précise ainsi la trajectoire en corrigeant la partie extrapolée ; ces renseignements sont alors transmis par radio au camion A toujours en mouvement qui va alors s'arrêter à l'endroit correct. Lorsque A a recommencé à son tour à faire des mesures, le camion B

quitte son emplacement et se dirige vers un 3^{ème} site de mesures déterminé de la même façon. Ce procédé est répété toute la journée, A et B fonctionnant ainsi en relais. Cette méthode utilise donc une très grande densité de mesure de vitesse et de direction du vent, sans partie extrapolée le long de la trajectoire ; une pareille densité de mesures n'a, à notre connaissance, jamais été décrite dans la littérature.

Les mesures de concentrations réalisées au moyen des appareils automatiques sont comme toutes mesures sujettes à erreur ; pour l'ozone, il existe par exemple des erreurs de mesure possibles à mettre en rapport avec la longueur et l'état des canalisations de téflon utilisées sur la ligne de prélèvement ; la mesure du PAN a été réalisée avec une précision de l'ordre de 10 à 20% ; celle des hydrocarbures par CPG/SM avec une précision de l'ordre de 12% mais nous avons vu que ce pas de temps pour cette mesure est mal adapté à nos besoins (ce temps de prélèvement a toutefois été ramené à environ 30 minutes lors des campagnes de mesures suivantes) ; la hauteur de mélange a été mesurée avec une erreur estimée plus lourde l'après-midi que le matin (ordre de grandeur ± 50 m le matin et ± 100 m l'après-midi). De plus, le jour où la mesure a mis en évidence une inversion au sol, la valeur de 50 m choisie pour la hauteur de mélange est sujette à caution.

En ce qui concerne la méthode de mesure du flux UV, quelques remarques peuvent être faites sur les limitations de cette méthode. En effet, notre appareil n'était pas vraiment bien adapté à la mesure des flux actiniques intégrés sur toutes les directions de l'espace. Nous avons en effet ignoré le facteur $\cos\theta$ et de plus, la relation entre le flux actinique et l'irradiance peut être complexe car il dépend de la dépendance angulaire spécifique de la radiancie (13). Notre méthode est probablement plus adaptée à de faibles albedos de surface. D'autre part, il reste à vérifier que les nuages atténuent de la même façon toutes les longueurs d'onde dans l'UV ; cette question est certainement en rapport avec le spectre de sensibilité de l'appareil UV utilisé et il n'existe aucune preuve de la proportionnalité directe entre l'atténuation intégrée sur l'ensemble du spectre et la diminution de la constante de vitesse d'une réaction photolytique qui peut être très sensible dans une zone restreinte de longueur d'onde. Enfin pour une approche globale, il faudrait que le spectre de sensibilité de l'appareil UV soit proportionnel au spectre solaire dans la région de longueur d'onde d'intérêt. Toutefois, nous n'avons procédé qu'à une mesure globale du rayonnement UV, mais la distribution spectrale est un facteur qu'il faudrait probablement prendre en compte car l'ozone y est très sensible.

Les données d'entrée estimées

Nous n'avons réalisé aucune mesure du profil vertical des principaux polluants, et il s'agit-là d'un handicap sérieux étant donné l'importance des concentrations des polluants en altitude. Les différentes simulations faites avec d'une part les mesures réalisées au Donon et d'autre part les valeurs déduites du réseau fixe de mesure ASPA montrent bien l'attention qu'il faut porter à valeurs. C'est donc là un point qui devrait à l'avenir faire l'objet de mesures.

3.5.2 Au niveau des conceptions sur lesquelles s'appuie le modèle

Le problème majeur posé par l'estimation des émissions de précurseurs ne provient pas à proprement parler d'un inventaire d'émissions indisponible pour cette région mais se situe plutôt au niveau de la prise en compte de ces valeurs par le modèle (voir chapitre 2, paragraphe 2.5.3) et aboutit à un problème plus sérieux qu'on peut considérer comme étant l'histoire de la masse d'air avant qu'elle n'atteigne la zone urbaine prise comme point de départ.

En effet, dans le cas idéal, la masse d'air qui arrive sur la ville est propre et la traverse pendant un laps de temps d'une heure. Dans ce cas, les concentrations initiales en précurseurs (COV et NOx) mesurées sous le vent de la ville sont bien uniquement attribuables aux quantités émises dans cette masse d'air pendant une heure. Si, par contre, cette même masse d'air a stagné plusieurs heures sur la zone urbaine considérée, alors les concentrations initiales mesurées seront très certainement supérieures à celles qu'il serait nécessaire d'inclure dans le modèle. Dans ce cas, il est recommandé d'utiliser une valeur moyenne, mais encore faut-il disposer des moyens expérimentaux et du temps nécessaire pour mettre en place sur le terrain une telle procédure de vérification.

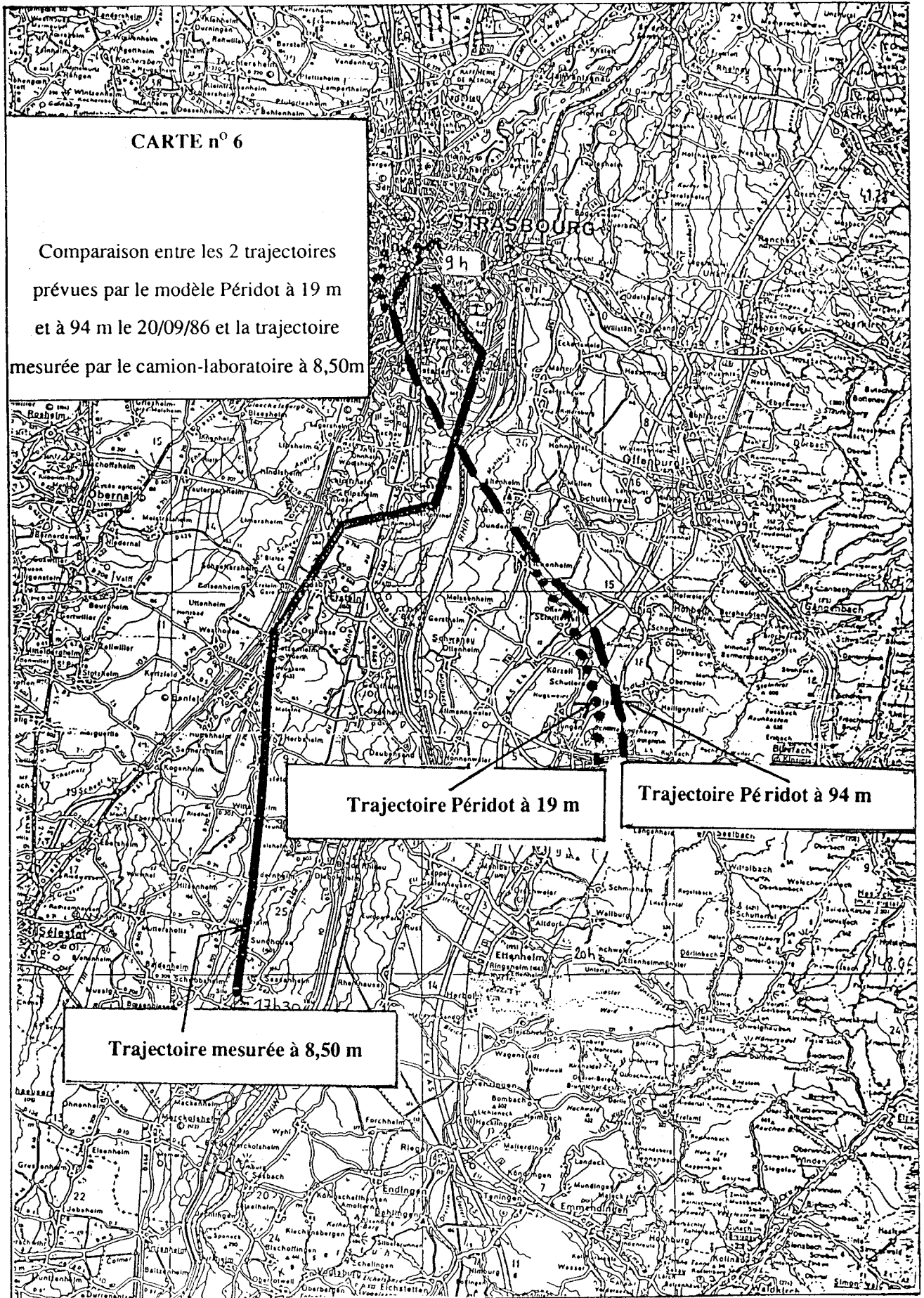
Une solution à ce problème consisterait à se positionner pendant quelques heures au vent de la ville avant l'heure de début de simulation choisie et d'enregistrer les concentrations de COV et NOx. Ensuite, il serait nécessaire de déplacer le camion-laboratoire sous le vent de cette même ville et les concentrations alors enregistrées pourront être attribuées aux concentrations provenant d'un transport auxquelles se seront ajoutées les concentrations uniquement générées par les émissions pendant une heure (qu'on pourra calculer par différence).

Nous n'avons pas été en mesure de réaliser cette opération, mais il sera nécessaire d'en tenir compte dans l'avenir.

La méthode de détermination de la trajectoire à 8,50 m ne prend pas en compte les éventuels profils verticaux de vent : il est intéressant de comparer les trajectoires que nous avons obtenues avec les trajectoires calculées par le modèle Périidot : un exemple est présenté sur la carte n°6, sur laquelle la trajectoire déterminée par le camion-laboratoire est en trait plein, celle calculée par le modèle à 19 m en gros points et celle calculée à 94 m en traits pointillés, pour le 20/09/86 ; on constate une différence très notable qui méritera des études plus approfondies par la suite, comme par exemple réaliser une campagne lors de laquelle nous pourrions comparer plusieurs trajectoires réalisées au niveau du sol avec une trajectoire calculée par le modèle Périidot et une trajectoire mesurée à une certaine altitude au moyen de plusieurs ballons libres pour tenir compte de la diffusion turbulente horizontale avec en plus la possibilité d'analyses avec matériel embarqué à bord d'un zeppelin.

On notera aussi que le modèle ne prend pas en compte l'élargissement du panache en fonction du temps et c'est peut-être là un facteur qu'il faudra aussi considérer.

Il est clair que le choix du mécanisme chimique a aussi une importance cruciale, quand on constate les fortes différences de prédiction du modèle lorsque celui-ci utilise soit le mécanisme de Dodge remis à jour (DMAJ), soit le mécanisme du Carbon-Bond III (CB III) soit le mécanisme ALW. En effet, une brève étude statistique réalisée avec les résultats des simulations de la campagne Vosges-Alsace décrite ci-dessus a montré que dans 90 % des cas, le mécanisme DMAJ était sous-prédictif ainsi que le mécanisme ALW dans (75 % des cas simulés) et que dans 63 % le mécanisme CB III était surprédictif.



3.6 Conclusion

La difficulté que nous avons eu à estimer certaines données d'entrée du modèle telles que les concentrations initiales de précurseurs qu'on peut attribuer uniquement aux émissions ainsi que les concentrations des polluants en altitude a constitué un handicap sérieux à la validation du modèle. Il sera donc nécessaire de tenter d'obtenir ces valeurs à l'avenir. La méthode originale que nous avons employée pour déterminer "in situ" la trajectoire de la masse d'air présentait aussi un inconvénient lié au fait que certaines parties étaient interpolées lors du déplacement du camion-laboratoire. Cette méthode a été améliorée par la suite par l'utilisation de deux camions-laboratoire fonctionnant en relai. Le fait que toutes les mesures de hauteur de mélange aient été effectuées sur un seul site (Kerzfeld) a aussi posé le problème de savoir dans quelle mesure ce site était représentatif de toute la région. C'est pourquoi, nous avons réalisé nous même ces mesures par radio-sondage lors de la campagne de mesures de Fos-Berre, à l'endroit même où le camion-laboratoire stationnait pour réaliser les mesures de polluants.

Le modèle a aussi vu sa structure propre évoluer dans cette étude en particulier en ce qui concerne la prise en compte de la couverture nuageuse. Toutefois, l'utilisation d'un appareil parfaitement adapté à nos mesures semble indispensable à l'avenir. Nous avons aussi observé le problème posé par le choix du mécanisme chimique à incorporer au modèle. Plusieurs études réalisées à ce sujet ont montré qu'il existe une lacune dans la chimie car de nombreux mécanismes diffèrent dans leurs prédictions. De notre point de vue, les deux conclusions majeures résident en deux phrases : (a) la pratique usuelle est de choisir les données d'entrée (dans les limites acceptables) pour obtenir le meilleur accord entre les résultats du modèle et les mesures ambiantes, ce qui compense en partie les différences entre les mécanismes chimiques et (b) à l'heure actuelle, il est impossible de déterminer quel mécanisme simule le mieux la chimie atmosphérique. Ainsi, un effort doit être réalisé sur l'évaluation de la performance des mécanismes chimiques et la modélisation des processus atmosphériques devrait inclure des comparaisons de résultats obtenus avec différents mécanismes.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) CODDEVILLE P., Thèse de 3^{ème} cycle, 1989.
- (2) CLARKE J.F., CHING J.S.K., Aircraft observations of régional transport of ozone in the Northern United States, *Atmos. Envir.*, 17, 1703-1712, 1983.
- (3) WHITE W.H., PATTERSON D.E., WILSON Jr W.E., Urban exports to the nonurban troposphere : results from project MISST, *J. Geophys. Research*, 88, 10745-10782, 1983.
- (4) ALTSCHULLER A.P., Some characteristics of ozone formation in the urban plume of St Louis, Mo, *Atmos. Envir.*, 22, 499-510, 1988.
- (5) TSALKANI N., PERROS P., TOUPANCE G., High PAN concentrations during non-summer periods : a study of two episodes in Créteil (Paris), France, *J. Atmos. Chem.*, 5, 3, 291, 1987.
- (6) LEVEN G., Communauté urbaine de Strasbourg, Communication privée.
- (7) 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 3^{ème} cycle, 1985.
- (8) ATWATER M.A., BROWN P.S. Jr., Numerical computations of the latitudinal variation of solar radiation for an atmosphere of varying opacity, *J. Appl. Meteorology*, 13, 289-297, 1974.
- (9) HAURWITZ G., Insolation in relation to cloud type, *J. Meteor.*, 5, 110-113, 1948.
- (10) PETERSON J.T., Calculated actinic fluxes (290-700 nm) for air pollution photochemistry applications, Rapport U.S. EPA n°600/4-76-025.
- (11) THOMPSON A.M., The effects of clouds on photolysis rates and ozone formation in the unpolluted troposphere, *J. Geophys. Res.*, 89, 1341-1349, 1984.
- (12) ILYAS M., Effects of cloudiness on solar ultra violet radiation reaching the surface, *Atmos. Envir.*, 21, 1483-1484, 1987.
- (13) MADRONICH S., Photodissociation in the atmosphere 1. Actinic flux and the effects of ground reflection and clouds, *J. Geophys. Research*, 92, 9740-9752, 1987.
- (14) DEMERJIAN K.L., SCHERE K.L., PETERSON J.T., Theoretical estimates of actinic (spherical integrated) flux and photolytic rate constant of atmospheric species in the lower troposphere, *Adv. in Envir. Sci. and Technol.*, vol 10, p 430, J.N. Pitts and R.L. Metcalf Ed., John Wiley and Sons, New-York, 1980.
- (15) DECHAUX J.C., ZIMMERMANN V., CODDEVILLE P., A comparison of chemical mechanisms for photochemical smog and acid deposition and its application to a simulation study with a lagrangien model, *J. Atmos. Chem.*, sous presse, 1989.
- (16) SCHERE K.L., DEMERJIAN K.L., Calculation of selected photolytic rate constants over a diurnal range, Rapport U.S. EPA n°600/4-77-015
- (17) WHITTEN G.Z., GERY M., HOGO H., User's manual for exercising OZIPM4 in post-1987 O₃ sip's, Rapport U.S. EPA, vol 1, 1987.
- (18) JEFFRIES H.E., SEXTON K.G., Technical discussion related to the choice of photolytic rates for carbon-bond mechanism in OZIPM/EKMA, Rapport U.S. EPA n° 450/4-87-003, 1987.

- (19) KILLUS J.P., WHITTEN G.Z., A new carbon-bond mechanism for air quality simulation modeling, Rapport U.S. EPA n° 600/3-82-041, 1982.
- (20) WHITTEN G.Z., KILLUS J.P., JOHNSON R.G., Modeling of auto exhaust smog chamber data for EKMA development, Rapport S.A. Inc., 1985.
- (21) WHITTEN G.Z., GERY M., Development of CBM-X mechanisms for urban and regional AQSMs, Rapport S.A. Inc., 1986.
- (22) WHITTEN G.Z., JOHNSON R.G., KILLUS J.P., Development of a chemical kinetic mechanism for the U.S. EPA regional oxidant model, Rapport S.A. Inc., 1986.
- (23) LEONE J.A., SEINFELD J.H., Comparative analysis of chemical reaction mechanisms for photochemical smog, Atmos. Envir., 19, 437-464, 1985.
- (24) ATKINSON R., LLOYD A.C., WINGES L., An updated chemical mechanism for hydrocarbons/NOx/SO₂ photo-oxidation suitable for inclusion in atmospheric simulation models, Atmos. Envir., 16, 1341-1355, 1982.
- (25) ATKINSON R., LLOYD A.C., Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog, J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, 315, 1984.
- (26) KILLUS J.P., WHITTEN G.Z., A new Carbon-Bond mechanism for air quality simulation modeling, Rapport U.S. EPA, Contrat n° 68-02-3281, 1982.
- (27) DECHAUX J.C., GALLOO J.C., Seventh World Clean Air Congress, vol III, Ed. H.F. Hartmann, p475, 1986.
- (28) CARTER W.P.L., WINER A.M., PITTS J.N., Effects of peroxyacetylnitrate on the initiation of photochemical smog, Environ. Sci. Technol., 15, 7, 831-834, 1981.
- (29) JOHNSON F.S., MO T., GREEN A.E.S., Average latitudinal variation in ultra-violet radiation at the earth's surface, Photochem. Photobiol., 23, 179, 1976.

Chapitre 4

Etude des causes de divergences entre les mécanismes chimiques

Les travaux de simulation que nous avons effectués à la suite de la campagne des Vosges montrent bien qu'à l'heure actuelle, il subsiste encore de nombreux problèmes à résoudre concernant les mécanismes chimiques utilisés dans les modèles globaux simulant la formation des oxydants photochimiques dans la troposphère. Nous avons en effet constaté que les concentrations des diverses espèces, en particulier l'ozone et le PAN qui sont des produits dont l'intérêt pratique est le plus grand, calculées à partir de divers mécanismes chimiques tous censés représenter le même phénomène, diffèrent notablement d'un mécanisme à l'autre.

On s'en convaincra en examinant les travaux de DUNKER, KUMAR et BERZINS (1) qui ont simulé des évolutions à partir du modèle EKMA (2), en incorporant successivement quatre mécanismes chimiques différents avec les mêmes données d'entrée :

- le mécanisme initial de DODGE (3)
- le mécanisme du carbon-bond II (4)
- le mécanisme de FALLS et SEINFELD (5)
- le mécanisme ELSTAR (6)

Les diagrammes isopleths tracés à partir de ces données ont été présentés. Rappelons que ces diagrammes donnent, à partir des concentrations initiales en NO_x et COV dont les concentrations sont portées sur les axes, les concentrations maximales calculées en ozone (ou en autre produit). Un seul point du diagramme correspond à un cas réel, tous les autres sont obtenus en réalisant de nombreuses simulations avec des données d'entrée identiques à ce cas, sauf en ce qui concerne les concentrations initiales qu'on fait varier dans le domaine porté sur les axes. Cette variation des concentrations initiales (le matin avant démarrage de l'activité photochimique) est en rapport direct avec les émissions de précurseurs. Les 4 diagrammes isopleths obtenus sont présentés sur la figure 1 dans le cas de l'ozone et on voit qu'ils présentent des différences notables ; par exemple, des concentrations initiales de 0,15 ppm de NO_x et de 0,75 ppmC de COV conduisent à des concentrations maximales en ozone qui sont :

- 0,035 ppm pour le mécanisme de DODGE
- 0,050 ppm pour le mécanisme FSM
- 0,070 ppm pour le mécanisme CB II

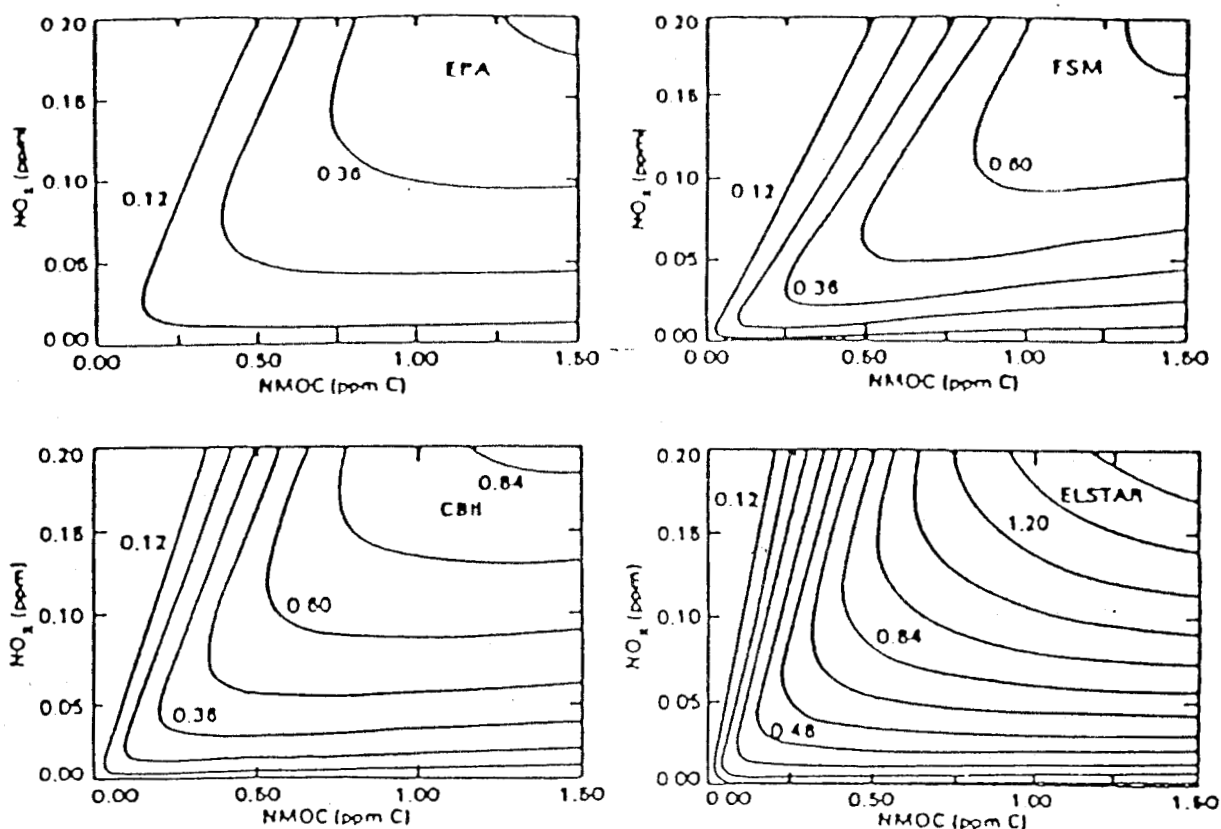


Figure 1 : Diagrammes isopleths des concentrations maximales en ozone (portées sur les courbes) obtenues par simulation numérique et calculées à partir des concentrations initiales variables en NOx et composés organiques non-méthaniques portées sur les axes. Les calculs sont faits en utilisant quatre mécanismes chimiques différents : EPA - FSM - CB III et ELSTAR

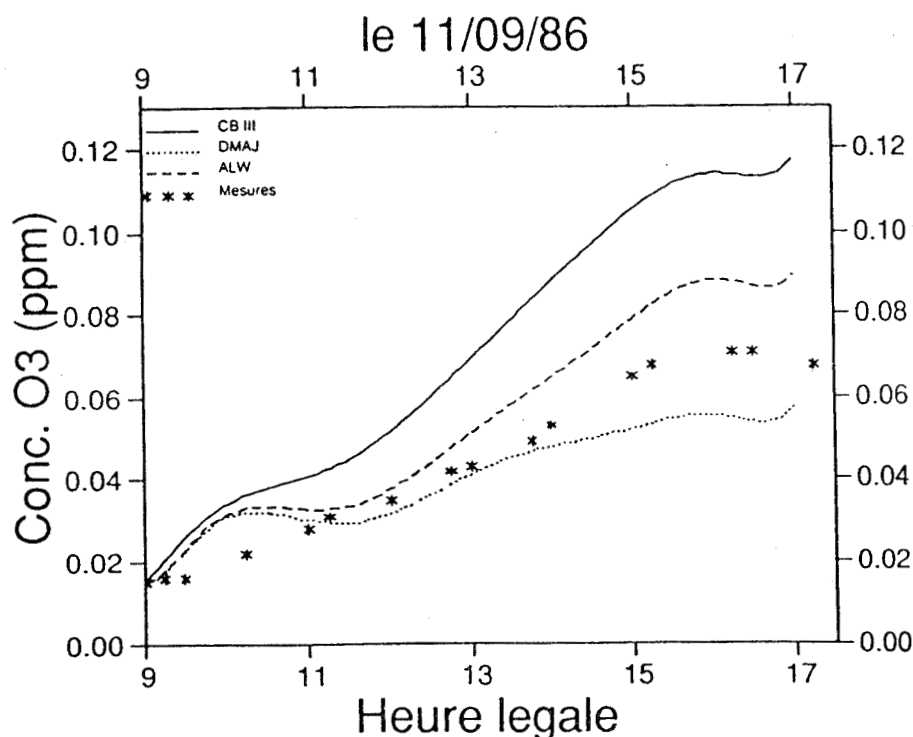


Figure 2 : Comparaison des évolutions mesurées et calculées de l'ozone lors de l'évolution spatio-temporelle du panache urbain de la ville de Strasbourg le 11 septembre 1986. Le calcul est effectué avec 3 mécanismes chimiques différents, toutes les données d'entrée restant identiques (DMAJ = mécanisme de DODGE réactualisé, CB III = mécanisme du Carbon-

- 0,115 ppm pour le mécanisme ELSTAR

Ces divergences sont gênantes, mais certains de ces mécanismes commencent à être sérieusement périmés, en particulier le mécanisme initial de DODGE qui a plus de 10 ans et que nous avons récemment remis à jour (7). Un autre exemple vient des travaux de simulation que nous avons effectués suite aux diverses campagnes de mesure que nous avons mises au point. Pour reprendre l'exemple le plus représentatif de ces divergences de prédiction des divers mécanismes chimiques, nous avons reproduit les résultats des simulations effectuées dans le cadre de la campagne Vosges-Alsace décrite dans le chapitre précédent pour la journée du 11/09/86 (figure 2). En effet, les prédictions du maximum d'ozone calculé par le modèle sont :

- 0,025 ppm pour le mécanisme DMAJ
- 0,060 ppm pour le mécanisme ALW
- 0,090 ppm pour le mécanisme CB III

la concentration d'ozone maximale mesurée sur le terrain étant de 0,070 ppm.

Les modèles atmosphériques du smog photochimique ayant deux intérêts essentiels que nous rappelons ici :

- d'une part permettre la compréhension quantitative du processus de formation des oxydants photochimiques
- d'autre part, dans une optique appliquée, d'étudier les scénarios de réduction des émissions de précurseurs

il est clair que l'étude des causes de divergences entre les divers mécanismes s'impose. Cependant, on n'oubliera pas que toutes les données d'entrée sont des causes d'erreur possibles, et qu'en même temps, il faut envisager l'amélioration des modèles par le jeu de données d'entrée autres que mécanistiques, à savoir les facteurs physiques, météorologiques, métrologiques et d'émission.

4.1 Causes des différences de prédiction entre les divers mécanismes

Comme l'ont montré les travaux réalisés en Alsace, dans le Nord Pas-de-Calais et dans la région de Fos-Berre, on identifie, par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, jusqu'à 300 composés hydrocarbonés différents dans l'atmosphère. En toute rigueur, le mécanisme chimique adopté devrait rendre compte de la dégradation photo-oxydante de ces 300 espèces. Malheureusement, à l'heure actuelle, c'est totalement exclus pour deux raisons :

- on est incapable d'écrire un tel schéma réactionnel, aussi bien sous l'angle mécanistique que sous l'angle cinétique, surtout pour des hydrocarbures assez lourds et de squelette hydrocarboné complexe
- même si cela était possible, on déboucherait sur un mécanisme contenant plusieurs dizaines de milliers de réactions élémentaires, et les systèmes informatiques actuels seraient impuissants à résoudre un tel système d'équations, pour des raisons à la fois techniques et financières

Plusieurs méthodes ont donc été utilisées pour simplifier la formulation de la transformation des hydrocarbures. La procédure la plus directe est la représentation explicite de la dégradation chimique de chaque hydrocarbure individuel qui est sensé jouer un rôle significatif dans la formation photochimique de l'ozone. Toutefois, ce degré de complexité demande un temps de calcul assez important, c'est pourquoi les mécanismes incluant des espèces de remplacement ou les mécanismes condensés sont apparus attractifs.

Il est donc nécessaire d'utiliser des mécanismes simplifiés, mais les procédés de simplification ne sont pas tous équivalents et donnent des mécanismes de structure différente comme le montre la classification de LEONE et SEINFELD (8) qui considèrent que les 3 classes de mécanismes sont :

les mécanismes comportant des espèces de remplacement

ou " surrogate species mechanisms " dans lesquels un nombre limité d'hydrocarbures est censé les représenter tous. Exemple : butane, propylène, formaldéhyde et acétaldéhyde dans le mécanisme de DODGE. Les espèces organiques appartenant à une classe particulière, par exemple les alcanes, sont représentées par un ou plusieurs membres de cette classe avec une paramétrisation plus ou moins grande des chemins réactionnels chimiques. Une autre méthode consiste à condenser les hydrocarbures dans des classes selon une base commune telle que la structure moléculaire ou la classe de réactivité et à utiliser un mécanisme généralisé pour chaque classe.

Ces mécanismes offrent l'avantage d'un mécanisme chimique explicite pour les molécules de remplacement sélectionnées. Toutefois, la performance de tels mécanismes diminue lorsque le mélange hydrocarboné qui est simulé met en jeu des hydrocarbures ayant des réactivités qui diffèrent de façon significative des réactivités des molécules de remplacement.

les mécanismes condensés en familles moléculaires

ou " lumped molecule mechanisms " dans lesquels des espèces type sont censées représenter la chimie de chaque classe. Exemple : le mécanisme d'ATKINSON, LLOYD et WINGES appelé aussi ALW (9). Deux techniques pour condenser les hydrocarbures individuels à l'intérieur de différentes classes ont été utilisées. Dans la première, on utilise une masse molaire moyenne pour obtenir les constantes de vitesse des réactions généralisées, la contribution de chaque membre du groupe étant déterminée par sa concentration initiale et par la constante de vitesse applicable à cette espèce. Dans la seconde, on utilise une technique de pondération de réactivité dans laquelle la concentration d'une espèce représentative est ajustée de façon à ce que sa vitesse de réaction avec le radical OH en utilisant

une valeur de k_{OH} non modifiée, soit la somme des termes $k_{OH} [COV]$ pour chaque espèce individuelle.

Ce type de mécanisme nécessite un certain degré de paramétrisation dans le développement du mécanisme cinétique. En sélectionnant les paramètres appropriés, il est possible d'obtenir une bonne représentation de la chimie des mélanges d'hydrocarbures, mais il existe des difficultés à mettre en place de tels schémas de paramétrisation. Comme le mélange d'hydrocarbures évolue dans le temps, la composition du mélange hydrocarboné change puisque certains hydrocarbures sont plus réactifs que d'autres. Puisque la paramétrisation est définie pour une seule composition, elle deviendra approximative lorsque le mélange va évoluer. Ainsi, de tels mécanismes ne vérifient pas l'équilibre massique du carbone.

les mécanismes condensés en familles structurales

ou " lumped structure mechanisms " pour lesquels une molécule donnée peut être répartie en plusieurs familles selon les types de liaisons carbone-carbone qui s'y trouvent. Ainsi, les atomes de carbone ayant des liaisons similaires sont traités de la même façon sans tenir compte des molécules dans lesquelles ils se trouvent.

L'exemple est le mécanisme du " carbon-bond ". Ainsi, si on considère 3 ppmC de propylène, 1/3 des carbones soit 1 ppmC sera placé dans la famille PAR (parafines), et 2/3 des carbones soit 2 ppmC seront placés dans la famille OLE (oléfines). Ces mécanismes nécessitent eux aussi un certain degré de paramétrisation puisque les cinétiques des entités doivent être déterminées sur la base des cinétiques des molécules. Toutefois, les mécanismes type carbon-bond offrent plusieurs avantages tels que la conservation de l'équilibre massique du carbone, la représentation des propriétés cinétiques des mélanges d'hydrocarbures avec une meilleure précision que les mécanismes condensés utilisant des représentations moléculaires, ainsi qu'une représentation mécanistique qui est peu affectée par la composition du mélange hydrocarboné. Cette approche permet également de répartir assez facilement les hydrocarbures individuels dans les différentes classes et de faire une moyenne sur l'ensemble des paramètres de vitesse de réaction dans chaque groupe de liaison. Un inconvénient est que certains paramètres du mécanisme peuvent varier avec le temps.

Cette complication constitue à nos yeux la première cause probable de divergence entre les prédictions des divers mécanismes, c'est la structure différente du mécanisme en relation avec le mode de simplification adopté et c'est ce que nous appellerons la **cause structurale**.

Il existe une deuxième cause probable de divergence, ce sont des différences dans les valeurs des constantes de vitesse de certaines réactions qui n'ont pas encore été déterminées avec précision ; le choix de la valeur numérique (dans les limites vraisemblables bien entendu) est laissé à l'appréciation de chacun. C'est ce que nous nommerons la **cause cinétique**.

Enfin, le fait que certaines espèces et les réactions afférentes figurent dans un mécanisme et pas dans un autre a aussi certainement une influence, c'est ce que nous appellerons la **cause de présence mécanistique**.

Les deux premières causes de divergences sont les sujets d'étude dévolus à ce travail. Dans la première partie de l'étude, nous avons étudié l'impact du mode de simplification du mélange hydrocarboné sur les prévisions des mécanismes ; dans un deuxième temps, nous avons cherché à cerner les conséquences du choix d'une valeur numérique plutôt que d'une autre en ce qui concerne les constantes de vitesse mal connues, afin d'en déduire si possible un critère de priorité pour les constantes de vitesse qui restent à déterminer expérimentalement.

