

50376  
1992  
101

64 263

50376  
1992  
101

N° d'ordre : 903

## THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

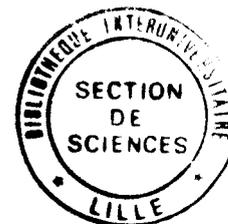
pour obtenir le titre de

**DOCTEUR EN CHIMIE**

**Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides, Réactivité**

par

**Valérie NOLLET**



**Simulation numérique des facteurs validants pour  
la formation des polluants photochimiques de la troposphère.  
Application à la conception de deux nouveaux types  
de stratégies de contrôle.**

**Soutenue le 10 Avril 1992 devant la Commission d'Examen**

<b>Membres du jury :</b>	<b>MM.</b>	<b>F.WALLART</b>	<b>Président du jury</b>
		<b>J.FONTAN</b> <b>J.GRIMBLLOT</b>	<b>Rapporteurs</b>
		<b>P.CICCIOLI</b> <b>J.DELCAMBRE</b> <b>JC.DECHAUX</b>	<b>Examineurs</b>

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, URA CNRS 876.

Je remercie Monsieur **L.R. SOCHET**, Directeur de Recherche au CNRS de m'avoir accueilli dans notre Laboratoire.

Je prie Monsieur **F. WALLART**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille et Délégué Régional du Ministère de la Recherche et de la Technologie, qui me fait l'honneur de présider le jury de thèse, d'accepter mes plus vifs remerciements.

Monsieur le Professeur **J. FONTAN** du Laboratoire d'Aérodynamique de l'Université Paul Sabatier de Toulouse et Chargé de Mission au Programme Environnement du CNRS a bien voulu juger ce travail en tant que rapporteur. Qu'il trouve ici l'expression de mes sincères remerciements.

J'adresse les mêmes remerciements à Monsieur le Professeur **J. GRIMBLLOT**, du Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, qui a également assuré la tâche de rapporteur de ce travail.

Ma gratitude va également à Monsieur **P. CICCIOLO**, Directeur de Recherche à l'Institut sull Inquinamento Atmosferico del CNR de Rome, ainsi qu'à Monsieur **J. DELCAMBRE**, Chef du Département Aquatique et Atmosphérique de la Direction des Etudes et Recherche d'Electricité de France, 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 **J.C. DECHAUX**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies 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.

Enfin, j'exprime mon amitié et ma sympathie aux membres de l'équipe et à tous les membres du Laboratoire.

## SOMMAIRE

### Introduction

1.	Météorologie et pollution de l'atmosphère	p. 1
1.1	Structure et stabilité de l'atmosphère	p. 1
1.1.1	Les couches atmosphériques	p. 1
1.1.2	Notion de stabilité atmosphérique	p. 4
1.1.3	Définition de la couche de mélange	p. 6
1.1.4	Le soleil et ses relations avec l'atmosphère	p. 9
1.2	Modifications de l'environnement attribuées à la pollution atmosphérique	p. 12
1.2.1	Glaciologie appliquée à l'histoire de la pollution de fond	p. 13
1.2.2	L'effet de serre	p. 17
1.2.3	Dépérissement des forêts, impact des pluies acides et des oxydants photochimiques	p. 18
1.2.4	La pollution urbaine	p. 19
	1.2.4.1 Le smog photochimique	p. 19
	1.2.4.2 Effets sur la santé humaine	p. 22
	1.2.4.3 Effets sur les matériaux	p. 23
1.3	Origine et nature des principales espèces du smog photochimique	p. 25
1.3.1	Les polluants primaires ou précurseurs	p. 26
	1.3.1.1 Les oxydes d'azote (NO <sub>x</sub> )	p. 26
	1.3.1.2 Les hydrocarbures (COV)	p. 28
1.3.2	Les polluants secondaires	p. 36
	1.3.2.1 L'ozone troposphérique	p. 36
	1.3.2.2 Le nitrate de peroxyacétyle (PAN)	p. 42
	1.3.2.3 Les autres oxydants photochimiques	p. 43
1.4	La formation du smog photochimique	p. 45
	1.4.1 Chimie de la troposphère non polluée	p. 47
	1.4.2 Chimie de la troposphère polluée	p. 51
	Bibliographie	p. 56

2.	Modélisation de la pollution photochimique	p. 59
2.1	Buts et intérêts de la modélisation	p. 59
2.2	Classification des divers modèles	p. 63
2.2.1	Selon le système de coordonnées	p. 63
2.2.2	Selon le degré de complexité	p. 66
2.2.3	Selon la résolution verticale	p. 66
2.3	Examen des principaux modèles existants	p. 66
2.3.1	Le modèle AERE	p. 67
2.3.2	Le modèle RTM	p. 68
2.3.3	Les modèles du CIT	p. 70
2.3.4	Le modèle de PETERS	p. 72
2.3.5	Le modèle du Laboratoire d'Aérodologie de Toulouse	p. 73
2.3.6	Le modèle LIDU	p. 74
	Bibliographie	p. 87

<b>3.</b>	<b>Modélisation, simulation d'une campagne de mesures</b>	<b>p. 89</b>
3.1	Présentation de la campagne de mesures Vosges-Alsace	p. 89
3.2	Détermination de la trajectoire et suivi de la masse d'air	p. 90
3.3	Détermination de la concentration des divers polluants	p. 93
3.4	Mesures des paramètres météorologiques	p. 95
3.5	Phase de validation du modèle	p. 97
3.5.1	Choix du mécanisme chimique	p.97
3.5.2	Comparaison entre les résultats de mesures sur le terrain et les résultats de simulation	p. 102
3.5.2.1	Simulations de la journée du 10 Septembre 1986	p. 102
3.5.2.2	Simulations de la journée du 11 Septembre 1986	p. 110
3.5.2.3	Simulations de la journée du 14 Septembre 1986	p. 113
3.5.2.4	Simulations de la journée du 20 Septembre 1986	p. 116
3.5.2.5	Simulations de la journée du 21 Septembre 1986	p. 119
3.5.2.6	Examen critique des résultats	p. 122
3.6	Etude de sensibilité relative aux facteurs validants les plus importants	p. 122
3.6.1	Le facteur cinétique	p. 123
3.6.2	Le dosage exhaustif des composés organiques volatils at mosphériques	p. 129
3.6.3	Le gradient vertical de température	p. 139
	<b>Bibliographie</b>	<b>p. 144</b>

<b>4. Proposition de deux nouvelles stratégies de contrôle des oxydants photochimiques</b>	<b>p. 147</b>
4.1 Intention générale	p. 147
4.2 Etude numérique de la relation entre la formation des oxydants photochimiques et le système de l'heure d'été	p. 148
4.3 Etude numérique de l'impact de la nature des espèces hydrocarbonées sur l'ozone troposphérique	p. 162
Bibliographie	p. 171

## Conclusion

ANNEXE I	AI-1 à AI-18
ANNEXE II	AII-1 à AII-8

# Introduction générale

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

Nécessaire en altitude dans la stratosphère, où il joue le rôle de filtre nous protégeant des rayons ultra-violet solaires de forte énergie, l'ozone devient un polluant dans les basses couches de l'atmosphère en raison de son agressivité sur les organismes vivants et de son rôle dans la modification des équilibres physicochimiques. On sait maintenant depuis plusieurs dizaines d'années que les oxydants photochimiques, incluant l'ozone et d'autres composés tels que le nitrate de peroxyacétyle  $\text{RCO}_3\text{NO}_2$ , les acides nitrique et nitreux, le peroxyde d'hydrogène, les aérosols tel que celui de nitrate d'ammonium, sont générés par un ensemble de réactions radicalaires mettant en jeu les rayonnements ultra-violet, les composés hydrocarbonés COV, les oxydes d'azotes  $\text{NO}_x$ , ainsi que CO et  $\text{SO}_2$ , dont une source majeure est l'activité humaine mettant en jeu des procédés énergétiques.

Nous pensons que le but ultime des recherches en Environnement est de mettre au point des remèdes, s'il y a des dégâts.

A la fois dans un but interprétatif et dans un but prédictif, nous avons mis en oeuvre dans ce travail de thèse des moyens pour établir les relations quantitatives entre les polluants précurseurs et les composés du smog photochimique. C'est l'utilisation d'une banque de données provenant de mesures effectuées en différents sites, associées à des simulations sur ordinateur, qui est la cheville ouvrière de notre activité. L'intérêt des modèles mathématiques est maintenant reconnu par la Communauté Scientifique car ils permettent de définir l'importance des paramètres intervenant dans le processus de formation de l'ozone et donc de prévoir l'effet de réductions envisageables. Et bien sûr ces résultats seront dignes de confiance que lorsque le modèle aura été validé, c'est à dire que lorsqu'un accord satisfaisant aura été trouvé entre les résultats expérimentaux du terrain et les résultats de la simulation numérique.

Après une étude bibliographique préliminaire servant à recréer l'ambiance du travail, c'est cette tâche que nous allons décrire. Dans cette équipe qui n'est plus novice, des travaux de modélisation/simulation numérique ont déjà été effectués, et cela au moyen d'un modèle que nos relations avec l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (US.EPA), que nous remercions ici, nous ont permis d'obtenir. Des années d'expérience avec ce modèle, utilisant des données d'entrée mesurées sur le terrain, nous ont donné la conviction que malgré une structure physique et une description chimique prouvées convenables, des améliorations pouvaient s'envisager.

Dans notre travail nous avons donc commencé par opérer des simulations journalières, en utilisant un mécanisme chimique nouveau, qui s'est révélé plus performant. Cinq journées ont été soumises à simulation, de façon satisfaisante et nous avons constaté que des écarts par rapport à la réactivité pouvait s'observer, et que ces écarts devaient partiellement s'attribuer à la représentativité de ces mécanismes.

Pour en avoir le coeur plus net nous avons ensuite entrepris une étude systématique de trois facteurs jouant un rôle validant fort important, ceci au moyen d'études de sensibilité. Les incertitudes cinétiques des mécanismes se sont révélées vitales à étudier ; les performances analytiques relatives à une détermination très détaillée ou non des molécules hydrocarbonées présentes ont été jugées. Et une modification possible de la prise en compte du gradient vertical réel de température a été jaugée. Nous verrons que ces trois points ne nous feront pas regretter le temps que nous leur avons consacré.

Et l'aboutissement final de notre travail sera ensuite atteint, car nous n'oublierons pas que notre outil doit servir à proposer ce qui pourrait être fait pour maîtriser la situation réelle de terrain. C'est par le biais d'une étude sur l'impact d'un décalage temporel émissions/cycle solaire, à savoir le système de l'heure d'été, et par celui d'une autre étude sur la modification de la nature des émissions hydrocarbonées, que nous tenterons d'aboutir à la proposition de deux nouvelles stratégies originales de contrôle de ces oxydants photochimiques.

# Chapitre 1

## "Etude bibliographique préliminaire" Météorologie et pollution de l'atmosphère : caractéristiques et interactions.

### 1.1 Structure et stabilité de l'atmosphère

La planète Terre est la troisième planète du système solaire dans l'ordre croissant des distances au soleil. Elle s'intercale entre Vénus et Mars et tourne sur elle même, d'un mouvement quasi-uniforme tout en décrivant autour du soleil une orbite elliptique. C'est aussi la planète du système solaire habitée par l'Homme et par d'innombrables autres organismes vivants dont la base essentielle du métabolisme est la respiration. Ainsi l'atmosphère terrestre et tout particulièrement les premiers kilomètres constituant notre air ambiant jouent un rôle très important sur la "bonne-marche" de la vie et donnent lieu à de nombreuses études afin de connaître les systèmes constituant l'atmosphère et afin de mieux les préserver.

#### 1.1.1 Les couches atmosphériques

L'atmosphère terrestre n'est pas homogène verticalement, bien au contraire; on rencontre des différences importantes de température et de pression suivant l'altitude.

En pratique, on définit quatre grandes régions thermiques dans l'atmosphère (figure 1) :

- la **troposphère**, du sol jusqu'à 12 km en moyenne, où en général la température décroît fortement avec l'altitude. Cette région est chauffée essentiellement par absorption du rayonnement visible et infra-rouge provenant du sol. Elle est convectivement instable et est plus épaisse à l'équateur (16 km) qu'aux pôles (8 km).

- la stratosphère, pour laquelle la température croît avec l'altitude et passe par un maximum vers 50 km. L'échauffement de cette région est dû à l'absorption des ultra-violets solaires par l'ozone stratosphérique. Cette zone est très stable verticalement et tend donc à être stratifiée horizontalement.

- la mésosphère, où la température décroît de nouveau avec l'altitude jusqu'à environ 85 km.

- enfin une dernière couche, la thermosphère où la température croît fortement du fait de dégagements de chaleur par processus d'ionisation; cette région est d'ailleurs appelé aussi ionosphère et s'étend jusqu'à environ 600 km.