4.2 Etude de la cause structurale : impact du mode de simplification du mélange hydrocarboné

Afin de faire varier les conditions de travail, nous avons procédé au choix de 5 mélanges hydrocarbonés différents contenant environ 300 composés et qui proviennent des mesures sur le terrain par chromatographie gazeuse et spectrométrie de masse lors des campagnes de mesures réalisées dans la région Vosges-Alsace et la région Nord Pas-de-Calais en septembre et octobre 1986. Ces mélanges très complexes ont donc été simplifiés de trois manières différentes, à savoir :

- selon le mode de simplification qui accompagne le mécanisme de DODGE ; nous utilisons non plus le mécanisme initial de DODGE mais ce même mécanisme mis à jour par nos soins au point de vue des constantes de vitesse et que nous nommons alors mécanisme DM
- selon celui qui accompagne le mécanisme d'ATKINSON LLOYD et WINGES (noté ALW)
- selon celui qui accompagne le mécanisme du carbon-bond III (noté CB III)

Dans chacun des 5 mélanges étudiés, ceci donne 3 compositions simplifiées initiales différentes. Ces 3 compositions simplifiées ont donc été la base de calculs numériques sur ordinateur, en les injectant dans les 3 mécanismes chimiques considérés. Ceci a permis de cerner, pour un mécanisme donné, ce qu'on observe lorsque ce mécanisme est utilisé en adoptant un mode de simplification du mélange hydrocarboné caractéristique d'un autre type de mécanisme. Cette démarche a été schématisée figure 3.

4.2.1 Choix des compositions initiales servant de base aux calculs et traitement des données brutes d'analyse

Nous avons pris nos résultats de mesure parmi des résultats provenant de prélèvements effectués le matin (vers 9 h-10 h), soit dans la périphérie de Strasbourg, soit dans la périphérie de Lille, Arras ou Lens. Parmi 10 compositions possibles, nous en avons choisi 5 qui se rapprochent des compositions recommandées par l'U.S. EPA pour l'applicabilité du mécanisme CB III (Tableau I)

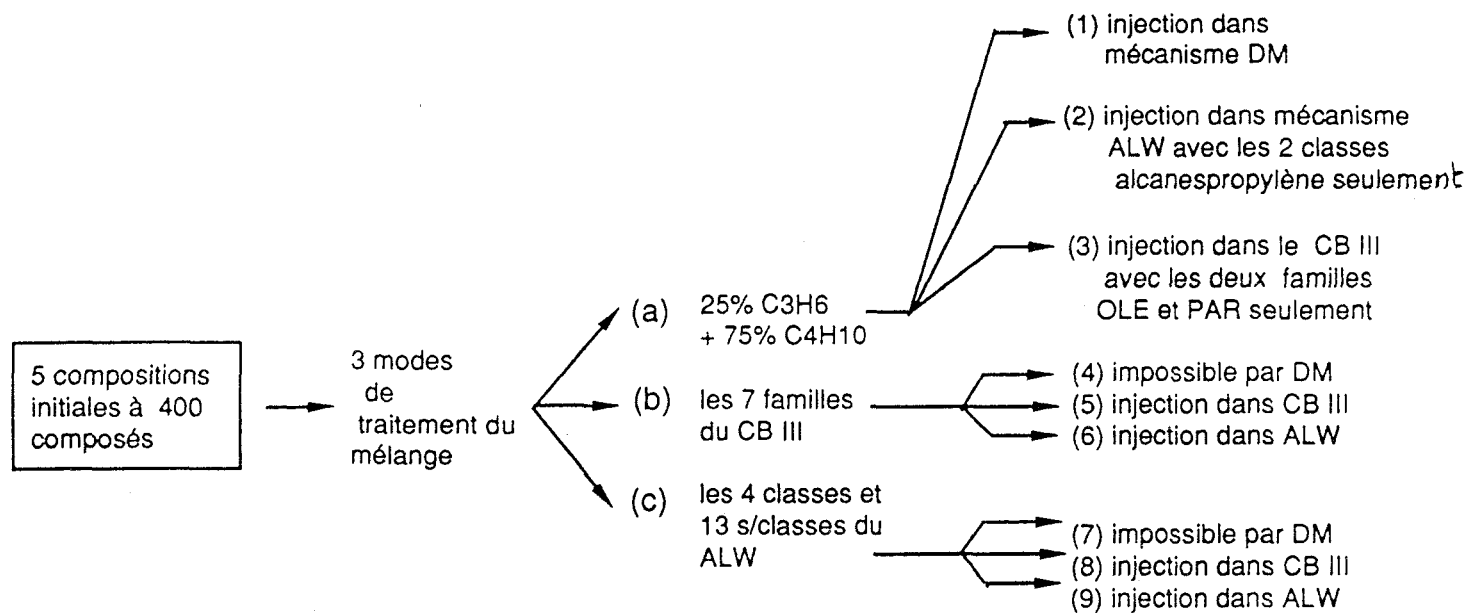


Figure 3 : Démarche adoptée pour l'étude de l'impact du mode de simplification du mélange hydrocarboné

Famille	Fourchette de compositions recommandées
PAR (liaison simple C-C)	0,50 - 0,70
ETH (H ₂ C=CH ₂)	0,02 - 0,11
OLE (double liaison C=C)	0,02 - 0,07
ARO (cycle aromatique)	0,10 - 0,40
CARB (liaison -C(O)-)	0,03 - 0,10
NR (non réactifs)	0,05 - 0,22

Tableau I

Les compositions choisies sont reportées dans le tableau II suivant :

Origine	date de la mesure	Concentration totale en microgramme par m ³	Répartitions calculées dans les diverses familles CB III					
			OLE	PAR	ARO	CARB	ETH	NR
Alsace Strasbourg	10/09/86	135,216	0,0243	0,5235	0,2588	0,0302	0,0444	0,1188
Alsace Strasbourg	11/09/86	123,834	0,0317	0,4782	0,2238	0,0179	0,0938	0,1546
Alsace Strasbourg	20/09/86	409,076	0,0277	0,4803	0,3294	0,0211	0,0539	0,0877
Nord (Arras)	10/10/86	151,769	0,0222	0,5100	0,1976	0,0697	0,0565	0,1440
Pas-de-Calais (Lens)	14/10/86	122,015	0,0408	0,5227	0,2430	0,0338	0,0606	0,0991

Tableau II

Le calcul de la répartition globale des composés analysés par CPG/SM dans les familles des mécanismes CB III et ALW a été réalisé grâce au logiciel LSD. Cette méthode de calcul a déjà été décrite dans le chapitre III (paragraphes 3.2.2.2 et 3.2.2.3). En ce qui concerne le mécanisme ALW, il n'y a pas d'impératifs à respecter concernant les fourchettes de composition.

4.2.2 Résultats

Les calculs ont donc été effectués en utilisant le modèle lagrangien EKMA, et des données d'entrée réalistes provenant des campagnes de mesures réalisées en Alsace et dans le Nord en septembre et octobre 1986.

Premier essai : mesures effectuées le 11/09/86 en Alsace

Concentrations initiales : $(\text{COV})_0 = 0,134 \text{ ppmC}$; $(\text{NOx})_0 = 0,036 \text{ ppm}$; rapport $(\text{NO}_2/\text{NOx})_0 = 0,4$; $(\text{O}_3)_0 = 0,015 \text{ ppm}$; $(\text{PAN})_0 = 5 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}$.

Concentrations en altitude : $\text{O}_3 = 0,060 \text{ ppm}$; $\text{NOx} = 0,017 \text{ ppm}$; $\text{COV} = 0,25 \text{ ppmC}$.

Hauteur de mélange variant de 130 à 1700 m de 6 h à 21 h

Rapports d'émissions considérés entre 6h et 14h :

1 ; 0,397 ; 0,412 ; 0,437 ; 0,309 ; 0,195 ; 0,187 ; 0,285 ; 0,264.

Les compositions selon les divers modes de traitement sont présentées figure 4.

Il est intéressant de comparer les résultats des calculs suivants : B, E et G d'une part et C, D et F d'autre part, en ce qui concerne les concentrations maximales en ozone calculées par le modèle :

- Pour B, E et G, qui sont donc des calculs réalisés avec le mécanisme ALW, on constate que ce mécanisme utilisant son propre mode de traitement du mélange hydrocarboné donne une concentration maximale en ozone de 0,06 ppm (calcul G) ; utilisé avec le mode de simplification DM, on obtient la même valeur (calcul B) ainsi qu'avec le mode de simplification CB III (calcul G).
- Pour C, D et F, calculs effectués avec le mécanisme CB III, on constate que ce mécanisme utilisant son propre mode de traitement donne une concentration maximale (calcul D) de 0,17 ppm ; utilisé avec le mode DM (calcul C) on obtient 0,18 ppm et 0,17 ppm avec le mode ALW.

L'impact du mode de traitement paraît ici quasiment nul.

2^{ème} essai

Les données d'entrée sont identiques au premier essai, sauf la répartition dans les familles du CB III qui provient cette fois de mesures faites à Strasbourg, à savoir :

mécanisme DM toujours la répartition : PROP = 0,25 ; BUT = 0,75 ; HCHO = 0,02 et ALD2 = 0,03.

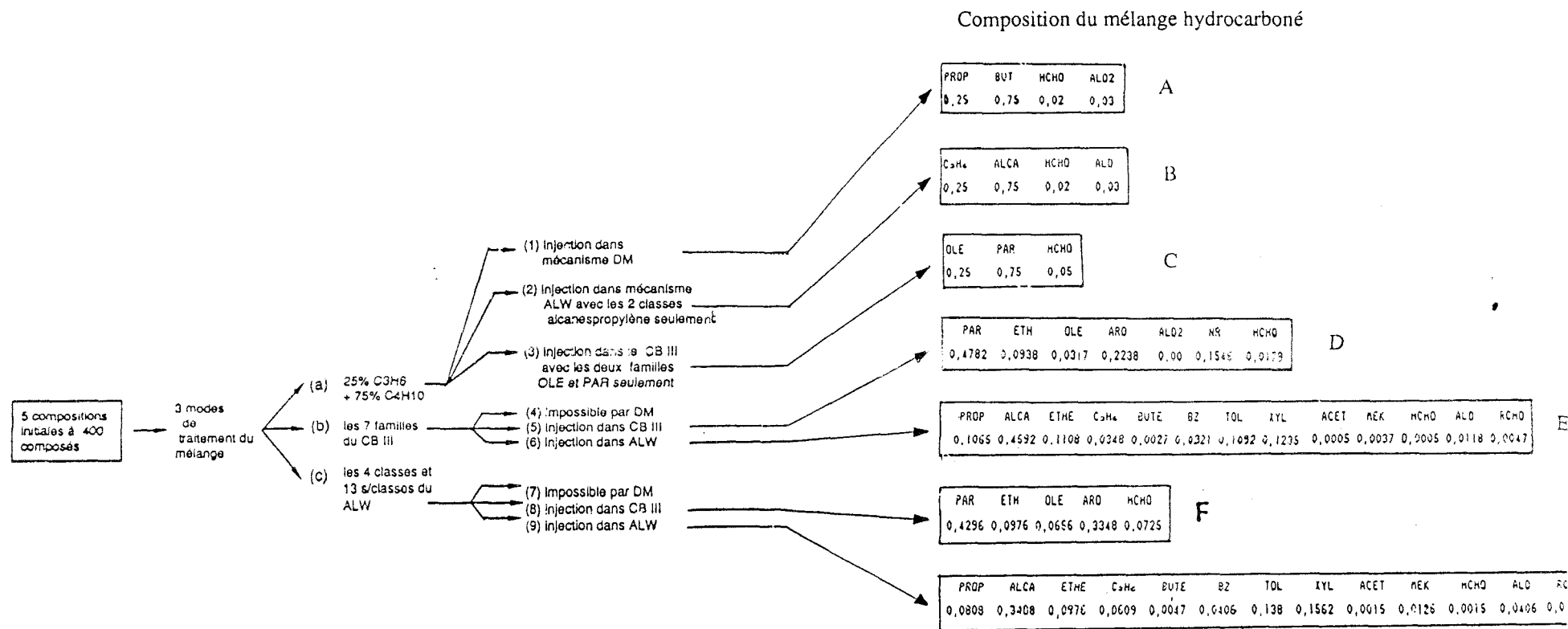


Figure 4 : Compositions des mélanges hydrocarbonés calculées selon les différents modes de traitement

mécanisme CB III	PAR = 0,5235 ; ETH = 0,444 ; OLE = 0,0243 ; ARO = 0,2588 ; ALD2 = 0,00 ; NR = 0,1188 ; HCHO = 0,0302.
mécanisme ALW	PROP = 0,057 ; ALCA = 0,4014 ; ETHE = 0,0277 ; C ₃ H ₆ = 0,0378 ; BUTE = 0,042 ; BZ = 0,0591 ; TOL = 0,1164 ; XYL = 0,1423 ; ACET = 0,00187 ; MEK = 0,0193 ; HCHO = 0,0018 ; ALD = 0,1057 ; RCHO = 0,0251.

Les résultats répartis de façon analogue au schéma précédent permettent les comparaisons suivantes : pour B, E et G on a encore une fois quasiment 3 valeurs de concentration maximale calculée en ozone quasiment identiques : 0,06 ppm ; pour le groupe C, D et F on obtient respectivement : 0,18, 0,17 et 0,17 ppm. L'impact du mode de traitement est quasiment nul.

3^{ème} essai

Nous avons repris concernant les hydrocarbures, la même composition initiale que dans le premier essai ; la concentration initiale en NOx a été modifiée, passant de 0,036 ppm à 0,013 ppm, soit un rapport $(COV)_o/(NOx)_o$ voisin de 10. Les calculs C, D et F nous donnent pratiquement la même valeur dans les 3 cas : 0,17 ppm pour C, 0,15 pour D et 0,15 pour F. Pour les calculs B, E et G on obtient 0,058 ppm dans les 3 cas.

4^{ème} essai

La composition en hydrocarbures est la même que dans l'essai 2, mais la concentration initiale en NOx est différente : 0,013 ppm au lieu de 0,036. Pour les calculs C, D et F on obtient encore une fois des valeurs calculées en ozone très proches, soit respectivement : 0,17 ; 0,15 et 0,15 ppm. Pour les calculs B, E et G les valeurs sont également voisines, respectivement 0,06 ; 0,058 et 0,057 ppm.

5^{ème} essai

Les données d'entrée sont identiques à celles du 1^{er} essai, mais avec une concentration totale en hydrocarbures différente, à savoir : $(COV)_o = 0,650$ ppmC au lieu de 0,134, ce qui conduit à un rapport $(COV)_o/(NOx)_o$ proche de 18. Les résultats obtenus sont les suivants : pour les calculs B, E et G on a pratiquement les mêmes valeurs pour l'ozone soit respectivement 0,056 ; 0,059 et 0,058 ppm ; pour le groupe C, D et F on obtient aussi des valeurs similaires respectivement : 0,19 ; 0,15 et 0,15 ppm.

6^{ème} essai

Les données d'entrée sont les mêmes que pour l'essai 4, mais avec un rapport $(COV)_o/(NOx)_o$ égal à 50. On obtient pour le groupe B, E et G des valeurs assez proches qui sont respectivement 0,064 ; 0,059 et 0,057 ppm et pour le groupe C, D et F respectivement 0,188 ; 0,153 et 0,151 ppm (concentration maximale d'ozone formé).

7^{ème} essai : mesures du 20/09/86 à Strasbourg.

Nous utilisons cette fois des valeurs provenant d'un autre jour de mesures. Les différentes répartitions sont alors :

mécanisme CB III	PAR = 0,4803 ; ETH = 0,0539 ; OLE = 0,0277 ; ARO = 0,3294 ; ALD2 = 0,00 ; NR = 0,0877 ; HCHO = 0,0211.
mécanisme ALW	PROP = 0,0549 ; ALCA = 0,0333 ; ETHE = 0,0274 ; C ₃ H ₆ = 0,0509 ; BUTE = 0,066 ; BZ = 0,0264 ; TOL = 0,1729 ; XYL = 0,2742 ; ACET = 0,0013 ; MEK = 0,0168 ; HCHO = 0,0013 ; ALD = 0,0131 ; RCHO = 0,0209.

Les autres données d'entrées sont différentes des essais précédents :

Concentrations initiales : (COV)₀ = 0,58 ppmC ; (NOx)₀ = 0,066 ppm ; (O₃)₀ = 0,018 ppm ; (NO₂/NOx)₀ = 0,4.

Hauteurs de mélange variant de 180 à 1900 m

Rapports d'émission entre 6h et 14h :

1 ; 0,699 ; 0,094 ; 0,047 ; 0,056 ; 0,066 ; 0,071 ; 0,058 ; 0,048 ; 0,029.

Pour le groupe B, E et G on obtient des valeurs assez proches soit 0,056 ; 0,062 et 0,061 ppm d'ozone ; pour le groupe C, D et F on a 0,127 ; 0,074 et 0,145, une des valeurs du groupe C, D, F est cette fois différente des deux autres.

8^{ème} essai : mesures du 10/10/86 dans le Nord Pas-de-Calais

Ces données d'entrée proviennent d'une autre campagne de mesures.

Concentrations initiales : (COV)₀ = 0,84 ppmC ; (NOx)₀ = 0,024 ppm ; (O₃)₀ = 0,013 ppm ; (NO₂/NOx)₀ = 0,625.

Hauteurs de mélange variant de 480 à 1500 m entre 10h et 16h30

Rapports d'émissions dans ce même intervalle de temps :

1 ; 1,67 ; 2,11 ; 1,34 ; 0,52 ; 0,973 ; 1,02.

Les compositions en hydrocarbures sont :

mécanisme CB III	PAR = 0,5400 ; ETH = 0,0565 ; OLE = 0,0222 ; ARO = 0,1976 ; ALD2 = 0,00 ; NR = 0,144 ; HCHO = 0,0697.
------------------	---

mécanisme ALW PROP = 0,0599 ; ALCA = 0,3799 ; ETHE = 0,0519 ; C_3H_6 = 0,0366 ;
BUTE = 0,0092 ; BZ = 0,0466 ; TOL = 0,1259 ; XYL = 0,1370 ; ACET =
0,0016 ; MEK = 0,0092 ; HCHO = 0,0016 ; ALD = 0,01316.

Pour le groupe B, E et G on obtient encore des valeurs assez proches, soit respectivement 0,026, 0,027 et 0,026 ppm d'O₃ ; pour le groupe C, D, et F on a 0,023, 0,017 et 0,18.

9^{ème} essai : mesures du 14/10/86 de la campagne du Nord Pas-de-Calais

Concentrations initiales : (COV)₀ = 0,53 ppmC ; (NOx)₀ = 0,057 ppm ; (O₃)₀ = 0,006 ppm ;
(NO₂/NOx)₀ = 0,333.

Hauteur de mélange variant de 185 à 775 m entre 9h15 et 16h15 .

Rapports d'émissions dans ce même intervalle de temps :
1 ; 0,643 ; 0,549 ; 0,339 ; 0,208 ; 0,205 ; 0,202 ; 0,200

Compositions en hydrocarbures :

mécanisme CB III PAR = 0,5227 ; ETH = 0,0606 ; OLE = 0,0408 ; ARO = 0,1747 ; ALD2 =
0,00 ; NR = 0,1376 ; HCHO = 0,0201.

mécanisme ALW PROP = 0,0885 ; ALCA = 0,3696 ; ETHE = 0,0411 ; C_3H_6 = 0,0654 ;
BUTE = 0,0067 ; BZ = 0,024 ; TOL = 0,1535 ; XYL = 0,1836 ; ACET =
0,0022 ; MEK = 0,0141 ; HCHO = 0,0022 ; ALD = 0,0352 ; RCHO =
0,0139.

Pour le groupe B, E et G on obtient respectivement pour les concentrations maximales en ozone : 0,019, 0,019 , 0,029. Dans le groupe C, D et F on obtient cette fois des valeurs dispersées qui sont 0,019, 0,033 et 0,061.

Nous avons rassemblé, dans le tableau III suivant les résultats des différents décrits précédemment :

Mécanisme chimique	ALW			CB III		
Mode de répartition	DM	CB III	ALW	DM	CB III	ALW
1 ^{er} essai	0,06	0,06	0,06	0,18	0,17	0,17
2 ^{ème} essai	0,06	0,06	0,06	0,18	0,17	0,17
3 ^{ème} essai	0,058	0,058	0,058	0,17	0,15	0,15
4 ^{ème} essai	0,06	0,058	0,057	0,17	0,15	0,15
5 ^{ème} essai	0,056	0,059	0,058	0,19	0,15	0,15
6 ^{ème} essai	0,064	0,059	0,057	0,188	0,153	0,151
7 ^{ème} essai	0,056	0,062	0,061	0,127	0,074	0,145
8 ^{ème} essai	0,026	0,027	0,026	0,023	0,017	0,018
9 ^{ème} essai	0,019	0,019	0,029	0,019	0,033	0,061

Tableau III : tableau récapitulatif des concentrations maximales calculées en ozone par le modèle, avec 2 mécanismes chimiques et 3 modes de répartition différents (valeurs en ppm)

Pour les quatre premiers essais réalisés, il apparaît clairement que, bien que les mécanismes chimiques ALW et CB III ne donnent pas les mêmes concentrations maximales en ozone (environ 0,06 ppm pour ALW et 0,17 ppm pour CB III), le mode de répartition des hydrocarbures utilisé (DM, CB III ou ALW) pour un mécanisme donné a un impact quasiment nul. A partir de l'essai n°5, la différence entre les valeurs calculées avec les trois modes de répartition pour un mécanisme chimique donné devient plus importante.

4.2.3 Conclusion

Dans les 9 cas que nous avons étudiés, nous avons constaté que si le plus souvent la cause dite **structurale** se révèle n'avoir qu'un impact très faible sur les prédictions des mécanismes, on a cependant observé certains cas, en particulier les essais n° 6, 7 et 9, où ce facteur a une influence très forte sur les résultats des calculs du maximum d'ozone, d'où l'importance de réaliser, pour une même étude, plusieurs simulations avec des données d'entrée différentes afin d'éliminer tout cas particulier. Il est donc clair que le procédé de traitement simplificatif du mélange hydrocarboné complexe a un **impact important** et qu'il pose donc un problème de choix. On notera qu'en réalité, il est difficile de séparer clairement la cause structurale et la cause dite de **présence mécanistique**. En effet, par exemple lorsqu'on utilise dans le mécanisme CB III le mode de traitement du mécanisme DM, cela a pour

conséquence de faire disparaître du mécanisme CB III toutes les réactions qui concernent les espèces qui ne sont pas prises en compte dans le mécanisme DM, à savoir les familles ETH, ARO et NR.

4.3 Etude de la cause cinétique : impact du choix des constantes de vitesse mal connues et établissement d'un critère de priorité pour les constantes mal connues.

Cette étude a été réalisée en considérant le système d'équations différentielles provenant du mécanisme chimique seul. Afin d'isoler le mécanisme chimique du modèle, les différents cas ont été étudiés par intégration des équations différentielles liées uniquement à la chimie c'est-à-dire un système de volume, température et intensité lumineuse constante sans dilution ni émission et avec des concentrations initiales données. L'intensité lumineuse étant considérée comme constante, les valeurs des constantes de vitesse des réactions photolytiques ne varient pas au cours de la simulation. Elles ont été calculées à l'aide du modèle EKMA qui utilise l'algorithme de SCHERE et DEMERJIAN et correspondent au moment où le soleil est au zénith pour une latitude de 50.68°N, une longitude de 358,83°W (ville de Roubaix) et pour la date du 10/10/86.

Le mécanisme étudié est le mécanisme de DODGE réactualisé par nos soins. En fait, depuis le premier travail d'actualisation (7), nous avons recueilli des informations supplémentaires et procédé à une dernière remise à jour du mécanisme ; c'est sur ce mécanisme "frais" que nous avons travaillé. Les systèmes cinétiques ont été résolus à 298°K, avec des valeurs de concentrations provenant de mesures réalisées à Strasbourg le 10 septembre 1986. Les constantes photolytiques ne varient pas au cours de la simulation ; elles ont été ajustées à leur valeur maximale de ce jour, calculées en utilisant l'algorithme de DEMERJIAN.

Les concentrations initiales (mesurées le 10/10/86) en ppm sont : propylène = $2,583.10^{-2}$; butane = $5,813.10^{-2}$; HCHO = $6.20.10^{-3}$; ALD2 = $4,650.10^{-3}$; NO₂ = $2,295.10^{-2}$; NO = $2,205.10^{-2}$; O₃ = $1,3.10^{-2}$; PAN = $4,7.10^{-4}$; H₂O = 2.10^4 ; O₂ = 2.10^5 ; M = 1.10^6 . Les valeurs de H₂O, O₂ et M sont incorporées dans les constantes de vitesse des réactions faisant intervenir ces corps en tant que réactif car ils ont une concentration constante. En annexe V sont reportées les réactions, avec leur valeur choisie lors de la remise à jour la plus récente que nous venons de faire (colonne "constante de vitesse"). Lorsque les recommandations les plus récentes de la littérature entâchent ces valeurs d'une incertitude donnée, celle-ci est mentionnée (colonne "incertitude"). Les valeurs maximales et minimales calculées à partir du facteur d'incertitude sont indiquées dans les deux colonnes suivantes.

A ce niveau, il paraît utile de rappeler que lorsqu'une constante de vitesse (k) est déterminée à par exemple $\pm 50\%$ près, il n'y a pas d'ambiguïté sur le calcul des valeurs extrêmes (k_{min} et k_{max}) que l'on peut attribuer à cette constante. En effet, dans ce cas :

$$k_{\min} < k < k_{\max}$$

avec : $k_{\min} = k - (0,5 \times k)$

$$k_{\max} = k + (0,5 \times k)$$

k se trouve alors au milieu du domaine d'incertitude.

Toutefois, lorsque k est déterminée avec une incertitude d'un facteur 2 par exemple, il faut considérer que :

$$k_{\min} < k < k_{\max}$$

avec : $k_{\min} = k / 2$

$$k_{\max} = 2 \times k$$

et la valeur recommandée (k) se trouve alors plus proche de la valeur minimale (k_{\min}) que de la valeur maximale (k_{\max}).

4.3.1 Performances comparatives du mécanisme affecté de trois jeux de constantes de vitesse

Dans les mêmes conditions, nous avons comparé les valeurs calculées pour les trois mécanismes suivants :

- le mécanisme de Dodge fraîchement remis à jour (DMAJ)
- ce même mécanisme affecté des constantes de vitesse minimales (D_{\min})
- ce même mécanisme affecté des constantes de vitesse maximales (D_{\max}).

Nous avons choisi de réaliser les comparaisons des prédictions de ces trois mécanismes avec les produits suivants : d'une part les polluants secondaires dont l'intérêt pratique est évident : O_3 , PAN, HNO_3 , HNO_2 , H_2O_2 et d'autre part les précurseurs de ces corps : NO_2 , NO, propylène et butane.

Résultats

Sur la figure 5 est reportée la cinétique d'accumulation de l'ozone. L'adoption du jeu de constantes minimales augmente d'environ 50% la concentration maximale de l'ozone, alors que le jeu de constantes maximales l'augmente de 25%, ceci par rapport à l'essai de base DMAJ (pourcentage calculé avec les valeurs à 600 mn).

L'influence sur le PAN est reportée sur la figure 6 ; bien que les concentrations maximales calculées soient voisines pour DMAJ et D_{\max} , les courbes correspondantes ont une allure différente. En effet, la courbe correspondant à l'essai D_{\max} passe par un maximum aux environs de 480 mn (8 heures)

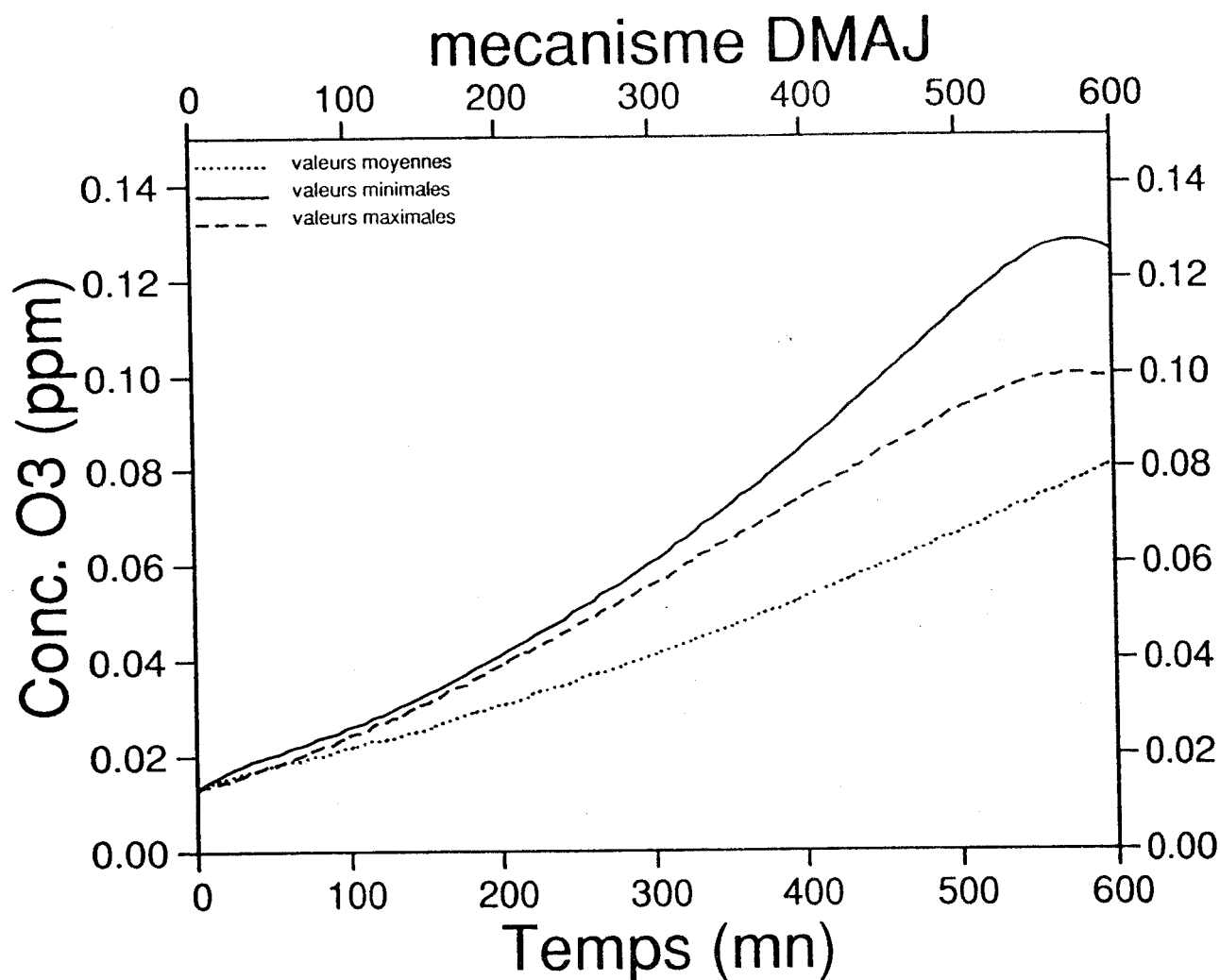


Figure 5 : Comparaison de l'évolution des concentrations d'ozone en fonction du temps calculée avec un même mécanisme chimique et trois jeux de constantes de vitesse différents

tandis qu'à l'issue des 600 mn de simulation (10 heures), la concentration en PAN calculée avec le mécanisme DMAJ continue à augmenter et la courbe a pratiquement l'allure d'une droite ; D_{MIN} correspond à une concentration maximale supérieure de 40% à l'essai de base DMAJ.

Le cas de HNO_3 est représenté sur la figure 7 ; on constate un écart de 40% entre D_{MIN} et DMAJ et un écart plus faible de 4% entre D_{MAX} et DMAJ. On notera que ces écarts sont calculés avec les résultats des calculs à 600 mn (dernière valeur) et aussi que pour le calcul réalisé avec les valeurs moyennes des constantes des réactions, le maximum n'est toujours pas atteint à 600 mn.

En ce qui concerne HNO_2 , la figure 8 montre que ce produit passe par un maximum assez tôt ; l'écart D_{MIN} - DMAJ est de 11% et l'écart D_{MAX} - DMAJ est de 18%. Les résultats concernant H_2O_2 sont présentés sur la figure 9 et montrent de forts écarts entre les différents essais : l'écart D_{MIN} - DMAJ est de 2300% et l'écart D_{MAX} - DMAJ est de 1000%.

La cinétique de disparition des produits initiaux est représentée sur la figure 10 pour le propylène, la figure 11 pour le butane (peu influencé), la figure 12 pour NO ; en ce qui concerne NO_2 , la figure 13 montre des écarts non négligeables.

Conclusion

On remarquera que les différences entre les valeurs calculées par D_{MIN} , D_{MAX} et DMAJ sont clairement dûes aux incertitudes sur les constantes de vitesse. H_2O_2 est de loin le produit le plus affecté et quand on sait à l'heure actuelle beaucoup d'équipes (dont la nôtre) dosent ce produit dans l'atmosphère en vue de simulations, son cas paraît critique. Les impacts des incertitudes sur les autres produits sont du même ordre pour O_3 (produits dont l'importance "pratique" est la plus grande), HNO_3 et PAN : écarts maximaux de 40 à 50%. L'acide nitreux par contre est moins sensible.

4.3.2 Impact de l'incertitude sur une constante de vitesse isolée

Dans les calculs comparatifs précédents, on a fait varier simultanément un grand nombre de constantes de vitesse selon 3 valeurs pour chacune d'elles : une valeur plancher, une valeur médiane et une valeur plafond. Ce qu'on observe est un effet global et il serait fort utile de pouvoir attribuer les écarts observés à un nombre aussi restreint que possible de constantes, dont alors la détermination précise s'imposera. Pour cela, nous avons, au départ, fait varier une seule constante à la fois (à sa valeur maximale puis à sa valeur minimale), les autres restant fixées à la valeur médiane. Dans les résultats présentés figurent maintenant les pourcentages de modification des concentrations maximales de O_3 , PAN, HNO_3 , HNO_2 , H_2O_2 , calculés par rapport à l'essai de référence où les constantes ont la valeur médiane.

Cette étude a été réalisée avec deux jeux différents de concentrations initiales correspondant aux mesures réalisées sur le terrain lors de la campagne Vosges-Alsace :

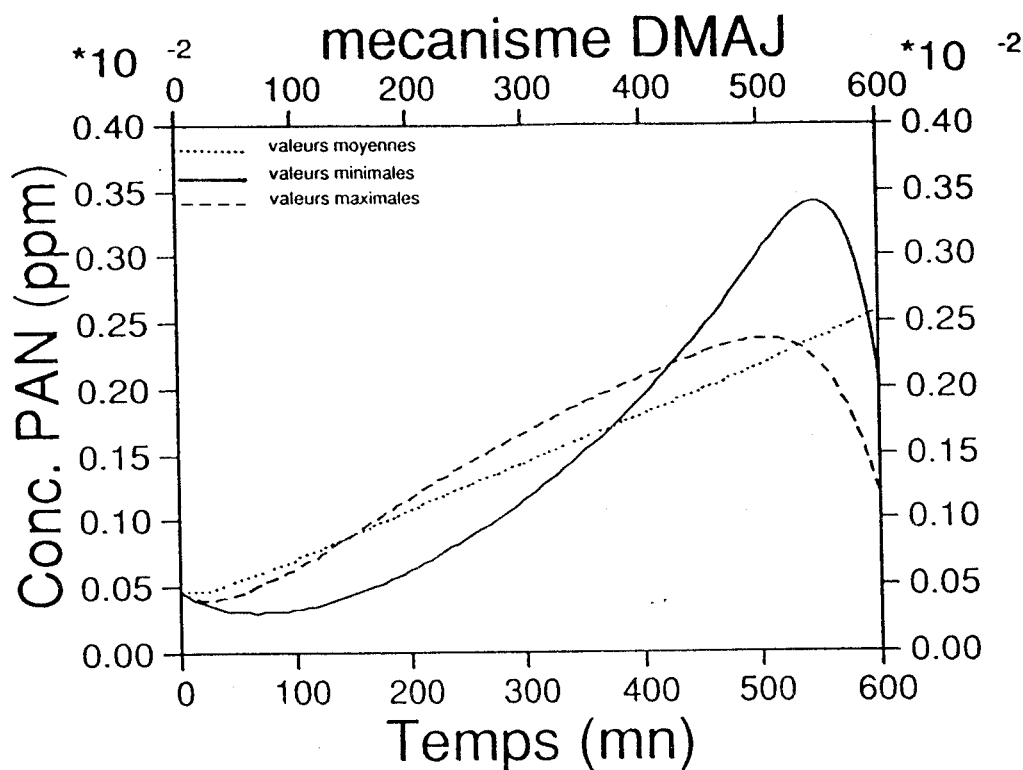


Figure 6 : Comparaison de l'évolution des concentrations de PAN en fonction du temps calculée avec un même mécanisme chimique et trois jeux de constantes de vitesse différents

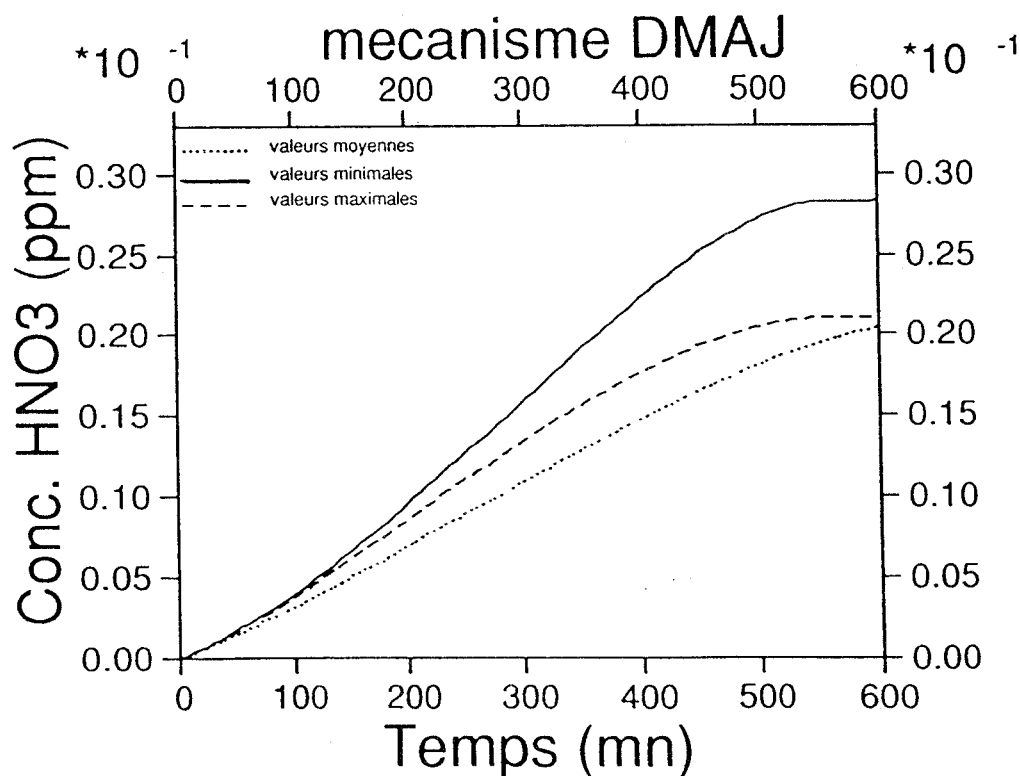


Figure 7 : Comparaison de l'évolution des concentrations d'HNO₃ en fonction du temps calculée avec un même mécanisme chimique et trois jeux de constantes de vitesse différents

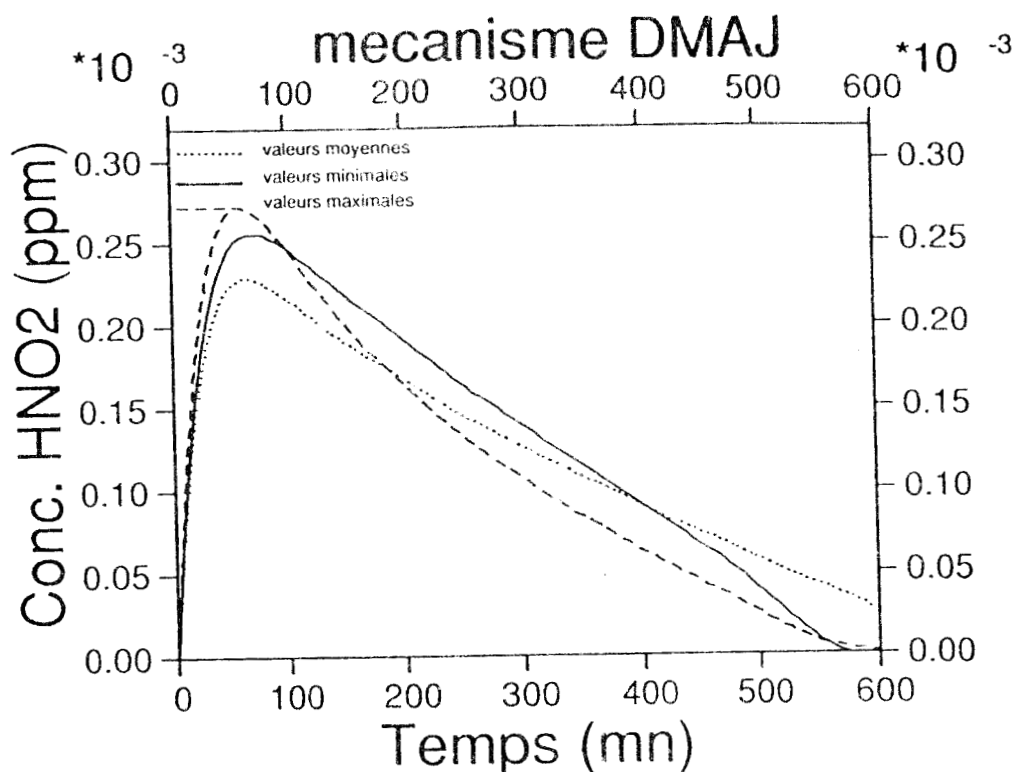


Figure 8 : Comparaison de l'évolution des concentrations d'HNO₂ en fonction du temps calculée avec un même mécanisme chimique et trois jeux de constantes de vitesse différents

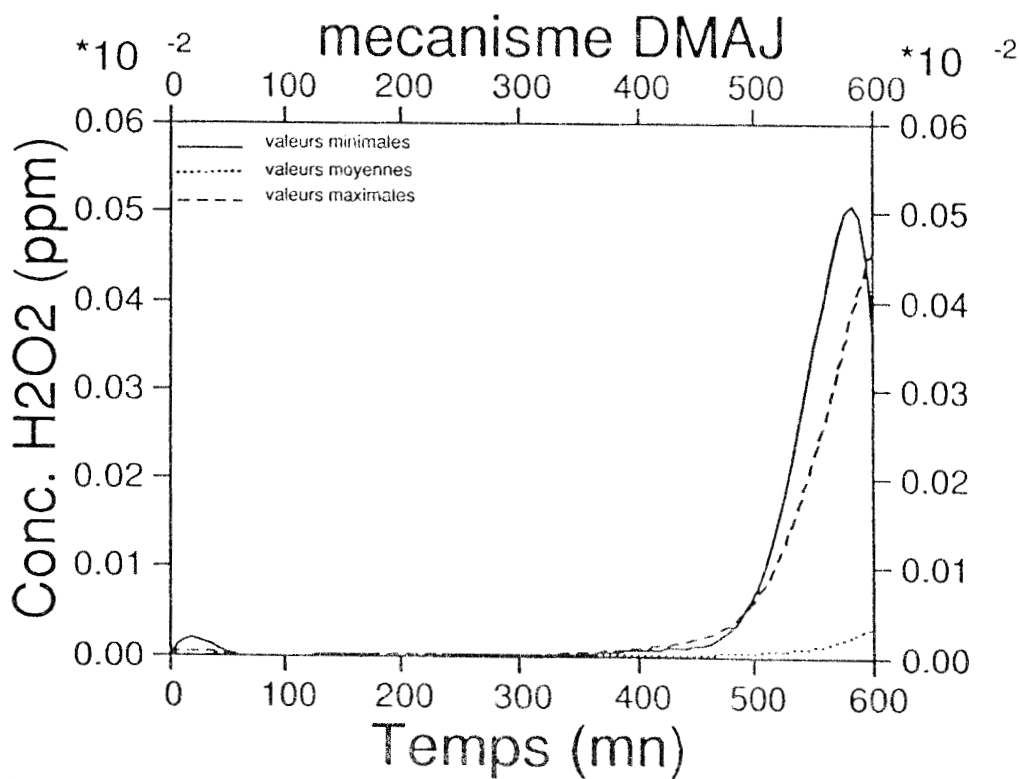


Figure 9 : Comparaison de l'évolution des concentrations d'H₂O₂ en fonction du temps calculée avec un même mécanisme chimique et trois jeux de constantes de vitesse différents

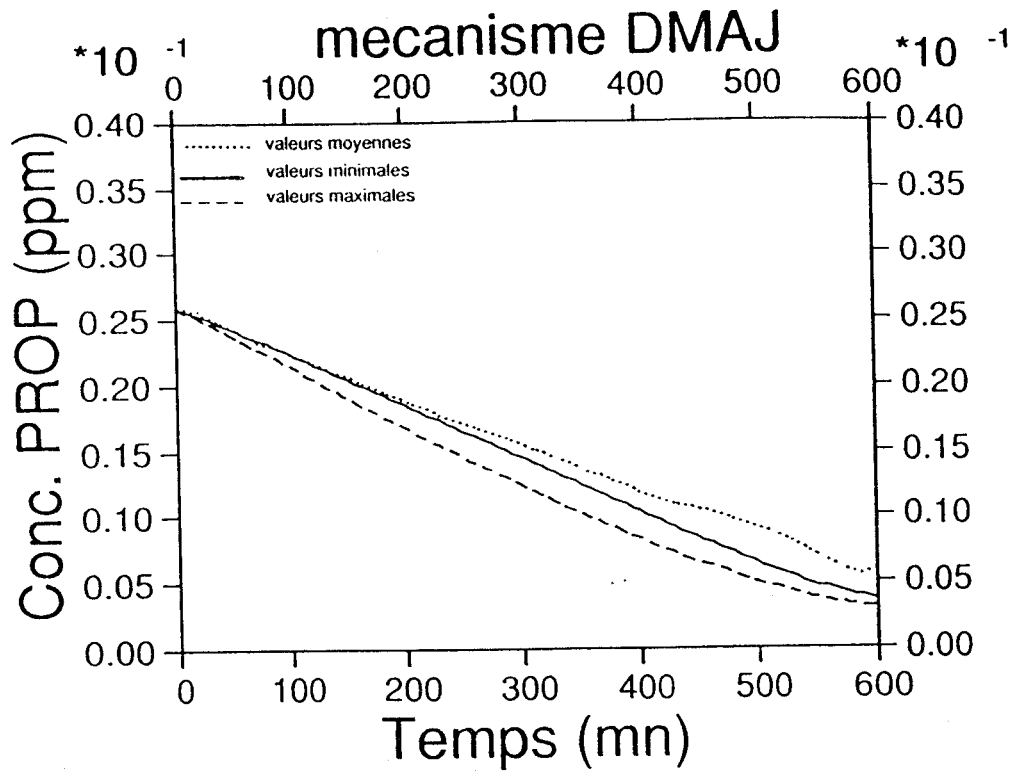


Figure 10 : Comparaison de l'évolution des concentrations de propylène en fonction du temps calculée avec un même mécanisme chimique et trois jeux de constantes de vitesse différents

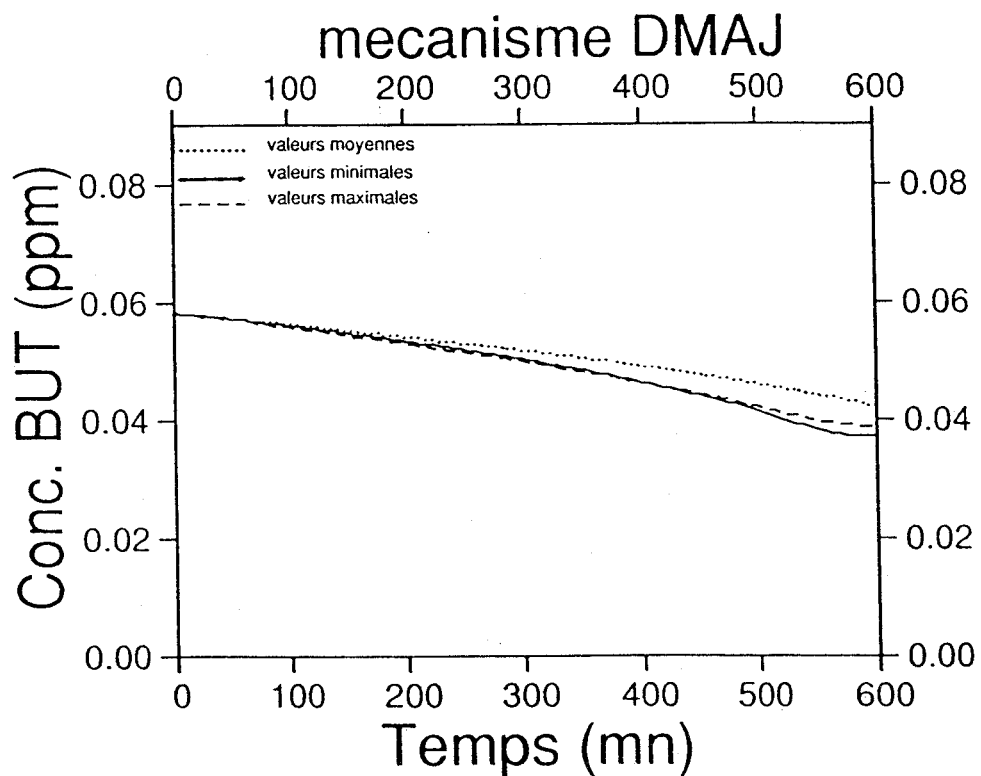


Figure 11 : Comparaison de l'évolution des concentrations de butane en fonction du temps calculée avec un même mécanisme chimique et trois jeux de constantes de vitesse différents

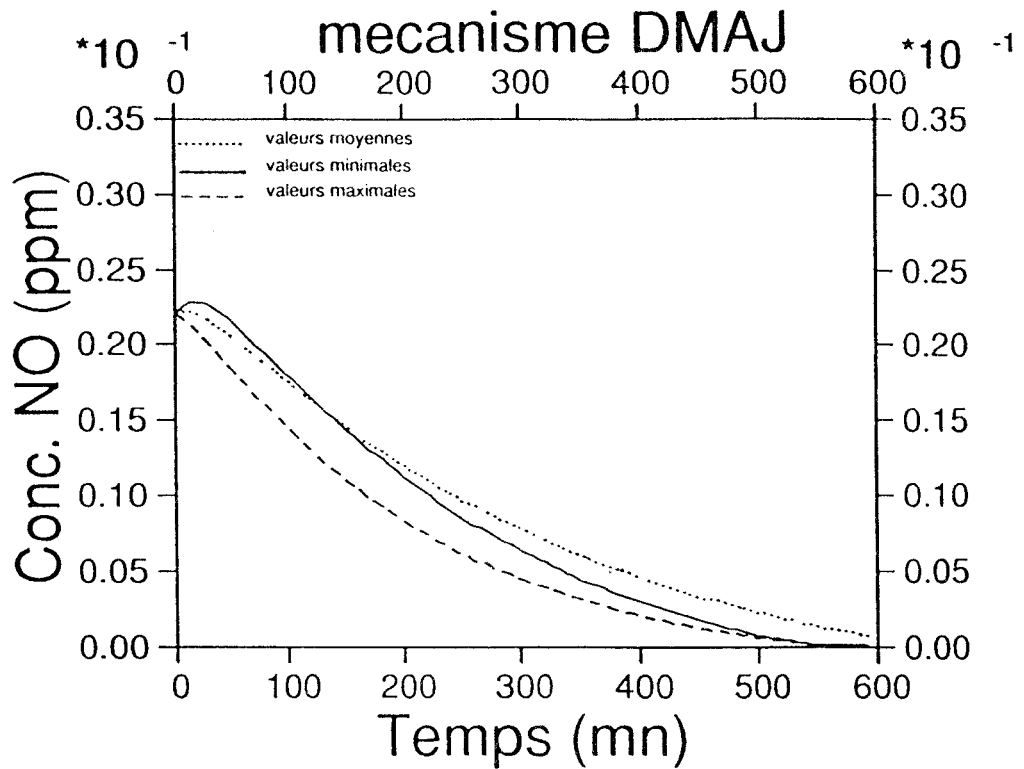


Figure 12 : Comparaison de l'évolution des concentrations de NO en fonction du temps calculée avec un même mécanisme chimique et trois jeux de constantes de vitesse différents

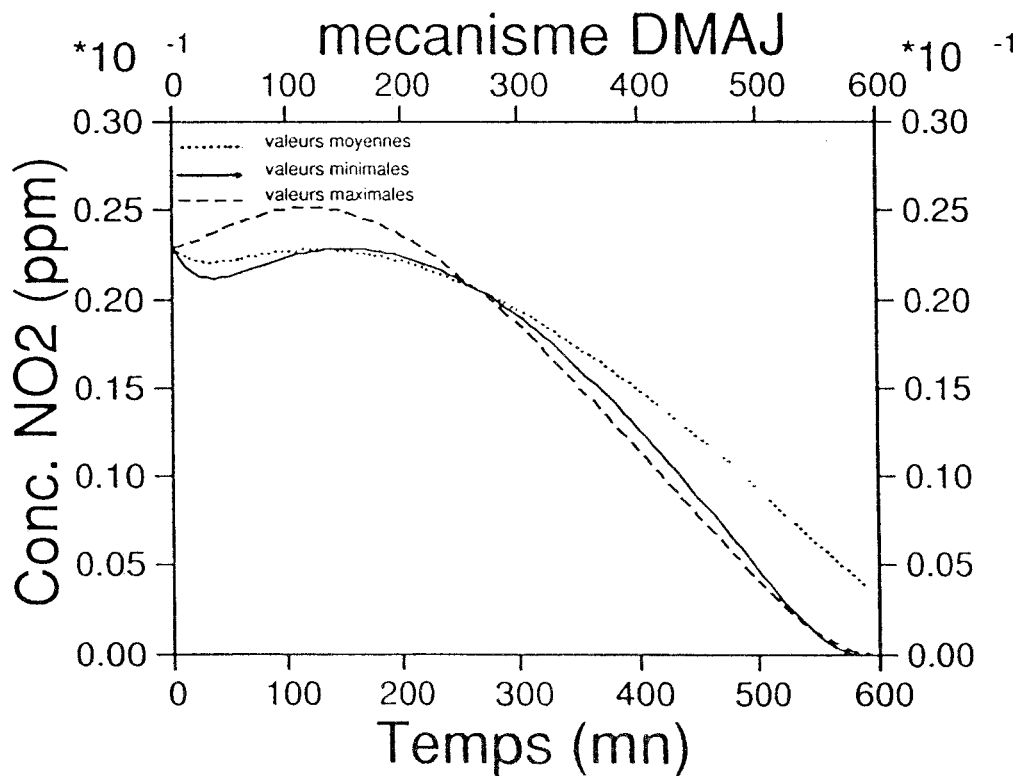


Figure 13 : Comparaison de l'évolution des concentration de NO₂ en fonction du temps calculée avec un même mécanisme chimique et trois jeux de constantes de vitesse différents

Répartition n°1

Concentrations mesurées le 10/09/86

PROP = $2,583 \cdot 10^{-2}$ ppm ; BUT = $5,813 \cdot 10^{-2}$ ppm ; HCHO = $6,2 \cdot 10^{-3}$ ppm ;
ALD2 = $4,65 \cdot 10^{-3}$ ppm ; NO₂ = $2,3 \cdot 10^{-2}$ ppm ; NO = $2,2 \cdot 10^{-2}$ ppm ; O₃ =
 $1,3 \cdot 10^{-2}$ ppm ; PAN = $4,7 \cdot 10^{-4}$ ppm

Répartition n°2

Concentrations mesurées le 20/09/86

PROP = $4,83 \cdot 10^{-2}$ ppm ; BUT = $1,087 \cdot 10^{-1}$ ppm ; HCHO = $1,16 \cdot 10^{-2}$ ppm ;
ALD2 = $8,7 \cdot 10^{-3}$ ppm ; NO₂ = $2,64 \cdot 10^{-2}$ ppm ; NO = $3,96 \cdot 10^{-2}$ ppm ; O₃ =
 $1,8 \cdot 10^{-2}$ ppm ; PAN = $6,0 \cdot 10^{-4}$ ppm

4.3.2.1 Etude réalisée avec la répartition n°1

- Influence de k_7 : NO₂ + NO₃ → N₂O₅ (Δk = ± 50%)

	Pourcentage de variation				
	O ₃	PAN	HNO ₃	HNO ₂	H ₂ O ₂
Valeur minimale de k	0	-0,17	-0,3	+1,5	-2,62
Valeur maximale de k	0	+0,16	+0,26	-1,5	+2,7

- Influence de k_{14} : OH + NO → HNO₂ (Δk = ± 20%)

	Pourcentage de variation				
	O ₃	PAN	HNO ₃	HNO ₂	H ₂ O ₂
Valeur minimale de k	0	0	0	-20,6	+1,15
Valeur maximale de k	0	0	0	+20,9	-1,13

- Influence de k_{15} : HO₂ + NO → NO₂ + OH (Δk = facteur 1,2)

	Pourcentage de variation				
	O ₃	PAN	HNO ₃	HNO ₂	H ₂ O ₂
Valeur minimale de k	-0,27	-0,73	0	0	+38,6
Valeur maximale de k	+0,22	+0,57	0	0	-28,06

- Influence de k_{16} : $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$ ($\Delta k = \text{facteur } 1,5$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	+0,08	+0,38	0	+0,13	-32,16
Valeur maximale de k	-0,11	-0,54	0	-0,17	+46,3

- Influence du groupe de constantes similaires k_{66}, k_{67}, k_{68} , formation du PAN par des réactions du type : $\text{RCO}_3 + \text{NO}_2 \longrightarrow \text{PAN}$ ($\Delta k = \text{facteur } 2$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	+0,08	+3,35	+3,94	-31,9	+119
Valeur maximale de k	-4,8	-2,98	-2,44	+17,7	-33,75

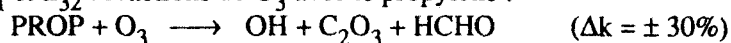
- Influence du groupe de constantes similaires $k_{69}, k_{70}, k_{71}, k_{74}, k_{75}, k_{76}$, réactions des radicaux HO_2 avec des radicaux du type RO_2 et du type RCO_3 ($\Delta k = \text{facteur } 3$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	0	+0,53	0	0	+2,06
Valeur maximale de k	-0,27	-1,46	0	0	-5,4

- Influence de k_{42} : $\text{C}_3\text{H}_7\text{O} \longrightarrow \text{HCHO} + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$ ($\Delta k = \pm 50\%$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	0	0	0	0	0
Valeur maximale de k	0	0	0	0	0

- Influence du couple k_{31} et k_{32} : réactions de O_3 avec le propylène :



	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	-5,96	-14,1	-2,3	+63,6	-68,2
Valeur maximale de k	+3,4	+2,35	-0,08	-67,4	+329

Ces deux constantes affectent d'ailleurs beaucoup la cinétique de disparition de NO (+124,3% et -75,7% en fin de réaction), celle de NO_2 (+96,6% et -70%), celle du propylène (+32,8% et -23,8%) et assez peu celle du butane (+4,28% et -3,6%)

- Influence du groupe de constantes $k_{26, 27, 28, 29, 61, 62}$: réactions du produit d'addition de OH sur le propylène avec diverses espèces radicalaires perorydées ($\Delta k = \pm 50\%$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	0	0	0	0	0
Valeur maximale de k	0	0	0	0	0

- Influence de k_6 : $NO_3 + NO \longrightarrow NO_2 + NO_2$ ($\Delta k = \text{facteur } 3$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	0	+0,6	+1,0	-5,92	+11,3
Valeur maximale de k	0	-0,2	-0,35	+2,0	-3,49

- Influence de k_{11} : $HNO_2 + HNO_2 \longrightarrow NO_2 + NO$ (pas de facteur d'incertitude mais 2 valeurs extrêmes proposées)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	0	0	0	0	0
Valeur maximale de k	0	0	0	0	0

- Influence de k_4 : $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \longrightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$ ($\Delta k = \pm 15\%$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	0	0	0	+0,52	-0,85
Valeur maximale de k	0	0	0	-0,52	+0,85

- Influence de k_3 : $\text{O}_3 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$ ($\Delta k = \pm 20\%$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	+5,97	+3,88	-1,07	-15,1	+42,9
Valeur maximale de k	-4,64	-4,03	+0,5	+5,04	-16,3

- Influence de k_{22} : $\text{OH} + \text{O}_3 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$ ($\Delta k = \text{facteur } 1,3$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	0	0	0	0	-0,64
Valeur maximale de k	0	0	0	0	-0,87

- Influence de k_{23} : $\text{O}_3 + \text{HO}_2 \longrightarrow \text{OH}$ ($\Delta k = \text{facteur } 1,5$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	+0,2	0	0	-0,35	+1,86
Valeur maximale de k	-0,3	0	0	+0,51	-2,65

Les constantes qui ont isolément l'effet le plus marqué sur l'ozone sont donc $k_{66, 67, 68}$, $k_{31, 32}$ et k_3 .

Une autre réaction est compétitive de $k_{31, 32}$, c'est l'addition de OH sur le propylène (réaction n°24, et il est donc intéressant d'étudier aussi son impact ; c'est ce qui est illustré dans le tableau suivant ($\Delta k = \pm 20\%$) :

	Pourcentage de variation				
	O ₃	PAN	HNO ₃	HNO ₂	H ₂ O ₂
Valeur minimale de k	-8,13	-5,90	0	+42,3	-50,2
Valeur maximale de k	+6,53	+2,61	0	-32,4	+87,9

Cette réaction a donc un impact très notable sur l'ozone.

Il est enfin utile de tester l'impact simultané de ces constantes sensibles, ajustées dans le sens où elles ont le plus d'effet. Pour cela, nous avons procédé à deux derniers essais :

Les constantes k_3 et $k_{66, 67, 68}$ ont été placées à leur valeur minimales, les constantes k_{24} et $k_{31,32}$ à leurs valeurs maximales. Les résultats sont les suivants par rapport aux calculs à valeurs médianes :

	Pourcentage de variation				
	O ₃	PAN	HNO ₃	HNO ₂	H ₂ O ₂
Pourcentage de variation	+16,5	-43,2	0	-98,2	+1045,3

Les constantes k_3 et $k_{66, 67, 68}$ ont été placées à leurs valeurs minimales, la constante k_{24} étant placée à sa valeur maximale, ce qui a donné :

	Pourcentage de variation				
	O ₃	PAN	HNO ₃	HNO ₂	H ₂ O ₂
Pourcentage de variation	+19,45	+5,41	-1,56	-79,02	-571,71

4.3.2.2 Etude réalisée avec la répartition n°2

Les travaux réalisés ici sont identiques au cas précédent, rappelons que seules sont modifiées les concentrations initiales des espèces PROP, BUT, HCHO, ALD2, NO₂, NO, O₃ et PAN.

Nous n'avons pas reporté les tableaux correspondant aux essais réalisés avec les constantes : k_4 , k_7 , k_{11} , k_{15} , k_{16} , k_{22} , k_{23} , k_{26} , 27, 28, 29, 61, 62, k_{42} , k_{69} , 70, 71, 74, 75, 76 puisque, comme précédemment, l'impact des incertitudes liées à la détermination de ces constantes de vitesse sur les concentrations des espèces O₃, PAN, HNO₃, HNO₂ et H₂O₂ est très faible ou quasiment nul.

- Influence de k_3 : $O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$ ($\Delta k = \pm 20\%$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	+2,02	-25,81	-2,1	+8,76	-9,55
Valeur maximale de k	-1,48	+28,1	+1,6	-7,6	+8,9

- Influence de k_6 : $NO_3 + NO \longrightarrow NO_2 + NO_2$ ($\Delta k = \text{facteur } 3$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	+1,52	-8,48	+1,52	-1,38	+0,7
Valeur maximale de k	+0,44	+3,19	-0,54	+0,47	-0,23

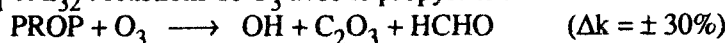
- Influence de k_{14} : $OH + NO \longrightarrow HNO_2$ ($\Delta k = \pm 20\%$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	0	-1,01	0	-20,3	0
Valeur maximale de k	0	+0,92	0	+20,5	0

- Influence de k_{24} : $PROP + OH \longrightarrow ADD$ ($\Delta k = \pm 20\%$)

	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	-4,21	+39,1	+2,0	+18,43	-5,49
Valeur maximale de k	+3,69	-23,3	-1,71	-14,85	+3,5

• Influence du couple k_{31} et k_{32} : réactions de O_3 avec le propylène :



	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	+6,61	+189	+2,77	+16,0	-2,54
Valeur maximale de k	-4,91	-54,6	-2,1	-20,0	+0,34

• Influence du groupe de constantes similaires k_{66}, k_{67}, k_{68} , formation du PAN par des réactions du type : $RCO_3 + NO_2 \longrightarrow PAN$ ($\Delta k = \text{facteur } 2$)

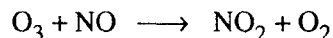
	Pourcentage de variation				
	O_3	PAN	HNO_3	HNO_2	H_2O_2
Valeur minimale de k	+3,76	-23,45	+2,64	-8,7	+5,48
Valeur maximale de k	-2,06	+17,71	-1,49	+5,0	-3,05

Pour plus de clarté, nous avons rassemblé tous les résultats des calculs réalisés avec les deux jeux de concentrations initiales en annexe V. Dans le premier tableau figure le mécanisme réactionnel de DODGE, les constantes de vitesse recommandées, l'incertitude (en %) ou le facteur d'incertitude qui leur est associé et les valeurs des constantes de vitesse minimales (k_{\min}) et maximales (k_{\max}) calculées à partir de ces incertitudes.

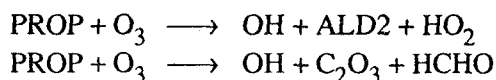
Conclusion

La conclusion générale qu'on peut tirer de cette étude de sensibilité est que bien que les incertitudes sur diverses constantes paraissent assez faibles dans le mécanisme envisagé, l'impact de ces incertitudes est parfois important. Pour en décider, il faut bien sûr choisir un critère, c'est-à-dire un ou plusieurs corps dont les concentrations maximales calculées doivent servir de référence. Il nous semble que c'est surtout l'ozone qui doit remplir ce rôle ; mais actuellement, on cherche à doser dans la troposphère des produits tels que le PAN, qui nous paraît être un autre corps important, mais également H_2O_2 , HNO_3 et HNO_2 , tout ceci servant à valider les modèles de simulation.

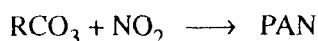
En ce qui concerne l'ozone, il est donc urgent de préciser les valeurs des constantes de vitesse des réactions suivantes :



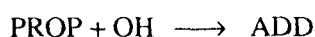
Les réactions de l'ozone avec le propylène, k_{31} et k_{32} écrites sous la forme :



Les réactions de formation du PAN k_{66} , k_{67} , k_{68} :



La réaction d'addition de OH sur la double liaison du propylène k_{24} :



En ce qui concerne le **PAN**, on remarquera que ce sont ces mêmes constantes qu'il est urgent de déterminer avec plus de précision.

L'**acide nitrique** est un produit très peu sensible aux incertitudes figurant dans le mécanisme, seules les constantes de formation du PAN ont un impact faible : quand on sait par ailleurs que les méthodes de dosage de HNO_3 dans l'atmosphère à l'heure actuelle sont loin d'avoir une bonne précision, il est clair que ce corps n'est pas à considérer comme un critère important.

En ce qui concerne l'**acide nitreux** les mêmes constantes sont les plus sensibles et on peut y ajouter la réaction de OH avec NO :



c'est surtout la réaction de O_3 avec le propylène qui influence le plus ce corps, qui d'ailleurs n'est pas pour le moment facile à doser sélectivement.