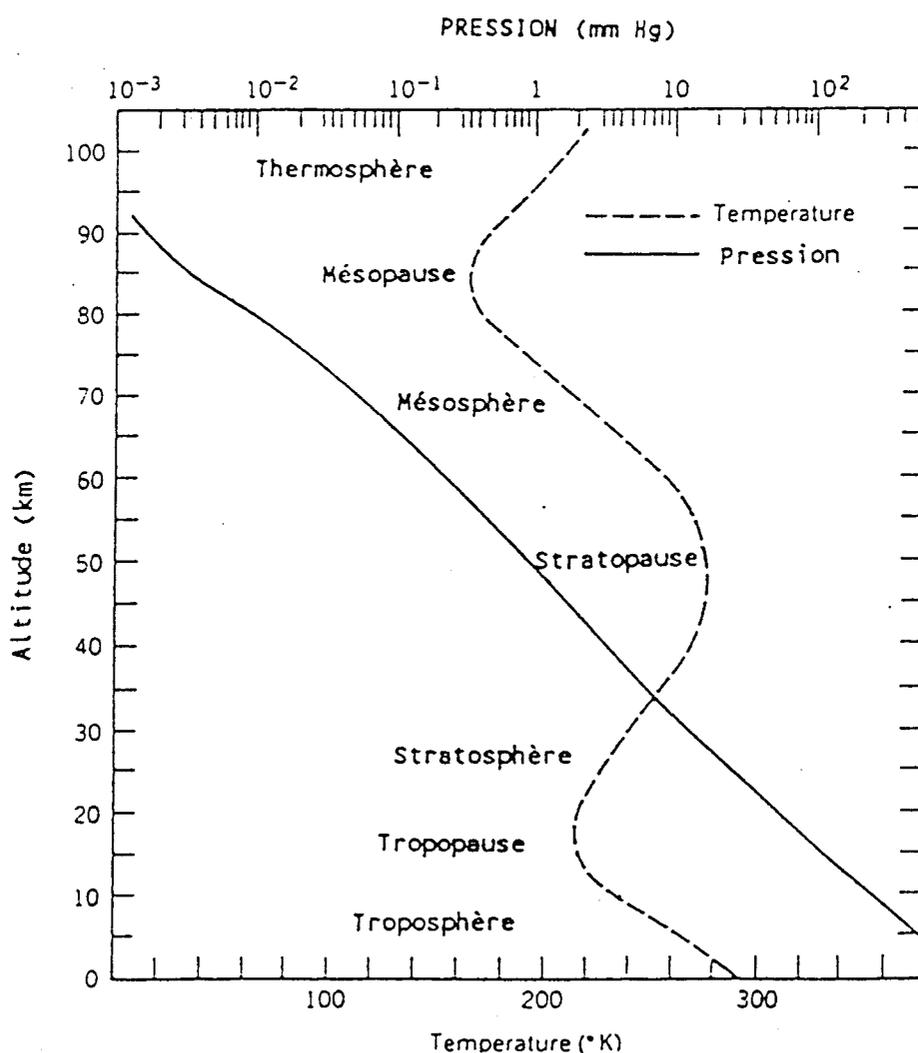


Figure 1 : Couches atmosphériques ou l'évolution de la température T et de la pression P en fonction de l'altitude.

Atmospheric Chemistry, BJ. FINLAYSON-PITTS, JN. PITTS Jr, "Fundamentals and Experimental Techniques", Wiley-Interscience Eds., 1986.

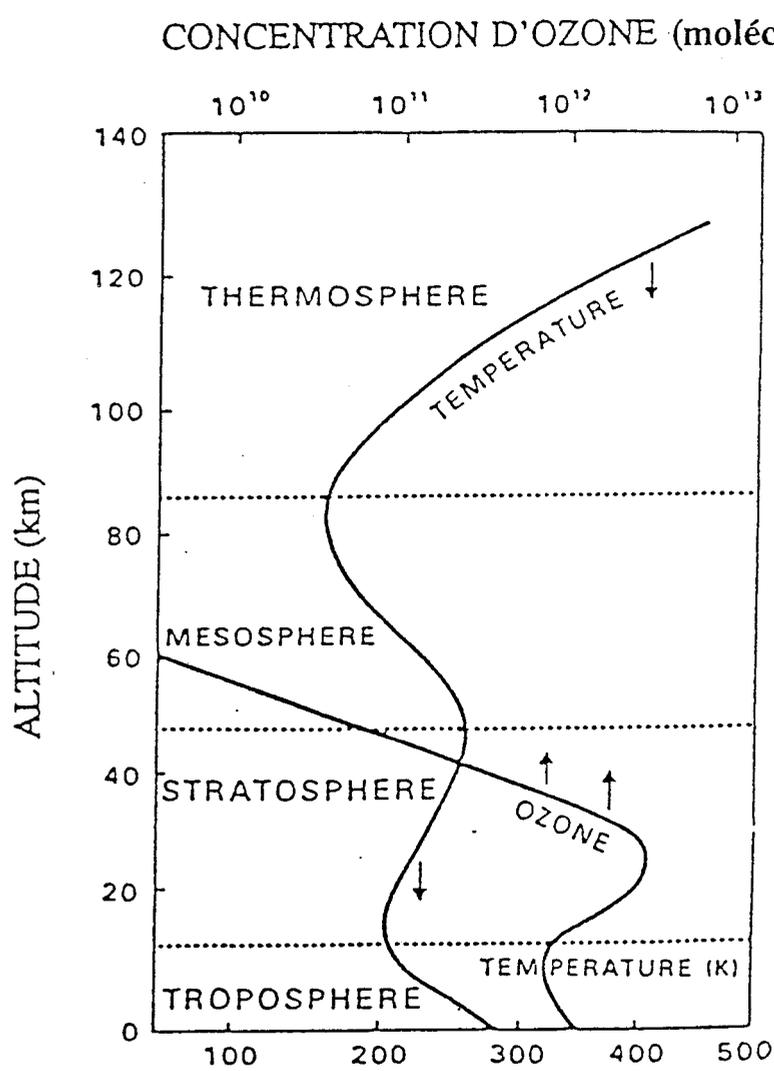


Figure 2 : Profils types de concentration d'ozone et de température en fonction de l'altitude.

Atmospheric Chemistry, BJ. FINLAYSON-PITTS, JN. PITTS Jr, "Fundamentals and Experimental Techniques", Wiley-Interscience Eds., 1986.

La pression décroît de façon sensiblement exponentielle avec l'altitude.

Les principaux constituants gazeux de l'atmosphère sont l'azote  $N_2$  (78 %), l'oxygène  $O_2$  (20,95 %), l'argon Ar (0,93 %), le dioxyde de carbone  $CO_2$  (0,04 %) et la vapeur d'eau  $H_2O$  (de 0 à 3 % en volume), néanmoins l'atmosphère contient naturellement de l'ozone dont on peut voir le profil type sur la figure 2, avec une concentration maximum de 20 à 25 km d'altitude qui correspond à la "couche d'ozone stratosphérique", celle-ci absorbe en particulier les ultra-violetts solaires "durs", entre 200 et 300 nanomètres, nocifs pour les organismes vivants.

### 1.1.2 Notion de stabilité atmosphérique

L'atmosphère peut être considérée comme un système thermodynamique où, à moyenne échelle, aucun échange de chaleur ne se fait avec le milieu ambiant avec une vitesse suffisante pour égaliser les températures. Tout déplacement vertical suit donc un processus adiabatique. C'est la théorie de la parcelle adiabatique : si une parcelle d'air, qu'on peut assimiler à un ballon libre, monte, elle est soumise à des pressions de plus en plus faibles, donc se dilate et sa température diminue.

Le taux de refroidissement d'une particule s'élevant adiabaticquement dans l'atmosphère s'appelle le gradient adiabatique sec, environ un degré pour 100 m.

Dans la réalité, nous ne nous trouvons pas toujours dans des conditions atmosphériques adiabatiques, et en conjugant les notions de gradient adiabatique sec et de décroissance verticale de la température avec l'altitude, on peut définir trois classes de stabilité de l'atmosphère : indifférence, instabilité, stabilité (figure 3) comme suit :

- **indifférence** : les conditions théoriques d'adiabatisme sont réalisées, la décroissance verticale de la température est celle du gradient adiabatique sec ( $1^\circ/100m$ ). Alors quelle que soit la position de la particule dans la masse d'air, elle est à la même température que l'atmosphère, elle a donc la même densité et n'a pas tendance à continuer son chemin initial.

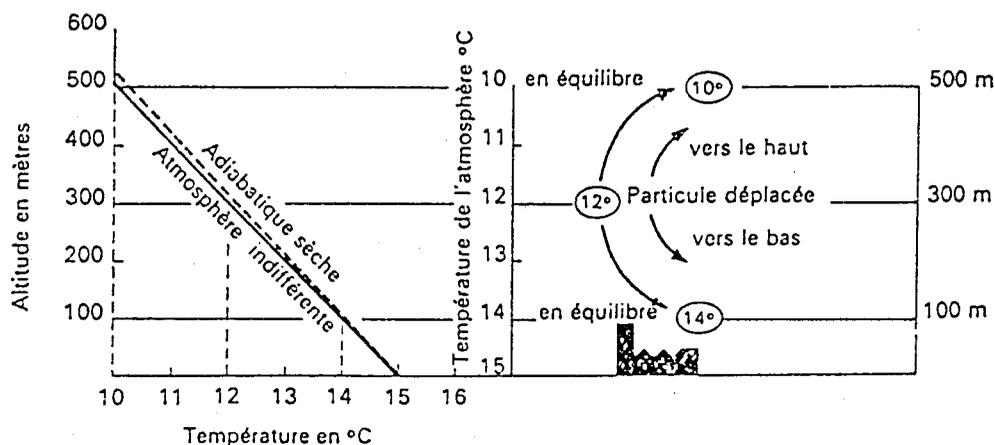
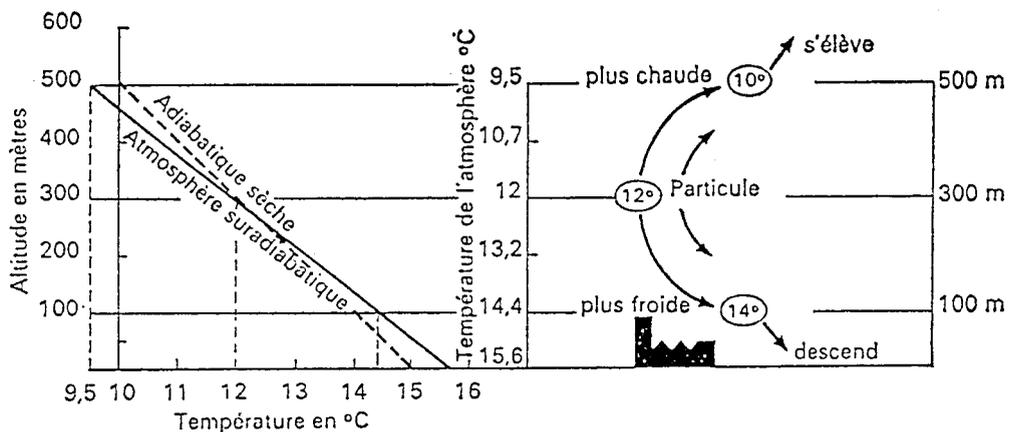
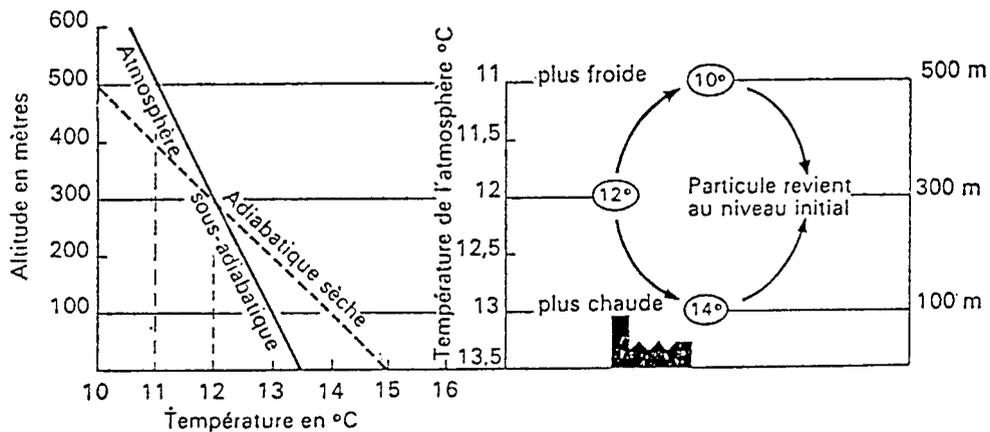


Figure 3 : Représentation des trois classes de stabilité atmosphérique.

• **instabilité** : les conditions réelles de température sont suradiabatiques, la décroissance de température est plus forte que celle du gradient adiabatique sec. Pour un niveau donné, toute particule amorçant une descente sera plus froide que l'air, donc plus lourde, et poursuivra son mouvement vers le bas. Dans le cas inverse, si un mouvement ascensionnel est amorcé, la particule sera à tout niveau plus chaude que l'air ambiant, donc plus légère, et continuera son ascension. L'instabilité est donc plus favorable à la dispersion des polluants sortant d'une cheminée que l'indifférence.



• **stabilité** : la décroissance verticale de température est inférieure au gradient adiabatique sec, condition sous-adiabatique. Si la particule est soumise à un mouvement ascendant, elle est plus froide que l'air ambiant, donc plus lourde et a tendance à redescendre. Si inversement, la particule reçoit une impulsion vers le bas, elle est plus chaude et a tendance à remonter. En conclusion la particule s'oppose à tout mouvement et a tendance à rejoindre son état initial.



Une des principales causes de stabilité de l'atmosphère est l'inversion de température de surface : dans la journée, par temps clair, la répartition verticale des températures est proche de l'adiabatisme, ou suradiabatique, à cause du fort échauffement du sol par le soleil. Après le coucher du soleil, le sol se refroidit vite, et refroidit les basses couches d'air. Ce refroidissement gagne en altitude et on constate alors que la température augmente quand l'altitude augmente. Ainsi l'air chaud étant plus haut, il n'y a pas de mouvement de convection et les conditions sont très stables. Cette inversion de température est souvent détruite pendant la journée, mais peut persister pendant plusieurs jours.

En pratique, on ne peut séparer les notions de stabilité de l'ensoleillement et de la vitesse du vent. Aussi les conditions de stabilité sont incompatibles avec des vents forts qui mélangent tout.

En principe, ce sont les conditions d'indifférence ou de stabilité qui sont les plus favorables à la formation de fortes concentrations de polluants.

PASQUILL a défini des catégories générales de stabilité en tenant compte de la vitesse du vent, de l'ensoleillement et de l'état du ciel. Les conditions météorologiques sont divisées en six catégories de A à F, où A correspond à des conditions très instables et F à des conditions très stables, elles sont présentées dans le tableau I, sous la forme qu'en a donné le groupe de travail CONCAWE (1), où le fort ensoleillement est celui existant à midi un jour ensoleillé au milieu de l'été en Angleterre.

### 1.1.3 Définition de la couche de mélange

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.