Pour le **peroxyde d'hydrogène** qu'on cherche aussi à doser correctement, on remarquera que toutes les constantes retenues pour l'ozone ont un fort impact sur H_2O_2 . D'autres réactions sont aussi à considérer. C'est en effet ce corps qui est sujet aux variations les plus importantes en fonction des intervalles d'incertitude, et donc si on cherche à le doser, il est urgent de bien connaître la cinétique de sa formation-disparition. Toutefois, les conclusions quant à l'urgence des déterminations sont relatives à un mécanisme donné, le mécanisme de Dodge (remis à jour) et il est nécessaire de réaliser le même travail avec d'autres mécanismes chimiques. &fin(liste)

4.3.3 Résultats obtenus avec d'autres mécanismes chimiques

Cette étude a été réalisée par ailleurs (10) dans notre laboratoire, avec trois mécanismes chimiques différents :

- le mécanisme CBMX (11) faisant partie de la famille des mécanisme du Carbon-Bond
- le mécanisme ALW déjà décrit précédemment
- le mécanisme LLAC (12) dérivé du mécanisme ALW

Pour chaque mécanisme chimique étudié, une liste de réactions dont la constante de vitesse doit

être déterminée avec plus de précision a été constituée grâce à un travail identique à celui que nous avons réalisé avec le mécanisme DMAJ.

Ces trois études supplémentaires confirment nos résultats notamment en ce qui concerne la réaction de O_3 avec NO, la réaction d'addition de OH sur NO pour donner HNO_2 et les réactions de formation et de décomposition du PAN dont les constantes de vitesse devraient être déterminées avec plus de précision.

4.3.4 Conclusion

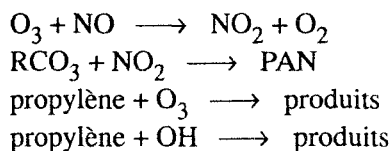
Un des intérêts majeurs de la détermination des constantes de vitesse des réactions élémentaires d'intérêt atmosphérique est leur application dans les modèles de simulation dont l'intérêt est double :

- D'une part, c'est un **outil d'interprétation** des résultats du terrain
- D'autre part, c'est aussi un outil qui doit servir à **estimer les réductions** envisageables des émissions des précurseurs de l'ozone (NOx et hydrocarbures).

Dans cette étude, nous nous sommes attachés à étudier 2 des 3 causes majeures d'incertitude dans la validité des modules chimiques des modèles :

La cause structurale liée au fait qu'il est impossible de rendre compte des chaînes réactionnelles réelles de dégradation photooxydantes des 300 composés hydrocarbonés détectables dans l'atmosphère : nous avons montré que c'est là un facteur d'importance inégale selon les cas, mais qu'il faut cependant considérer avec soin. Chacun des modes de simplification du mélange hydrocarboné complexe a son intérêt selon les cas et les moyens mis en oeuvre.

La cause cinétique, due au fait que diverses constantes de vitesse sont encore trop mal connues ; ce facteur est important, et la cinétique d'accumulation de l'ozone, produit qu'on dose maintenant de façon routinière dans l'atmosphère, dépend encore trop de ces incertitudes, avec des impacts qui peuvent aller jusqu'à 50% au maximum, dans le cas du mécanisme chimique envisagé. Le PAN, l'acide nitreux et le peroxyde d'hydrogène sont encore plus sensibles. Ce sont essentiellement 4 constantes de vitesse qui sont responsables de ces écarts , à savoir :



Ce sont ces constantes, auxquelles nous en ajoutons d'autres concernant sélectivement le peroxyde d'hydrogène, qui sont actuellement les plus urgentes à déterminer avec précision.

Pour terminer, une remarque supplémentaire s'impose : nous ne nous sommes pas préoccupés

des constantes de vitesse des réactions photolytiques ; à l'heure actuelle, il y a beaucoup à faire dans ce domaine, et c'est toujours un travail de 1980 (13) qui sert de référence essentielle.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DUNKER A.M., KUMAR S., BERZINS P.H., A comparison of chemical mechanisms used in atmospheric models, *Atmos. Envir.*, 18, 2, 311-321, 1984.
- (2) WHITTEN G.Z., HOGO H., User's manual for kinetics model and ozone isopleth plotting package, Rapport U.S. EPA n° 600/8-78-014a, 1978.
- (3) DODGE M.C., Combined use of modeling techniques and smog chamber data to derive ozone-precursor relationships, Rapport U.S. EPA n° 600/3-77-001b, 1977 et Effects of selected parameters on predictions of a photochemical model, Rapport U.S. EPA n° 600/3-77-048, 1977.
- (4) WHITTEN G.Z., HOGO H., MELDGIN M.J., KILLUS J.P., BEKOWIES P.J., Modeling of simulated photochemical smog with kinetic mechanisms, Rapport U.S. EPA n° 600/3-79-0019a, 1979 et n° 600/3-80-028a, 1980.
- (5) FALLS A.H., SEINFELD J.H., Continued development of a kinetic mechanism for photochemical smog, *Envir. Sci. Technol.*, 12, 1398-1406, 1978.
- (6) LLOYD A.C., LURMANN F.W., GODDEN D.K., HUTCHINS J.F., ESCHENROEDER A.Q., NORDSIEK R.A., Development of the ELSTAR photochemical air quality simulation model and its evaluation relative to the LARPP data base, contrat n° P-5287-5000, Environmental Research and Technology, Concord, MA, 1979.
- (7) ZIMMERMANN V., Etude de la physicochimie des oxydants atmosphériques au moyen d'un modèle lagrangien : application au bassin d'Athènes ; impact du mécanisme chimique sur les prévisions du modèle global, DEA, Lille, 1986.
- (8) LEONE J.A., SEINFELD J.M., Comparative analysis of chemical mechanisms for photochemical smog, *Atmos. Envir.*, 19, 437-464, 1985.
- (9) ATKINSON R., LLOYD A.C., WINGES L., An updated chemical mechanism for hydrocarbons/NO_x/SO₂ photo-oxidation suitable for inclusion in atmospheric simulation models, *Atmos. Envir.*, 16, 1341-1355, 1982.
- (10) NOLLET V., DEA, Lille, 1989
- (11) WHITTEN G.Z., KILLUS J.P., JOHNSON R.G., Modeling of auto exhaust smog chamber data for EKMA development, Rapport U.S. EPA, contrat n° 68-02-3735, 1985.
- (12) LURMANN F.W., LLOYD A.C., ATKINSON R., A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling, *J. of Geophysical Research*, 91, D10, 10905-10936, 1986.
- (13) KENNETH L., DEMERJIAN, SCHERE, PETERSON J.T., Theoretical estimates of actinic (spherically integrated) flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower troposphere, *Envir. Sci. and Technol.*, 10, 359-459, 1980.

Conclusion

Le travail que nous avons présenté s'inscrit dans le cadre d'un vaste programme de surveillance et de recherches pluridisciplinaires sur le "déperissement des forêts attribué à la pollution atmosphérique" (DEFORPA) et concerne également le problème de la formation des oxydants photochimiques dans les zones urbaines et industrielles. Notre contribution tend, dans l'avenir, à élaborer une stratégie de lutte contre les oxydants photochimiques.

Après avoir mis en évidence la grande complexité des processus de formation du smog photochimique dans la troposphère, nous avons montré que, parmi les diverses méthodes utilisables pour explorer ce domaine, la modélisation-simulation joue un rôle important : cette démarche peut en effet permettre une interprétation quantitative des résultats de mesures et donc permettre la compréhension des mécanismes déterminants qu'ils soient physiques ou chimiques.

Ceci nous a amené à concevoir une série de trois campagnes de mesures sur le terrain dans le but de fournir au modèle dont nous disposons les données d'entrée adéquates et de vérifier si les concentrations calculées par le modèle sont ou non en accord avec les concentrations mesurées (notamment pour les polluants secondaires tels que l'ozone et le PAN). Ce modèle lagrangien à boîte unique a ainsi été appliqué dans diverses conditions de champ de vent dont un cas de stagnation quasi-parfaite suite à la campagne de mesures effectuée dans la région Vosges-Alsace. Cette étude a permis, d'une part de mettre au point une méthode originale de suivi de trajectoires de masses d'air en temps réel que nous avons améliorée par la suite grâce à l'utilisation systématique de deux camions-laboratoire fonctionnant en relai, et d'autre part de perfectionner une procédure permettant d'évaluer l'influence de la couverture nuageuse sur les valeurs des constantes des réactions photolytiques incluses dans la plupart des mécanismes du smog photochimique ainsi que sur la cinétique d'accumulation de divers polluants secondaires. La difficulté que nous avons eue à estimer ou mesurer certaines données d'entrée du modèle, notamment les émissions de précurseurs et les concentrations des polluants en altitude a cependant constitué un handicap à la validation du modèle.

Notre étude a montré que ce travail nécessitait des améliorations dans deux domaines différents : d'abord la structure du modèle lui-même que nous avons modifiée ce qui a débouché sur un modèle baptisé LIDU se distinguant du premier par l'utilisation systématique de plusieurs mécanismes chimiques différents et par la prise en compte de nouveaux paramètres, notamment la couverture nuageuse.

Les résultats obtenus suite aux simulations réalisées avec trois mécanismes chimiques se sont toujours révélés sensiblement différents, ce qui nous a permis de mettre en évidence la tendance des mécanismes DMAJ et ALW à la sous-prédiction du maximum d'ozone formé dans la couche de mélange au cours de la journée et celle du mécanisme CB III à la surprédiction. Rappelons que les mécanismes chimiques incorporables aux modèles de simulation du smog photochimique et censés représenter tous le même phénomène, sont élaborés à partir d'études réalisées en chambre de simulation, mais que seul un travail tel que le nôtre, sous réserve de maîtriser un nombre suffisant de paramètres, peut permettre de vérifier si ces mécanismes chimiques sont effectivement applicables à des environnements réels urbains, industriels et ruraux.

Ceci nous a donc amené à étudier les causes de divergences entre les prédictions des mécanismes chimiques. Nous avons identifié trois causes principales que nous avons appelé cause structurale, cause cinétique et cause de présence mécanistique. L'étude du mode de simplification du mélange hydrocarboné réalisée avec trois mécanismes chimiques représentant chacun une classe de mécanisme décrite par LEONE et SEINFELD a permis de montrer que la cause structurale est un facteur qu'il faut considérer avec soin. La cause cinétique a été la plus étudiée et nous avons montré la grande importance qu'il faut attacher à la détermination précise de certaines constantes de vitesse critiques des mécanismes. Pour cela, nous avons mis au point une méthode de sensibilité dont le principe consiste à faire varier les constantes de vitesse dans leur domaine d'incertitude et à calculer l'impact observé sur la cinétique d'accumulation des polluants secondaires les plus importants. Nous avons donc établi un critère de priorité des constantes de vitesse des réactions qu'il est urgent de déterminer avec précision en éliminant tout facteur physique. Un travail du même type réalisé avec le modèle global est actuellement en cours.

Il reste à ceux dont le travail est de déterminer ces constantes de vitesse à répondre à notre attente et de permettre ainsi d'améliorer la qualité des mécanismes chimiques représentant la chimie troposphérique.

ANNEXE I

- A I-1 à A I-9 :** Liste des composés organiques volatils identifiés au spectromètre de masse
- A I-10 à A I-17 :** Concentration de chaque composé organique volatil (en $\mu\text{g}/\text{m}^3$) en fonction de son numéro PU (correspondant aux mesures réalisées le 21/09/1986)

AI-1

EUROPOLL - 2, rue des Amortaux 78730 St Arnoult en Yvelines
Tel : (1) 30 41 21 45

ETUDE DU DONON - STRASBOURG

Composés organiques volatils inférieurs à C5

Fichier d'équivalence PU/identification au spectromètre de masse.

PU Position universelle des corps inter-fichiers

F.C. Formule chimique simplifiée

M.M. Masse moléculaire

PU	F.C.	M.M.	Nom identifié	C* Composé supposé	F* Famille identifiable
----	------	------	---------------	--------------------	-------------------------

174	CH4	16	Méthane		
-----	-----	----	---------	--	--

188	C2H6	30	Ethane		
-----	------	----	--------	--	--

243	C2H4	28	Ethylène		
-----	------	----	----------	--	--

390	C3H8	44	Propane		
-----	------	----	---------	--	--

405					
-----	--	--	--	--	--

500	C3H6	37	Propène		
-----	------	----	---------	--	--

515	CCl2F2		Dichlorodifluorométhane		
-----	--------	--	-------------------------	--	--

537	C4H10	58	Isobutane (Méthyl propane)		
-----	-------	----	----------------------------	--	--

677					
-----	--	--	--	--	--

693					
-----	--	--	--	--	--

724					
-----	--	--	--	--	--

782	C2H2	26	Acétylène		
-----	------	----	-----------	--	--

794					
-----	--	--	--	--	--

814	C4H10	58	Butane		
-----	-------	----	--------	--	--

823					
-----	--	--	--	--	--

827					
-----	--	--	--	--	--

878					
-----	--	--	--	--	--

898	C4H8	32	Isobutène		
-----	------	----	-----------	--	--

909	C4H8	32	Propane 2 Méthyl		
-----	------	----	------------------	--	--

922	C3H4	40	Propène ?		
-----	------	----	-----------	--	--

946					
-----	--	--	--	--	--

964					
-----	--	--	--	--	--

975	C5H12	72	Méthyl butane		
-----	-------	----	---------------	--	--

988	C4H6	54	Butadiène 1-3		
-----	------	----	---------------	--	--

1006	C5H10	70	2-Pentène		
------	-------	----	-----------	--	--

1035				*F Pentane diène ?	
------	--	--	--	--------------------	--

AI-2

EUROPOLL - 2, rue des Amortaux 78730 St Arnoult en Yvelines
Tel : (1) 30 41 21 45

ETUDE DU DONON - STRASBOURG

Fichier d'équivalence PU/identification au spectromètre de masse.

PU Position universelle des corps inter-fichiers

F.C. Formule chimique simplifiée

M.M. Masse moléculaire

PU	F.C.	M.M.	Nom identifié	C* Composé supposé F* Famille identifiable
104	C2H4O	44	Acétaldéhyde	
113	C2H4O	44	Oxyde d'éthylène	
116	C5H12	72	Pentane	
120				
126	CCl3F	66		C* Trichlorofluorométhane
132	CH2CL2	84	Dichlorométhane	
141	CH3NO2	61	Nitro méthane	
148	C6H14	86	Pentane, 2 méthyl	
152	C6H14	86	Pentane, 3 méthyl	
156	C5H12	72		C* Propane di-Méthyl ou oxyde d'éthylène, propyl
	C5H10O	86		
163				
169	C6H14	86	Hexane n	
172				
180				
185	CHCl3	118	Trichlorométane (chloroforme)	
194	C6H12	84	Hexène/Pentène, méthyl	
203				
211				
217	C4H10O	74	1-Propanol-2-Méthyl	
220	C2H3Cl3	132	1,1,1, Trichloroéthane	
230				
234				
241	C6H6	78	Benzène	
250				
256	C7H16	100	Hexane, 2 Méthyl	
261				
272	C7H16	100	Hexane, 3 Méthyl/heptane	
282	C7H14	98	Cyclopentane Diméthyl	
288				
293	C9H20	128	Heptane Diméthyl	
304	C5H8O	84		*C Penténal
310	C5H10O	86	2-Butanone 3-Méthyl	
316	C2HCl3	130	Trichloréthylène	
320	C7H16	100	Heptane/Hexane, méthyl	
330	C8H16O	128		*C Pentanol, éthyl, méthyl ou..
	C8H18O	130		*C Pentanol, tri méthyl
338	C5H10O	86	3-Pentanone	

AI-3

343			
350	C7H14	98	2 Heptène
357	C8H180	130	3 Hexène 2 one
361			
370	C7H14	98	Cyclohexane Méthyl/Cycloheptane
376			
383	C8H18	114	Pentane, Triméthyl
395			
407	C7H14	98	Cyclopentane, Ethyl
418	C8H18	114	Hexane Diméthyl 2-4
429	C8H16	112	Cyclopentane, Triméthyl
433	C10H20	140	*C 1-Octène di-méthyl
447			
453			*F Alcool aliphatique C10?
			*C Cyclopentane tri méthyl/Cyclooctane
459	C9H20	128	*C Hexane 2-3-5 tri-Méthyl
	C8H18	114	*C Hexane 3-3 Di-Méthyl
462	C6H120	100	2 Hexanone
466	C8H18	114	Pentane tri-Méthyl
478	C6H1202	116	Acétate de iso-buthyl
497			
506			
520	C7H8	92	Toluène
526			
533	C8H18	114	Heptane, 2 Méthyl
542			
547	C8H18	114	Heptane, 4 Méthyl
554	C8H16	112	Cyclohexane, Diméthyl
558	C8H16	112	Cyclohexane, Diméthyl
571	C8H18	114	Heptane, Méthyl/Hexane Diméthyl
582			
593	C8H16	112	*C Alcène C8
600	C8H16	112	Cyclopentane 3-méthyl, Ethyl
603	C9H200	114	*C Hexane, 1-Propoxy
609	C8H16	112	*C Cyclopentane, Me, Et ou Cylo-octane
614	C8H16	112	Cyclohexane, Diméthyl
621	C6H120	100	2-Pentanone, 3-Méthyl
630	C8H16	112	1-Octène
638			
644			*F Cétone ou dione C6-C7
648	C8H16	112	Cyclohexane, diméthyl
666	C2cl4	164	Tetrachloroéthylène
678	C6H120	100	Hexanal
695	C6H120	100	*C Hexanal
706			
721	C8H16	112	*C Cyclopentane, Méthyl, Ethyl
730			*F Composé oxygéné
739	C8H16	112	Cyclohexène, Diméthyl
750			*F Composé oxygéné
765	C6H1202	116	Acétate n buthyl
780	C9H18	126	Cyclohexane, Triméthyl
788	C9H20	128	Octane, Méthyl/Heptane Diméthyl
810	C9H20	128	Hexane, méthyl, éthyl

814	C6H5Cl	112 Chlorobenzène	
822	C6H16O3Si3	222 Cyclotrisiloxane, Hexaméthyl	
845	C9H18	126 Cyclohexane, Tri-méthyl	
859	C10H22	142	*C Hexane Tetra-méthyl ou Oxyde d'éthylène, Méthyl, Butyl
	C7H14O	114	
871			
883			*F Diol aliphât. insat. C6
904	C8H10	106 Benzène, Ethyl	
921	C8H10	106 Xylène	
944	C8H10	106 Xylène	
950			
956	C9H18	156 Cyclohexane, tri-méthyl	
970	C9H20	128 Heptane di-Méthyl	
976	C9H18	126 Cyclohexane, Tri-méthyl	
984	C9H20	128 Heptane, Di-méthyl	
1003			
1016	C9H18	126 Cyclohexane, Méthyl, Ethyl	*C Hexane Tri-méthyl
1023	C8H14O	102	*F Alcool ou aldéhyde aliphatique C6
1044	C8H10	106 Xylène	
1060			
1070	C8H16O	96 Cyclohexanone/Cyclopentanone, Méthyl	
1081	C7H14O	114 Heptanone	
1088	C9H18	126 1-Nonène	
1697	C9H18	126 Cyclohexane, Méthyl, Ethyl	
1103	C9H18	126 Cyclohexane, Méthyl, Ethyl	
1123	C9H20	128 Nonane	
1136	C7H14O	114 Heptanal	
1144			
1159			
1164			
1186	C11-C12		*F Alcène C11_C12 ou Nonanal
1202	C9H12	120 Benzène, Méthyl, Ethyl	
1216	C9H18	126 Cyclohexane, N-Propyl	
1232	C10H16	136 alpha Pinène/3 Carène	
1239	C10H22	142 Octane di méthyl	
1247	C9H18	168 Cyclopentane, n Butyl	
1256			
1265	C6H2n+2		*F Composé oxygéné
1276	C12H24	168 Nonène tri-Méthyl	*F Alcène C10 à C13
1291	C13H28	184	
1290	C13H24	156 Octane tri-Méthyl	*C Décène tri-Méthyl
1307			
1312	C10H20?		*C Alcène C9 à C12 ramifié
1316	C7H12O	112 Cyclohexanone, Méthyl	*F Alcène ou cycloalcane ramifié
1340	C9H12	120 Benzène, Propyl	
1355	C10H20	140 Cyclohexane, Diethyl	
1363			
1372	C7H6O	106 Benzaldéhyde	*F Ester C7-C8 ?
1378			
1384	C9H12	120 Benzène, Méthyl, Ethyl	*C Mélange Benzaldéhyde + ?
1401	C10H20O	156	
1413	C9H12	120 Benzène, Tri-méthyl	*C N-Décanal
1421	C6H2n+2		*C Alcane ramifié C9-C10

AI-5

1428			
1434	C10H22	142 Octane, 2,7 Diméthyl	
1445	C8H14O	126 5 Hétopène 2 one, 6méthyl	
1462	C9H12	120 Benzène Méthyl Ethyl	
1478	C12H24	168 Cyclohexane, Méthyl, Penthyl	
1488	C14H26	194	*C Cycloalcane (2cycles C6) substitué
1499			*F Aldéhyde C11-C12?
1510			
1527	C9H12	120 Benzène, Triméthyl	
1535	C9H10	118 Benzène, méthyl, vinyl (Méthyl styrène)	
1557	C9H10	118	*C Benzène, méthyl, vinyl
1564	C8H14O	126 5-Héthène 2-one 6-méthyl	
1575	C8H16O	128 2-Octanone	
1577			
1598	C6H4Cl2	146 Benzène, Dichloro	
1608	C10H22	142 N-Décane	
1622			
1654	C8H16O	128 Octanal	
1664	C8H18O	130 2-Octanol	
1680			
1685	C9H12	120 Benzène, Triméthyl	
1699			
1705			
1713	C10H14	134 Benzène, Méthyl, isopropyl	
1732	C9H10	118 Benzène, 2Propenyl (Allylbenzène)	
1739	CnH2n+2		*C Alcane ramifié C11-C13
1759	CnH2n		*C Alcène C11-C12
1766			*F Alcène ? ou Indène
1774	C7H6O2	122 Benzaldéhyde, 2-OH (aldéhyde salicylique)	
1784	C9H18O	142	*C Nonanol
1804			*F Alcool C10 ou Alcène C12-C1
1812	C10H14	134 Benzène, Diethyl	
1820	C10H14	134 Benzène, Méthyl, Propyl	
1830	C10H14	134 Benzène, Méthyl, Propyl	
1841			
1848	C10H14	134 Benzène tri-méthyl ?	*C Benzène, Diethyl + Benzène, N-Butyl
1863	C10H14	134 Benzène, di-éthyl	
1879	C8H8O	120 Benzaldéhyde, Méthyl	
1892	C8H8O	120 Acetophénone	
1910	C11H24	156 Décane, Méthyl	
1920			
1928	C11H2n+2		*C Alcane ramifié C11 ?
1940	C10H14	134 Benzène, Diméthyl, Ethyl	
1945	C10H12	132 Vinyl benzène, Ethyl (mélange isomère)	
1981	C10H12	132 Vinyl benzène, Ethyl (mélange isomère) ou benzène, butényl	
1991	C7H8O	108 Phénol, 4-Méthyl (para crésol)	
2007	C10H12	132 Vinyl benzène, Ethyl ou Allyle benzène, Méthyl	
2016	C10H12	132 Benzène, butényl	
2028			*F Cétone ou ester C8-C11?
2042	C10H14	134 Benzène, Méthyl, iso propyl	

AI-6

2052			
2056	C11H16	148	*C Benzène, Méthyl, Diethyl
2067			
2078	C11H24	156	Undécane
2098	C10H12	130	Naphtalène di-hydro
2110	C10H14	134	Vinyl benzène, diméthyl (Styrène di-méthyl)
2136			*F Alcanes
2147	C10H10	130	Benzène 1,3 Divinyl
2155	C10H16O	152	*F Aléhyde ?
2189	CnH2n		*F Alcène C10-C13
2196	C11H14	146	*C Benzène éthyl di-Ethyl (toluène di-éthyl)
2209	C11H14	146	*F Benzène chaîne insaturée
2222	C10H12	132	*F Benzène chaîne insaturée
2230			
2248	C10H14	134	Benzène, Diméthyl, Ethyl
2274			
2280		148	*F Benzène substitué (aliphatic.)
2293	C12H18	162	*C Benzène dipropyl
2325	C9H12O2	152	Benzène, propanol, 2-hydroxy
2333	C11H14	148	Benzène 1 Méthylbutyl)
2344	C9H16O	140	Nonénal
2357	C11H14	146	Naphtalène tétrahydro, Méthyl
2364	C10H8	128	Azulène
2383	C9H10O	134	Benzaldéhyde, Ethyl (ou diméthyl)
2393			
2401	C9H8O	132	Benzofuranne, Méthyl
2415	C11H14	146	Naphtalène di-hydro, méthyl
			*F Benzène, chaîne insaturée
2426	C11H14	146	Benzène, 1,1-diméthyl, 2-propényl (allyl benzène, diméthyl)
2435	C8H10O	122	Phénol 4-éthyl
2440			
2453			
2461	C11H14	146	*C Naphtalène tétrahydro Méthyl
2468	C9H8O	132	Phényl propenal
2480	C11H12	144	Naphtalène dihydro, Méthyl
2496	C10H16	136	2,4,6, octatriène, 2,6-méthyl (allo-ocimène)
2520	C12H26	170	Décane, Diméthyl
			*C Alcane C11-C13
2531	C9H10O	134	Benzaldéhyde, Diméthyl
2543	C10H20O	156	Décanal
2548	C10H12	132	Indane, 1-Méthyl
2556	C8H10O	122	*C Phénol, di-méthyl
2570	C11H14	146	Naphtalène tétrahydro, méthyl
2578	C11H24	156	Décane, Méthyl
2592			
2595			
2605	C8H6O2	134	Benzène Dicarboxaldéhyde
2626			
2636	C8H6O2	134	1-4 Benzène Dicarboxaldéhyde
2649		160?	*C Naphtalène tétrahydro Ethyl
2660			

AI-7

2676		146?	*F Comp cétone naphtalique
2690			
2694			
2702		150?	*F Comp oxygéné aromat.
2710			
2718			
2723			
2732			*F Comp oxygéné cyclique
2756	C10H12O	148 Acétophénone, Ethyl (ou Diméthyl)	
2764	"	148 Acétophénone, éthyl ou diméthyl	
2782	C10H10O	146?	*F cétone indénique ou naphtalénique (butène, phényl)
2792			*C Butène one, phényl
2803	C9H8O	132 1(H) indène 1one 2,3 dihydro	
2812	C9H10O	134	*C Acétophénone, Méthyl
2824	C10H12O	148 Acétophénone, Ethyl	
2837	C10H10O	146	*C Buten one, Phényl
2856			
2883			
2893	C11H10	142 Naphalène, Méthyl	
2907			
2937	C10H10O	146	*C Buten one Phényl
2948			
2962	C13H28	184 Tri-décane	
2976			
2988	C11H22O	170 Undecanal	
2997			
3002	C10H14	146 Indane, 1,2-méthyl2	
3013			
3034			*C Méthyl carbamate (promécarb)
3042	C10H12O	148?	*C Acétophénone, Diméthyl
3051			
3058			
3072	C9H16O2	146 1(H) Indécène 1-3(2H) Dione	
3082			*C Acétophénone, diméthyl
3092			*C " " "
3108			
3124			
3135			
3145			
3154			
3164			
3176		148?	*F Cétone aromat.
3202			*F Cétone aromat.
3217	C9H16O2	156 2(3H) Furannone, dihydro, 5-Pentyl (amyl butyro lactone)	
3226			*C Cétone indénique
3238			
3260			
3274	C12H10	154 Biphényl	
3306			
3331			*C Indanone, diméthyl
3339			
3350	C12H24O	184 Dodécanal	

AI-8

3361	C12H18	162 Benzène tri-Ethyl	
3384			
3421	C10H10O2	162 Benzène, Diacétyl (acétylacétophénone)	
3468			
3479	"	" Benzène, Diacétyl	
3510	C13H22O	194 5-9 undécadiène 2-one, méthyl2	
3525			
3543			
3568			
3593			
3614			
3645			
3662			*C Cétone naphtalénique
3674	C12H8O	Dibenzo furanne	
3704			
3736	C13H26O	198 Tridécanal	
3777	C12H10O	170 1,1' Biphényl 2.ol (2phénylphénol)	
3785	C12H8	152 Biphénylène	
3893			
4059			*C Phtalate di éthyl
4095			
4150	C13H14	170 Naphtalène, méthyl3	
4110			
4162	C17H28	232 Benzène (1 buthyl heptyl)	
4266	C13H14	170 Naphtalène, méthyl3	
4280	C16H18	210 1,1' Biphényl, éthyl2 ou méthyl4	
4370	C13-C14	184/198 Tri décane/Tridécane, méthyl	
4382	C16H18	210	*C 1,1' Biphényl, éthyl2 + ditolyéthane
4396	C16H18	210 Ditolyléthane	
4436	C17H36	240 Heptadécane	
4476	C18H30	246 Benzène (1 Penthyl heptyl)	
4527			
4698	C18H30	246 Benzène (méthyl undécyl)	
4704	C14H10	178 Phénanthrène	
4734	C10H15NO2S	213 Benzène sulfonamide N buthyl	
	"		*C Alcane C16-C17
4788	C16H12	204 Naphtalène, Phényl	
4805			*F Cétone aliphat.
4818	C16H22O4	278 Phtalate, di-isobuthyl	
4830	C18H14	230 o-Terphényl	
4841	C18H30O	260	*C 2-pentadécanone tri méthyl
4869	C19H32	260 Benzène (1méthyl dodécyl)	
4889	C16H22O4	278 Phtalate di-isobuthyl	
4921	C16H12	204 Naphtalène, Phényl	
4929	CnH2n+2		*C Alcanes C18-C19
4936	C16H22O4	278 Phtalate buthyl, isobuthyl ou Dibuthyl	
4943	CnH2n+2		*F Alcane C16-C18
4950	C18H26	242 Bicyclohexyl, 4-phényl	*F Alcane C18-C21
4959			
4979	C16H10	202 Fluoranthène/Pyrène	
4992	C18H26	242 Bicyclohexyl, 4-phényl	
4997	C16H12O2	236 Anthraquinone, méthyl2	
5016	C16H12O2	236 " " "	

AI-9

5033	•	*F Alcane C15-C21
5041	C _n H _{2n}	*F Alcène C15-C22 linéaire
5033	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ 236 Antraquinone, méthyl2	
5064	C ₁₆ H ₁₂ O ₂ 236 Antraquinone, méthyl2	
5073	C ₁₈ H ₂₀ 236	*F Fluorène 9 Méthyl 9Butyl
5089	C ₁₈ H ₁₄ 230 Terphényl m ou p	
5136	C ₁₂ H ₁₅ ClO 210	*C Propanone 2 chloro (4 Ethyl-Phényl)2 méthyl
5152		*F Alcane C30-C34
5161	C ₁₈ H ₁₄ O 246 2,6 Diphénylphénol	
5194		
5200		
5226		
5241		
5258		
5312		
5329	C ₁₃ H ₈ O ₅ ? 244	*C Tri dioxynanthone
5339		*F alcane
5349		
5354		
5363		
5397		*F alcane
5418		

LISTE DE FICMAT

AI-10

EUROPOLL-Etude du DONON-STRASBOURG

Mesures du 21/9/1986

Regroupement des mesures du jour

N°1 Cartouche N°15 Heure 9:23 Volume 50,44 litres Durée 91 min.
 N°2 Cartouche N°27 Heure 12:08 Volume 91,53 litres Durée 89 min.
 N°3 Cartouche N°29 Heure 14:34 Volume 114,75 litres Durée 90 min.
 N°4 Cartouche N°25 Heure 16:43 Volume 52,21 litres Durée 92 min.
 Résultats en micro.Gr/m³ équivalent surface 1

P.U.*	N°1 *	N°2 *	N°3 *	N°4 *	N°5 ***	Res 1 *	Res 2 *	Res 3 *	Res 4
0*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
104*	11.636*	0.190*	5.862*	7.971*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
116*	11.012*	3.310*	1.623*	2.323*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
120*	10.176*	3.408*	3.230*	4.551*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
121*	0.000*	0.000*	0.000*	0.231*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
126*	0.798*	6.523*	0.233*	0.338*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
132*	1.610*	1.155*	0.069*	0.606*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
141*	0.702*	0.643*	0.650*	0.089*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
148*	8.555*	6.532*	0.913*	1.987*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
152*	0.000*	0.000*	0.000*	0.462*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
156*	4.218*	3.277*	0.525*	1.189*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
163*	0.833*	0.667*	0.150*	0.228*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
169*	8.756*	5.723*	1.419*	2.618*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
172*	0.000*	0.563*	0.000*	1.279*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
180*	0.000*	0.000*	0.071*	0.154*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
185*	0.211*	0.238*	0.000*	0.132*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
191*	0.197*	0.000*	0.101*	0.248*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
194*	3.657*	1.951*	0.464*	1.094*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
203*	0.000*	1.231*	0.036*	0.063*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
211*	0.000*	0.000*	0.014*	0.067*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
217*	0.000*	0.074*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
220*	1.223*	0.359*	0.078*	0.273*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
230*	0.379*	0.421*	0.072*	0.197*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
234*	0.000*	0.273*	0.107*	0.076*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
241*	10.407*	4.808*	1.125*	2.681*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
250*	0.000*	0.368*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
254*	0.038*	0.069*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
256*	3.918*	4.352*	0.804*	1.726*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
261*	0.000*	0.342*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
268*	0.000*	0.000*	0.087*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
272*	3.039*	2.978*	0.588*	1.508*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
282*	0.528*	0.698*	0.070*	0.305*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
288*	0.406*	0.520*	0.052*	0.228*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
293*	1.951*	1.901*	0.487*	0.952*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
304*	0.114*	0.499*	0.041*	0.084*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
310*	0.264*	0.568*	0.173*	0.102*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
316*	0.113*	0.000*	0.000*	0.165*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
320*	2.370*	0.599*	0.355*	0.506*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
330*	3.438*	3.877*	1.114*	1.238*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
334*	0.000*	0.000*	0.000*	0.347*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
338*	0.000*	0.000*	0.000*	0.529*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
343*	0.032*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
350*	0.140*	0.229*	0.000*	0.073*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
357*	0.000*	0.122*	0.033*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
361*	0.037*	0.053*	0.000*	0.031*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
370*	1.892*	1.799*	0.274*	0.740*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000

LISTE DE FICHA1

AI-11

EUROPOLL-Etude du DOMON-STRASSBOURG

Mesures du 21/9/1986

Regroupement des mesures du jour

N°1 Cartouche N°15	Heure 9:23	Volume 50,44 litres	Durée 91 min.
N°2 Cartouche N°27	Heure 12:08	Volume 91,53 litres	Durée 89 min.
N°3 Cartouche N°29	Heure 14:34	Volume 114,75 litres	Durée 90 min.
N°4 Cartouche N°25	Heure 16:43	Volume 52,21 litres	Durée 92 min.