Généralement, la température de l'air diminue en fonction de l'altitude d'environ 7°C par kilomètre. Cependant dans la troposphère le contraste entre la température de l'atmosphère et la température du sol induit une forte convection se traduisant par le fait que l'air chaud en contact avec la surface terrestre étant plus léger s'élève et est remplacé par de l'air froid plus dense en altitude. Il se crée alors ce que l'on appelle une inversion thermique.

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 en général déterminée par la hauteur à laquelle se produit la première inversion de température. La hauteur maximale de la couche de mélange diurne se situe généralement entre 1 et 2 km. Au dessus de la couche de mélange se situe la couche d'inversion pour laquelle la température de l'air croît avec l'altitude avant de décroître à nouveau (figure 4).

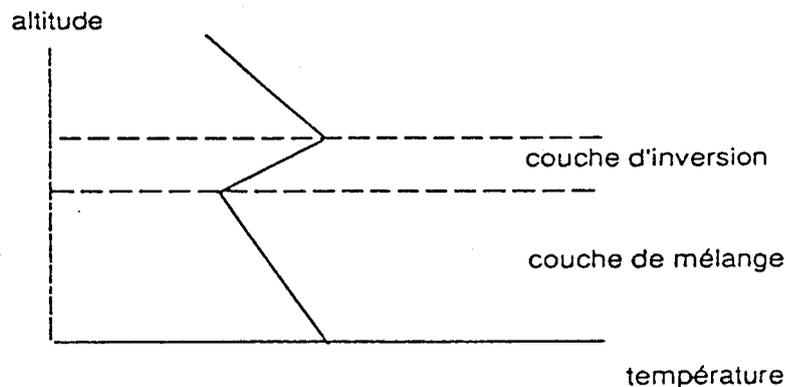


Figure 4 : Définition des couches de mélange et d'inversion.

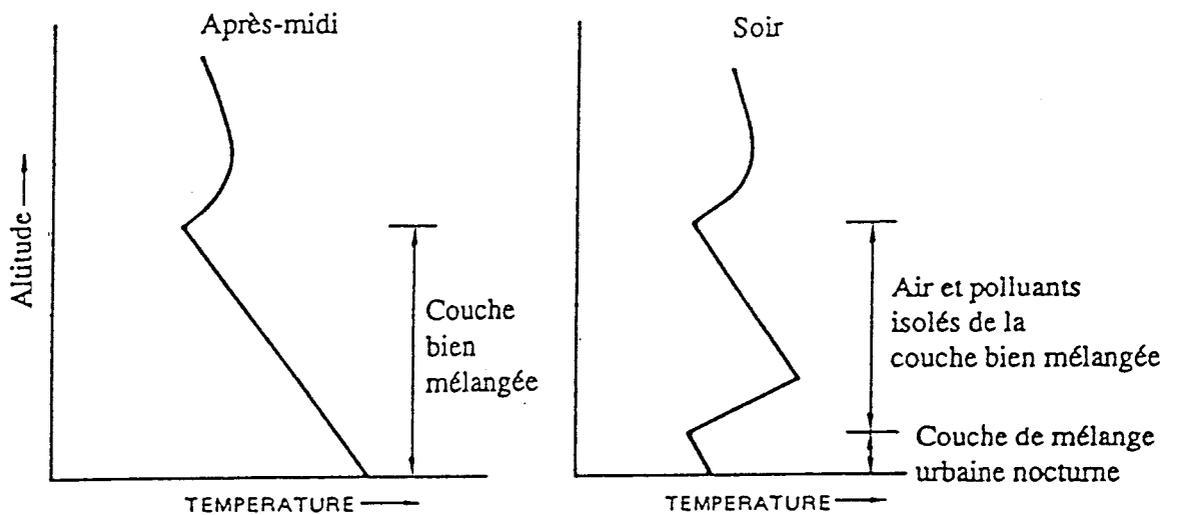
Tableau I : Catégories de stabilité de Pasquill

Vitesse du vent de surface (à 10 m d'altitude) m/s	Ensoleillement			Nuit	
	Fort	Modéré	Faible	Peu nuageux densité de nuage 4/8	Densité de nuage 3/8
2	A	A-B	B		
2-3	A-B	B	C	E	F
3-5	B	B-C	C	D	E
5-6	C	C-D	D	D	D
6	C	D	D	D	D

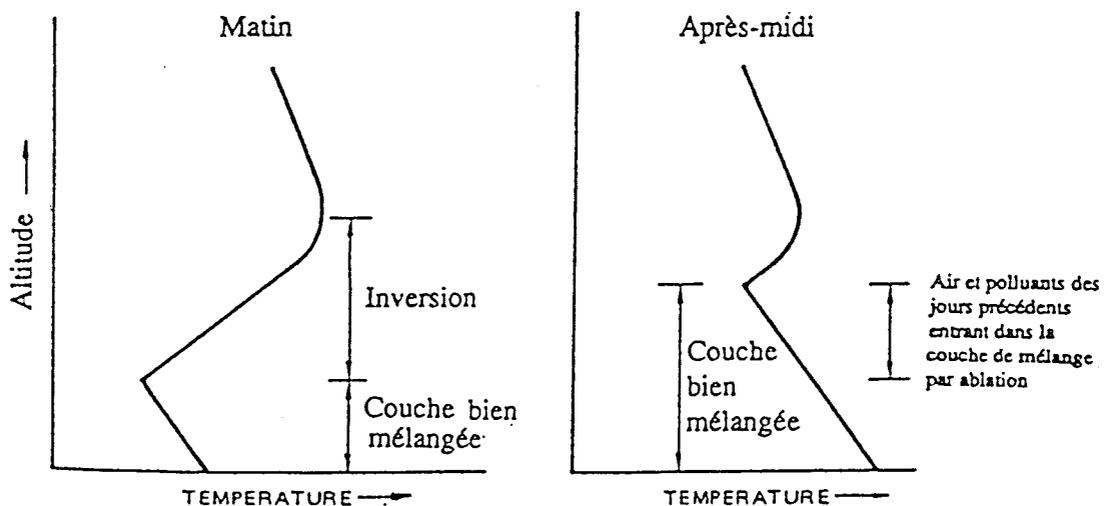
La Pollution Atmosphérique, JP. DETRIE, P. JARRAULT, "Les Industries, leurs Productions, leurs Nuisances", Dunod 1969.

Cette couche d'inversion joue un rôle de "bouclier thermique" bloquant toute ascendance des polluants présents dans la couche de mélange. Ainsi si la hauteur de mélange est faible, inversion de température à basse altitude (50 m), et si les émissions de polluants et l'ensoleillement sont importants, on se trouve dans les conditions favorables pour la formation du smog photochimique.

La vitesse de dilution des polluants atmosphériques est gouvernée par la variation diurne de la hauteur de mélange. La dilution à l'intérieur de la couche est une conséquence de l'augmentation de la hauteur de mélange au cours de la journée, en effet le sol se réchauffe sous l'effet du rayonnement solaire et provoque un accroissement de la hauteur de mélange qui atteint généralement un maximum en milieu d'après-midi. La figure 5 montre l'évolution typique diurne du profil vertical de température et les modifications du mélange vertical qui en découlent.



(a) Formation d'une inversion



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

Figure 5 : (a.) Formation d'une inversion, (b.) Ablation d'une inversion.

La météorologie contrôle donc non seulement les processus de déposition ou de dispersion des polluants, mais aussi la fréquence et l'échelle spatiale des épisodes photochimiques.

### 1.1.4 Le soleil et ses relations avec l'atmosphère

Outre l'aspect météorologique non négligeable que joue la radiation solaire en influant sur la stabilité de l'atmosphère, la chimie atmosphérique est fortement dépendante de celle-ci. En effet, les molécules gazeuses présentes dans l'atmosphère, sous l'effet de radiations très énergétiques, peuvent s'ioniser ou être activées et conduire à la formation de processus chimiques importants.

La radiation issue du soleil qui passe à travers l'atmosphère terrestre est modifiée, lors de ce passage, à la fois en intensité et en distribution spectrale par l'absorption et la diffusion des gaz.

Un volume de gaz donné dans l'atmosphère peut recevoir la radiation solaire sous différentes formes comme le montre la figure 6. En effet, l'intensité lumineuse réelle qui atteint un certain volume de gaz est composé non seulement de la lumière directe mais aussi de deux autres sources de lumière indirecte :

- la lumière réfléchiée par la surface de la Terre qui est ensuite diffusée dans le volume par les gaz ou par les particules.
- la lumière qui est réfléchiée directement par la surface de la Terre.

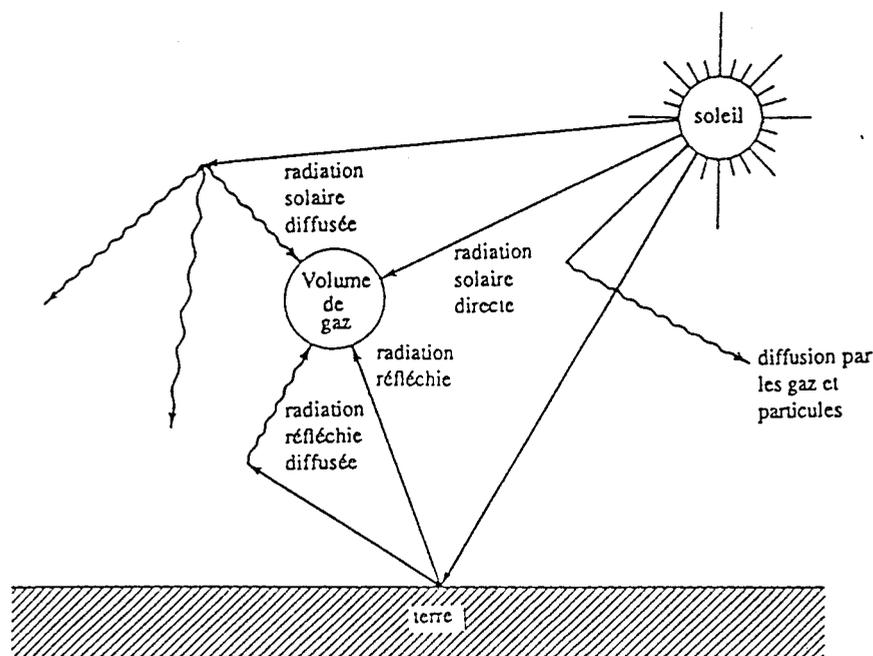
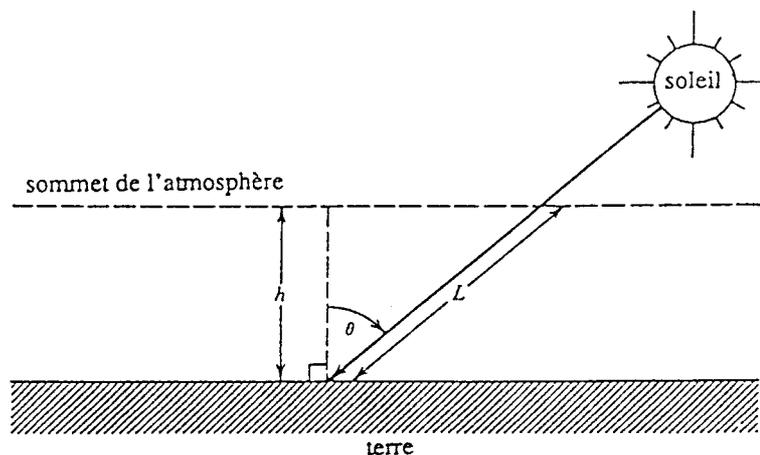


Figure 6 : Les différentes sources de radiation frappant un volume de gaz dans l'atmosphère incluant la radiation directe du soleil, la radiation diffusée par les gaz et particules et la radiation réfléchiée par la surface terrestre.

Par addition de ces effets, le flux actinique réel auquel est exposé un volume d'air donné est affecté par l'albedo des surfaces de réflexion, par la présence de nuages et par l'angle zénithal. Ce dernier est défini comme l'angle entre la direction du soleil et la normale en un point donné de la surface terrestre (figure 7). Celui-ci dépend de l'heure du jour, des latitude et longitude et de la saison (date).



**Figure 7 :** Définition de l'angle zénithal solaire en un point de la surface terrestre.

Atmospheric Chemistry, BJ. FINLAYSON-PITTS, JN. PITTS Jr, "Fundamentals and Experimental Techniques", Wiley-Interscience Eds., 1986.

Au niveau de la troposphère nous allons considérer la partie du spectre U.V. comprise entre 290 nm et 700 nm. En effet, aucune énergie solaire de longueur d'onde inférieure à 290 nm n'atteint le sol, les " U.V. durs " étant stoppés principalement au niveau de la couche d'ozone stratosphérique. Et d'autre part, toutes les réactions applicables au problème de la formation de la pollution urbaine se produisent pour des longueurs d'onde inférieures à 700 nm.

Le rayonnement U.V. parvenant au sol est très variable en fonction de la masse atmosphérique et de la teneur en ozone dans la haute atmosphère ; 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'U.V. dans le rayonnement global ou direct solaire est faible, de l'ordre de 2 à 8 % mais les photons U.V. étant dotés d'une grande énergie, ils sont capables de provoquer sur la matière des réactions photolytiques ou photochimiques.

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. Des études en chambre de simulation ont confirmé que l'augmentation de l'intensité solaire dans la région 290-300 nm augmente les vitesses de formation de l'ozone et du PAN (nitrate de peroxyacétyle) dans des mélanges air-hydrocarbures-NOx.