Résultats en micro.Br/m³ équivalent surface 1

P.U.*	N°1 *	N°2 *	N°3 *	N°4 *	N°5 ***	Res 1	Res 2	Res 3	Res 4
376*	0.201*	0.196*	0.054*	0.102*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
383*	0.080*	0.499*	0.017*	0.043*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
407*	0.683*	0.537*	0.132*	0.229*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
418*	1.029*	0.764*	0.220*	0.442*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
420*	0.277*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
429*	0.000*	0.294*	0.063*	0.146*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
453*	0.135*	0.156*	0.027*	0.031*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
462*	0.408*	0.405*	0.112*	0.105*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
466*	0.351*	0.241*	0.103*	0.131*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
478*	0.000*	0.000*	0.000*	0.029*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
489*	0.000*	0.021*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
497*	0.000*	0.131*	0.046*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
505*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
506*	0.000*	0.000*	0.000*	0.177*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
520*	45.619*	36.166*	17.137*	33.725*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
533*	1.545*	1.458*	0.395*	0.790*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
547*	0.218*	0.400*	0.104*	0.116*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
554*	0.000*	0.239*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
558*	1.028*	0.949*	0.312*	0.623*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
571*	0.063*	0.072*	0.012*	0.035*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
593*	0.196*	0.206*	0.047*	0.030*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
600*	0.309*	0.280*	0.102*	0.119*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
607*	0.000*	0.054*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
614*	0.174*	0.153*	0.030*	0.071*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
621*	0.000*	0.036*	0.045*	0.060*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
634*	0.086*	0.061*	0.000*	0.158*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
642*	0.000*	0.232*	0.000*	0.040*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
648*	0.352*	0.200*	0.032*	0.074*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
666*	2.832*	1.677*	0.660*	0.894*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
678*	0.450*	0.253*	0.393*	0.520*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
695*	0.026*	0.000*	0.014*	0.627*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
706*	0.021*	0.017*	0.011*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
721*	0.100*	0.093*	0.015*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
730*	0.022*	0.028*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
739*	0.125*	0.100*	0.000*	0.507*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
750*	0.000*	0.000*	0.531*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
760*	0.087*	0.070*	0.015*	0.072*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
765*	0.892*	0.527*	0.203*	0.125*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
780*	0.183*	0.138*	0.023*	0.033*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
788*	0.000*	0.888*	0.068*	0.052*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
814*	0.409*	0.638*	0.070*	0.431*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
822*	0.405*	0.254*	0.258*	0.335*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
839*	0.021*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
845*	0.272*	0.195*	0.031*	0.125*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
859*	0.046*	0.037*	0.011*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
871*	0.037*	0.031*	0.000*	0.026*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000

LISTE DE FICHA

AI-12

EUROPOLL-Etude du DONON-STRASSBOURG

Mesures du 21/9/1986

Regroupement des mesures du jour

N°1 Cartouche N°15 Heure 9:23 Volume 50,44 litres Durée 91 min.
 N°2 Cartouche N°27 Heure 12:08 Volume 91,53 litres Durée 89 min.
 N°3 Cartouche N°29 Heure 14:34 Volume 114,75 litres Durée 90 min.
 N°4 Cartouche N°25 Heure 16:43 Volume 52,21 litres Durée 92 min.
 Résultats en micro.Gr/m³ équivalent surface 1

P.U.*	N°1 *	N°2 *	N°3 *	N°4 *	N°5 ***	Res 1 *	Res 2 *	Res 3 *	Res 4
883*	0.000*	0.012*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
888*	0.175*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
904*	7.086*	5.346*	1.790*	3.087*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
944*	16.542*	10.144*	2.017*	5.517*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
950*	0.000*	0.000*	0.055*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
956*	0.540*	0.438*	0.110*	0.100*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
970*	0.105*	0.090*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
976*	0.086*	0.073*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
984*	0.698*	0.600*	0.105*	0.291*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1003*	0.000*	0.018*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1016*	0.414*	0.377*	0.023*	0.188*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1023*	0.201*	0.181*	0.000*	0.064*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1044*	7.464*	6.819*	1.310*	2.910*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1060*	0.000*	0.014*	0.000*	0.050*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1070*	0.047*	0.057*	0.021*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1081*	0.032*	0.026*	0.010*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1088*	0.024*	0.020*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1097*	0.169*	0.157*	0.052*	0.077*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1103*	0.159*	0.121*	0.025*	0.067*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1123*	1.679*	1.553*	0.293*	0.597*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1129*	0.000*	0.064*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1136*	0.090*	0.000*	0.250*	0.357*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1144*	0.108*	0.046*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1164*	0.089*	0.208*	0.071*	0.040*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1186*	0.082*	0.061*	0.012*	0.035*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1202*	0.582*	0.444*	0.132*	0.232*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1216*	0.254*	0.210*	0.031*	0.075*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1232*	1.273*	0.605*	0.012*	0.275*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1239*	0.113*	0.106*	0.014*	0.032*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1247*	0.046*	0.067*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1265*	0.277*	0.238*	0.017*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1281*	0.401*	0.371*	0.062*	0.107*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1290*	0.496*	0.196*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1307*	0.462*	0.337*	0.074*	0.161*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1316*	0.162*	0.105*	0.090*	0.048*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1340*	1.102*	0.792*	0.274*	0.440*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1355*	0.065*	0.034*	0.000*	0.099*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1372*	1.032*	1.061*	0.680*	0.420*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1384*	5.595*	2.762*	0.781*	1.647*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1401*	0.087*	0.000*	0.027*	0.045*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1413*	1.525*	0.170*	0.083*	0.402*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1421*	0.420*	0.138*	0.055*	0.148*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1428*	0.588*	0.076*	0.000*	0.105*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1434*	0.463*	0.282*	0.075*	0.181*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1445*	0.111*	0.039*	0.000*	0.053*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1462*	1.894*	1.225*	0.305*	0.633*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000

LISTE DE FICMAT

AI-13

EUROPOLL-Etude du DONON-STRASBOURG

Mesures du 21/9/1986

Regroupement des mesures du jour

N°1 Cartouche N°15 Heure 9:23 Volume 50,44 litres Durée 91 min.
 N°2 Cartouche N°27 Heure 12:08 Volume 91,53 litres Durée 89 min.
 N°3 Cartouche N°29 Heure 14:34 Volume 114,75 litres Durée 90 min.
 N°4 Cartouche N°25 Heure 16:43 Volume 52,21 litres Durée 92 min.
 Résultats en micro.Gr/m3 équivalent surface 1

P.U.*	N°1 *	N°2 *	N°3 *	N°4 *	N°5 ***	Res 1	Res 2	Res 3	Res 4
1478*	0.337*	0.102*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1483*	0.000*	0.000*	0.115*	0.175*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1488*	0.204*	0.060*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1499*	0.175*	0.107*	0.068*	0.081*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1510*	0.000*	0.019*	0.038*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1527*	5.134*	3.429*	0.445*	1.748*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1535*	0.492*	0.000*	0.111*	0.292*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1551*	0.024*	0.000*	0.032*	0.078*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1557*	0.036*	0.017*	0.115*	0.171*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1575*	0.000*	0.000*	0.022*	0.078*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1579*	0.089*	0.059*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1598*	1.152*	0.278*	0.247*	0.329*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1608*	2.557*	1.907*	0.399*	0.762*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1622*	0.216*	0.225*	0.525*	0.592*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1634*	1.173*	0.527*	0.087*	0.356*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1664*	0.023*	0.000*	0.000*	0.045*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1677*	0.134*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1685*	0.410*	1.587*	0.113*	0.142*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1705*	1.373*	0.761*	0.174*	0.288*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1713*	0.615*	0.380*	0.085*	0.051*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1732*	0.105*	0.029*	0.000*	0.020*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1739*	0.590*	0.104*	0.019*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1744*	0.000*	0.000*	0.000*	0.192*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1766*	0.196*	0.044*	0.010*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1774*	0.125*	0.038*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1784*	0.205*	0.136*	0.043*	0.073*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1804*	0.524*	0.203*	0.135*	0.276*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1812*	0.550*	0.261*	0.058*	0.173*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1830*	0.418*	0.294*	0.116*	0.166*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1841*	0.000*	0.092*	0.009*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1848*	0.557*	0.217*	0.032*	0.190*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1863*	0.022*	0.012*	0.000*	0.032*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1879*	0.181*	0.969*	0.283*	0.966*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1892*	0.000*	0.192*	0.467*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1910*	0.195*	0.162*	0.032*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1920*	0.517*	0.176*	0.390*	0.471*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1928*	0.674*	0.095*	0.000*	0.123*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1940*	0.000*	0.000*	0.019*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
1945*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.357*	0.053*	0.122
1981*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	29.708*	16.236*	14.141*	27.837
2007*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	11.952*	6.298*	5.651*	11.210
2016*	0.031*	0.031*	0.021*	0.021*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2042*	0.073*	0.096*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2052*	0.150*	0.128*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2067*	0.102*	0.039*	0.015*	0.027*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2078*	1.345*	0.995*	0.203*	0.327*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000

LISTE DE FICHAT

AI-14

EUROPOLL-Etude du DONON-STRASBOURG

Mesures du 21/9/1986

Regroupement des mesures du jour

N°1 Cartouche N°15 Heure 9:23 Volume 50,44 litres Durée 91 min.
 N°2 Cartouche N°27 Heure 12:08 Volume 91,53 litres Durée 89 min.
 N°3 Cartouche N°29 Heure 14:34 Volume 114,75 litres Durée 90 min.
 N°4 Cartouche N°25 Heure 16:43 Volume 52,21 litres Durée 92 min.
 Résultats en micro.Gr/m3 équivalent surface 1

P.U.*	N°1 *	N°2 *	N°3 *	N°4 *	N°5 ***	Res 1 *	Res 2 *	Res 3 *	Res 4
2098*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	4.823*	2.008*	2.406*	4.779
2110*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.594*	0.226*	0.086*	0.219
2128*	0.000*	0.000*	0.000*	0.021*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2147*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	3.251*	0.962*	1.061*	1.965
2155*	0.106*	0.034*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2189*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	2.622*	0.984*	0.636*	1.004
2209*	0.035*	0.055*	0.022*	0.046*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2222*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	1.098*	0.282*	0.426*	0.734
2230*	0.488*	0.255*	0.116*	0.272*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2248*	0.498*	0.000*	0.062*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2249*	0.000*	0.193*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2274*	0.000*	0.247*	0.043*	0.019*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2280*	0.423*	0.000*	0.068*	0.050*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2293*	0.290*	0.116*	0.067*	0.045*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2325*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	22.631*	4.875*	6.643*	8.857
2344*	0.428*	0.000*	0.070*	0.144*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2357*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	5.274*	2.681*	2.163*	4.721
2364*	1.268*	0.614*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2383*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	9.332*	1.852*	0.000*	3.629
2390*	0.000*	0.019*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2393*	0.000*	0.000*	2.589*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2401*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	4.568*	0.955*	1.043*	1.666
2415*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	2.699*	1.586*	1.016*	2.131
2426*	0.000*	0.011*	0.076*	0.222*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2440*	0.021*	0.017*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2453*	0.044*	0.070*	0.000*	0.020*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2461*	0.000*	0.000*	0.016*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2468*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	2.998*	0.598*	0.653*	0.948
2480*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.822*	0.304*	0.260*	0.459
2496*	0.047*	0.021*	0.019*	0.028*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2520*	0.657*	0.466*	0.087*	0.103*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2531*	0.000*	0.029*	0.012*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2543*	0.055*	0.229*	0.523*	1.179*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2556*	0.330*	0.135*	0.111*	0.152*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2570*	0.064*	0.066*	0.000*	0.773*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2578*	0.185*	0.175*	0.079*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2592*	0.025*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2595*	0.163*	0.000*	0.124*	0.044*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2597*	0.000*	0.199*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2605*	0.225*	0.000*	0.000*	0.091*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2610*	0.000*	0.045*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2626*	0.251*	0.000*	0.096*	0.109*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2636*	0.238*	0.000*	0.057*	0.102*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2649*	0.481*	0.378*	0.237*	0.271*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2660*	0.033*	0.063*	0.111*	0.068*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2668*	0.020*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000

LISTE DE FICHA

AI-15

EUROPOLL-Etude du DONON-STRASBOURG

Mesures du 21/9/1986

Regroupement des mesures du jour

N°1 Cartouche N°15 Heure 9:23 Volume 50,44 litres Durée 91 min.
 N°2 Cartouche N°27 Heure 12:09 Volume 91,53 litres Durée 89 min.
 N°3 Cartouche N°29 Heure 14:34 Volume 114,75 litres Durée 90 min.
 N°4 Cartouche N°25 Heure 16:43 Volume 52,21 litres Durée 92 min.
 Résultats en micro.Gr/m3 équivalent surface 1

P.U.*	N°1 *	N°2 *	N°3 *	N°4 *	N°5 ***	Res 1 *	Res 2 *	Res 3 *	Res 4
2676*	0.164*	0.054*	0.057*	0.073*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2694*	0.047*	0.050*	0.031*	0.158*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2702*	0.000*	0.000*	0.000*	0.499*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2710*	0.557*	0.019*	0.393*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2723*	0.315*	0.133*	0.135*	0.126*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2737*	0.000*	0.000*	0.000*	0.141*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2738*	0.090*	0.018*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2756*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	6.525*	2.774*	3.463*	5.154
2782*	0.867*	0.434*	0.236*	0.488*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2792*	0.000*	0.000*	0.036*	0.024*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2803*	0.000*	0.015*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2824*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	3.386*	1.376*	1.662*	2.534
2837*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	1.704*	0.928*	0.571*	0.991
2856*	0.588*	0.212*	0.244*	0.569*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2863*	0.000*	0.013*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2883*	0.078*	0.000*	0.026*	0.127*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2893*	0.151*	0.141*	0.010*	0.038*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2907*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.744*	0.281*	0.237*	0.398
2933*	0.000*	0.000*	0.000*	0.052*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2937*	0.345*	0.306*	0.094*	0.056*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2948*	0.088*	0.055*	0.050*	0.082*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2962*	0.031*	0.053*	0.140*	0.193*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2976*	0.197*	0.068*	0.066*	0.109*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2988*	0.089*	0.072*	0.046*	0.080*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
2997*	0.054*	0.000*	0.027*	0.047*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3002*	0.034*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3013*	0.000*	0.000*	0.000*	0.028*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3034*	0.000*	0.000*	0.034*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3042*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.943*	0.016*	0.311*	0.491
3051*	0.241*	0.000*	0.085*	0.189*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3072*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	1.107*	0.394*	0.288*	0.483
3082*	0.101*	0.041*	0.040*	0.065*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3092*	0.631*	0.014*	0.020*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3108*	0.146*	0.024*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3124*	0.045*	0.021*	0.000*	0.032*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3145*	0.031*	0.271*	0.151*	0.198*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3154*	0.149*	0.063*	0.048*	0.088*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3176*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.543*	0.372*	0.259*	0.524
3190*	0.000*	0.043*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3202*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.082*	0.022*	0.020*	0.069
3217*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.127*	0.051*	0.034*	0.178
3226*	0.057*	0.025*	0.067*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3238*	0.030*	0.075*	0.009*	0.072*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3260*	0.032*	0.012*	0.069*	0.206*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3274*	0.247*	0.136*	0.117*	0.275*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3299*	0.000*	0.032*	0.096*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000

LISTE DE FICMAT

AI-16

EUROPOLL-Etude du DONON-STRASBOURG

Mesures du 21/9/1986

Regroupement des mesures du jour

N°1 Cartouche N°15 Heure 9:23 Volume 50,44 litres Durée 91 min.
 N°2 Cartouche N°27 Heure 12:08 Volume 91,53 litres Durée 89 min.
 N°3 Cartouche N°29 Heure 14:34 Volume 114,75 litres Durée 90 min.
 N°4 Cartouche N°25 Heure 16:43 Volume 52,21 litres Durée 92 min.
 Résultats en micro.Gr/m3 équivalent surface 1

P.U.*	N°1 *	N°2 *	N°3 *	N°4 *	N°5 ***	Res 1 *	Res 2 *	Res 3 *	Res 4
3306*	0.021*	0.000*	0.000*	0.056*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3320*	0.031*	0.027*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3331*	0.153*	0.237*	0.054*	0.064*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3339*	0.020*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3361*	0.246*	0.160*	0.155*	0.457*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3379*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3384*	0.024*	0.035*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3393*	0.000*	0.020*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3410*	0.023*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3421*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.491*	0.237*	0.364*	0.728
3479*	0.192*	0.000*	0.140*	0.259*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3497*	0.026*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3525*	0.000*	0.000*	0.031*	0.044*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3543*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.531*	0.182*	0.161*	0.294
3568*	0.030*	0.084*	0.070*	0.128*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3584*	0.000*	0.019*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3593*	0.022*	0.016*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3614*	0.113*	0.038*	0.035*	0.065*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3633*	0.120*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3640*	0.000*	0.037*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3645*	0.000*	0.000*	0.028*	0.062*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3662*	0.072*	0.068*	0.025*	0.029*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3694*	0.021*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3704*	0.023*	0.135*	0.037*	0.057*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3736*	0.000*	0.000*	0.013*	0.043*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3785*	0.000*	0.012*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3893*	0.000*	0.048*	0.051*	0.028*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3977*	0.000*	0.000*	0.032*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
3985*	0.022*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4059*	0.000*	0.072*	0.014*	0.020*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4077*	0.000*	0.014*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4095*	0.000*	0.012*	0.013*	0.021*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4110*	0.041*	0.013*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4214*	0.000*	0.031*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4224*	0.000*	0.018*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4266*	0.022*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4274*	0.083*	0.000*	0.011*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4382*	0.078*	0.028*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4396*	0.061*	0.070*	0.016*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4414*	0.038*	0.000*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4422*	0.025*	0.095*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4442*	0.000*	0.013*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4527*	0.000*	0.106*	0.020*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4704*	0.000*	0.035*	0.009*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4725*	0.000*	0.017*	0.000*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000
4768*	0.000*	0.014*	0.019*	0.000*	0.000***	0.000*	0.000*	0.000*	0.000

ANNEXE II

- A II-1 à A II-3 :** Mécanisme de DODGE tel qu'il a été publié en 1977 et représentation des espèces chimiques
- A II-4 à A II-6 :** Mécanisme CB III tel qu'il a été publié en 1982 et représentation des espèces chimiques
- A II-7 à A II-9:** Mécanisme ALW tel qu'il a été publié en 1981 et représentation des espèces chimiques

MÉCANISME DE DODGE (1977)

Numéro	Réactions	Constante de vitesse*
1	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$	k_{vary}
2	$\text{O}(^3\text{P}) + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	$2.0 \times 10^{-5} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1}$
3	$\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	25.0
4	$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	0.045
5	$\text{NO}_2 + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	1.3×10^4
6	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	1.3×10^4
7	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	5.6×10^3
8	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	22.0 min^{-1}
9	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	2.5×10^{-6}
10	$\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HONO}$	$1.0 \times 10^{-9} \text{ ppm}^{-2} \text{ min}^{-1}$
11	$2\text{HONO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	1.0×10^{-3}
12	$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	k_{vary}
13	$\text{OH} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HNO}_3$	8.0×10^3
14	$\text{OH} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{HONO}$	3.0×10^3
15	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	1.2×10^3
16	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOOH} + \text{O}_2$	8.4×10^3
17	$\text{HOOH} + h\nu \rightarrow 2\text{OH}$	k_{vary}
18	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(^1\text{D})$	k_{vary}
19	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(^3\text{P})$	k_{vary}
20	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{M} \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{M}$	8.7×10^4
21	$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	5.1×10^5
22	$\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{O}_2$	84.0
23	$\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + 2\text{O}_2$	2.4
24	$\text{PROP} + \text{OH} \rightarrow \text{ADD}$	2.5×10^4
25	$\text{ADD} + \text{NO} \rightarrow \text{X} + \text{NO}_2$	1.0×10^3
26	$\text{ADD} + \text{ADD} \rightarrow 2\text{X}$	1.2×10^4
27	$\text{ADD} + \text{MeO}_2 \rightarrow \text{X} + \text{MeO}$	1.0×10^3
28	$\text{ADD} + \text{C}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{X} + \text{C}_2\text{O}$	1.0×10^3
29	$\text{ADD} + \text{C}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{X} + \text{C}_3\text{O}$	1.0×10^3
30	$\text{ADD} + \text{C}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{X} + \text{C}_4\text{O}$	1.0×10^3
31	$\text{ADD} + \text{ScO}_2 \rightarrow \text{X} + \text{ScO}$	1.0×10^3
32	$\text{X} \rightarrow \text{HCHO} + \text{ALD}_2 + \text{HO}_2$	$1.0 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$
33	$\text{PROP} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{ALD}_2$	8.0×10^{-3}
34	$\text{PROP} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HCHO}$	8.0×10^{-3}
35	$\text{BUT} + \text{OH} \rightarrow \text{ScO}_2$	1.8×10^3
36	$\text{BUT} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{O}_2$	1.8×10^3
37	$\text{NO} + \text{C}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{C}_4\text{O}$	1.8×10^3
38	$\text{NO} + \text{ScO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{ScO}$	1.8×10^3
39	$\text{NO} + \text{C}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{C}_3\text{O}$	1.8×10^3
40	$\text{NO} + \text{C}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{C}_2\text{O}$	1.8×10^3
41	$\text{NO} + \text{MeO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{MeO}$	1.8×10^3

(suite \longrightarrow)

AII -2

42	$C_4O \rightarrow HCHO + C_3O_2$	$7.5 \times 10^4 \text{ min}^{-1}$
43	$ScO \rightarrow ALD2 + C_2O_2$	$1.0 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$
44	$C_3O \rightarrow HCHO + C_2O_2$	$8.0 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$
45	$C_2O \rightarrow HCHO + MeO_2$	$4.0 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$
46	$C_4O + O_2 \rightarrow ALD4 + HO_2$	0.7
47	$ScO + O_2 \rightarrow MEK + HO_2$	1.4
48	$C_3O + O_2 \rightarrow ALD3 + HO_2$	0.5
49	$C_2O + O_2 \rightarrow ALD2 + HO_2$	0.4
50	$MeO + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2$	0.4
51	$HCHO + hv \rightarrow \text{Stable Products}$	k_{vary}
52	$HCHO + hv \rightarrow 2HO_2$	k_{vary}
53	$HCHO + OH \rightarrow HO_2$	1.5×10^4
54	$ALD2 + hv \rightarrow \text{Stable Products}$	k_{vary}
55	$ALD2 + hv \rightarrow MeO_2 + HO_2$	k_{vary}
56	$ALD2 + OH \rightarrow C_2O_3$	1.5×10^4
57	$ALD3 + hv \rightarrow \text{Stable Products}$	$6.0 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$
58	$ALD3 + hv \rightarrow C_2O_2 + HO_2$	$2.5 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
59	$ALD3 + OH \rightarrow C_3O_3$	4.5×10^4
60	$ALD4 + hv \rightarrow \text{Stable Products}$	$6.0 \times 10^{-5} \text{ min}^{-1}$
61	$ALD4 + hv \rightarrow C_3O_2 + HO_2$	$1.9 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$
62	$ALD4 + OH \rightarrow C_4O_3$	4.5×10^4
63	$C_4O_3 + NO \rightarrow C_3O_2 + NO_2$	8.0×10^2
64	$C_3O_3 + NO \rightarrow C_2O_3 + NO_2$	8.0×10^2
65	$C_2O_3 + NO \rightarrow MeO_2 + NO_2$	8.0×10^2
66	$C_4O_3 + NO_2 \rightarrow PAN$	1.0×10^2
67	$C_3O_3 + NO_2 \rightarrow PAN$	1.0×10^2
68	$C_2O_3 + NO_2 \rightarrow PAN$	1.0×10^2
69	$C_4O_2 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	4.0×10^3
70	$C_3O_2 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	4.0×10^3
71	$ScO_2 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	4.0×10^3
72	$C_2O_2 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	4.0×10^3
73	$MeO_2 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	4.0×10^3
74	$C_4O_3 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	4.0×10^3
75	$C_3O_3 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	4.0×10^3
76	$C_2O_3 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	4.0×10^3

* Unités = $\text{ppm}^{-1}\text{mn}^{-1}$ sauf indication contraire.

**REPRÉSENTATIONS ABRÉGÉES DES ESPÈCES CHIMIQUES PRÉSENTES DANS
LE MÉCANISME DE DODGE**

PROP	C_3H_6
BUT	$n-C_4H_{10}$
ADD	$CH_3CH(OH)CH_2OO$
X	$CH_3CH(OH)CH_2O$
MEO ₂	CH_3O_2
C ₂ O ₂	$CH_3CH_2O_2$
C ₃ O ₂	$CH_3CH_2CH_2O_2$
C ₄ O ₂	$CH_3CH_2CH_2CH_2O_2$
SCO ₂	$CH_3CH(O_2)CH_2CH_3$
ALD ₂	CH_3CHO
ALD ₃	CH_3CH_2CHO
ALD ₄	$CH_3CH_2CH_2CHO$
C ₂ O ₃	CH_3CO_3
C ₃ O ₃	$CH_3CH_2CO_3$
C ₄ O ₃	$CH_3CH_2CH_2CO_3$

Stable Products = Produits Stables

k_{vary}

moyenne horaire diurne de la constante de vitesse de la réaction photolytique

MÉCANISME CB III (1982)

Réactions		Constante de vitesse à 298°K ppm ⁻¹ mn ⁻¹	Rapport ΔE / R °K
1	NO ₂ + NO + O	*	0
2	O + (O ₂) + (M) + O ₃	4.40 x 10 ^{6†}	0
3	NO + O ₃ + NO ₂ + O ₂	26.6	1450
4	NO ₂ + O ₃ + NO ₃ + O ₂	0.048	2450
5	NO ₂ + O + NO + O ₂	1.3 x 10 ⁴	0
6	OH + O ₃ + HO ₂ + O ₂	100	1000
7	HO ₂ + O ₃ + OH + 2O ₂	2.40	1525
8	OH + NO ₂ + HNO ₃	1.60 x 10 ⁴	0
9	OH + CO $\xrightarrow{O_2}$ HO ₂ + CO ₂	440	0
10	NO + NO + (O ₂) + NO ₂ + NO ₂	1.50 x 10 ^{-4†}	0
11	NO + NO ₃ + NO ₂ + NO ₂	2.80 x 10 ⁴	0
12	NO ₂ + NO ₃ + H ₂ O + 2HNO ₃	§	-1.06 x 10 ⁴
13	NO + HO ₂ + NO ₂ + OH	1.20 x 10 ⁴	0
14	HO ₂ + HO ₂ + H ₂ O ₂ + O ₂	1.50 x 10 ⁴	0
15	X + PAR +	10 ⁵	0
16	OH + PAR $\xrightarrow{O_2}$ MEO ₂ + H ₂ O	1300	560
17	O + OLE $\xrightarrow{O_2}$ MEO ₂ + ACO ₃ + X	2700	325
18	O + OLE + CARB + PAR	2700	325
19	OH + OLE $\xrightarrow{O_2}$ RAO ₂	3.70 x 10 ⁴	-540
20	O ₃ + OLE + CARB + CRIG	0.008	1900
21	O ₃ + OLE + CARB + MCRG + X	0.008	1900
22	O + ETH $\xrightarrow{O_2}$ MEO ₂ + HO ₂ + CO	600	800
23	O + ETH + CARB + PAR	600	800
24	OH + ETH $\xrightarrow{O_2}$ RBO ₂	1.20 x 10 ⁴	-382
25	O ₃ + ETH + CARB + CRIG	0.0024	2560
26	NO + ACO ₃ $\xrightarrow{O_2}$ NO ₂ + MEO ₂	1.04 x 10 ⁴	0
27	NO + RBO ₂ $\xrightarrow{O_2}$ NO ₂ + CARB + HO ₂ + CARB	1.20 x 10 ⁴	0
28	NO + RAO ₂ $\xrightarrow{O_2}$ NO ₂ + CARB + HO ₂ + CARB	1.20 x 10 ⁴	0
29	NO + MEO ₂ $\xrightarrow{O_2}$ NO ₂ + CARB + MEO ₂ + X	3800	0
30	NO + MEO ₂ $\xrightarrow{O_2}$ NO ₂ + CARB + HO ₂	7700	0
31	NO + MEO ₂ + NRAT	500	0
32	O ₃ + RBO ₂ + CARB + CARB + HO ₂ + O ₂	5.0	0
33	O ₃ + RAO ₂ + CARB + CARB + HO ₂ + O ₂	200	0
34	OH + CARB + CRO ₂ + X	500	0
35	OH + CARB $\xrightarrow{O_2}$ HO ₂ + CO	7000	0
36	OH + CARB $\xrightarrow{O_2}$ ACO ₃ + X	6000	0
37	CARB + CO + H ₂	(≈0.001 K ₁)*	0
38	CARB + (O ₂) $\xrightarrow{O_2}$ 2/3 (2HO ₂ + CO) 1/3 (2MEO ₂ + CO + 2X)	(≈0.002 K ₁)*	0
39	NO ₂ + ACO ₃ + PAN	7000	0

(suite →)

40	PAN + ACO ₃ + NO ₂	0.022	1.35 x 10 ⁴
41	HO ₂ + ACO ₃ + Stable products	1.50 x 10 ⁴	0
42	HO ₂ + MEO ₂ + Stable products	9000	0
43	NO + CRIG + NO ₂ + CARB	1.20 x 10 ⁴	0
44	NO ₂ + CRIG + NO ₃ + CARB	8000	0
45	CARB + CRIG + Ozonide	2000	0
46	NO + MCRG + NO ₂ + CARB + PAR	1.20 x 10 ⁴	0
47	NO ₂ + MCRG + NO ₃ + CARB + PAR	8000	0
48	CARB + MCRG + Ozonide	2000	0
49	CRIG + CO + H ₂ O	670**	0
50	CRIG + Stable products	240**	0
51	CRIG $\xrightarrow{O_2}$ HO ₂ + HO ₂ + CO	90**	0
52	MCRG + Stable products	150**	0
53	MCRG $\xrightarrow{O_2}$ MEO ₂ + OH + CO	340**	0
54	MCRG $\xrightarrow{O_2}$ MEO ₂ + HO ₂	425**	0
55	MCRG $\xrightarrow{O_2}$ CARB + HO ₂ + CO + HO ₂	85**	0
56	OH + ARO $\xrightarrow{O_2}$ RARO + H ₂ O	8000	600
57	OH + ARO $\xrightarrow{O_2}$ HO ₂ + OPEN	1.45 x 10 ⁴	400
58	NO + RARO $\xrightarrow{O_2}$ NO ₂ + PHEN + HO ₂	4000	0
59	OPEN + NO $\xrightarrow{O_2}$ NO ₂ + DCRB + X + APRC	6000	0
60	APRC $\xrightarrow{O_2}$ DCRB + CARB + CO	10 ⁴ **	0
61	APRC $\xrightarrow{O_2}$ CARB + CARB + CO + CO	10 ⁴ **	0
62	PHEN + NO ₃ + PHO + HNO ₃	5000	0
63	PHO + NO ₂ + NPHN	4000	0
64	PHO + HO ₂ + PHEN	5.00 x 10 ⁴	0
65	OPEN + O ₃ + DCRB + X + APRC	40	0
66	OH + PHEN $\xrightarrow{O_2}$ HO ₂ + APRC + PAR + CARB	3.00 x 10 ⁴	0
67	DCRB $\xrightarrow{O_2}$ 1/2 (HO ₂ + ACO ₃ + CO)	(≈0.04 K ₁)*	0
	1/2 (MEO ₂ + HO ₂ + 2CO)		
68	PHEN + OH + PHO	10 ⁴	0
69	CRO ₂ + NO $\xrightarrow{O_2}$ NO ₂ + HO ₂ + DCRB	1.20 x 10 ⁴	0
70	DCRB + OH + ACO ₃	7000	0
71	HONO + OH + NO	(≈0.06 K ₁)*	0
72	OH + NO + HONO	9770	0
73	O ₃ + O ¹ D	(≈10 ⁻³ K ₁)*	0
74	O ¹ D $\xrightarrow{+M}$ O	4.44 x 10 ¹⁰	0
75	O ¹ D + H ₂ O + OH + OH	3.4 x 10 ⁵	0

* Dépendant de la lumière solaire ; unité = mn⁻¹.

† Unité = ppm⁻²mn⁻¹.

§ Hétérogène. Égale à 591×N₂O₅ + H₂O.

** Unités = mn⁻¹.

ΔE = énergie d'activation

R = constante des gaz parfaits

REPRÉSENTATIONS ABRÉGÉES DES ESPÈCES CHIMIQUES PRÉSENTES DANS LE MÉCANISME CB III

PAR	liaison simple C-C (paraffine)
ETH	C_2H_4
OLE	double liaison C=C (oléfine)
ARO	noyau aromatique (Φ)
ALD ₂	CH_3CHO
MEO ₂	CH_3O_2
ACO ₃	CH_3CO_3
RAO ₂	hydroxyperoxyl formé à partir de la réaction OH + OLE
RBO ₂	hydroxyperoxyl formé à partir de la réaction OH + ETH
CRO ₂	carbonyl peroxydé qui va donner ALD ₂
CRIG	intermédiaire de CRIGEE (biradical CH_2O_2)
MCRG	intermédiaire de CRIGEE (biradical CH_3CHOO)
X	espèce fictive en état quasi-stationnaire présente pour maintenir l'équilibre massique du Carbone
PAN	$CH_3CO_3NO_2$
RARO	radical aromatique
APRC	produit aromatique
OPEN	radical peroxydé suite à l'ouverture d'un noyau aromatique
PHEN	noyau aromatique hydroxylé (ex : crésol)
PHO	radical ΦO

MÉCANISME ALW (1981)

Reactions and rate constants used in the basic standard model. Rate constants, etc. from Atkinson *et al.* (1981) unless otherwise noted.