La vitesse de photolyse d'une espèce chimique S à un angle zénithal  $\chi$ , une altitude y et albedo A est exprimée par la relation :

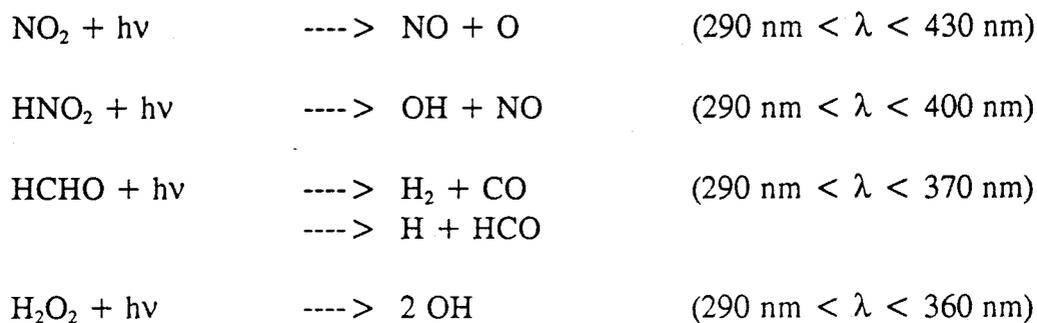
$$J(\chi, y, A, S) = \int I_{\lambda}(\chi, y, A) \cdot \Phi_{\lambda}(S) \cdot \sigma_{\lambda}(S) d\lambda$$

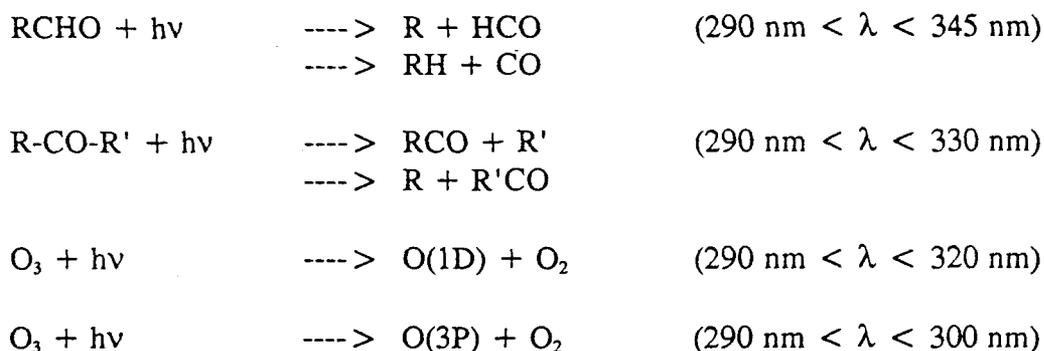
Elle est exprimée en  $\text{sec}^{-1}$  et dépend de trois facteurs que sont :

- **Le flux actinique** correspondant au nombre de photons d'une longueur d'onde donnée se déplaçant à travers une surface de l'espace en fonction du temps (exprimé en  $\text{photons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-1}$ ), désigné par  $I_{\lambda}$ . Le flux actinique est fonction de la longueur d'onde  $\lambda$ , de l'angle zénithal  $\chi$ , de l'altitude par rapport à la surface de la terre y et de la réflectivité du sol ou albedo A.
- **La section efficace** qui représente la capacité de l'espèce à absorber les photons dans l'intervalle de longueur d'onde considéré, désignée par  $\sigma_{\lambda}(S)$  et exprimée en  $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$ .
- **Le rendement quantique**, 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 est désigné par  $\Phi_{\lambda}(S)$  et est toujours compris entre 0 et 1.

Le flux de photons est commun à toutes les espèces; les paramètres cinétiques  $\sigma_{\lambda}$  et  $\Phi_{\lambda}$  sont uniques pour chaque espèce. La plus faible longueur d'onde à laquelle les espèces photolysent ( $\lambda_1$ ) est souvent déterminée par la plus faible limite du flux de photons atteignant la surface terrestre (290 - 300 nm) alors que la plus grande longueur d'onde ( $\lambda_2$ ) est souvent déterminée par une valeur de la section efficace ou du rendement quantique approchant zéro 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 :





La photochimie de la basse atmosphère est très sensible aux effets météorologiques à long et à court terme. Une modélisation correcte requiert donc des vitesses de photolyse qui respectent cette variabilité. Ainsi les flux actiniques calculés dans quasiment tous les modèles photochimiques atmosphériques se réfèrent à un cas de ciel clair, sans nuages, ce qui est loin de la réalité, il sera donc indispensable de tenir compte de l'effet atténuateur des nuages sur la partie U.V. du spectre.

## 1.2 Modifications de l'environnement attribuées à la pollution atmosphérique

L'intérêt porté aux problèmes de la pollution dans l'environnement n'est pas récent bien qu'on n'ait commencé à faire des mesures que vers le début du 20<sup>ème</sup> Siècle. Déjà, en l'an 400 avant JC, Hippocrate associait ville et pollution de l'air.

Un des écrits les plus anciens relatif à la pollution atmosphérique a été publié à Londres en 1661 par John Evelyn : "Fumifugium" (2), où il préconise de mettre les usines à la campagne et de planter des arbres à Londres afin de restreindre le taux de mortalité très important dans la ville en comparaison avec les campagnes. La première page de cet écrit est présentée sur la figure 8.

En 1881 à Chicago, une loi obligeait à construire des cheminées ayant vingt pieds de haut de plus que les immeubles voisins.

Ces références anciennes sont maigres et il faut bien une référence pour estimer à long terme les modifications chimiques de l'atmosphère. Ces témoins des âges anciens, ce sont les calottes polaires.

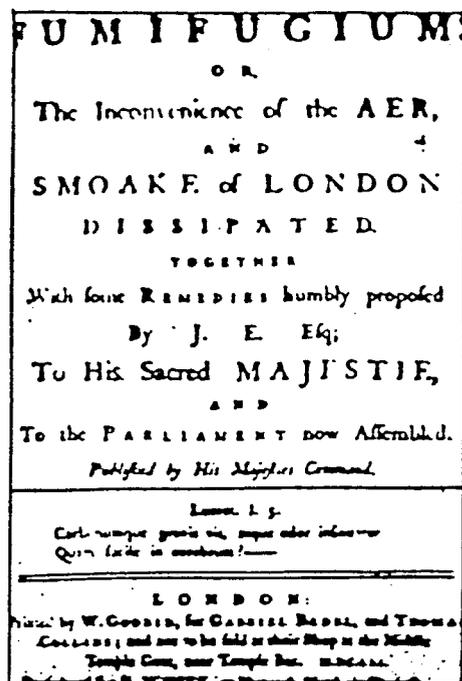


Figure 8 : Première page du traité du 17ème siècle de J. EVELYN "Fumifugium".

### 1.2.1 Glaciologie appliquée à l'historique de la pollution de fond

La glace et les neiges des calottes polaires peuvent atteindre jusqu'à 3700 m d'épaisseur. Elles renferment des archives fidèles de notre environnement à l'échelle des 100 000 dernières années.

En principe, il suffit de faire des carottages et de les analyser mais la réalisation d'un carottage profond n'est pas une opération techniquement facile. Elle nécessite le transport d'un équipement lourd et des campagnes de plusieurs mois ou même de plusieurs années dans des régions particulièrement difficiles d'accès et inhospitalières. Ces contraintes expliquent que le nombre de séries soit très limité.

La station permanente russe de Vostok (Antarctique), par exemple a réalisé, en collaboration avec le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement français, un des forage les plus profond. Celui ci a débuté en 1986 pour atteindre 2550 m en 1989, à cette profondeur la glace est vieille de 160 000 ans.

Les glaces contiennent en général des bulles de gaz et des ions  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Al}^{3+}$ , etc..., métaux lourds. Le budget ionique au pôle sud est représenté pour des données actuelles, sur la figure 9.

Un exemple de carottage correspondant à la période 1800 - 1830 est représenté sur la figure 10, on peut constater que les glaces ont enregistré des éruptions volcaniques connues.

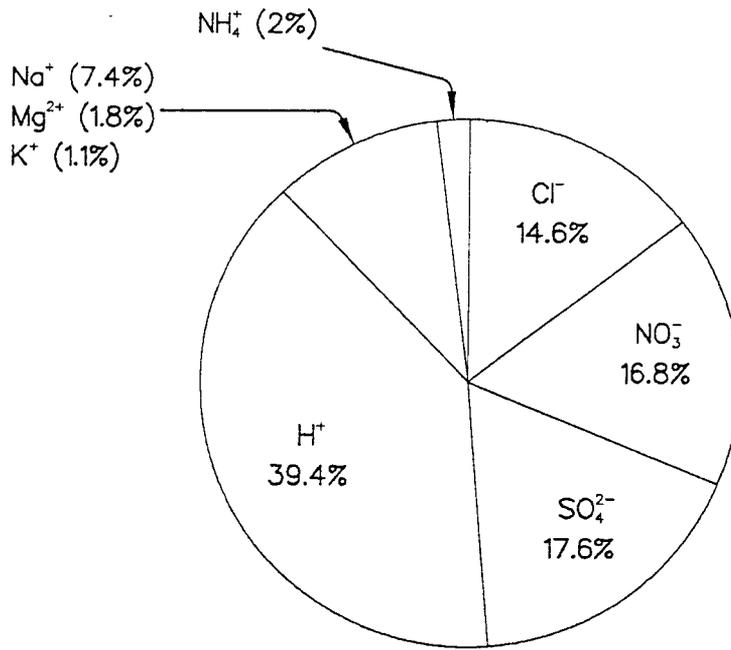


Figure 9 : Part relative des différents ions dans le budget ionique de la neige du pôle sud. On remarque la grande importance des acides (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> et HCl) alors que le sel de mer ne représente qu'une fraction mineure (NaCl).

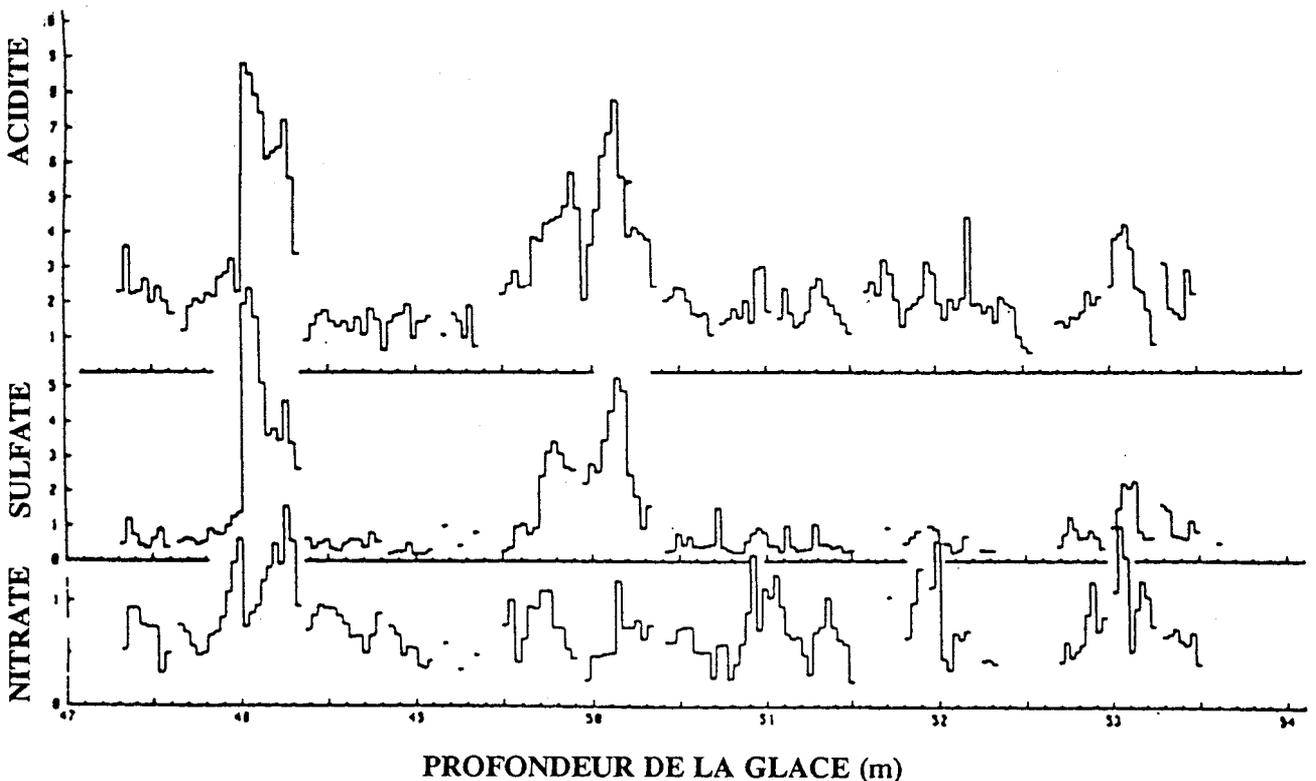


Figure 10 : Carottage de 47 à 54 m de profondeur correspondant à la période de temps 1800-1830 environ. Les deux pics d'acidité et de sulfate correspondent aux éruptions du Tambora (1815) à 50 m et du Galunggung (1822) à 48 m. La durée des retombées de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> est en général de 1 an.

Pour les gaz, l'évolution sur 150 milliers d'années de la concentration en  $\text{CO}_2$ , de la différence de température de l'air avec celle d'aujourd'hui et la concentration en méthane démontrent que les variations de concentration en gaz à effet de serre ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ) accompagnent toujours les variations de température (figure 11). Sur une plus courte échelle de temps, les augmentations sont très nettes pour  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  et  $\text{CH}_4$  et coïncident avec le démarrage de l'ère industrielle (figure 12). Il y a aussi une très nette augmentation des fréons, tel que le fréon 11 qui correspond à  $\text{CCl}_3\text{F}$ . Ce sont des corps d'origine industrielle (aérosols, réfrigérants, solvants, industrie des polymères) inertes au niveau du sol mais suspectés d'être des agents de disparition de la couche protectrice d'ozone stratosphérique.