Reaction	Rate constant (ppm min units)
Inorganics	
1. $\text{NO}_2 + h\nu \xrightarrow{O_2} \text{NO} + \text{O}_3$	k_1 variable
2. $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_2 = 1.0 \times 10^6 \text{ T}^{-1} \text{ e}^{-1450/T}$
3. $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}$	$k_3 = \beta_1 k_1 \times 7.5 \times 10^{-6} [\text{H}_2\text{O}]$
4. $\text{OH} + \text{NO} \xrightarrow{\text{HONO}}$	$k_4 = 8.7 \times 10^8 \text{ T}^{-2}$
5. $\text{OH} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{HNO}_3}$	$k_5 = 1.5 \times 10^9 \text{ T}^{-2}$
6. $\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$k_6 = \beta_2 k_1$
7. $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$k_7 = 3.7 \times 10^6 \text{ T}^{-1}$
8. $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{HO}_2\text{NO}_2}$	$k_8 = 1.5 \times 10^8 \text{ T}^{-2}$
9. $\text{HO}_2\text{NO}_2 \xrightarrow{\text{HO}_2 + \text{NO}_2}$	$k_9 = 7.8 \times 10^{13} \text{ e}^{-10420/T}$
10. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_{10} = 3.4 \times 10^4 \text{ T}^{-1} \text{ e}^{1100/T} + 5.8 \times 10^{-5} \text{ T}^{-2} \text{ e}^{5600/T} [\text{H}_2\text{O}]$
11. $\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}$	$k_{11} = \beta_3 k_1$
12. $\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow{O_2} \text{HO}_2$	$k_{12} = 1.3 \times 10^5 \text{ T}^{-1}$
13. $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3$	$k_{13} = 5.3 \times 10^4 \text{ T}^{-1} \text{ e}^{-2450/T}$
14. $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2 \text{NO}_2$	$k_{14} = 8.4 \times 10^6 \text{ T}^{-1}$
15. $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \xrightarrow{\text{N}_2\text{O}_5}$	$k_{15} = 3.1 \times 10^7 \text{ T}^{-1} \text{ e}^{-1100/T}$
16. $\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{\text{M}} \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	$k_{16} = 3.5 \times 10^{16} \text{ e}^{-12250/T}$
17. $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$	$k_{17} \sim 1.33 \times 10^{-3} \text{ T}^{-1}$
18. $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow 0.3 \text{NO} + 0.7 \text{NO}_2 + 0.7 \text{O}_3$	$k_{18} = \beta_4 k_1$
19. $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2$	$k_{19} = 7.0 \times 10^5 \text{ T}^{-1} \text{ e}^{-940/T}$
20. $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH}$	$k_{20} = 4.8 \times 10^3 \text{ T}^{-1} \text{ e}^{-560/T}$
Formaldehyde	
21. $\text{HCHO} + h\nu \xrightarrow{O_2} \text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	$k_{21} = \beta_5 k_1$
22. $\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$k_{22} = \beta_6 k_1$
23. $\text{OH} + \text{HCHO} \xrightarrow{O_2} \text{HO}_2 + \text{CO}$	$k_{23} = 4.4 \times 10^6 \text{ T}^{-1}$
Acetaldehyde	
24. $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \xrightarrow{O_2} \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	$k_{24} = \beta_7 k_1$
25. $\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{O_2} \text{CH}_3\text{CO}_2$	$k_{25} = 3.0 \times 10^6 \text{ T}^{-1} \text{ e}^{250/T}$
26. $\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	$k_{26} = 2.1 \times 10^6 \text{ T}^{-1}$
27. $\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{27} = 1.2 \times 10^{18} \text{ e}^{-13543/T}$
28. $\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{O_2} \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$k_{28} = 3.1 \times 10^6 \text{ T}^{-1}$
29. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{29} = 3.1 \times 10^6 \text{ T}^{-1}$
Propane	
30. $\text{OH} + \text{PROPANE} \rightarrow \text{PO}_2$	$k_{30} = 6.6 \times 10^6 \text{ T}^{-1} \text{ e}^{-650/T}$
31. $\text{PO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$	$k_{31} = 3.1 \times 10^6 \text{ T}^{-1}$
Alkanes	
32. $\text{OH} + \text{Alkane} \rightarrow \text{AO}_2$	$k_{32} = 8.0 \times 10^6 \text{ T}^{-1} \text{ e}^{-560/T}$ for explicit <i>n</i> -butane $k_{32} = 6.6 \times 10^6 \text{ T}^{-1} \text{ e}^{-400/T}$ for lumped $\geq \text{C}_4$ alkane
33. $\text{AO}_2 + \text{NO} \rightarrow 1.3 \text{NO}_2 - 0.4 \text{NO} + 0.9 \text{HO}_2 + 0.6 \text{CH}_3\text{CHO} + 0.1 \text{RCHO} + 0.5 \text{MEK} \rightarrow 1.7 \text{NO}_2 - 0.8 \text{NO} + 0.9 \text{HO}_2 + 0.15 \text{HCHO} + 0.3 \text{CH}_3\text{CHO} + 0.1 \text{RCHO} + 0.3 \text{CH}_3\text{COCH}_3 + 0.45 \text{MEK}$	Explicit <i>n</i> -butane $k_{33} = 3.1 \times 10^6 \text{ T}^{-1}$ for both systems Lumped $\geq \text{C}_4$ alkane mechanism
Higher aldehydes	
34. $\text{OH} + \text{RCHO} \xrightarrow{O_2} \text{RCO}_2$	$k_{34} = 9.2 \times 10^6 \text{ T}^{-1}$
35. $\text{RCO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PPN}$	$k_{35} = 2.1 \times 10^6 \text{ T}^{-1}$
36. $\text{PPN} \rightarrow \text{RCO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{36} = 1.2 \times 10^{18} \text{ e}^{-13543/T}$
37. $\text{RCO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO}_2$	$k_{37} = 3.1 \times 10^6 \text{ T}^{-1}$
38. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO} \xrightarrow{O_2} \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{38} = 3.1 \times 10^6 \text{ T}^{-1}$
39. $\text{RCHO} + h\nu \xrightarrow{O_2} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CO} + \text{HO}_2$	$k_{39} = \beta_8 k_1$
Ketones	
40. $\text{OH} + \text{MEK} \xrightarrow{O_2} \text{XO}_2$	$k_{40} = 4.4 \times 10^6 \text{ T}^{-1} \text{ e}^{-150/T}$
41. $\text{XO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{CHO} + \text{CH}_3\text{CO}_2$	$k_{41} = 3.1 \times 10^6 \text{ T}^{-1}$
42. $\text{MEK} + h\nu \xrightarrow{O_2} \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$k_{42} = \beta_9 k_1$
43. $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + h\nu \xrightarrow{O_2} \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$k_{43} = \beta_{10} k_1$

Reaction	Rate constant (ppm min units)
<i>Alkenes</i>	
44. OH + Ethene $\xrightarrow{O_2}$ 2HCHO + NO ₂ - NO + HO ₂	$k_{44} = 9.7 \times 10^5 T^{-1} e^{1541/T}$
45. OH + Propene $\xrightarrow{O_2}$ HCHO + CH ₃ CHO + HO ₂ + NO ₂ - NO	$k_{45} = 1.8 \times 10^6 T^{-1} e^{1407/T}$
46. OH + Butene $\xrightarrow{O_2}$ 1.8 CH ₃ CHO + 0.9NO ₂ + 0.9HO ₂ - NO	$k_{46} = 5.0 \times 10^6 T^{-1} e^{1407/T}$
47. O ₃ + Ethene \rightarrow HCHO + 0.4CH ₂ O ₂ + 0.4CO + 0.12HO ₂	$k_{47} = 4.2 \times 10^3 T^{-1} e^{-2560/T}$
48. O ₃ + Propene \rightarrow 0.5HCHO + 0.5CH ₃ CHO + 0.2CH ₂ O ₂ + 0.2CH ₃ CHO + 0.3CO + 0.2HO ₂ + 0.1OH + 0.2CH ₃ O ₂	$k_{48} = 3.1 \times 10^3 T^{-1} e^{-1900/T}$
49. O ₃ + Butene \rightarrow CH ₃ CHO + 0.4CH ₃ CHO + 0.3HO ₂ + 0.2OH + 0.45CH ₃ O ₂ + 0.2CO	$k_{49} = 3.3 \times 10^3 T^{-1} e^{-1050/T}$
50. CH ₂ O ₂ + NO \rightarrow HCHO + NO ₂	$k_{50} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
51. CH ₂ O ₂ + NO ₂ \rightarrow HCHO + NO ₃	$k_{51} = 3.1 \times 10^3 T^{-1}$
52. CH ₂ O ₂ + SO ₂ \rightarrow HCHO + SO ₄ ²⁻	$k_{52} = 3.0 \times 10^4 T^{-1}$
53. CH ₂ O ₂ + H ₂ O \rightarrow Product	$k_{53} = 1.5 T^{-1}$
54. CH ₃ CHO + NO \rightarrow CH ₃ CHO + NO ₂	$k_{54} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
55. CH ₃ CHO + NO ₂ \rightarrow CH ₃ CHO + NO ₃	$k_{55} = 3.1 \times 10^3 T^{-1}$
56. CH ₃ CHO + SO ₂ \rightarrow CH ₃ CHO + SO ₄ ²⁻	$k_{56} = 3.0 \times 10^4 T^{-1}$
57. CH ₃ CHO + H ₂ O \rightarrow Product	$k_{57} = 1.5 T^{-1}$
<i>Aromatics</i>	
58. OH + Benzene \rightarrow 0.25 Cresol + 0.25 HO ₂ + 0.75 ADD	$k_{58} = 5.3 \times 10^3 T^{-1}$
59. OH + Toluene \rightarrow 0.15 ARO ₂ + 0.20 Cresol + 0.20 HO ₂ + 0.65 ADD	$k_{59} = 2.7 \times 10^6 T^{-1}$
60. OH + Xylene \rightarrow 0.25 Cresol + 0.25 HO ₂ + 0.75 ADD	$k_{60} = 7.9 \times 10^6 T^{-1}$ for lumped xylene $= 1.05 \times 10^7 T^{-1}$ for explicit <i>m</i> -xylene
61. ADD + NO \rightarrow 0.75 NO ₂ + 0.75 HO ₂ + 0.75 DIAL + α_1 (CHO) ₂ + α_2 CH ₃ COCHO	$k_{61} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
62. OH + DIAL \rightarrow EI	$k_{62} = 1.3 \times 10^7 T^{-1}$
63. EI + NO ₂ \rightarrow EI NO ₂	$k_{63} = 2.1 \times 10^6 T^{-1}$
64. EI NO ₂ \rightarrow EI + NO ₂	$k_{64} = 1.2 \times 10^{18} e^{-13543/T}$
65. EI + NO \rightarrow 3 NO ₂ - 2 NO + α_3 HO ₂ + α_3 (CHO) ₂ + α_4 CH ₃ CO ₃ + α_4 CH ₃ COCHO + α_3 CO	$k_{65} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
66. OH + (CHO) ₂ $\xrightarrow{O_2}$ HO ₂ + CO	$k_{66} = 8.8 \times 10^6 T^{-1}$
67. (CHO) ₂ + hv \rightarrow HCHO + CO	$k_{67} = \beta_{11} k_1$
68. OH + CH ₃ COCHO $\xrightarrow{O_2}$ CH ₃ CO ₃ + CO	$k_{68} = 6.6 \times 10^6 T^{-1}$
69. CH ₃ COCHO + hv $\xrightarrow{O_2}$ CH ₃ CO ₃ + HO ₂ + CO	$k_{69} = \beta_{12} k_1$
70. OH + Cresol \rightarrow ADD2	$k_{70} = 1.9 \times 10^7 T^{-1}$
71. ADD2 + NO \rightarrow 0.75 NO ₂ + 0.75 HO ₂ + 0.75 DIAL	$k_{71} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
72. NO ₃ + Cresol \rightarrow HNO ₃ + Phenoxy	$k_{72} = 6.6 \times 10^6 T^{-1}$
73. Phenoxy + NO ₂ \rightarrow Products (<i>o</i> -, <i>p</i> -nitrophenols)	$k_{73} = 6.6 \times 10^6 T^{-1}$
74. ARO ₂ + NO \rightarrow 0.75 NO ₂ + 0.75 HO ₂ + 0.75 ARCHO	$k_{74} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
75. ARCHO + hv \rightarrow Products	$k_{75} = \beta_{13} k_1$
76. OH + ARCHO $\xrightarrow{O_2}$ ARCO ₃	$k_{76} = 5.7 \times 10^6 T^{-1}$
77. ARCO ₃ + NO ₂ \rightarrow PBZN	$k_{77} = 2.1 \times 10^6 T^{-1}$
78. PBZN \rightarrow ARCO ₃ + NO ₂	$k_{78} = 1 \times 10^{17} e^{-19023/T}$
79. ARCO ₃ + NO \rightarrow PhO ₂ + NO ₂	$k_{79} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
80. PhO ₂ + NO \rightarrow Phenoxy + NO ₂	$k_{80} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
<i>SO₂</i>	
81. OH + SO ₂ \xrightarrow{M} SO ₃ ²⁻	$k_{81} = 1.5 \times 10^{13} T^{-4}$
<i>Chamber dependent reactions</i>	
82. ? \rightarrow OH	$k_{82} = \sim 1-5 \times 10^{-4}$
83. O ₃ \rightarrow Wall	$k_{83} = 1.7 \times 10^{-3}$
84. General Dilution	

**REPRÉSENTATIONS ABRÉGÉES DES ESPÈCES CHIMIQUES PRÉSENTES DANS
LE MÉCANISME ALW**

R	radical alkyl
MEK	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}_2\text{H}_5$
PAN	$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{NO}_2$
PPN	$\text{C}_2\text{H}_5\text{CO}_3\text{NO}_2$
PBZN	$\Phi\text{CO}_3\text{NO}_2$
XO_2	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O}_2)\text{CHCOCH}_3$
ADD, ADD_2	produits d'addition
DIAL	$\text{CHO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$
El	$\text{RC}(\text{O})\text{CH}=\text{CR}'\text{CO}_3$
AR	noyau aromatique
Phenoxy	radical ΦO
PhO_2	radical ΦO_2

ANNEXE III

**Résultats du calcul de la répartition des Composés Organiques Volatils
dans les différentes familles du mécanisme ALW correspondant à la journée
du 10/09/1986**

Ann-1

No	Nom produit	Conc.	PROP	ALCA	ETHE	C3H6	BUTE	BZ	TOL	XYL	HCHO	ALD	RCHO	ACET	MEK
243	C2H4	2.502	0.0000	0.0000	2.5020	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
390	C3H8	0.688	0.6880	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
405		0.109	0.0355	0.0355	0.0049	0.0018	0.0018	0.0078	0.0078	0.0078	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012	0.0012
500	C3H5	1.158	0.0000	0.0000	0.0000	1.1580	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
537	C4H10	1.868	0.0000	1.8680	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
814	C4H10	1.079	0.0000	1.0790	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
104		12.659	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	12.6590	0.0000	0.0000	0.0000
116	C5H12	10.018	0.0000	10.0180	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
120	C5H13N	8.826	0.0000	8.8260	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
148	C6H14	2.644	0.0000	2.6440	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
152		1.682	0.5482	0.5482	0.0757	0.0283	0.0283	0.1198	0.1198	0.1198	0.0188	0.0188	0.0188	0.0188	0.0188
156	C5H12	1.645	0.0000	1.6450	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
163		0.232	0.0756	0.0756	0.0104	0.0039	0.0039	0.0165	0.0165	0.0165	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026
169	C6H14	3.299	0.0000	3.2990	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
172		1.553	0.5061	0.5061	0.0699	0.0261	0.0261	0.1106	0.1106	0.1106	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174	0.0174
191		0.140	0.0456	0.0456	0.0063	0.0024	0.0024	0.0100	0.0100	0.0100	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016
194	C6H12	1.893	0.0000	0.0000	0.0000	1.8930	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
203		0.034	0.0111	0.0111	0.0015	0.0006	0.0006	0.0024	0.0024	0.0024	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
217	C4H100	0.300	0.0000	0.3000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
230		0.251	0.0818	0.0818	0.0113	0.0042	0.0042	0.0179	0.0179	0.0179	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028	0.0028
234		0.034	0.0111	0.0111	0.0015	0.0006	0.0006	0.0024	0.0024	0.0024	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
241	C6H6	5.813	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	5.8130	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
250		0.093	0.0000	0.0930	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
256	C7H16	1.420	0.0000	1.4200	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
261		0.067	0.0218	0.0218	0.0030	0.0011	0.0011	0.0048	0.0048	0.0048	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
272	C7H16	1.051	0.0000	1.0510	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
282	C7H14	0.531	0.0000	0.5310	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
288		0.230	0.0750	0.0750	0.0103	0.0039	0.0039	0.0164	0.0164	0.0164	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026
293	C9H20	0.707	0.0000	0.7070	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
304	C5H80	0.045	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0450	0.0000	0.0000
310	C5H100	0.101	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1010
320		0.915	0.2982	0.2982	0.0412	0.0154	0.0154	0.0651	0.0651	0.0651	0.0102	0.0102	0.0102	0.0102	0.0102
330	C8H160	1.213	0.0000	1.2130	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
338	C5H100	0.218	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2180
343		0.185	0.0603	0.0603	0.0083	0.0031	0.0031	0.0132	0.0132	0.0132	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021
361		0.214	0.0697	0.0697	0.0096	0.0036	0.0036	0.0152	0.0152	0.0152	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024	0.0024
370	C7H14	0.924	0.0000	0.9240	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
376		0.063	0.0205	0.0205	0.0028	0.0011	0.0011	0.0045	0.0045	0.0045	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007
383	C8H18	0.152	0.0000	0.1520	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
407	C7H14	0.181	0.0000	0.1810	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
418	C8H18	0.200	0.0000	0.2000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
429	C8H16	0.080	0.0000	0.0800	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
447		0.067	0.0218	0.0218	0.0030	0.0011	0.0011	0.0048	0.0048	0.0048	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
453	C8H16	0.072	0.0235	0.0235	0.0032	0.0012	0.0012	0.0051	0.0051	0.0051	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
462	C6H120	0.107	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1070
466	C8H18	0.285	0.0000	0.2850	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
506		0.169	0.0551	0.0551	0.0076	0.0028	0.0028	0.0120	0.0120	0.0120	0.0019	0.0019	0.0019	0.0019	0.0019
520	C7H8	8.662	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	8.6620	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
533	C8H18	0.574	0.0000	0.5740	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
547	C8H18	0.141	0.0000	0.1410	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
558	C8H16	0.505	0.0000	0.5050	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
571	C8H18	0.030	0.0000	0.0300	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
582		0.027	0.0088	0.0088	0.0012	0.0005	0.0005	0.0019	0.0019	0.0019	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
593	C8H16	0.075	0.0000	0.0000	0.0000	0.0375	0.0375	0.0030	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
600		0.252	0.0000	0.2520	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
614	C8H16	0.100	0.0300	0.1000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
630	C8H16	0.079	0.0000	0.0000	0.0000	0.0790	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
648	C8H16	0.109	0.0000	0.1090	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
678	C6H120	0.126	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1260	0.0000	0.0000
706		0.731	0.2382	0.2382	0.0329	0.0123	0.0123	0.0520	0.0520	0.0520	0.0082	0.0082	0.0082	0.0082	0.0082
739	C8H16	0.061	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
760		0.060	0.0196	0.0196	0.0027	0.0010	0.0010	0.0043	0.0043	0.0043	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007
780	C6H18	0.117	0.0000	0.1170	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
788	C9H20	0.110	0.0000	0.1100	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
845	C9H18	0.089	0.0000	0.0890	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
904	C8H10	2.897	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	2.8970	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
944	C8H10	4.562	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	4.5620	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
950		0.028	0.0091	0.0091	0.0013	0.0005	0.0005	0.0020	0.0020	0.0020	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
956	C9H18	0.108	0.0000	0.1080	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
984	C9H20	0.288	0.0000	0.2880	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1016	C9H18	0.180	0.0000	0.1800											

AIII-2

1680	1.061	0.3458	0.3458	0.0477	0.0178	0.0178	0.0755	0.0755	0.0755	0.0119	0.0119	0.0119	0.0119	0.0119
1685 C9H12	0.204	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2040	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1699	0.234	0.0763	0.0763	0.0105	0.0039	0.0039	0.0167	0.0167	0.0167	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026
1705	0.240	0.0782	0.0782	0.0108	0.0040	0.0040	0.0171	0.0171	0.0171	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027	0.0027
1713 C10H14	0.206	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2060	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1732 C9H10	0.038	0.0000	0.0000	0.0000	0.0190	0.0000	0.0000	0.0190	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1739 CnH2n+2	0.210	0.0000	0.2100	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1759 CnH2n	0.112	0.0000	0.0000	0.0000	0.0560	0.0560	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1784 C9H18O	0.093	0.0000	0.0930	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1804	0.346	0.1128	0.1128	0.0156	0.0058	0.0058	0.0246	0.0246	0.0246	0.0039	0.0039	0.0039	0.0039	0.0039
1812 C10H14	0.171	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1710	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1830 C10H14	0.241	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2410	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1848 C10H14	0.153	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1530	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1879 C8H8O	0.826	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4130	0.0000	0.0000	0.0000	0.4130	0.0000	0.0000
1910 C11H24	0.060	0.0000	0.0600	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
1920	0.960	0.3129	0.3129	0.0432	0.0161	0.0161	0.0684	0.0684	0.0684	0.0108	0.0108	0.0108	0.0108	0.0108
2016	0.038	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0380	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2042 C10H14	0.042	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0420	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2052	0.049	0.0160	0.0160	0.0022	0.0008	0.0008	0.0035	0.0035	0.0035	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
2067	0.087	0.0284	0.0284	0.0039	0.0015	0.0015	0.0062	0.0062	0.0062	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
2078 C11H24	0.662	0.0000	0.6620	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2155 C10H16O	0.059	0.0000	0.0000	0.0000	0.0147	0.0147	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0295	0.0000	0.0000
2209 C11H14	0.059	0.0000	0.0000	0.0000	0.0147	0.0147	0.0000	0.0295	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2230	0.320	0.1043	0.1043	0.0144	0.0054	0.0054	0.0228	0.0228	0.0228	0.0036	0.0036	0.0036	0.0036	0.0036
2248 C10H14	0.292	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2920	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2280	0.354	0.1154	0.1154	0.0159	0.0059	0.0059	0.0252	0.0252	0.0252	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040	0.0040
2293 C12H18	0.063	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0630	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2440	0.221	0.0720	0.0720	0.0099	0.0037	0.0037	0.0157	0.0157	0.0157	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025	0.0025
2496	0.054	0.0000	0.0000	0.0000	0.0540	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2520 C12H26	0.436	0.0000	0.4360	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2543 C10H20O	0.072	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0720	0.0000	0.0000
2548 C10H12	0.034	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0340	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2556 C8H10O	0.249	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2490	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2570 C11H14	0.777	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.7770	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2578 C11H24	0.362	0.0000	0.3620	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2603	0.375	0.1222	0.1222	0.0169	0.0063	0.0063	0.0267	0.0267	0.0267	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042	0.0042
2626	0.293	0.0955	0.0955	0.0132	0.0049	0.0049	0.0209	0.0209	0.0209	0.0033	0.0033	0.0033	0.0033	0.0033
2636 C8H6O2	1.035	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0350	0.0000	0.0000
2649	0.774	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.7740	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2660	0.047	0.0153	0.0153	0.0021	0.0008	0.0008	0.0033	0.0033	0.0033	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005	0.0005
2676	0.206	0.0671	0.0671	0.0093	0.0035	0.0035	0.0147	0.0147	0.0147	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023
2694	0.161	0.0525	0.0525	0.0072	0.0027	0.0027	0.0115	0.0115	0.0115	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018	0.0018
2710	0.693	0.2258	0.2258	0.0312	0.0116	0.0116	0.0493	0.0493	0.0493	0.0078	0.0078	0.0078	0.0078	0.0078
2718	0.345	0.1124	0.1124	0.0155	0.0058	0.0058	0.0246	0.0246	0.0246	0.0039	0.0039	0.0039	0.0039	0.0039
2782 C10H10O	0.891	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.8910	0.0000
2856	0.965	0.3145	0.3145	0.0434	0.0162	0.0162	0.0687	0.0687	0.0687	0.0108	0.0108	0.0108	0.0108	0.0108
2883	0.126	0.0411	0.0411	0.0057	0.0021	0.0021	0.0090	0.0090	0.0090	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014	0.0014
2893 C11H10	0.080	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0800	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2937 C10H10O	0.381	0.0000	0.0000	0.0000	0.1905	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.1905
2948	0.189	0.0616	0.0616	0.0085	0.0032	0.0032	0.0135	0.0135	0.0135	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021
2962 C13H28	0.036	0.0000	0.0360	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
2976	0.345	0.1124	0.1124	0.0155	0.0058	0.0058	0.0246	0.0246	0.0246	0.0039	0.0039	0.0039	0.0039	0.0039
2988	0.144	0.0469	0.0469	0.0065	0.0024	0.0024	0.0103	0.0103	0.0103	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016	0.0016
2997	0.182	0.0593	0.0593	0.0082	0.0031	0.0031	0.0130	0.0130	0.0130	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
3013	0.023	0.0075	0.0075	0.0010	0.0004	0.0004	0.0016	0.0016	0.0016	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
3051	0.501	0.1633	0.1633	0.0225	0.0084	0.0084	0.0357	0.0357	0.0357	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056	0.0056
3058	0.027	0.0088	0.0088	0.0012	0.0005	0.0005	0.0019	0.0019	0.0019	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
3082	0.232	0.0756	0.0756	0.0104	0.0039	0.0039	0.0165	0.0165	0.0165	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026	0.0026
3092	0.073	0.0238	0.0238	0.0033	0.0012	0.0012	0.0052	0.0052	0.0052	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
3108	0.120	0.0391	0.0391	0.0054	0.0020	0.0020	0.0085	0.0085	0.0085	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
3124	0.078	0.0254	0.0254	0.0035	0.0013	0.0013	0.0056	0.0056	0.0056	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009	0.0009
3145	0.812	0.2646	0.2646	0.0365	0.0136	0.0136	0.0578	0.0578	0.0578	0.0091	0.0091	0.0091	0.0091	0.0091
3154	0.208	0.0678	0.0678	0.0094	0.0035	0.0035	0.0148	0.0148	0.0148	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023	0.0023
3238	0.057	0.0186	0.0186	0.0026	0.0010	0.0010	0.0041	0.0041	0.0041	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006	0.0006
3260	0.257	0.0838	0.0838	0.0116	0.0043	0.0043	0.0183	0.0183	0.0183	0.0029	0.0029	0.0029	0.0029	0.0029
3274 C12H10	0.244	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.2440	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3306	0.063	0.0205	0.0205	0.0028	0.0011	0.0011	0.0045	0.0045	0.0045	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007	0.0007
3331	0.258	0.0841	0.0841	0.0116	0.0043	0.0043	0.0184	0.0184	0.0184	0.0029	0.0029	0.0029	0.0029	0.0029
3339	0.034	0.0111	0.0111	0.0015	0.0006	0.0006	0.0024	0.0024	0.0024	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
3361 C12H18	0.589	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.5890	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
3468	0.075	0.0244	0.0244	0.0034	0.0013	0.0013	0.0053	0.0053	0.0053	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008	0.0008
3479 C10H10O2	0.459	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.4590
3525	0.039	0.0127	0.0127	0.0018	0.0007	0.0007	0.0028	0.0028	0.0028					

ANNEXE IV

- A IV-1 :** Listing du fichier de données d'entrée correspondant à un calcul réalisé avec le mécanisme chimique DMAJ pour la journée du 21/09/1986
- A IV-2 :** Listing du fichier de données d'entrée correspondant à un calcul réalisé avec le mécanisme chimique CB III pour la journée du 21/09/1986
- A IV-3 à A IV-10 :** Listing du fichier de résultats correspondant à un calcul réalisé avec les données d'entrée décrites en page A IV-2
- A IV-11 :** Listing du fichier de données d'entrée correspondant à un calcul réalisé avec le mécanisme chimique ALW pour la journée du 21/09/1986

AIV-1

MECH	77.	8.	4.	1.	288.2	
1.	12.	17.	18.	19.	49.	50.
53.						
PROP	BUT	HCHO	ALD2			
3.	4.	1.	2.			
1	NO2	NO	O	0.790		
2	O	O3		4.44E+6		
3	O3	NO2		2.66E+1		
4	NO2	NO3		4.73E-2		
5	NO2	NO		1.36E+4		
6	NO3	NO2	NO2	2.81E+4		
7	NO2	N2O5		1.42E+3		
8	N2O5	NO2	NO3	2.77		
9	N2O5	HNO3	HNO3	1.00E-1		
10	NO	HONO	HONO	4.40E-5		
11	HONO	NO	NO2	7.427E-4		
12	HONO	OH	NO	1.975E-1		
13	OH	HNO3		1.62E+4		
14	OH	HONO		9.75E+3		
15	HO2	NO2	OH	1.226E+4		
16	HO2	H2O2		4.14E+3		
17	H2O2	OH	OH	2.64E-1		
18	O3	OLD		1.211		
19	O3	O		5.3E-2		
20	OLD	O		4.286E+10		
21	OLD	OH	OH	6.50E+9		
22	OH	HO2		1.00E+2		
23	O3	OH		2.96		
24	PROP	ADD		1.26E+4		
25	ADD	X	NO2	1.035E+4		
26	ADD	X	X	7.7E+1		
27	ADD	X	MEO	7.7E+1		
28	ADD	X	C2O	7.7E+1		
29	ADD	X	C3O	7.7E+1		
30	X	HCHO	ALD2	6.1E+1		
31	PROP	OH	HO2	8.35E-3		
32	PROP	OH	C2O3	8.35E-3		
33	BUT	SCO2		1.91E+3		
34	BUT	C4O2		1.91E+3		
35	NO	NO2	C4O	1.12E+4		
36	NO	NO2	SCO	1.12E+4		
37	NO	NO2	C3O	1.12E+4		
38	NO	NO2	C2O	1.12E+4		
39	NO	NO2	MEO	1.12E+4		
40	C4O	HCHO	C3O2	1.80E+1		
41	SCO	ALD2	C2O2	2.40E+5		
42	C3O	HCHO	C2O2	1.10E+1		
43	C2O	HCHO	MEO2	4.20		
44	C4O	ALD4	HO2	2.16E+6		
45	SCO	MEK	HO2	9.60E+6		
46	C3O	ALD3	HO2	2.16E+6		
47	C2O	ALD2	HO2	2.16E+6		
48	MEO	HCHO	HO2	3.84E+5		
49	HCHO	PS		1.037		
50	HCHO	HO2	HO2	1.073		
51	HCHO	HO2		1.49E+4		
52	ALD2	PS		3.172E-5		
53	ALD2	MEO2	HO2	1.13		
54	ALD2	C2O3		2.36E+4		
55	ALD3	PS		6.00E-5		
56	ALD3	C2O2	HO2	2.50E-3		
57	ALD3	C3O3		2.73E+4		
58	ALD4	PS		6.00E-5		
59	ALD4	C3O2	HO2	1.90E-3		
60	ALD4	C4O3		3.695E+4		
61	ADD	X	C4O	7.70E+1		
62	ADD	X	SCO	7.70E+1		
63	C4O3	C3O2	NO2	1.12E+3		
64	C3O3	C2O3	NO2	1.12E+3		
65	C2O3	MEO2	NO2	1.12E+3		
66	C4O3	PAN		6.95E+3		
67	C3O3	PAN		6.95E+3		
68	C2O3	PAN		6.95E+3		
69	C4O2	PS		4.43E+3		
70	C3O2	PS		4.43E+3		
71	SCO2	PS		4.43E+3		
72	C2O2	PS		2.217E+3		
73	MEO2	PS		8.87E+3		
74	C4O3	PS		4.43E+3		
75	C3O3	PS		4.43E+3		
76	C2O3	PS		4.43E+3		
77	PAN			2.16E-2		
ZENITH	5.					
18.	0.00461	0.00448	0.00413	0.00359	0.00287	0.00208
0.00124	0.000543	0.000224	0.000124			
17.	5.75E-3	5.73E-3	5.67E-3	5.54E-3	5.35E-3	5.08E-3
4.63E-3	4.01E-3	3.48E-3	5.25E-3			
50.	3.70E-3	3.66E-3	3.56E-3	3.40E-3	3.14E-3	2.80E-3
2.33E-3	1.74E-3	1.28E-3	1.78E-3			
49.	5.75E-3	5.73E-3	5.67E-3	5.54E-3	5.35E-3	5.08E-3
4.63E-3	4.01E-3	3.48E-3	5.25E-3			
53.	5.89E-4	5.78E-4	5.50E-4	5.03E-4	4.36E-4	3.55E-4
2.57E-4	1.59E-4	8.95E-5	8.26E-5			
TITL						
DODGE REMIS A JOUR						
TIME	900.	1800.				
SPEC	2.					
O3	PAN					
INIT	1.					
PAN						
4.1E-4						
PLAC	48.35	353.25	22.	1986.	9.	21.
STRASBOURG						
MIXI	9.	50.	100.	180.	300.	365.
480.	715.	715.	715.	715.		
REAC	4.	.40				
.25	.75	.02	.03			
EMIS	9.	.867	.817	1.042	1.125	1.067
1.117	1.15	1.292	1.408			
TRAN	.01	.021		-4.		0.008
.38	.1	.9	0.	0.		
CALC	.73	.057				