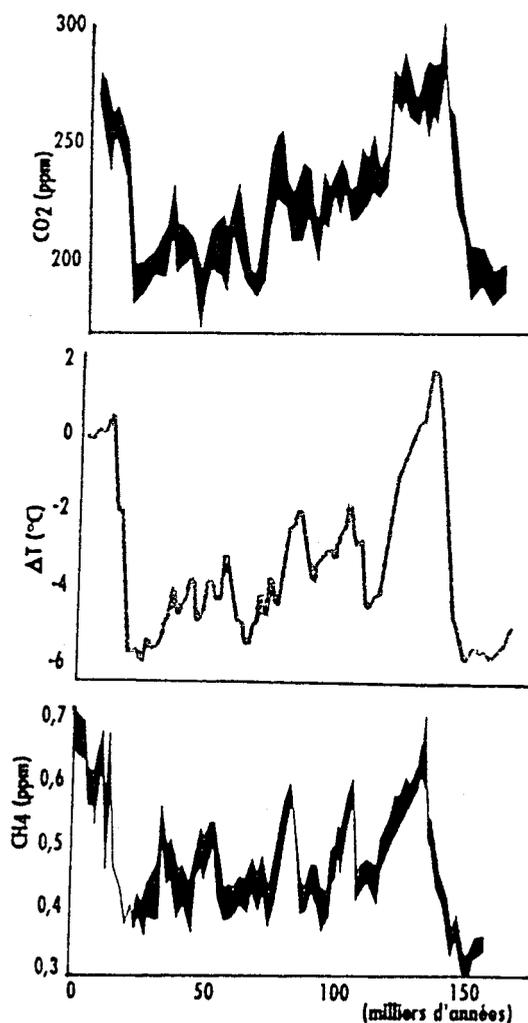


Figure 11 : Variation des concentrations de  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  et de la différence de température par rapport à la température actuelle dans les glaces de VOSTOK sur 150 000 ans.

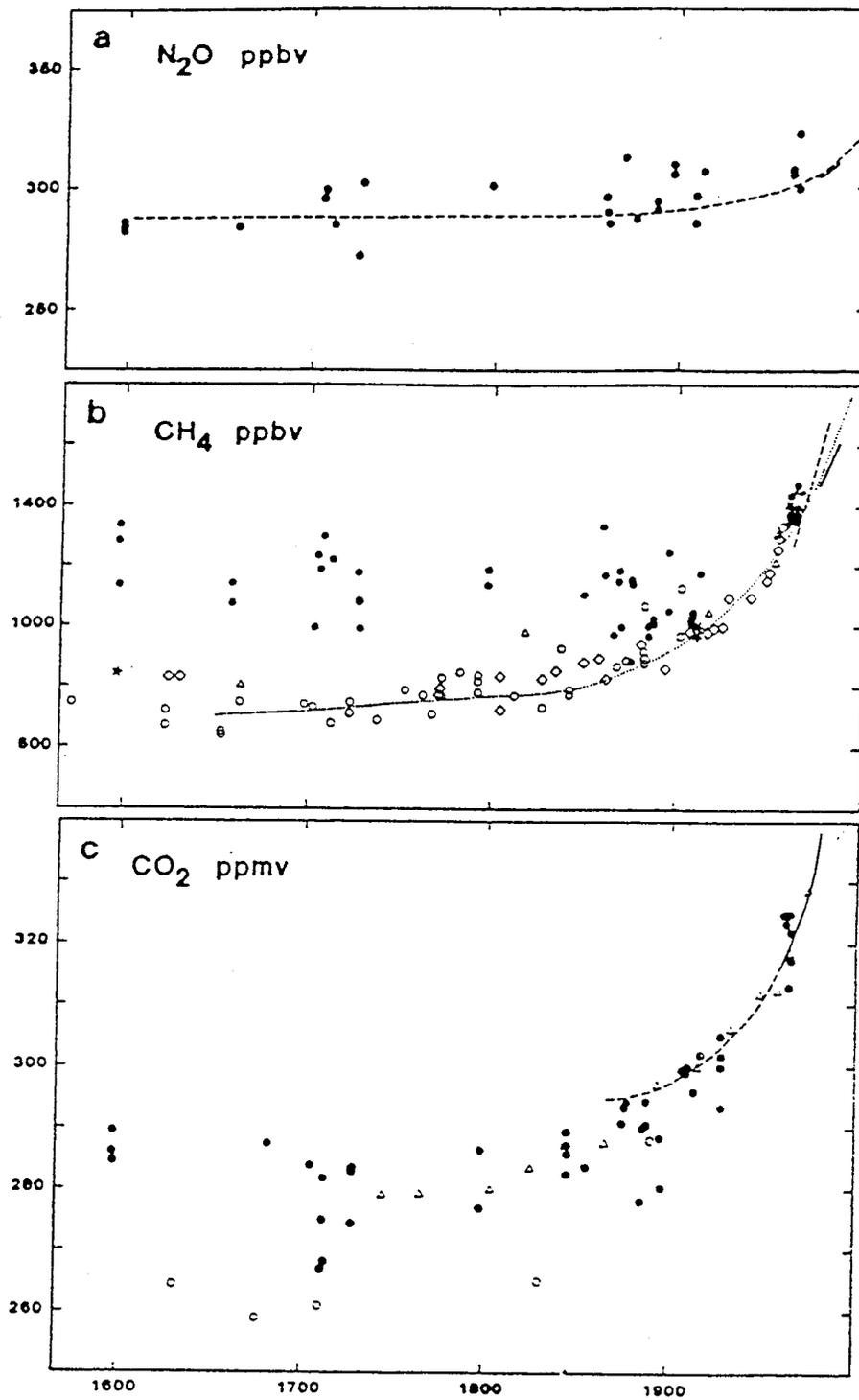


Figure 12 : Variation des concentrations en  $N_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$  de 1600 à nos jours.

## 1.2.2 L'effet de serre

Si l'atmosphère de notre planète était composée uniquement de gaz ayant une molécule diatomique (comme pour l'azote, l'oxygène ou l'hydrogène), elle serait pratiquement transparente, non seulement pour le rayonnement visible en provenance du soleil, comme c'est déjà le cas, mais aussi pour le rayonnement infrarouge que la terre réémet. Dans cette hypothèse, la température moyenne de l'équilibre radiatif à la surface de la terre serait de  $-18^{\circ}\text{C}$  (température pour laquelle l'intensité du flux de rayonnement infrarouge émis par la terre compenserait exactement l'absorption de rayonnement solaire). Or les températures moyennes que nous connaissons au sol sont nettement plus clémentes :  $+15^{\circ}\text{C}$ . Ceci provient du fait qu'un certain nombre de gaz dits "à effet de serre" absorbent une partie du rayonnement émis par la terre, modifient l'équilibre radiatif et protègent en fait les quelques kilomètres les plus bas de l'atmosphère, les températures plus froides étant alors obtenues aux altitudes plus élevées (figure 13).

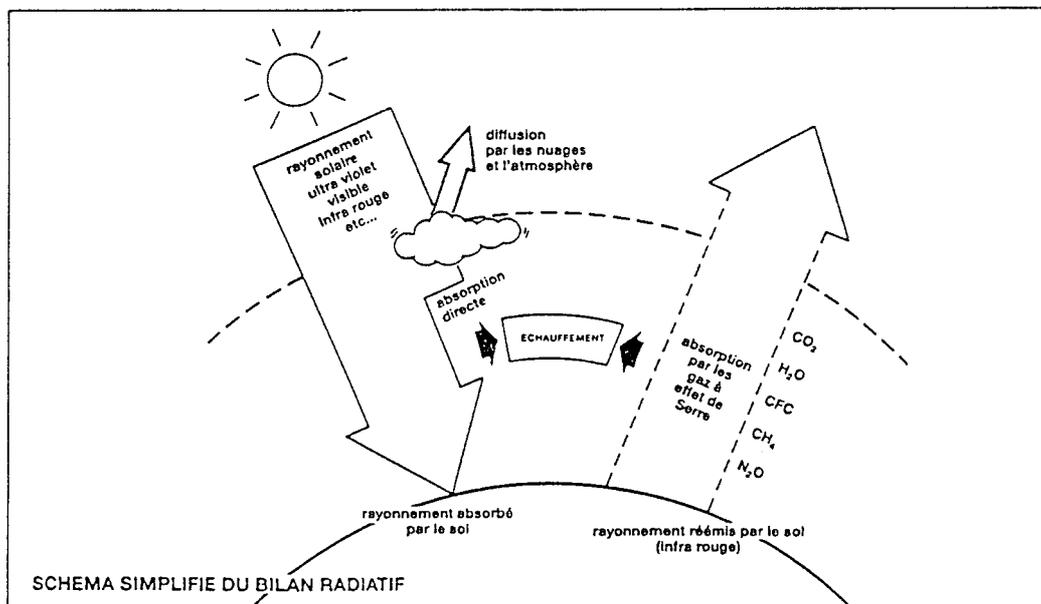


Figure 13 : Schéma simplifié du bilan radiatif.

Le  $\text{CO}_2$  émis dans l'atmosphère est en partie capté par les océans mais des calculs tendent à prouver que si on continue à brûler le carbone fossile au rythme d'une augmentation de 3 à 4 % de  $\text{CO}_2$  par an, on devrait atteindre 400 ppm en l'an 2000, et il faudrait 1500 ans aux océans pour absorber cet excédent.

Or le  $\text{CO}_2$  absorbe dans l'infrarouge et l'augmentation de sa concentration va de plus en plus empêcher les infrarouges réémis par le sol de repartir dans l'espace, la chaleur est donc rediffusée vers le bas et la température des couches de surface risque d'augmenter. Ce processus a été étudié sur modèles physiques, et à l'heure actuelle un certain consensus des auteurs indique que si on continue à ce rythme, la température de surface augmentera en moyenne de  $1^{\circ}$  d'ici l'an 2000, et de  $2^{\circ}$  à  $3^{\circ}$  d'ici l'an 2050. Un réchauffement de l'atmosphère sera susceptible entraîner par fonte un recul vers les pôles de la limite de la neige ou des banquises.

### 1.2.3 Dépérissement des forêts, impact des pluies acides et des oxydants photochimiques

Le terme de "pluies acides" a été employé pour la première fois en 1853 par un chimiste anglais, Smith, qui qualifiait ainsi les précipitations tombant sur Manchester et ses environs. Et il expliqua ainsi des phénomènes locaux tels que la corrosion rapide des métaux, la décoloration du linge étendu à l'air libre et même le dépérissement de certains végétaux.

Cent ans plus tard en Suède Svante Odén montre, grâce à l'installation d'un réseau de mesures de l'acidité, que le phénomène "pluies acides" à l'échelle de la Scandinavie n'a pas une origine locale mais provient de masses d'air remontant vers le nord qui se sont chargées au-dessus de la Grande-Bretagne ou de l'Europe de l'Est en produits soufrés et azotés.

Le même type de constatation est faite au Canada, la pollution provenant principalement de la côte Est des Etats-Unis.

En Europe, on a commencé à observer des dégâts en 1970. Dans les Vosges cela correspond en 1984 à 10 000 hectares gravement touchés. En Belgique et au Luxembourg la situation est voisine. En Allemagne c'est surtout la Forêt Noire qui souffre, et la situation s'aggrave comme on peut le constater sur la figure 14 qui représente un bilan de l'automne 1980 au printemps 1984.

Une autre constatation tend à démontrer que les pluies acides peuvent avoir une origine autre qu'industrielle. En effet Galloway et Andrea en Amazonie, Lacaux en Afrique Tropicale, Ayers en Australie ont observé que dans les régions tropicales et équatoriales, les précipitations pouvaient aussi présenter une acidité du même ordre que celle des régions les plus polluées de l'hémisphère Nord.

L'eau atmosphérique contenue dans les nuages et la pluie captent les composés gazeux et particulaires acides, ainsi le pH d'une eau en équilibre avec le CO<sub>2</sub> atmosphérique qui est voisin de 5,6 peut descendre jusqu'à 3.

Dans les régions industrielles, les précurseurs acides les plus importants sont les oxydes de soufre et d'azote. La part des transports dans les émissions d'oxydes d'azote est dominante en France, quant au dioxyde de soufre, ce sont les industries et les centrales EDF-GDF qui en sont les principaux "émetteurs" (figure 15).

Dans les régions équatoriales ou tropicales, ce sont les émissions de NO<sub>x</sub> (feux de savanes), d'hydrocarbures et d'acides organiques (forêts équatoriales) qui prépondèrent à la formation des pluies acides.

Ces émissions forment des aérosols H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et HNO<sub>3</sub> gazeux qui se déposent en surface par voie sèche ou humide, ceci est présenté sur la figure 16.

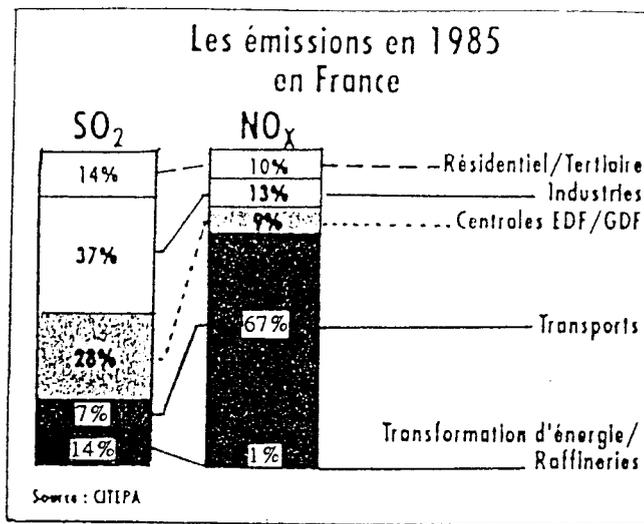


Figure 15 : Les émissions de SO<sub>2</sub> et NO<sub>x</sub> en 1985 en France.

Ajoutons que certaines plantes cultivées sont très sensibles aux oxydants photochimiques tels que l'ozone par exemple qui entraîne une nécrose des feuilles. L'ozone intervient aussi sur la formation des pluies acides en favorisant la transformation de SO<sub>2</sub> en SO<sub>3</sub>.

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 paramètres climatiques mais il est difficile de 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.

D'un point de vue général, les facteurs de dépérissement des forêts sont souvent nombreux et complexes (3) 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, le gel, les parasites et les maladies (figure 17).

## 1.2.4 La pollution urbaine

### 1.2.4.1 Le smog photochimique

De tout temps, la pollution atmosphérique a causé une gêne pour l'homme; mais des accidents très localisés ayant provoqué des décès et des maladies graves ont attiré l'attention sur les effets beaucoup plus sévères de fortes concentrations de polluants.