AIV -2

MECH	99.	7.	7.	1.	200.2	
1.	71.	99.	73.	30.	37.	67.
PAR	ETH	OLE	ARO	ALD2	NR	FORM
1.	2.	2.	6.	3.	1.	1.
1	NO2	NO	O	0.790		
2	O	O3		4.40E+6		
3	O3 NO	NO2		2.66E+1	1450.0	
4	O3 NO2	NO3		4.8E-2	2450.0	
5	O NO2	NO		1.30E+4		
6	O3 OH	HO2		1.0E+2	1000.0	
7	O3 HO2	OH		2.4E+0	1525.0	
8	NO2 OH			1.6E+4		
9	CO OH	HO2		4.4E+2		
10	NO NO	NO2 NO2		1.50E-4		
11	NO3 NO	NO2 NO2		2.8E+4		
12	NO3 NO2			2.6E+1	-10600.0	
13	HO2 NO	NO2 OH		1.2E+4		
14	HO2 HO2			1.5E+4		
15	PAR X			1.0E+5		
16	PAR OH	MEO2		1.2E+3	560.0	
17	OLE O	MEO2 ACO3 X		2.7E+3	325.0	
18	OLE O	FORM PAR		2.7E+3	325.0	
19	OLE OH	RAO2		3.7E+4	-540.0	
20	OLE O3	FORM CRIG		8.0E-3	1900.0	
21	OLE O3	FORM MCRG X		8.0E-3	1900.0	
22	ETH O	MEO2 HO2 CO		6.0E+2	800.0	
23	ETH O	FORM PAR		6.0E+2	800.0	
24	ETH OH	RBO2		1.2E+4	-382.0	
25	ETH O3	FORM CRIG		2.4E-3	2560.0	
26	ACO3 NO	NO2 MEO2		1.04E+4		
27	RBO2 NO	NO2 HO2 FORM FORM		1.2E+4		
28	RAO2 NO	NO2 HO2 FORM FORM		1.2E+4		
29	MEO2 NO	NO2 MEO2 FORM X		3.7E+3		
30	MEO2 NO	NO2 FORM HO2		7.4E+3		
31	MEO2 NO			9.0E+2		
32	RBO2 O3	FORM FORM HO2		5.0E+0		
33	RAO2 O3	FORM FORM HO2		2.0E+1		
34	OH FORM	CR02 X		1.0E+2		
35	FORM OH	HO2 CO		9.0E+3		
36	FORM OH	X ACO3		8.2E+3		
37	FORM	CO		1.037		
38	FORM	QQ		1.073		
81	QQ	HO2 HO2 CO		8.867E+3		
82	QQ	MEO2 MEO2 X XCO		1.133E+3		
83	XCO	X CO		1.0E+4		
39	ACO3 NO2	PAN		7.0E+3		
40	PAN	ACO3 NO2		2.2E-2	13500.0	
41	ACO3 HO2			1.5E+4		
42	MEO2 HO2			9.0E+3		
43	CRIG NO	NO2 FORM		1.2E+4		
44	CRIG NO2	NO3 FORM		8.0E+3		
45	CRIG FORM			2.0E+3		
46	MCRG NO	NO2 FORM PAR		1.2E+4		
47	MCRG NO2	NO3 FORM PAR		8.0E+3		
48	MCRG FORM			2.0E+3		
49	CRIG	CO		6.7E+2		
50	CRIG			2.4E+2		
51	CRIG	HO2 HO2 CO		9.0E+1		
52	MCRG			1.5E+2		
53	MCRG	MEO2 OH CO		3.4E+2		
54	MCRG	MEO2 HO2		4.25E+2		
55	MCRG	FORM HO2 HO2 CO		8.5E+1		
56	ARO OH	RARO		6.0E+3	600.0	
57	ARO OH	HO2 OPEN		1.45E+4	400.0	
58	RARO NO	NO2 PHEN HO2		4.0E+3		
59	OPEN NO	NO2 ALD2 X APRC		6.0E+3		
60	APRC	ALD2 FORM CO X		1.0E+4		
61	APRC	FORM FORM CO CO		1.0E+4		
62	PHEN NO3	PHO HNO3		5.0E+3		
63	PHO NO2			4.0E+3		
64	PHO HO2	PHEN		5.0E+4		
65	OPEN O3	ALD2 X APRC		4.0E+1		
66	OH PHEN	HO2 APRC PAR FORM		3.0E+4		
67	ALD2	HO2 ACO3 CO		1.13		
68	PHEN OH	PHO		1.0E+4		
69	CRO2 NO	NO2 FORM ACO3 X		1.2E+4		
70	ALD2 OH	ACO3 CO		2.5E+4		
71	HONO	OH NO		0.1975		
72	OH NO	HONO		9.77E+3		
73	O3	OLD		1.211		
74	OLD	O		4.44E+10		
75	OLD	OH OH		6.8E+9		
90	OH	HO2		8.8E+1		
91	OH	MEO2		2.8E+1		
92	NR	NR		1.0E+0		
99	O3	O		0.053		
ZENITH	4.					
37.	5.75E-3	5.73E-3	5.67E-3	5.54E-3	5.35E-3	5.08E-3
4.63E-3	4.01E-3	3.48E-3	3.25E-3			
38.	3.70E-3	3.66E-3	3.56E-3	3.40E-3	3.14E-3	2.80E-3
2.33E-3	1.74E-3	1.28E-3	1.78E-3			
67.	5.89E-4	5.78E-4	5.50E-4	5.03E-4	4.36E-4	3.55E-4
2.57E-4	1.59E-4	8.95E-5	8.26E-5			
73.	4.61E-3	4.48E-3	4.13E-3	3.59E-3	2.87E-3	2.08E-3
1.24E-4	5.43E-4	2.24E-4	1.24E-4			
TITL						
CARBON-BOND3 DANS VERSION4						
TIME	900.	1800.				
SPEC	2.					
O3	PAN					
INIT	1.					
PAN						
4.1E-4						
PLAC	48.35	353.25	22.	1986.	9.	21.
STRASBOURG						
MXI	9.	50.	100.	180.	300.	365.
480.	715.	715.	715.	715.		
REAC	7.	.40				
.4804	.0519	.0207	.3231	.00	.1048	.0192
EMIS	9.	.867	.817	1.042	1.125	1.067
1.117	1.15	1.292	1.408			
TRAN	.01	.021		-7.		0.008
.38	.61	.06	.03	.15	.00	.00
.15						
CALC	.73	.057				

AIV-3

OZONE ISOPLETH PLOTTING PACKAGE
WITH OPTIONAL MECHANISMS
VERSION 4.00 , AUGUST 1987

THE REACTIONS								RATE CONSTANT	AC	T. ENERGY(K)
1	NO2	-	NO	+	O			7.900E-01	0.000E+00	
2	O	-	O3					4.400E+06	0.000E+00	
3	O3	+	NO					2.660E+01	1.450E+03	
4	O3	+	NO2					4.800E-02	2.450E+03	
5	O	+	NO2					1.300E+04	0.000E+00	
6	O3	+	OH					1.000E+02	1.000E+03	
7	O3	+	HO2					2.400E+00	1.525E+03	
8	NO2	+	OH					1.600E+04	0.000E+00	
9	CO	+	OH					4.400E+02	0.000E+00	
10	NO	+	NO			NO2		1.500E-04	0.000E+00	
11	NO3	+	NO			NO2		2.800E+04	0.000E+00	
12	NO3	+	NO2					2.600E+01	-1.060E+04	
13	HO2	+	NO					1.200E+04	0.000E+00	
14	HO2	+	HO2			OH		1.500E+04	0.000E+00	
15	PAR	+	X					1.000E+05	0.000E+00	
16	PAR	+	OH			ME02		1.200E+03	5.600E+02	
17	OLE	+	O			ME02	AC03	2.700E+03	3.250E+02	X
18	OLE	+	O			FORM	PAR	2.700E+03	3.250E+02	
19	OLE	+	OH			RA02		3.700E+04	-5.430E+02	
20	OLE	+	O3			FORM	CRIG	8.000E-03	1.900E+03	
21	OLE	+	O3			FORM	MCRG	8.000E-03	1.900E+03	X
22	ETH	+	O			ME02	HO2	6.000E+02	8.000E+02	CO
23	ETH	+	O			FORM	PAR	6.000E+02	8.000E+02	
24	ETH	+	OH			RBO2		1.200E+04	-3.820E+02	
25	ETH	+	O3			FORM	CRIG	2.400E-03	2.560E+03	

THE REACTIONS								RATE CONSTANT	AC	T. ENERGY(K)
26	AC03	+	NO			NO2	ME02	1.040E+04	0.000E+00	
27	RBO2	+	NO			NO2	HO2	1.200E+04	0.000E+00	FORM
28	RA02	+	NO			NO2	HO2	1.200E+04	0.000E+00	FORM
29	ME02	+	NO			NO2	ME02	3.700E-03	0.000E+00	X
30	ME02	+	NO			NO2	FORM	7.400E+03	0.000E+00	
31	ME02	+	NO					9.000E+02	0.000E+00	
32	RBO2	+	O3			FORM	FORM	5.000E+00	0.000E+00	HO2
33	RA02	+	O3			FORM	FORM	2.000E+01	0.000E+00	HO2
34	OH	+	FORM			CRO2	X	1.000E+02	0.000E+00	
35	FORM	+	OH			HO2	CO	9.000E+03	0.000E+00	
36	FORM	+	OH			X	AC03	8.200E-03	0.000E+00	
37	FORM					CO		1.037E+00	0.000E+00	
38	FORM					QQ		1.073E+00	0.000E+00	
81	QQ					HO2	HO2	8.867E+03	0.000E+00	CO
82	QQ					ME02	ME02	1.133E+03	0.000E+00	X
83	XCO					X	CO	1.000E+04	0.000E+00	XCO
39	AC03	+	NO2			PAN		7.000E+03	0.000E+00	
40	PAN					AC03	NO2	2.200E-02	1.350E+04	
41	AC03	+	HO2					1.500E+04	0.000E+00	
42	ME02	+	HO2					9.000E+03	0.000E+00	
43	CRIG	+	NO			NO2	FORM	1.200E+04	0.000E+00	
44	CRIG	+	NO2			NO3	FORM	8.000E+03	0.000E+00	
45	CRIG	+	FORM					2.000E+03	0.000E+00	
46	MCRG	+	NO			NO2	FORM	1.200E+04	0.000E+00	PAR
47	MCRG	+	NO2			NO3	FORM	8.000E+03	0.000E+00	PAR

THE REACTIONS								RATE CONSTANT	AC	T. ENERGY(K)
48	MCRG	+	FORM					2.000E+03	0.000E+00	
49	CRIG					CO		6.700E+02	0.000E+00	
50	CRIG							2.400E+02	0.000E+00	
51	CRIG					HO2	HO2	9.000E-01	0.000E+00	CO
52	MCRG							1.500E+02	0.000E+00	
53	MCRG					ME02	OH	3.400E-02	0.000E+00	CO
54	MCRG					ME02	HO2	4.250E-02	0.000E+00	
55	MCRG					FORM	HO2	8.500E-01	0.000E+00	CO
56	ARO	+	OH			RARO		6.000E+03	6.300E+02	
57	ARO	+	OH			HO2	OPEN	1.450E+04	4.300E+02	
58	RARO	+	NO			NO2	PHEN	4.000E+03	0.000E+00	HO2
59	OPEN	+	NO			NO2	ALD2	6.000E+03	0.000E+00	X
60	APRC					ALD2	FORM	1.000E+04	0.000E+00	CO
61	APRC					FORM	FORM	1.000E+04	0.000E+00	CO
62	PHEN	+	NO3			PHO	HN03	5.000E+03	0.000E+00	
63	PHO	+	NO2					4.000E+03	0.000E+00	
64	PHO	+	HO2			PHEN		5.000E+04	0.000E+00	
65	OPEN	+	O3			ALD2	X	4.000E-01	0.000E+00	APRC
66	OH	+	PHEN			HO2	APRC	3.000E+04	0.000E+00	PAR
67	ALD2					HO2	AC03	1.130E-00	0.000E+00	CO
68	PHEN	+	OH			PHO		1.000E+04	0.000E+00	
69	CRO2	+	NO			NO2	FORM	1.200E-04	0.000E+00	AC03
70	ALD2	+	OH			ACC3	CO	2.500E+04	0.000E+00	X
71	HONO					OH	NO	1.975E-01	0.000E+00	
72	OH	+	NO			HONO		9.770E+03	0.000E+00	

THE REACTIONS								RATE CONSTANT	AC	T. ENERGY(K)
73	O3					O1D		1.211E-00	0.000E+00	
74	O1D					O		4.440E-10	0.000E+00	
75	O1D					OH	OH	6.800E-09	0.000E+00	
90	OH					HO2		8.800E-01	0.000E+00	
91	OH					ME02		2.800E-01	0.000E+00	
92	NR					NR		1.000E+00	0.000E+00	
99	O3					O		5.300E-02	0.000E+00	

AIV -4

THE FOLLOWING PHOTOLYSIS RATE CONSTANTS ARE USED

REACTION NO.	SPECIES	ZENITH ANGLE (DEG)									
		0	10	20	30	40	50	60	70	78	86
1	NO2	4.66E-01	4.62E-01	4.51E-01	4.32E-01	4.02E-01	3.58E-01	2.95E-01	2.04E-01	1.06E-01	1.91E-02
71	HONO	9.19E-02	9.13E-02	8.91E-02	8.53E-02	7.95E-02	7.08E-02	5.84E-02	4.02E-02	2.09E-02	3.78E-03
99	O3	2.47E-02	2.45E-02	2.39E-02	2.29E-02	2.13E-02	1.90E-02	1.57E-02	1.08E-02	5.61E-03	1.01E-03
73	O3	2.60E-03	2.51E-03	2.26E-03	1.88E-03	1.40E-03	9.03E-04	4.44E-05	1.34E-04	2.87E-05	2.87E-06
38	FORM	1.85E-03	1.82E-03	1.72E-03	1.58E-03	1.36E-03	1.08E-03	7.39E-04	3.80E-04	1.46E-04	3.65E-05
37	FORM	2.78E-03	2.75E-03	2.65E-03	2.48E-03	2.23E-03	1.89E-03	1.42E-03	8.47E-04	3.82E-04	1.04E-04
67	ALD2	3.10E-04	3.02E-04	2.80E-04	2.46E-04	1.98E-04	1.44E-04	8.58E-05	3.66E-05	1.07E-05	1.78E-06

CARBON-BOND3 DANS VERSION4

PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS CALCULATED FOR

STRASBOURG

LATITUDE 48.350
 LONGITUDE 353.250
 TIME ZONE 22.0
 DATE 9 21 1986
 TIME 900 TO 1800 LOCAL DAYLIGHT TIME

DILUTION DETERMINED FROM THE FOLLOWING

INVERSION HEIGHTS (AT THE BEGINNING OF EACH HOUR)

HOUR	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
HEIGHT	50.0	100.0	180.0	300.0	365.0	480.0	715.0	715.0	715.0	715.0

REACTIVITY

EMISSIONS PAR FRACTION 0.480 ETH FRACTION 0.052 OLE FRACTION 0.021
 EMISSIONS ARO FRACTION 0.323 ALD2 FRACTION 0.000 NR FRACTION 0.105
 EMISSIONS FORM FRACTION 0.019
 ALOFT PAR FRACTION 0.610 ETH FRACTION 0.060 OLE FRACTION 0.030
 ALOFT ARO FRACTION 0.150 ALD2 FRACTION 0.000 NR FRACTION 0.000
 ALOFT FORM FRACTION 0.150
 NO2/NOX 0.400

TRANSPORTED CONCENTRATIONS

SURFACE LAYER OZONE 0.010 HYDROCARBON 0.000 NOX 0.000 PPM
 SURFACE LAYER PAN 0.000
 ALOFT OZONE 0.021 HYDROCARBON 0.380 NOX 0.112 PPM

CONTINUOUS EMISSIONS (EXPRESSED AS THE FRACTION OF INITIAL NON-BACKGROUND CONCENTRATION EMITTED PER HOUR)

HOUR	1	2	3	4	5	6	7	8	9
FRACTION	0.867	0.817	1.042	1.125	1.067	1.117	1.150	1.292	1.408

AIV-5

CARBON-BOND3 DANS VERSION4

INITIAL CONCENTRATIONS

PAN

4.100E-04

THE ERROR TOLERANCE IS 3.000E-03

THE TEMPERATURE USED IS 2.882E+02

THE MIXING HEIGHT IS 5.00E+01

THE RATE CONSTANTS USED WERE

1.544E-01	4.400E+06	2.254E+01	3.629E-02	1.300E+04	8.922E+01	2.017E+00	1.600E+04	4.400E+02	1.500E-04
2.800E+04	8.715E+01	1.200E+04	1.500E+04	1.000E+05	1.126E+03	2.602E+03	2.602E+03	3.935E+04	6.441E-03
6.441E-03	5.477E+02	5.477E+02	1.253E+04	1.792E-03	1.040E+04	1.200E+04	1.200E+04	3.700E+03	7.400E+03
9.000E+02	5.000E+00	2.000E+01	1.000E+02	9.000E+03	8.200E+03	5.705E-04	2.368E-04	7.000E+03	4.714E-03
1.500E+04	9.000E+03	1.200E+04	8.000E+03	2.000E+03	1.200E+04	8.000E+03	2.000E+03	6.700E+02	2.400E+02
9.000E+01	1.500E+02	3.400E+02	4.250E+02	8.500E+01	5.603E+03	1.385E-04	4.000E+03	6.000E+03	1.000E+04
1.000E+04	5.000E+03	4.000E+03	5.000E+04	4.000E+01	3.000E+04	2.062E-05	1.000E+04	1.200E+04	2.500E+04
3.049E-02	9.770E+03	8.430E-05	4.440E+10	6.800E+09	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
8.867E+03	1.133E+03	1.000E+04	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	8.800E+01
2.800E+01	1.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	8.181E-03

THE PHOTOLYSIS REACTIONS ARE

1	71	99	73	38	37	67
---	----	----	----	----	----	----

THE PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS ARE

1.544E-01	3.049E-02	8.181E-03	8.430E-05	2.368E-04	5.705E-04	2.062E-05
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

TIME (LDT)	NMOC TOTAL	NMOC/ NOX	NOX TOTAL	NO2 FRACTION	O3 (INSTANT)
900.	0.73007	12.80830	0.05700	0.40000	0.01000

TIME INTERVAL	NO2 MEO2 QO HONO	NO OLE PAN O1D	O ACO3 ARO XCO	O3 FORM RARO NR	NO3 RAO2 OPEN	OH CRIG PHEN	HO2 MCRG ALD2	CO ETH APRC	PAR RBO2 PHO	X CRO2 HNO3
9.000E+02	2.280E-02	3.420E-02	0.000E+00	1.000E-02	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	1.200E+00	3.507E-01	0.000E+00
1.000E-06	0.000E+00	7.556E-03	0.000E+00	1.402E-02	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	1.894E-02	0.000E+00	0.000E+00
	0.000E+00	4.100E-04	3.931E-02	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	7.650E-02						
NET RATES	5.712E-03	-3.978E-03	3.601E-03	-7.619E-03	8.275E-06	0.000E+00	0.000E+00	-1.166E-02	3.086E-03	4.866E-07
	0.000E+00	7.728E-05	1.933E-06	9.089E-04	0.000E+00	8.261E-07	4.866E-07	1.477E-04	0.000E+00	0.000E+00
	3.319E-06	-8.766E-06	7.120E-05	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00	0.000E+00
	0.000E+00	8.430E-07	0.000E+00	-1.696E-04						

THE REACTION RATES ARE

3.52E-03	0.00E+00	7.71E-03	8.27E-06	0.00E+00	0.00E-00	0.00E-00	0.00E+00	0.00E+00	1.75E-07
0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E-00	0.00E-00	0.00E+00	0.00E+00	4.87E-07
4.87E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	3.39E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E-00
0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	8.00E-06	3.32E-06	0.00E+00	1.93E-06
0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E-00
0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E-00
0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E-00
0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E-00
0.00E+00	0.00E+00	8.43E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E-00
0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E-00
0.00E+00	7.65E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E-00	0.00E-00	0.00E+00	0.00E+00	8.18E-05

THE PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS ARE

1.544E-01	3.049E-02	8.181E-03	8.430E-05	2.368E-04	5.705E-04	2.062E-05
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

THE CURRENT MIXING HEIGHT IS 50.00

THE CURRENT TEMPERATURE IS 288.20

THE CURRENT ZENITH ANGLE IS 74.08

AIV-6

	TIME (LDT)	NMOC TOTAL	NMOC/ NOX	NOX TOTAL	NO2 FRACTION	O3 (INSTANT)					
	1000.	0.06473	8.03024	0.10768	0.64538	0.02023					
TIME INTERVAL	NO2 MEQ2 QQ HONO	NO OLE PAN O1D	O ACO3 ARO XCO	O3 FORM HARO NR	NO3 RAO2 OPEN	OH CRIG PHEN	HO2 MCRG ALD2	CO ETH APRC	PAR RBO2 PHO	X CNO2 HNO3	
	1.000E+03	6.950E-02	3.819E-02	4.079E-09	2.023E-02	4.821E-08	3.285E-08	3.162E-07	8.531E-01	4.403E-01	1.349E-09
	4.294E+00	9.305E-08	9.440E-03	1.581E-08	4.235E-02	2.661E-08	9.836E-10	5.859E-10	2.303E-02	2.069E-08	3.036E-10
		2.389E-09	3.347E-04	4.056E-02	4.887E-08	8.027E-08	2.252E-04	8.470E-04	9.339E-10	4.613E-10	9.135E-07
		1.691E-04	2.491E-17	2.707E-10	7.126E-02						
NET RATES	5.644E-04	-1.575E-04	-1.265E-07	2.180E-04	-6.057E-09	6.136E-09	-2.455E-09	-4.605E-03	-3.948E-04	-9.071E-10	
	1.576E-11	-1.174E-05	7.649E-11	3.128E-04	-6.553E-11	7.725E-11	4.254E-11	-3.262E-05	3.710E-11	-7.311E-12	
	1.777E-10	1.652E-06	-1.643E-04	3.525E-10	6.348E-10	4.112E-06	1.576E-05	9.768E-10	2.375E-11	4.211E-08	
	1.506E-06	-4.654E-11	3.070E-12	-4.136E-04							

THE REACTION RATES ARE

1.77E-02	1.79E-02	1.74E-02	5.10E-05	3.69E-06	5.93E-08	1.29E-08	3.65E-05	1.23E-05	2.19E-07
5.15E-05	2.92E-07	1.45E-04	1.50E-09	5.94E-05	1.63E-05	1.00E-07	1.00E-07	1.22E-05	1.23E-06
1.23E-06	5.14E-08	5.14E-08	9.48E-06	8.35E-07	6.28E-06	9.48E-06	1.22E-05	1.31E-05	2.63E-05
3.20E-06	2.09E-09	1.08E-08	1.39E-07	1.25E-05	1.14E-05	4.91E-05	2.39E-05	7.69E-06	1.58E-06
7.50E-11	2.65E-10	4.51E-07	5.47E-07	8.33E-08	2.69E-07	3.26E-07	4.96E-08	6.59E-07	2.36E-07
8.85E-08	8.79E-08	1.99E-07	2.49E-07	4.98E-08	7.47E-06	1.85E-05	7.46E-06	1.84E-05	9.34E-06
9.34E-06	5.43E-08	1.28E-07	7.29E-12	6.49E-08	2.22E-07	5.07E-08	7.40E-08	1.39E-07	6.96E-07
8.50E-06	1.23E-05	1.28E-06	1.11E-06	1.69E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
2.12E-05	2.71E-06	2.71E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.89E-06
9.20E-07	7.13E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.73E-04	

THE PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS ARE

2.544E-01 5.024E-02 1.348E-02 6.305E-05 5.641E-04 1.160E-03 5.991E-05

THE CURRENT MIXING HEIGHT IS 100.00

THE CURRENT TEMPERATURE IS 288.20

THE CURRENT ZENITH ANGLE IS 65.00

	TIME (LDT)	NHOC TOTAL	NMOC/ NOX	NOX TOTAL	NO2 FRACTION	O3 (INSTANT)					
	1100.	0.80606	6.76780	0.11910	0.71705	0.03491					
TIME INTERVAL	NO2 MEQ2 QQ HONO	NO OLE PAN O1D	O ACO3 ARO XCO	O3 FORM RARO NR	NO3 RAO2 OPEN	OH CRIG PHEN	HO2 MCRG ALD2	CO ETH APRC	PAR RBO2 PHO	X CRO2 HNO3	
1.100E+03	8.540E-02	3.370E-02	6.261E-09	3.491E-02	1.151E-07	5.117E-08	5.730E-07	7.039E-01	4.238E-01	2.183E-09	
1.157E+01	1.685E-07	8.635E-03	2.988E-08	5.239E-02	4.292E-08	1.502E-09	8.857E-10	2.160E-02	3.424E-08	6.626E-10	
	4.389E-09	6.937E-04	3.439E-02	7.314E-08	1.197E-07	5.007E-04	1.939E-03	1.258E-09	1.594E-09	8.267E-06	
	2.326E-04	1.372E-16	4.972E-10	5.727E-02							
NET RATES	1.521E-04	-5.578E-05	9.695E-07	2.177E-04	4.594E-08	-5.519E-08	3.049E-08	-1.335E-03	-3.901E-05	4.857E-09	
	6.976E-09	-1.102E-05	4.327E-09	9.421E-05	2.096E-09	-4.954E-10	-2.667E-10	-1.001E-05	1.627E-09	1.406E-10	
	3.459E-09	9.455E-06	-5.067E-05	-2.811E-10	-1.177E-09	4.837E-06	1.991E-05	-5.131E-09	-8.645E-11	2.270E-07	
	6.200E-07	-2.797E-08	3.070E-12	-9.742E-05							

THE REACTION RATES ARE

2.70E-02	2.75E-02	2.65E-02	1.08E-04	6.95E-06	1.59E-07	4.03E-08	6.99E-05	1.58E-05	1.70E-07
1.09E-04	8.57E-07	2.32E-04	4.93E-09	9.25E-05	2.44E-05	1.41E-07	1.41E-07	1.74E-05	1.94E-06
1.94E-06	7.41E-08	7.41E-08	1.39E-05	1.35E-06	1.05E-05	1.38E-05	1.74E-05	2.10E-05	4.20E-05
5.11E-06	5.98E-09	3.00E-08	2.68E-07	2.41E-05	2.20E-05	8.17E-05	4.39E-05	1.79E-05	3.27E-06
2.57E-10	8.69E-10	6.07E-07	1.03E-06	1.57E-07	3.58E-07	6.05E-07	9.28E-08	1.01E-06	3.61E-07
1.35E-07	1.33E-07	3.01E-07	3.76E-07	7.53E-08	9.86E-06	2.44E-05	9.86E-06	2.42E-05	1.26E-05
1.26E-05	2.88E-07	5.45E-07	4.57E-11	1.67E-07	7.69E-07	1.98E-07	2.56E-07	2.68E-07	2.48E-06
1.45E-05	1.68E-05	7.00E-06	6.09E-06	9.33E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
3.89E-05	4.97E-06	4.97E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.50E-06
1.43E-06	5.73E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.84E-04	

THE PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS ARE

3.157E-01 6.236E-02 1.673E-02 2.004E-04 8.377E-04 1.559E-03 1.018E-04

THE CURRENT MIXING HEIGHT IS 180.00

THE CURRENT TEMPERATURE IS 288.20

THE CURRENT ZENITH ANGLE IS 57.15

AIV -7

TIME (LDT)	NMOC TOTAL	NMOC/ NOX	NOX TOTAL	NO2 FRACTION	O3 (INSTANT)
1200.	0.74553	6.18351	0.12057	0.75923	0.04831

TIME INTERVAL	NO2 MEO2 QQ HONO	NO OLE PAN OID	O ACO3 ARO XCO	O3 FORM RARO NR	NO3 RAO2 OPEN	OH CRIG PHEN	HO2 MCRG ALD2	CO ETH AJRC	PAR RBO2 PHO	X CRO2 HNO3
1.200E+03	9.154E-02	2.903E-02	7.527E-09	4.831E-02	1.973E-07	6.705E-08	8.434E-07	6.315E-01	4.013E-01	2.889E-09
3.783E-01	2.497E-07	7.632E-03	4.551E-08	5.618E-02	5.765E-08	1.871E-09	1.083E-09	1.997E-02	4.814E-08	1.081E-09
	5.825E-09	1.334E-03	2.946E-02	9.530E-08	1.554E-07	7.093E-04	2.867E-03	1.439E-09	3.210E-09	2.865E-05
	2.468E-04	7.397E-16	6.600E-10	4.753E-02						
NET RATES	5.326E-05	-7.345E-05	1.310E-09	2.175E-04	1.697E-09	2.542E-10	4.526E-09	-6.500E-04	-2.185E-04	7.617E-12
	1.358E-09	-1.534E-05	2.591E-10	3.006E-05	2.273E-10	4.633E-12	2.530E-12	-1.882E-05	2.260E-10	7.127E-12
	1.739E-11	1.398E-05	-5.325E-05	3.474E-10	5.539E-10	3.735E-06	1.744E-05	2.274E-12	3.072E-11	5.088E-07
	2.279E-07	-1.137E-13	2.387E-12	-8.676E-05						

THE REACTION RATES ARE

3.22E-02	3.31E-02	3.16E-02	1.60E-04	8.96E-06	2.89E-07	8.22E-08	9.82E-05	1.86E-05	1.26E-07
1.60E-04	1.57E-06	2.94E-04	1.07E-08	1.16E-04	3.03E-05	1.49E-07	1.49E-07	2.01E-05	2.37E-06
2.37E-06	8.23E-08	8.23E-08	1.68E-05	1.73E-06	1.37E-05	1.68E-05	2.01E-05	2.68E-05	5.36E-05
6.52E-06	1.16E-08	5.57E-08	3.77E-07	3.39E-05	3.09E-05	1.03E-04	5.83E-05	2.92E-05	6.29E-06
5.76E-10	1.90E-09	6.52E-07	1.37E-06	2.10E-07	3.77E-07	7.93E-07	1.22E-07	1.25E-06	4.49E-07
1.68E-07	1.62E-07	3.68E-07	4.60E-07	9.20E-08	1.11E-05	2.74E-05	1.11E-05	2.71E-05	1.44E-05
1.44E-05	7.00E-07	1.18E-06	1.35E-10	3.00E-07	1.43E-06	3.91E-07	4.76E-07	3.77E-07	4.81E-06
1.71E-05	1.90E-05	3.79E-05	3.28E-05	5.03E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5.17E-05	6.60E-06	6.60E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.90E-06
1.88E-06	4.75E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	9.00E-04	

THE PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS ARE

3.517E-01	6.946E-02	1.864E-02	7.840E-04	1.037E-03	1.835E-03	1.365E-04
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

THE CURRENT MIXING HEIGHT IS 300.00

THE CURRENT TEMPERATURE IS 288.20

THE CURRENT ZENITH ANGLE IS 51.25

TIME (LDT)	NMOC TOTAL	NMOC/ NOX	NOX TOTAL	NO2 FRACTION	O3 (INSTANT)
1300.	0.77060	6.44066	0.11965	0.79395	0.06179

TIME INTERVAL	NO2 MEO2 QQ HONO	NO OLE PAN OID	O ACO3 ARO XCO	O3 FORM RARO NR	NO3 RAO2 OPEN	OH CRIG PHEN	HO2 MCRG ALD2	CO ETH APRC	PAR RBO2 PHO	X CRO2 HNO3
1.300E+03	9.499E-02	2.465E-02	8.225E-09	6.179E-02	3.066E-07	7.523E-08	1.120E-06	6.215E-01	4.164E-01	3.183E-09
6.742E+00	3.385E-07	7.014E-03	6.198E-08	5.758E-02	6.989E-08	2.318E-09	1.286E-09	2.024E-02	6.444E-08	1.464E-09
	6.527E-09	2.539E-03	2.967E-02	1.268E-07	2.056E-07	1.035E-03	4.438E-03	1.663E-09	6.226E-09	8.502E-05
	2.464E-04	1.263E-15	7.395E-10	5.080E-02						
NET RATES	3.594E-05	-7.642E-05	-9.313E-10	2.325E-04	2.184E-09	6.673E-11	4.434E-09	-1.025E-04	1.654E-04	2.274E-12
	1.425E-09	-1.165E-05	2.544E-10	1.671E-05	1.564E-10	7.383E-12	3.055E-12	-3.501E-07	2.511E-10	6.153E-12
	5.002E-12	2.171E-05	-4.946E-06	4.746E-10	7.444E-10	4.729E-06	2.534E-05	2.274E-12	5.765E-11	1.335E-06
	-5.109E-07	1.137E-13	9.095E-13	4.059E-05						

THE REACTION RATES ARE

3.49E-02	3.62E-02	3.43E-02	2.13E-04	1.02E-05	4.15E-07	1.40E-07	1.14E-04	2.06E-05	9.12E-06
2.12E-04	2.54E-06	3.31E-04	1.88E-08	1.33E-04	3.53E-05	1.50E-07	1.50E-07	2.08E-05	2.79E-06
2.79E-06	9.12E-08	9.12E-08	1.91E-05	2.24E-06	1.59E-05	1.91E-05	2.07E-05	3.09E-05	6.18E-05
7.51E-06	1.99E-08	8.64E-08	4.33E-07	3.90E-05	3.55E-05	1.13E-04	6.53E-05	4.12E-05	1.20E-05
1.04E-09	3.41E-09	6.86E-07	1.76E-06	2.67E-07	3.80E-07	9.77E-07	1.48E-07	1.55E-06	5.56E-07
2.09E-07	1.93E-07	4.37E-07	5.46E-07	1.09E-07	1.25E-05	3.09E-05	1.25E-05	3.04E-05	1.66E-05
1.66E-05	1.59E-06	2.37E-06	3.49E-10	5.08E-07	2.34E-06	6.85E-07	7.79E-07	4.33E-07	8.35E-06
1.79E-05	1.81E-05	6.46E-05	5.61E-05	8.59E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5.79E-05	7.39E-06	7.39E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.62E-06
2.11E-06	5.08E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.20E-03	

THE PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS ARE

3.678E-01	7.264E-02	1.949E-02	1.046E-03	1.134E-03	1.962E-03	1.544E-04
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

THE CURRENT MIXING HEIGHT IS 365.00

THE CURRENT TEMPERATURE IS 288.20

THE CURRENT ZENITH ANGLE IS 48.15

AIV-8

TIME (LDT)	NMOC TOTAL	NMOC/ NOX	NOX TOTAL	NO2 FRACTION	O3 (INSTANT)					
1400.	0.73655	6.38199	0.11541	0.82161	0.07340					
TIME INTERVAL	NO2 MEO2 QQ HONO	NO OLE PAN O1D	O ACO3 ARO XCO	O3 FORM RARO NR	NO3 RAO2 OPEN	OH CRIG PHEN	HO2 MCRG ALD2	CO ETH APRC	PAR RBO2 PHO	X CRO2 HNO3
1.400E+03	9.482E-02	2.059E-02	8.231E-09	7.340E-02	4.329E-07	7.560E-08	1.308E-06	6.065E-01	4.029E-01	3.190E-09
1.041E+01	3.978E-07	6.188E-03	7.279E-08	5.776E-02	7.408E-08	2.563E-09	1.379E-09	1.912E-02	7.322E-08	1.767E-09
	6.496E-09	3.560E-03	2.704E-02	1.391E-07	2.239E-07	1.137E-03	5.263E-03	1.545E-09	8.755E-09	1.734E-04
	2.069E-04	1.471E-15	7.360E-10	4.723E-02						
NET RATES	-1.046E-05	-6.190E-05	-1.484E-09	1.792E-04	2.236E-09	-7.924E-11	2.339E-09	-1.688E-04	-1.771E-04	-2.842E-12
	7.656E-10	-1.216E-05	1.390E-10	-4.095E-06	1.943E-11	3.737E-12	1.236E-12	-1.572E-05	1.053E-10	3.894E-12
	-5.002E-12	1.732E-05	-3.533E-05	1.313E-10	1.831E-10	1.014E-06	1.200E-05	-5.798E-12	4.215E-11	1.769E-06
	-5.916E-07	1.592E-12	-9.095E-13	-4.360E-05						