La présence de sources de pollution industrielles ou urbaines liée à des conditions météorologiques anticycloniques, déterminant d'épais brouillards accompagnés d'inversion de température ont été à l'origine des accidents dramatiques survenus dans la vallée de la Meuse en 1930, à Donora (USA) (17 morts en octobre 1948), Londres (1952 : 4000

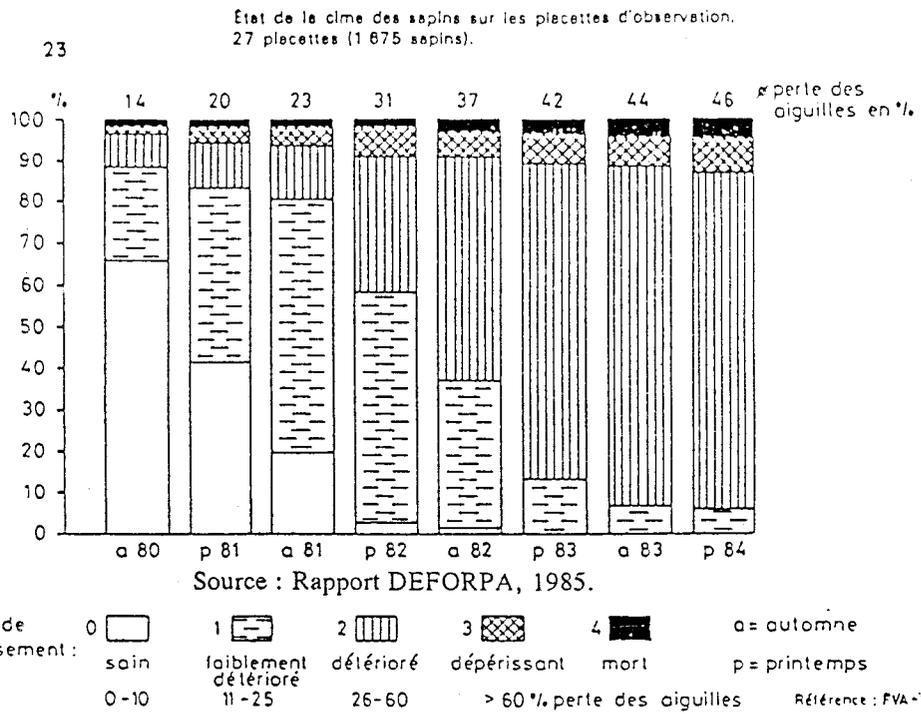


Figure 14 : Bilan Forêt Noire automne 1980 au printemps 1984. Etat de la cime des sapins sur les placettes d'observation - 27 placettes (1675 sapins).

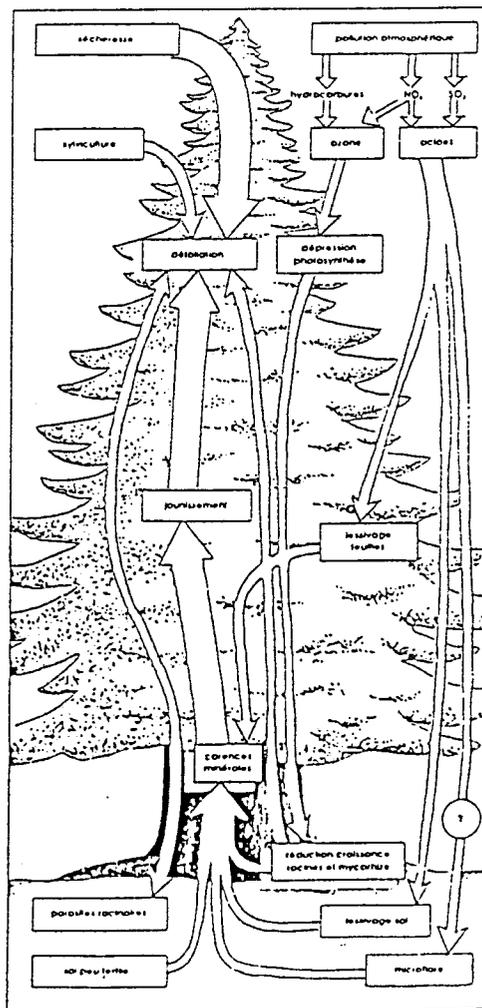


Figure 17 : Synthèse représentant les mécanismes probables du dépérissement des forêts, élaboré plus spécialement pour le contexte Vosgien. Le rôle des polluants gazeux est complexe.

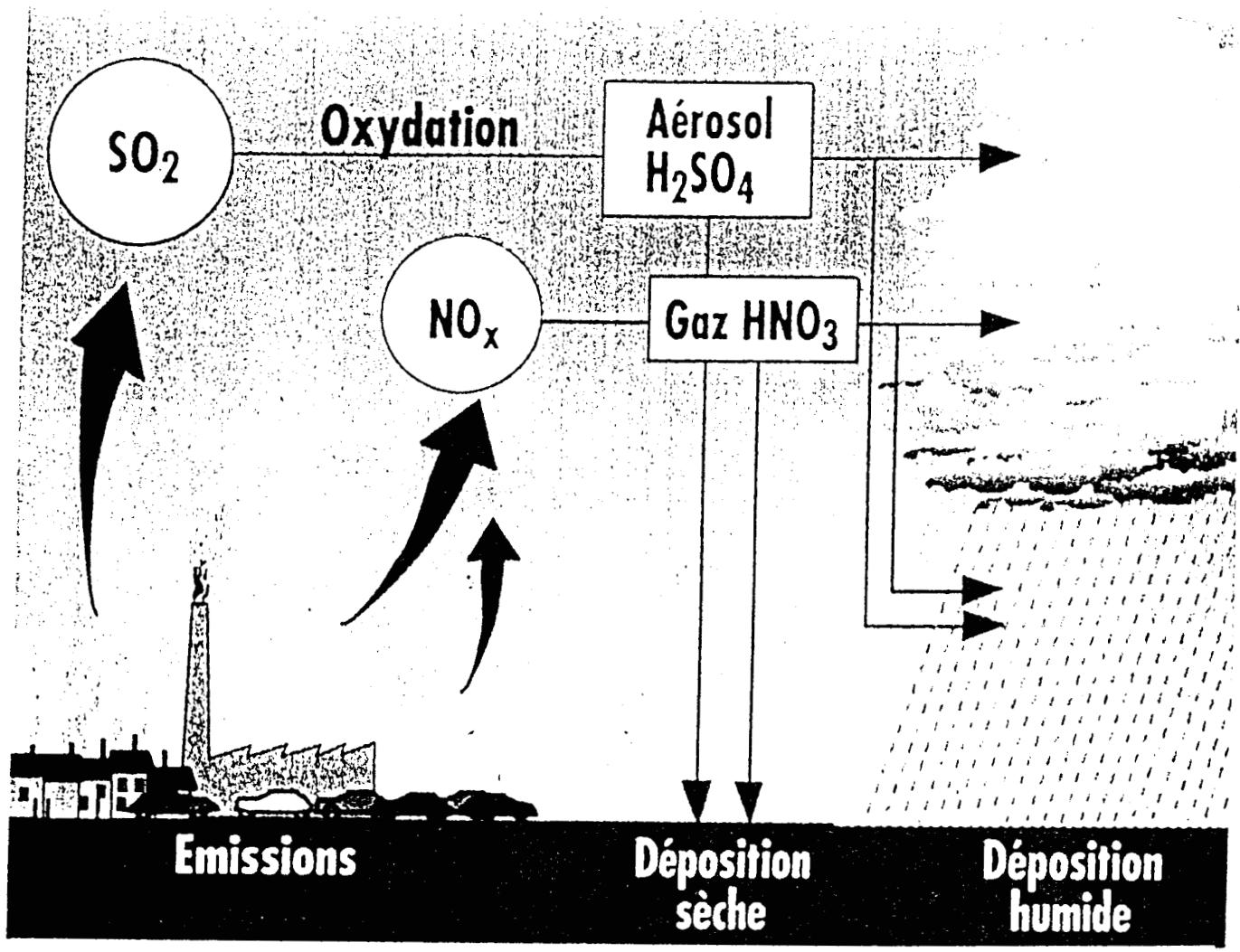
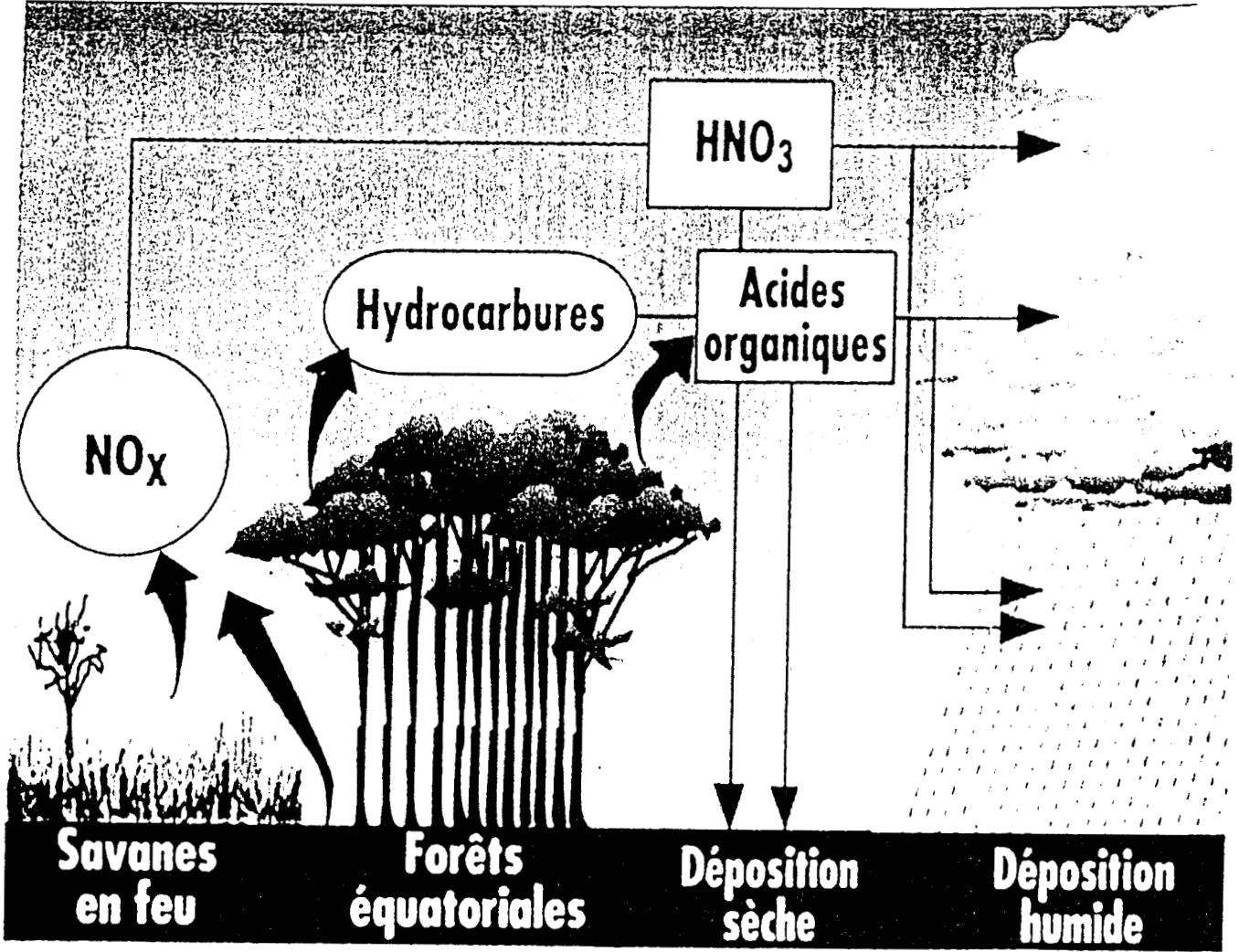


Figure 16 : Schémas de formation des pluies acides d'origines industrielles ou d'origine végétales.



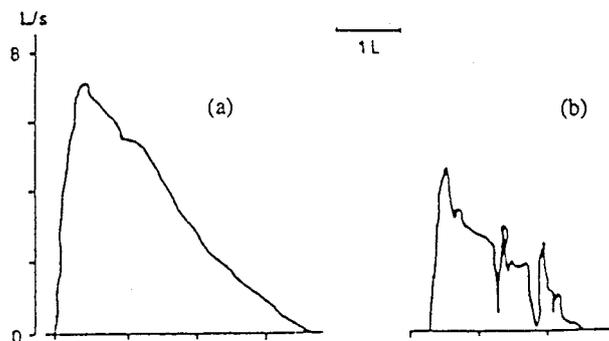
morts). De même, les vallées de Los Angeles et Mexico sont par leur situation géographique, villes enserrées par des montagnes, par leur forte densité de population, respectivement 7 millions d'habitants pour 4000 km<sup>2</sup> et de 18 à 20 millions d'habitants pour 2400 km<sup>2</sup> et par des conditions météorologiques favorisantes, des villes où l'on observe depuis quelques années des concentrations de pollution atmosphérique très fortes.

Ce smog photochimique provoque une irritation du nez, de la gorge et des yeux, cause des dommages à la végétation, des dégradations aux matériaux et embrume l'atmosphère. Les substances suspectées être responsables de ce smog sont les suivantes : SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, oxydes d'azote, aldéhydes, cétones, acides, hydrocarbures chlorés, aldéhydes chlorés, acroléine, ozonides et peroxydes d'hydrocarbures, ozone, nitro-oléfines, peracylnitrates (PAN), radicaux organiques libres, oxyde de carbone.

#### 1.2.4.2 Effets sur la santé

Des rapports ont pu être établis entre les niveaux atmosphériques des photooxydants et les effets néfastes sur la santé humaine. Les principales affections causées par divers polluants sont les suivantes :

**Ozone et autres oxydants** : migraine, effets irritants sur les membranes oculaires, irritation de l'appareil respiratoire, diminution de la performance dans l'expiration forcée ce qui entraîne une diminution des performances sportives (figure 18).