THE REACTION RATES ARE

3.47E-02	3.62E-02	3.41E-02	2.53E-04	1.01E-05	4.95E-07	1.94E-07	1.15E-04	2.02E-05	6.36E-08
2.50E-04	3.58E-06	3.23E-04	2.57E-08	1.29E-04	3.43E-05	1.33E-07	1.33E-07	1.84E-05	2.93E-06
2.93E-06	8.62E-08	8.62E-08	1.81E-05	2.51E-06	1.56E-05	1.81E-05	1.83E-05	3.03E-05	6.06E-05
7.37E-06	2.69E-08	1.09E-07	4.37E-07	3.93E-05	3.58E-05	1.13E-04	6.50E-05	4.83E-05	1.68E-05
1.43E-09	4.68E-09	6.34E-07	1.95E-06	2.96E-07	3.41E-07	1.05E-06	1.59E-07	1.72E-06	6.16E-07
2.31E-07	2.07E-07	4.69E-07	5.86E-07	1.17E-07	1.15E-05	2.83E-05	1.15E-05	2.77E-05	1.55E-05
1.55E-05	2.46E-06	3.32E-06	5.73E-10	6.57E-07	2.58E-06	8.04E-07	8.60E-07	4.37E-07	9.95E-06
1.50E-05	1.52E-05	7.53E-05	6.53E-05	1.00E-05	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5.76E-05	7.36E-06	7.36E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.65E-06
2.12E-06	4.72E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.43E-03	

THE PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS ARE

3.663E-01 7.235E-02 1.942E-02 1.026E-03 1.125E-03 1.951E-03 1.527E-04

THE CURRENT MIXING HEIGHT IS 480.00

THE CURRENT TEMPERATURE IS 288.20

THE CURRENT ZENITH ANGLE IS 48.45

TIME (LDT)	NMOC TOTAL	NMOC/ NOX	NOX TOTAL	NO2 FRACTION	O3 (INSTANT)					
1500.	0.66107	5.96026	0.11091	0.83739	0.07768					
TIME INTERVAL	NO2 MEO2 QQ HONO	NO OLE PAN O1D	O ACO3 ARO XCO	O3 FORM RARO NR	NO3 RAO2 OPEN	OH CRIG PHEN	HO2 MCRG ALD2	CO ETH APRC	PAR RBO2 PHO	X CRO2 HNO3
1.500E+03	9.288E-02	1.804E-02	7.661E-09	7.768E-02	5.109E-07	6.659E-08	1.256E-06	5.849E-01	3.687E-01	2.861E-09
8.808E+00	3.795E-07	5.519E-03	7.007E-08	5.669E-02	6.634E-08	2.488E-09	1.332E-09	1.721E-02	6.627E-08	1.744E-09
	5.727E-09	3.890E-03	2.285E-02	1.182E-07	1.894E-07	9.896E-04	4.962E-03	1.153E-09	8.577E-09	2.418E-04
	1.667E-04	1.061E-15	6.489E-10	3.821E-02						
NET RATES	-2.306E-05	-4.231E-05	1.106E-09	6.167E-05	1.380E-09	7.045E-10	-2.360E-09	-2.432E-04	-4.164E-04	6.216E-10
	-8.234E-10	-9.228E-06	-1.842E-11	-2.234E-05	-2.911E-10	-4.981E-12	-2.885E-12	-2.373E-05	-2.754E-10	-2.508E-12
	-1.774E-11	5.902E-06	-5.083E-05	-5.191E-10	-9.423E-10	-2.059E-06	-3.487E-06	-1.148E-11	-2.558E-12	1.203E-06
	-6.091E-07	1.478E-12	-1.933E-12	-1.082E-04						

THE REACTION RATES ARE

3.22E-02	3.37E-02	3.16E-02	2.62E-04	9.25E-06	4.61E-07	1.97E-07	9.89E-05	1.71E-05	4.88E-08
2.58E-04	4.14E-06	2.72E-04	2.37E-08	1.05E-04	2.76E-05	1.10E-07	1.10E-07	1.45E-05	2.76E-06
2.76E-06	7.22E-08	7.22E-08	1.44E-05	2.40E-06	1.31E-05	1.43E-05	1.44E-05	2.53E-05	5.07E-05
6.16E-06	2.57E-08	1.03E-07	3.78E-07	3.40E-05	3.10E-05	1.02E-04	5.73E-05	4.56E-05	1.83E-05
1.32E-09	4.29E-09	5.38E-07	1.85E-06	2.82E-07	2.88E-07	9.90E-07	1.51E-07	1.67E-06	5.97E-07
2.24E-07	2.00E-07	4.53E-07	5.66E-07	1.13E-07	8.53E-06	2.11E-05	8.53E-06	2.05E-05	1.15E-05
1.15E-05	2.53E-06	3.19E-06	5.39E-10	5.88E-07	1.98E-06	6.53E-07	6.59E-07	3.77E-07	8.26E-06
1.14E-05	1.17E-05	5.43E-05	4.71E-05	7.22E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
5.08E-05	6.49E-06	6.49E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	5.86E-06
1.86E-06	3.82E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.43E-03	

THE PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS ARE

3.471E-01 6.856E-02 1.840E-02 6.994E-04 1.010E-03 1.799E-03 1.317E-04

THE CURRENT MIXING HEIGHT IS 715.00

THE CURRENT TEMPERATURE IS 288.20

THE CURRENT ZENITH ANGLE IS 52.07

AIV-9

TIME (LDT)	NMOC TOTAL	NMOC/ NOX	NOX TOTAL	NO2 FRACTION	O3 (INSTANT)
1600.	0.70110	6.51333	0.10764	0.86910	0.08943

TIME INTERVAL	NO2 MEO2 CO HONO	NO OLE PAN O1D	O AC03 ARO XCO	O3 FORM RARO NR	NO3 RAO2 OPEN	OH CR1G PHEN	HO2 MCRG ALD2	CO ETH APRC	PAR RBO2 PHO	X CRC2 HNO3
1.600E+03	9.360E-02	1.404E-02	6.870E-09	8.943E-02	7.550E-07	4.759E-08	1.212E-06	5.969E-01	3.502E-01	2.040E-09
9.395E+00	3.736E-07	5.063E-03	6.867E-08	5.555E-02	5.569E-08	2.846E-09	1.438E-09	1.782E-02	6.294E-08	1.569E-09
	4.419E-09	5.313E-03	2.445E-02	1.161E-07	1.836E-07	1.097E-03	6.180E-03	8.844E-10	1.245E-08	4.431E-04
	1.229E-04	2.032E-16	5.007E-10	4.438E-02						
NET RATES	2.523E-05	-6.039E-05	-6.074E-07	1.467E-04	1.139E-08	-3.709E-08	2.012E-08	1.761E-04	4.008E-04	-1.100E-08
	8.137E-09	-4.761E-06	2.429E-09	-1.412E-05	1.563E-09	1.738E-10	1.429E-10	1.329E-05	3.527E-09	7.582E-11
	2.676E-09	1.995E-05	3.321E-05	2.256E-09	5.297E-09	2.917E-07	1.702E-05	-5.864E-09	-1.394E-10	4.139E-06
	-9.356E-07	8.132E-08	-2.842E-12	1.087E-04						

THE REACTION RATES ARE

2.88E-02	3.02E-02	2.83E-02	3.04E-04	8.36E-06	3.80E-07	2.19E-07	7.13E-05	1.25E-05	2.96E-08
2.97E-04	6.16E-06	2.04E-04	2.20E-08	7.96E-05	2.09E-05	9.05E-08	9.05E-08	9.48E-06	2.92E-06
2.92E-06	6.71E-08	6.71E-08	1.06E-05	2.86E-06	1.00E-05	1.06E-05	9.38E-06	1.94E-05	3.88E-05
4.72E-06	2.81E-08	9.96E-08	2.64E-07	2.38E-05	2.17E-05	8.33E-05	4.42E-05	4.50E-05	2.50E-05
1.25E-09	4.07E-09	4.79E-07	2.13E-06	3.16E-07	2.42E-07	1.08E-06	1.60E-07	1.91E-06	6.83E-07
2.56E-07	2.16E-07	4.89E-07	6.11E-07	1.22E-07	6.52E-06	1.61E-05	6.52E-06	1.55E-05	8.84E-06
8.84E-06	4.14E-06	4.66E-06	7.54E-10	6.57E-07	1.57E-06	5.87E-07	5.22E-07	2.64E-07	7.35E-06
7.46E-06	6.53E-06	1.05E-05	9.02E-06	1.38E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
3.92E-05	5.01E-06	5.01E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	4.19E-06
1.33E-06	4.44E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.46E-03	

THE PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS ARE

3.073E-01	6.070E-02	1.629E-02	1.173E-04	7.955E-04	1.499E-03	9.491E-05
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

THE CURRENT MIXING HEIGHT IS 715.00

THE CURRENT TEMPERATURE IS 288.20

THE CURRENT ZENITH ANGLE IS 58.36

TIME (LDT)	NMOC TOTAL	NMOC/ NOX	NOX TOTAL	NO2 FRACTION	O3 (INSTANT)
1700.	0.75382	7.06753	0.10666	0.90025	0.09474

TIME INTERVAL	NO2 MEO2 CO HONO	NO OLE PAN O1D	O AC03 ARO XCO	O3 FORM RARO NR	NO3 RAO2 OPEN	OH CR1G PHEN	HO2 MCRG ALD2	CO ETH APRC	PAR RBO2 PHO	X CRC2 HNO3
1.700E+03	9.602E-02	1.064E-02	5.525E-09	9.474E-02	1.071E-06	3.064E-08	1.057E-06	6.058E-01	4.173E-01	1.309E-09
3.395E+00	3.389E-07	4.933E-03	6.324E-08	5.525E-02	4.592E-08	3.094E-09	1.500E-09	1.883E-02	5.645E-08	1.326E-09
	2.823E-09	6.283E-03	2.688E-02	1.085E-07	1.688E-07	1.034E-03	7.036E-03	6.182E-10	1.525E-08	7.384E-04
	8.000E-05	1.746E-16	3.199E-10	5.135E-02						
NET RATES	6.194E-05	-6.427E-05	-1.688E-09	2.777E-05	8.843E-09	3.710E-10	-8.338E-09	1.220E-04	4.847E-04	1.255E-10
	-2.113E-09	-2.348E-07	-1.951E-10	4.277E-06	-3.897E-10	2.508E-12	3.837E-13	1.923E-05	-4.337E-10	-1.080E-11
	-3.854E-11	1.289E-05	4.577E-05	-7.232E-10	-1.211E-09	-2.190E-06	1.184E-05	5.701E-11	4.886E-11	5.540E-06
	-6.157E-07	-1.137E-13	-4.093E-12	1.203E-04						

THE REACTION RATES ARE

2.31E-02	2.43E-02	2.27E-02	3.30E-04	6.90E-06	2.59E-07	2.02E-07	4.71E-05	8.17E-06	1.70E-08
3.19E-04	8.97E-06	1.35E-04	1.68E-08	5.46E-05	1.44E-05	7.09E-08	7.09E-08	5.95E-06	3.01E-06
3.01E-06	5.70E-08	5.70E-08	7.23E-06	3.20E-06	7.00E-06	7.21E-06	5.86E-06	1.33E-05	2.67E-05
3.24E-06	2.67E-08	8.70E-08	1.69E-07	1.52E-05	1.39E-05	5.94E-05	2.82E-05	4.25E-05	2.96E-05
1.00E-09	3.22E-09	3.95E-07	2.38E-06	3.42E-07	1.92E-07	1.15E-06	1.66E-07	2.07E-06	7.43E-07
2.78E-07	2.25E-07	5.10E-07	6.38E-07	1.28E-07	4.62E-06	1.14E-05	4.62E-06	1.08E-05	6.18E-06
6.18E-06	5.54E-06	5.86E-06	8.06E-10	6.40E-07	9.51E-07	3.71E-07	3.17E-07	1.69E-07	5.39E-06
3.80E-06	3.19E-06	8.94E-06	7.75E-06	1.19E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
2.50E-05	3.20E-06	3.20E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	2.70E-06
8.58E-07	5.14E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.21E-03	

THE PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS ARE

2.406E-01	4.751E-02	1.275E-02	9.435E-05	5.110E-04	1.074E-03	5.276E-05
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

THE CURRENT MIXING HEIGHT IS 715.00

THE CURRENT TEMPERATURE IS 288.20

THE CURRENT ZENITH ANGLE IS 66.48

AIV -10

TIME (LDT)	NMOC TOTAL	NMOC/ NOX	NOX TOTAL	NO2 FRACTION	O3 (INSTANT)					
1800.	0.81339	7.58154	0.10729	0.94051	0.09174					
TIME INTERVAL	NO2 MEO2	NO OLE	O ACO3	O3 FORM	NO3 RAO2	OH CRIG	HO2 MCRG	CO ETH	PAR RBO2	X CRO2
	QQ HONO	PAN OLD	AHO XCO	RARO NR	OPEN	PHEN	ALD2	APRC	PHO	HNO3
1.800E+03	1.309E-01	6.383E-03	3.219E-09	9.174E-02	1.773E-06	1.262E-08	7.473E-07	6.106E-01	4.469E-01	5.721E-10
2.460E+00	2.609E-07	5.023E-03	5.213E-08	5.628E-02	3.180E-08	3.141E-09	1.487E-09	2.008E-02	4.122E-08	9.271E-10
	1.081E-09	6.757E-03	2.984E-02	8.263E-08	1.243E-07	8.034E-04	7.527E-03	2.760E-10	1.790E-08	1.114E-03
	4.700E-05	1.027E-16	1.225E-10	5.839E-02						
NET RATES	2.313E-05	-9.507E-05	8.731E-11	-4.027E-05	2.635E-08	-3.119E-10	1.562E-09	5.465E-05	-3.021E-05	-2.615E-11
	5.484E-10	-8.515E-06	-6.503E-11	1.384E-06	-3.111E-12	-3.126E-12	-2.508E-12	-6.548E-06	6.578E-11	1.890E-12
	-1.512E-11	4.968E-06	-7.326E-06	1.376E-10	4.199E-11	-5.419E-06	5.484E-06	-1.570E-11	9.818E-11	7.124E-06
	-4.562E-07	9.237E-14	-1.819E-12	0.000E+00						

THE REACTION RATES ARE

1.35E-02	1.42E-02	1.32E-02	3.36E-04	4.22E-06	1.03E-07	1.38E-07	2.04E-05	3.39E-06	6.11E-09
3.17E-04	1.56E-05	5.72E-05	8.38E-09	2.56E-05	6.35E-06	4.21E-08	4.21E-08	2.49E-06	2.97E-06
2.97E-06	3.54E-08	3.54E-08	3.18E-06	3.30E-06	3.46E-06	3.16E-06	2.44E-06	6.16E-06	1.23E-05
1.50E-06	1.89E-08	5.84E-08	7.10E-08	6.39E-06	5.82E-06	2.70E-05	1.08E-05	3.68E-05	3.19E-05
5.84E-10	1.75E-09	2.41E-07	2.54E-06	3.54E-07	1.14E-07	1.20E-06	1.67E-07	2.10E-06	7.54E-07
2.83E-07	2.23E-07	5.06E-07	6.32E-07	1.26E-07	2.11E-06	5.22E-06	2.11E-06	4.76E-06	2.76E-06
2.76E-06	7.12E-06	7.22E-06	6.69E-10	4.56E-07	3.04E-07	1.19E-07	1.01E-07	7.10E-08	2.37E-06
1.24E-06	7.87E-07	5.26E-06	4.56E-06	6.99E-07	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00
9.59E-06	1.22E-06	1.22E-06	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	1.11E-06
3.53E-07	5.84E-02	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	0.00E+00	6.51E-04

THE PHOTOLYTIC RATE CONSTANTS ARE

1.339E-01	2.645E-02	7.097E-03	5.733E-05	1.921E-04	4.800E-04	1.577E-05
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

THE CURRENT MIXING HEIGHT IS 715.00

THE CURRENT TEMPERATURE IS 288.20

THE CURRENT ZENITH ANGLE IS 75.71

MAXIMUM ONE HOUR AVE O3 - 0.09412 CENTERED AT 1704. LDT

AIV-11

MECH	84.	14.	13.	19.	208.2	23.
1.	3.	7.	12.	68.	70.	76.
25.	40.	43.	44.	68.	70.	76.
PROP	ALCA	ETHE	C3H6	BUTE	B2	TOL
XYL	ACET	MEK	FORM	ALD	RCHO	
3.	4.	2.	3.	4.	6.	7.
8.	3.	4.	1.	2.	3.	
NO2		1	NO	O		0.790
NO	O3	2	NO2	O2		2.680E+1 1450.0
O3		3	O1D			1.21
O1D		4	OH	OH		6.500E+9
OH	NO	5	HONO			9.755E+3
OH	NO2	6	HNO3			1.626E+4
HONO		7	OH	NO		0.1975
HO2	NO	8	OH	NO2		1.224E+4 -240.0
HO2	NO2	9	AA			1.626E+3
AA		10	HO2	NO2		5.120E+0 10418.0
HO2	HO2	11	H2O2			4.135E+3 -1150.0
H2O2		12	OH	OH		0.264
OH	CO	13	HO2			3.222E+2
NO2	O3	14	NO3			4.769E-2 2450.0
NO	NO3	15	NO2	NO2		2.735E+4 -250.0
NO2	NO3	16	N2O5			1.325E+3 -226.0
N2O5		17	NO2	NO3		2.774E+0 10655.0
N2O5		18	HNO3	HNO3		3.842E-2
NO3		19 0.3	NO	NO2 0.7	O3	33.9
OH	O3	20	HO2			1.009E+2 940.0
HO2	O3	21	OH			2.956E+0 580.0
FORM		22	HO2	HO2	CO	1.073
FORM		23	CO			1.036
OH	FORM	24	HO2	CO		1.493E+4
ALD		25	MEO2	HO2	CO	1.13
OH	ALD	26	C2O3			2.360E+4 -250.0
C2O3	NO2	27	PAN			6.947E+3
PAN		28	C2O3	NO2		2.143E-2 13543.0
C2O3	NO	29	NO2	MC02		1.136E+4 -180.0
MEO2	NO	30	FORM	HO2	NO2	1.136E+4 -180.0
OH	PROP	31	FO2			2.261E+3 680.0
FO2	NO	32	HO2	NO2	ACET	1.136E+4 -180.0
OH	ALCA	33	AO2			2.261E+3 400.0
AO2	NO	34 1.7	NO2 *	-0.8 NO 0.9	HO2	1.136E+4 -180.0
0.15	FORM 0.3	ALD	0.1	RCHO 0.3	ACET 0.45	MEK
OH	RCHO	35	RCO3			3.695E+4
RCO3	NO2	36	PPN			6.947E+3
PPN		37	RCO3	NO2		2.143E-2 13543.0
RCO3	NO	38	ETO2	NO2		1.136E+4 -180.0
ETO2	NO	39	ALD	HO2	NO2	1.136E+4 -180.0
RCHO		40	ETO2	CO	HO2	1.000E-3
OH	MEK	41	XO2			1.300E+3
XO2	NO	42	NO2	ALD	C2O3	1.136E+4 -180.0
MEK		43	C2O3	ETO2		1.23E-3
ACET		44	C2O3	MEO2		1.70E-4
OH	ETHE	45	FORM*	FORM	NO2	1.204E+4 -474.0
-1.0	NO	46	HO2			
OH	C3H6	-1.0	NO	FORM*	ALD	HO2 3.761E+4 -544.0
OH	BUTE	47 1.8	ALD *	0.9 NO2 0.9	HO2	1.044E+5 -549.0
-1.0	NO					
O3	ETHE	48	FORM* 0.4	MT02 0.4	CO	2.581E-3 2633.0
0.12	HO2					
O3	C3H6	49 0.5	FORM* 0.5	ALD 0.2	MT02	1.644E-2 2105.0
0.2	C2O2 0.3	CO 0.2	HO2 0.1	OH 0.2	MEO2	
O3	BUTE	50	ALD *	0.4 C2O2 0.3	NO2	2.973E-1 1136.0
0.2	OH	0.45	MEO2 0.2	CO		
MT02	NO	51	FORM	NO2		1.035E+4
MT02	NO2	52	FORM	NO3		1.035E+3
MT02	SO2	53	FORM	SO4		1.035E+2
MT02		54	PR			1.00E+2
C2O2	NO	55	ALD	NO2		1.035E+4
C2O2	NO2	56	ALD	NO3		1.035E+3
C2O2	SO2	57	ALD	SO4		1.035E+2
C2O2		58	PR			1.00E+2
OH	BZ	59 0.25	CRES 0.25	HO2 0.75	ADD	1.778E+3
OH	TOL	60 0.15	ARO2* 0.2	CRES 0.2	HO2	9.474E+3
0.65	ADD					
OH	XYL	61 0.25	CRES 0.25	HO2 0.75	ADD	2.651E+4
ADD	NO	62 0.75	NO2 *	0.75 HO2 0.75	DIAL	1.136E+4 -180.0
0.065	CHO2	0.685	MGLY			
OH	DIAL	63	EL			2.217E+4
EL	NO2	64	ENO2			6.947E+3
ENO2		65	EL	NO2		2.143E-2 13543.0
EL	NO	66 3.0	NO2 *	-2.0 NO 0.605	HO2	1.136E+4 -180.0
0.605	CHO2	0.395	C2O3 0.395	MGLY 0.605	CO	
OH	CHO2	67	HO2	CO		1.700E+4
CHO2		68	FORM	CO		6.50E-3
OH	MGLY	69	C2O3	CO		2.513E+4
MGLY		70	C2O3	HO2	CO	1.035E+1
OH	CRES	71	ADD2			5.616E+4
ADD2	NO	72 0.75	NO2 0.75	HO2 0.75	DIAL	1.136E+4 -180.0
NO3	CRES	73	HNO3	PHEN		1.478E+4
PHEN	NO2	74	PR			2.215E+4
ARO2	NO	75 0.75	NO2 0.75	HO2 0.75	BZAL	1.136E+4 -180.0
BZAL		76	PR			4.00E-3
OH	BZAL	77	BZ03			1.774E+4
BZ03	NO2	78	PBZ03			6.947E+3
PBZ03		79	BZ03	NO2		9.762E-3 13035.0
BZ03	NO	80	PHO2	NO2		1.136E+4 -180.0
PHO2	NO	81	PHEN	NO2		1.136E+4 -180.0
OH	SO2	82	SO4			1.902E+3
O3		83				1.700E-3
O		84	O3			4.46E+6
ZENI	6.					
3.	4.66E-3	4.55E-3	4.16E-3	3.53E-3	2.77E-3	1.92E-3
1.11E-3	4.76E-4	2.10E-4	1.12E-4			
12.	5.75E-3	5.73E-3	5.67E-3	5.54E-3	5.35E-3	5.08E-3
4.63E-3	4.01E-3	3.48E-3	5.25E-3			
22.	3.70E-3	3.66E-3	3.56E-3	3.40E-3	3.14E-3	2.80E-3
2.33E-3	1.74E-3	1.28E-3	1.78E-3			
23.	5.75E-3	5.73E-3	5.67E-3	5.54E-3	5.35E-3	5.08E-3
4.63E-3	4.01E-3	3.48E-3	5.25E-3			
25.	5.89E-4	5.78E-4	5.50E-4	5.03E-4	4.36E-4	3.55E-4
2.57E-4	1.59E-4	8.95E-5	8.26E-5			
70.	3.70E-3	3.66E-3	3.56E-3	3.40E-3	3.14E-3	2.80E-3
2.33E-3	1.74E-3	1.28E-3	1.78E-3			
TITL						
MECANISME	ALW					
TIME	900.	1800.				
SPEC	2.					
O3	PAN					
INIT	1.					
PAN						
4.1E-4						
PLAC	48.35	353.25	22.	1986.	9.	21.
STRASBOURG						
MIXI	9.	50.	100.	180.	300.	365.
480.	715.	715.	715.	715.		
REAC	13.	.4				
.0549	.3332	.0274	.0509	.0066	.0264	.1729
.2742	.0013	.0168	.0013	.0131	.0209	
EMIS	9.	.867	.817	1.042	1.125	1.067
1.117	1.15	1.292	1.408			
TRAN	.01	.021		-13.		0.008
.38	.347	.347	0.	.0139	.0139	0.
.0585	.0362	0.	0.	.0976	.0516	0.
CALC	.73	.057				

ANNEXE V

**Tableau récapitulatif des résultats obtenus lors de l'étude de l'impact
de l'incertitude sur une constante de vitesse isolée**

Résultats des calculs réalisés avec la répartition n°1

Résultats des calculs réalisés avec la répartition n°2

Réactions		constante de vitesse	incertitude	k min	k max	O3	PAN	HNO3	HNO2	H2O2	O3	PAN	HNO3	HNO2	H2O2
1	NO2 --> NO + O(3P)	4.480 E-01				1					1				
2	O(3P) --> O3	4.44 E+06				2					2				
3	O3 + NO --> NO2 + O2	2.66 E+01	+-20	2.13 E+01	3.19 E+01	3	*	*	0	*	3	0	***	0	*
4	NO2 + O3 --> NO3 + O2	4.73 E-02	+-15	4.02 E-02	5.44 E-02	4	0	0	0	0	4				
5	NO2 + O(3P) --> NO + O2	1.36 E+04	+-10	1.22 E+04	1.50 E+04	5					5				
6	NO3 + NO --> NO2 + NO2	2.81 E+04	facteur 3	9.36 E+03	8.42 E+04	6	0	0	0	*	6	0	*	0	0
7	NO2 + NO3 --> N2O5	1.42 E+03	+-50 ?	7.10 E+02	2.13 E+03	7	0	0	0	0	7				
8	N2O5 --> NO2 + NO3	0.277 E+01				8					8				
9	N2O5 --> HNO3 + HNO3	1.00 E-01		2.00 E-02	3.81 E-01	9					9				
10	NO + NO2 --> HONO + HONO	4.40 E-05	serait < a 3.2 E-07	2.00 E-07	4.37 E-05	10					10				
11	HONO + HONO --> NO + NO2	7.427 E-04	3 valeurs proposées	7.39 E-06	1.48 E-03	11	0	0	0	0	11				
12	HONO --> OH + NO	7.937 E-02				12					12				
13	OH + NO2 --> HNO3	1.62 E+04				13					13				
14	OH + NO --> HONO	9.75 E+02	+-20	7.80 E+03	1.17 E+04	14	0	0	0	**	14	0	0	0	**
15	HO2 + NO --> NO2 + OH	1.226 E+04	facteur 1,2	1.02 E+04	1.47 E+04	15	0	0	0	***	15				
16	HO2 + HO2 --> HOOH + O2	4.14 E+03	facteur 1,5	2.76 E+03	6.21 E+03	16	0	0	0	***	16				
17	HOOH --> OH + OH	3.923 E+04				17					17				
18	O3 --> O(1D)	1.397 E-03				18					18				
19	O3 --> O(3P)	2.85 E-02				19					19				
20	O(1D) --> O(3P)	4.286 E+10	facteur 1,2	3.57 E+10	5.14 E+10	20					20				
21	O(1D) --> OH + OH	6.50 E+09	facteur 1,2	5.42 E+09	7.80 E+09	21					21				
22	OH + O3 --> HO2 + O2	1.00 E+02	facteur 1,3	7.73 E+01	1.31 E+02	22	0	0	0	0	22				
23	O3 + HO2 --> OH	2.96 E+00	facteur 1,5	1.97 E+00	4.43 E+00	23	0	0	0	0	23				
24	PROP + OH --> ADD	1.26 E+04	+-20	1.01 E+04	1.51 E+04	24	*	*	0	***	24	*	***	0	**
25	ADD + NO --> X + NO2	1.035 E+04	facteur 1,2	8.62 E+03	1.24 E+04	25					25				
26	ADD + ADD --> X + X	7.70 E+01	+-50 ?	3.85 E+01	1.15 E+02	26					26				
27	ADD + ME02 --> X + ME0	7.70 E+01				27					27				
28	ADD + C2O2 --> X + C2O	7.70 E+01				28	0	0	0	0	28	0	0	0	0
29	ADD + C3O2 --> X + C3O	7.70 E+01				29					29				
30	X --> HCHO + ALD2 + HO2	6.10 E+01		1.80 E+00	1.20 E+02	30					30				
31	PROP + O3 --> OH + HO2 + ALD2	8.35 E-03	+-30	5.85 E-03	1.08 E-02	31	*	*	0	****	31	*	****	0	**
32	PROP + O3 --> OH + C2O3 + HCHO	8.35 E-03	+-30	5.85 E-03	1.08 E-02	32					32				
33	BUT + OH --> SCO2	1.91 E+03	+-15	1.62 E+03	2.20 E+03	33					33				
34	BUT + OH --> C4O2	1.91 E+03	+-15	1.62 E+03	2.20 E+03	34					34				
35	NO + C4O2 --> NO2 + C4O	1.12 E+04	facteur 1,2	9.36 E+03	1.35 E+04	35					35				
36	NO + SCO2 --> NO2 + SCO	1.12 E+04		id	id	36					36				

37	NO	+ C3O2	-->	NO2	+ C3O	1.12	E+04	id	id	id	37	
38	NO	+ C2O2	-->	NO2	+ C2O	1.12	E+04	id	id	id	38	
39	NO	+ ME02	-->	NO2	+ ME0	1.12	E+04	id	id	id	39	
40	C4O	-->	HCHO	+ C3O2		1.80	E+01				40	
41	SCO	-->	ALD2	+ C2O2		2.40	E+05				41	
42	C3O	-->	HCHO	+ C2O2		1.10	E+01	+50	5.50	E+00	42	
43	C2O	-->	HCHO	+ ME02		4.20	E+00				43	
44	C4O	-->	ALD4	+ HO2		2.16	E+06				44	
45	SCO	-->	MEK	+ HO2		9.60	E+06				45	
46	C3O	-->	ALD3	+ HO2		2.16	E+06				46	
47	C2O	-->	ALD2	+ HO2		2.16	E+06				47	
48	ME0	-->	HCHO	+ HO2		3.84	E+05				48	
49	HCHO	-->	PS			2.259	E-03				49	
50	HCHO	-->	HO2	+ HO2		1.362	E-03				50	
51	HCHO	+ OH	-->	HO2		1.49	E+04	+25	1.12	E+04	51	
52	ALD2	-->	PS			3.172	E-05				52	
53	ALD2	-->	ME02	+ HO2		7.119	E-04				53	
54	ALD2	+ OH	-->	C2O3		2.36	E+04	+25	1.77	E+04	54	
55	ALD3	-->	PS			6.00	E-05				55	
56	ALD3	-->	C2O2	+ HO2		2.50	E-03				56	
57	ALD3	+ OH	-->	C3O3		2.73	E+04	facteur 1,5	1,82	E+04	57	
58	ALD4	-->	PS			6.00	E-05				58	
59	ALD4	-->	C3O2	+ HO2		1.90	E-03				59	
60	ALD4	+ OH	-->	C4O3		3.695	E+04	facteur 1,5	2,46	E+04	60	
61	ADD	+ C4O2	-->	X	+ C4O	7.70	E+01				61	
62	ADD	+ SCO2	-->	X	+ SCO	7.70	E+01				62	
63	C4O3	+ NO	-->	C3O2	+ NO2	1.12	E+03				63	
64	C3O3	+ NO	-->	C2O3	+ NO2	1.12	E+03	id	id	id	64	
65	C2O3	+ NO	-->	ME02	+ NO2	1.12	E+03	id	id	id	65	
66	C4O3	+ NO2	-->	PAN		6.95	E+03	facteur 2	3,47	E+03	66	
67	C3O3	+ NO2	-->	PAN		6.95	E+03	id	id	id	67	
68	C2O3	+ NO2	-->	PAN		6.95	E+03	id	id	id	68	
69	C4O2	+ HO2	-->	PS		4.43	E+03	facteur 3	1,48	E+03	69	
70	C3O2	+ HO2	-->	PS		4.43	E+03	id	id	id	70	
71	SCO2	+ HO2	-->	PS		4.43	E+03	id	id	id	71	
72	C2O2	+ HO2	-->	PS		2.217	E+03	+33	1,48	E+03	72	
73	ME02	+ HO2	-->	PS		8.87	E+03	facteur 3	2,96	E+03	73	
74	C4O3	+ HO2	-->	PS		4.43	E+03	facteur 3	1,48	E+03	74	
75	C3O3	+ HO2	-->	PS		4.43	E+03	id	id	id	75	
76	C2O3	+ HO2	-->	PS		4.43	E+03	id	id	id	76	
77	PAN					2.16	E-02	+20	1,73E-02	2,59	E-02	77

**Signification des symboles utilisés dans le tableau récapitulatif
précédent**

- 0** : 0 % < Pourcentage de variation < 3 %
- *** : 3 % < Pourcentage de variation < 10 %
- **** : 10 % < Pourcentage de variation < 30 %
- ***** : 30 % < Pourcentage de variation < 50 %
- ****** : Pourcentage de variation > 50 %

RÉSUMÉ

La formation d'ozone dans la troposphère apparaît actuellement comme une menace sérieuse pour l'équilibre de notre environnement ; cette menace présente un aspect aigu dans les zones urbaines, industrielles et forestières et un aspect chronique à longue échéance, la concentration de l'ozone dans la basse troposphère augmentant au rythme de 2 à 3 % par an, ce qui risque d'entraîner de graves désordres climatiques.

Les facteurs déterminant sa formation sont chimiques, physiques et météorologiques. L'état des connaissances nous a imposé d'utiliser un modèle mathématique pour déterminer les relations non-linéaires existant entre les "polluants secondaires" et leurs précurseurs, outil qui sert de modèle-scénarios pour quantifier les mesures envisageables pour réduire cette pollution.

Plusieurs campagnes de mesure sur le terrain ont été élaborées pour fournir des données d'entrée adéquates au modèle lagrangien. Les simulations sur ordinateur ont été réalisées avec plusieurs mécanismes chimiques différents incorporés au modèle global. Ces mécanismes ont été soumis à une étude structurale et cinétique permettant de définir sur quelles constantes de vitesse il est nécessaire de porter un effort de détermination précise afin d'améliorer leurs performances.

MOT-CLÉS

POLLUTION ATMOSPHÉRIQUE
TROPOSPHÈRE
OXYDANTS PHOTOCIMIQUES
OZONE

CAMPAGNE DE MESURES
MODÈLE
MÉCANISME CHIMIQUE
CINÉTIQUE