**Figure 18** : 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.

**SO<sub>2</sub> et particules** : maladies respiratoires aiguës, gêne thoracique, irritation des yeux.

**Hydrocarbures** : effets à long terme encore mal connus. Des études ont néanmoins mis en évidence une corrélation entre taux d'hydrocarbures, notamment le benzène et ses dérivés et taux de cancer.

$\text{NO}_x$  ( $\text{NO}_2 + \text{NO}$ ) : irritation des conduits respiratoires, diminution des défenses naturelles du poumon vis-à-vis de l'infection bactérienne.

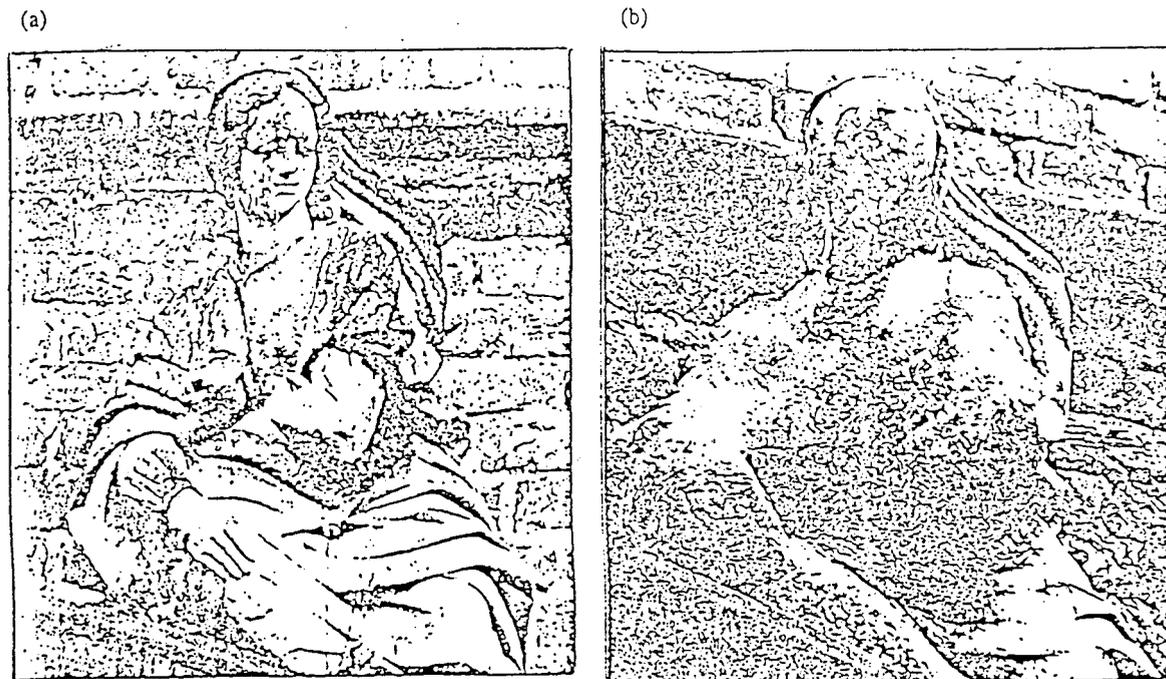
$\text{CO}$  : toxicité hématologique, vasculaire et nerveuse. Ce gaz, comme l'oxygène, traverse au niveau des poumons la barrière air-sang et se fixe sur l'hémoglobine. En compétition avec celui-ci, il restreint l'oxygénation tissulaire, base essentielle du métabolisme.

Lors de l'étude spécifique de l'effet sur la santé de chacun de ces polluants, on remarque que ces affections se manifestent pour des concentrations assez élevées de polluant, concentrations que l'on atteint assez rarement dans les centres urbains sauf cas grave de formation de smog photochimique. Ainsi, R. PHALEN de l'université de Californie pense que le coupable n'est pas un mais deux ou plusieurs polluants en interaction à concentration plus faibles. Il a d'ailleurs trouvé plusieurs effets combinés de polluants : par exemple, des rats respirant un mélange de  $\text{NO}_x$  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 supérieure. Autre exemple : la synergie  $\text{H}_2\text{O}_2$  - ozone : une souris exposée pendant quatre heures à une concentration de  $\text{O}_3$  de 1  $\text{ml}/\text{m}^3$  et simultanément à  $\text{H}_2\text{O}_2$  à 3  $\text{ml}/\text{m}^3$  meurt. Pour obtenir le même résultats avec ces composés pris isolément, il faut 6  $\text{ml}/\text{m}^3$  de  $\text{O}_3$  ou bien 200  $\text{ml}/\text{m}^3$  de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Notons que des niveaux élevés de pollution atmosphérique dans les centres urbains sont particulièrement dangereux pour les enfants, les personnes âgées ainsi que pour les personnes souffrant de maladies respiratoires chroniques. 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 doses-effets synergiques du mélange de ces divers polluants, le but ultime étant la détermination de seuils de nocivité afin de fixer des limites de concentrations tolérables pour diverses substances chimiques dans l'atmosphère.

#### 1.2.4.3 Effets sur les matériaux

Les dégradations de matériaux dues à la pollution atmosphérique s'observent sous différentes formes. L'effet le plus visible est le noircissement des façades par les dépôts de suies et de poussières. Au-delà de ce préjudice esthétique, l'atteinte peut être beaucoup plus profonde notamment quand elle affecte les oeuvres d'art et les monuments historiques (figure 19). En Grèce, il semble que la pollution atmosphérique ait plus endommagé l'Acropole en 25 ans que l'érosion naturelle en 25 siècle. 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  $\text{m}^2$  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.



**Figure 19** : Figure ornementale allemande en grès datant de 1702. Photos prises en (a.) 1908, (b.) 1969.

La Pollution Atmosphérique, JP. DETRIE, P. JARRAULT, "Les Industries, leurs Productions, leurs Nuisances", Dunod 1969.

Pour certains spécialistes, ce sont les oxydes de soufre  $\text{SO}_2$  et  $\text{SO}_3$  et le monoxyde d'azote  $\text{NO}$  présents dans l'atmosphère qui sont mis en cause. L'altération des pierres de tailles serait déterminée par le ruissellement de pluies acides sur la surface des pierres, l'attaque se produisant par formation de sulfite ( $\text{CaSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) et de sulfate de calcium ( $\text{CaSO}_4$ ). Pour d'autres spécialistes, l'attaque ne serait pas due aux acides contenus dans l'air et l'eau, mais à un processus biologique simple : la pierre serait attaquée par l'acide nitrique produit par des bactéries nitrifiantes. Ce phénomène serait favorisé par la présence d'ammoniac dans l'atmosphère des villes.

Les toitures des immeubles ayant une couverture en zinc, les métaux et alliages des constructions mécaniques et diverses peuvent également souffrir de la pollution. Les mécanismes de dégradation sont principalement de type corrosif et résultent d'une attaque par l'anhydride sulfureux et l'hydrogène sulfuré. Les matières particulaires et l'humidité accentueraient la corrosion des métaux en présence de polluants gazeux acides. Une enquête effectuée à Springfield dans l'Illinois a montré que le taux de corrosion des surfaces d'acier était trois fois plus élevé à la ville que dans les zones rurales.

Les caoutchoucs sont eux aussi affectés par la présence de substances oxydantes et plus particulièrement par celle de l'ozone qui peut y causer des craquelures.

## 1.3 Origine et nature des principales espèces chimiques du smog photochimique

Parmi les diverses espèces chimiques que l'on trouve à l'état de trace dans l'atmosphère, on peut distinguer deux types de polluants.

- **Les polluants primaires** qui correspondent aux espèces chimiques directement émises dans l'air par des sources industrielles ou urbaines (trafic automobile). Cela regroupe principalement les espèces suivantes :  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ , Pb, composés organiques volatils (COV), particules.
- **Les polluants secondaires** qui correspondent aux espèces formées par transformations physico-chimiques des polluants primaires lors de leur dispersion et transport dans l'atmosphère ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sulfates,  $\text{HNO}_3$ , nitrates, oxydants photochimiques : ozone ( $\text{O}_3$ ), nitrate de peroxyacétyle (PAN),  $\text{H}_2\text{O}_2$ , radicaux libres ainsi que HCHO et d'autres aldéhydes,  $\text{HNO}_2$ , aérosols etc...)

Il y a environ 20 ans, les circonstances de lancement d'une campagne de mesure pouvaient être la demande d'implantation d'une usine nouvelle ou d'accroissement de capacité d'une usine ancienne, ou bien des réclamations du voisinage. Les mesures effectuées concernaient principalement le  $\text{SO}_2$ , le CO et les poussières et suies. Ces espèces chimiques sont toutes deux des polluants primaires émis directement dans l'air et leur réactivité physicochimique est relativement faible.

Depuis quelques années, l'attention portée à la pollution atmosphérique concerne une classe de composés très différents :

### **Les oxydes d'azotes et les composés organiques volatils**

- polluants primaires mais plus réactifs que  $\text{SO}_2$  et CO

### **L'ozone, les aldéhydes et le nitrate de peroxyacétyle (PAN)**

- polluants secondaires, très réactifs

La connaissance et la mesure de polluants émis par une ou plusieurs sources dans des zones particulièrement polluées telles que les agglomérations et les sites industriels n'est pas chose facile. En effet, en un lieu donné la pollution peut être due aux émissions de plusieurs sources qu'on doit localiser lors de notre travail. D'autre part chacune de ces sources émet plusieurs espèces chimiques différentes, en quantité variable dans le temps. On peut comprendre qu'il est mal-aisé, avec les techniques et les appareils de mesures actuels et de part l'unicité des espèces émises et du profil d'émission de chaque source, d'obtenir des résultats précis et comparables entre eux.

Ce type d'étude s'applique plus particulièrement au smog photochimique qui se forme principalement en milieu urbain suite à une interaction complexe entre deux types de polluants primaires, que sont les oxydes d'azote et les hydrocarbures, appelés aussi précurseurs.

### 1.3.1 Les polluants primaires ou précurseurs

#### 1.3.1.1 Les oxydes d'azote (NOx)

En général, les oxydes d'azotes sont désignés par le terme NOx qui regroupe le monoxyde d'azote NO, le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>, le protoxyde N<sub>2</sub>O, le sesquioxyde N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et le pentoxyde N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. D'un point de vue cinétique, ces trois dernières espèces sont très peu réactives et par conséquent ne jouent qu'un rôle mineur dans la formation du smog photochimique, c'est pour cela que dans notre étude l'inventaire des émissions en NOx ne concerne que le NO et le NO<sub>2</sub>.

Dans l'atmosphère, les émissions de NOx sont constituées pour une part très importante de monoxyde d'azote NO. Ceci provient du fait que le NO est produit dans tous les processus de combustion à haute température suivant la réaction globale :



ou résulte de l'oxydation de l'azote organique présent dans le combustible ou "prompt NO" (généralement, le rapport NO/NOx est supérieur à 90%).

Dans l'air, on remarquera que le rapport NO<sub>2</sub>/NO est supérieur à celui des gaz de combustion. C'est la réaction d'oxydation de NO avec l'ozone ou avec les radicaux peroxydés (HO<sub>2</sub>, RO<sub>2</sub>) produisant du NO<sub>2</sub> qui en est responsable. Cette conversion est rapide en comparaison avec la réaction d'oxydation du NO par l'oxygène qui a lieu lors de la dilution atmosphérique des émissions.



(4) et (5)

$$k_1 = 2,0 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

La vitesse de formation de NO<sub>2</sub> est donc exprimée sous la forme:

$$d \text{ NO}_2 / dt = 2 k_1 \cdot (\text{NO})^2 \cdot (\text{O}_2)$$

avec  $(\text{O}_2) = 4,926 \cdot 10^{18} \text{ molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$  dans l'atmosphère.

Cinétique d'oxydation du NO<sub>x</sub> (4) et (5) :



De nombreuses études ont été réalisées afin d'estimer les émissions globales d'oxydes d'azote (6) mais il subsiste encore de grandes incertitudes (Tableau II) . La meilleure estimation de l'ensemble des émissions naturelles et des émissions dues aux activités humaines semble être de 50 millions de tonnes (mesurée en azote N) par an.

**Tableau II :** Estimations des sources globales de NO<sub>x</sub> (millions de tonnes d'azote par an).

Auteurs	Baulch et al. 1982 (7)	Ehhalt et al. 1982 (8)	Logan 1983 (9)	Stedman et al. 1983 (10)	Crutzen 1983 (11)
<u>En surface</u>					
Combustibles fossiles	8,2-18,5	8,2-18,5	14-28	20	12-20
Incendies de la biomasse	10-40	5,6-16,4	4-24	5	10-40
Production biogénique	0-15	1-10	4-16	10	1-15
Océans	-	-	-	-	0,15
<u>Atmosphériques</u>					
Eclairs	3-4	5	2-20	3	1-10
Oxydation de NH <sub>3</sub>	-	1,2-4,9	1,1	1	-
Stratosphère	0,5-1,5	0,3-0,9	0,5	1	0,3-1
Avions volant à haute altitude	0,25	0,2-0,4	-	-	0,5
<b>TOTAL</b>	<b>22-80</b>	<b>19-59</b>	<b>25-99</b>	<b>40</b>	<b>25-87</b>

Il existe diverses sources naturelles de NO<sub>x</sub>. Les processus microbiologiques ayant lieu dans le sol en sont la source principale, ils contribuent probablement à environ 5 à 10 millions de tonnes (mesurée en azote N) par an. On peut citer d'autres sources naturelles : l'oxydation de l'ammoniac NH<sub>3</sub>, les feux de forêts, les éclairs ou la source océanique.

En ce qui concerne les sources d'oxydes d'azotes liées aux activités humaines, ce sont les phénomènes de combustion des combustibles fossiles et de la biomasse qui émettent le plus de NO<sub>x</sub>. Pour les combustibles fossiles, on en estime la quantité à environ 15 à 20 millions de tonnes par an, soit un peu moins que la moitié des émissions globales. La plus grande part est émise par l'Europe et l'Amérique du Nord. Quant à la combustion de la

biomasse, on estime qu'elle contribue à l'émission de 10 millions de tonnes de NOx par an, celle-ci est localisée au niveau des tropiques (feux de savanes ou feux de forêts équatoriales).

L'estimation des émissions d'oxydes d'azotes dues aux processus de combustion est moins difficile à réaliser que l'estimation des émissions d'hydrocarbures, en effet des analyses statistiques (12) ont montré qu'une relation aussi simple que :

$$y = ax$$

avec :

y = émissions de NOx en millions de tonnes

a = constante

x = quantité totale de combustible fossile consommé en millions de tonnes équivalent charbon

peut être appliquée. Pour les pays de l'OCDE (sauf USA), on applique cette relation avec une constante a = 0,006 (après 1970).

La figure 20 donne un aperçu de la contribution des différents secteurs d'activité aux émissions anthropiques de NOx.

### 1.3.1.2 Les hydrocarbures (COV)

Les hydrocarbures atmosphériques proviennent de sources naturelles ou de sources de natures anthropiques.

#### *Les sources naturelles*

Parmi les espèces hydrocarbonées émises naturellement, le méthane CH<sub>4</sub> en est le composé majeur. Il provient principalement de décompositions bactériennes de la matière organique, sous des conditions anaréobies (milieu privé d'oxygène). Le rôle de barrière entre la matière organique et l'oxygène de l'air peut être joué par l'eau (zones humides), par des organismes vivants (ruminants, insectes, etc.), ou par une couverture de déchets (décharges, lisiers). Les autres sources de CH<sub>4</sub> sont les feux de végétation, ainsi que les dégazages et fuites lors de l'exploitation minière ou de la distribution de gaz naturel.

Le terme de "zones humides" regroupe deux catégories de terrain : les rizières et les zones humides naturelles telles que marais, tourbières, lacs peu profonds, zones périodiquement inondées, y compris les forêts équatoriales.

L'estimation de cette source de méthane reste approximative à cause de la grande variabilité des mesures de flux (1 à 1000 mg de CH<sub>4</sub>/m<sup>2</sup>.jour), même pour des écosystèmes

# EMISSIONS D'OXYDES D'AZOTE

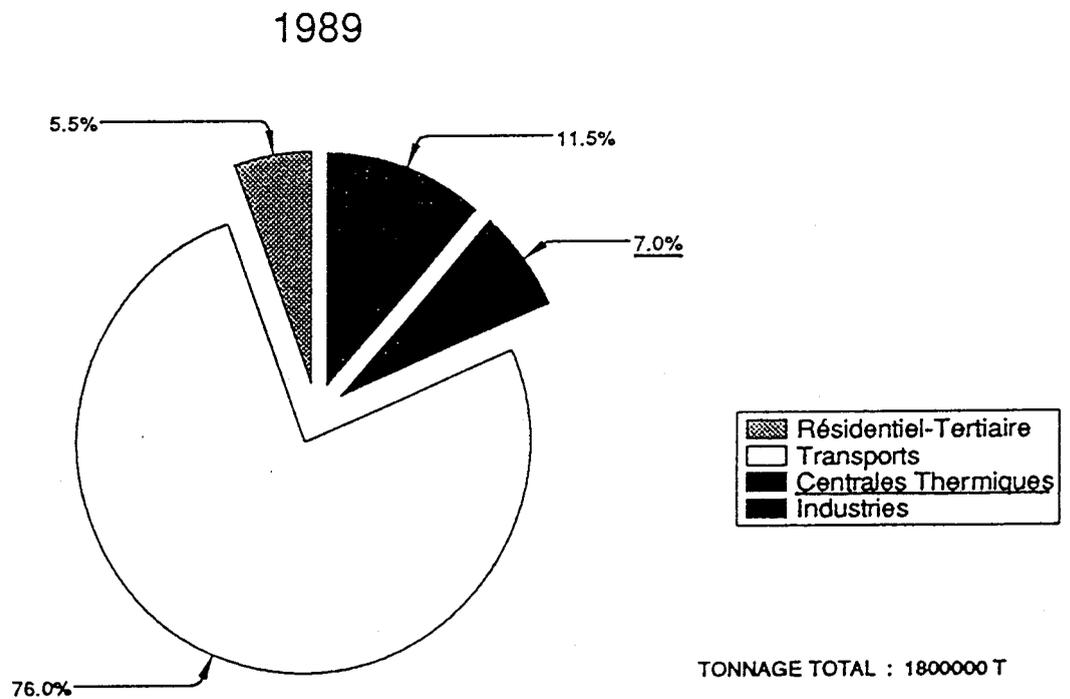
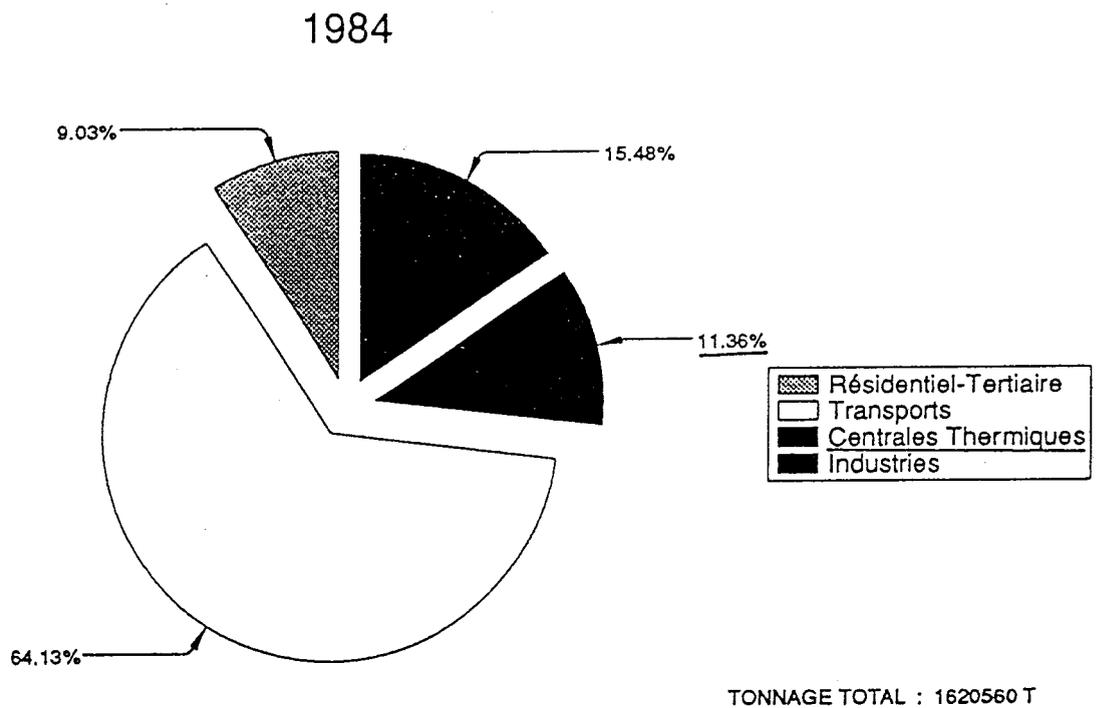


Figure 20 : Emissions d'oxydes d'azotes en 1984 et 1989.

Source : CITEPA

semblables. L'estimation de la source de méthane pour les rizières, de l'ordre de 60 à 140 millions de tonnes, est également approximative, en particulier à cause du manque d'information concernant la surface des rizières en Asie.

Au total, les études les plus récentes conduisent à une émission, pour l'ensemble des zones humides, comprise entre 100 et 300 millions de tonnes par an, et répartie de moitié entre les rizières et les zones humides.

Autre source : les émissions animales. Le méthane dégagé par les êtres vivants est produit par la décomposition bactérienne des carbohydrates (principalement de la cellulose) dans le système digestif. L'estimation de la source animale de méthane demande de connaître :

- les populations mondiales animales (d'après la Food and Agriculture Organization, ou FAO);
- la consommation de biomasse;
- le pourcentage de  $\text{CH}_4$  dégagé en fonction de l'énergie absorbée (de 3 à 10% pour les ruminants; et de 0,2 à 3% pour les autres animaux).

Des imprécisions demeurent sur le bilan du méthane dégagé par les animaux, en particulier à cause des incertitudes sur les populations données par la FAO et sur les taux de  $\text{CH}_4$  émis par animal.

Globalement, cette source est responsable d'une émission comprise entre 65 et 100 millions de tonnes par an dont 75% de cette source est localisée dans l'hémisphère nord.

Les données précédentes n'incluent pas l'émission de méthane par les insectes, en particulier les termites. Les incertitudes sont ici très importantes du fait de la difficulté d'estimer les population d'insectes, la quantité de biomasse absorbée, l'influence de la température, et surtout la restructuration de  $\text{CH}_4$  dans les termitières avant émission. On peut retenir une émission par les insectes comprise entre 10 et 30 millions de tonnes par an.

Troisième source : les feux de végétation. Ils concernent chaque année au moins 20 millions de  $\text{km}^2$ , principalement dans les régions tropicales. Ces incendies introduisent dans l'atmosphère de nombreux gaz : principalement  $\text{CO}_2$ , mais aussi  $\text{CO}$ , des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ , des composés soufrés, et des gaz imbrulés, non oxydés, tels que  $\text{CH}_4$  et d'autres hydrocarbures légers comportant 2 à 6 atomes de carbone, baptisés HCNM (Composés Hydrocarbonés Non Méthaniques). Les quelques études réalisées permettent d'estimer ces émissions dans une fourchette de 20 à 80 millions de tonnes par an.

En ce qui concerne la dégradation des déchets industriels et urbains, on estime le taux de production de méthane par les décharges à 50 plus ou moins 20 millions de tonnes par an.

Les émissions dues à l'exploitation du charbon et du gaz naturel sont évaluées entre 10 et 50 millions de tonnes par an.

Globalement les émissions naturelles de méthane sont très importantes, cependant on a couramment tendance à exclure le méthane des estimations d'émissions d'hydrocarbures puisqu'il est très peu réactif (c'est à dire qu'il ne participe pas aux réactions photochimiques

à faible échelle de temps).

De nombreuses espèces végétales, les conifères par exemple, émettent des terpènes et des isoprènes ( $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ ) qui sont des composés très réactifs dans l'atmosphère.

L'isoprène est spécifique de végétation à feuilles caduques, tandis que les monoterpènes (alfa-pinène, beta-pinène ou limonène) sont émis principalement par les conifères.

On n'a pour le moment aucune certitude quant à la quantité émise; certains auteurs pensent qu'au niveau mondial c'est très important (estimation entre 175 et 830 millions de tonnes par an), d'autres que c'est négligeable, surtout en comparaison aux sources anthropiques. Des tentatives de mesure de taux d'émissions sont effectuées; en forêt les valeurs varient entre 800 et 1600  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  pour l'isoprène, et entre 9 et 5000  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  pour les monoterpènes. En fait, ces émissions dépendent de nombreux facteurs : saison, température, intensité lumineuse, humidité, âge de la végétation. Par exemple, l'isoprène est émis pendant la journée et les monoterpènes de façon continue. Le tableau III regroupe les mesures effectuées en zone forestière par RASMUSSEN et autres (13). D'après ce tableau, les teneurs rencontrées sont beaucoup plus faibles que celles du méthane dont la concentration naturelle varie de 1,2 à 1,5 ppm (14).

**Tableau III :** Concentration moyenne d'hydrocarbures dans une zone forestière.

Hydrocarbures	Concentration moyenne (ppb)
Ethane	5
Propane	4,5
Isobutane	1,5
n-butane	2,7
n-pentane	2,4
Isoprène	6,6
alpha-pinène	0,4

En conclusion on peut dire que si l'importance des pollutions d'origines naturelles n'est pas bien connue, elles sont de toute façon probablement négligeables dans les zones urbaines et industrielles sauf dans le cas où ces zones se trouvent sous le vent de sources de terpènes (proximité de forêts de conifères).

### *Les sources anthropiques*

Parmi les émissions mondiales de composés organiques volatils, estimées à 2 billions de tonnes par an, on compte une part de 10% d'origine anthropique (c'est à dire liée aux activités humaines), soit des quantités émises estimées à  $9 \cdot 10^{14}$  g/an (90%) pour les sources naturelles (15) et  $1 \cdot 10^{14}$  g/an (10%) pour les sources anthropiques (16).

Cette dernière part est très faible mais comprend des espèces hydrocarbonées, émises

à l'état de traces, très réactives au niveau de la troposphère en comparaison avec le méthane qui lui de part ces émissions largement distribuées sur le globe entier n'apporte rien de significatif aux concentrations anthropiques des zones industrielles ou urbaines où les niveaux d'oxydants photochimiques peuvent être très élevés.

Le rôle des émissions naturelles dans les zones rurales n'est pas encore bien cerné car il y a souvent un phénomène de transport de COV à partir de zones urbaines ou industrielles vers les zones rurales qui interfère au niveau des mesures sur le terrain.

En zone urbaine et (ou) industrielle, les émissions d'hydrocarbures proviennent surtout de la circulation automobile et (ou) de l'activité industrielle. Les émissions les plus importantes de COV sont le résultat d'opérations mises en oeuvre dans le cadre du cycle complet du pétrole et du gaz, ou dans le cadre de processus de fabrication industriel utilisant des solvants organiques comme il est décrit ci-dessous :

- **Le cycle complet du pétrole et du gaz** (transport, raffinage, distribution, commercialisation, combustion)

- Les véhicules à moteur, moteurs diesel et essence, constituent la source la plus importante d'émissions de COV, ils apportent une contribution allant de 40 jusqu'à 60 % de la somme globale des émissions anthropiques. L'estimation de la quantité d'hydrocarbure émise par de nombreuses sources mobiles et très distinctes est complexe. En effet, la quantité réelle de COV émis dépend de nombreux facteurs tels que le rapport air/essence, le réglage de l'allumage, le type de chambre de combustion, le poids du véhicule, la vitesse, la température du moteur, l'âge et l'état d'entretien du véhicule, et du type de conduite adopté par le chauffeur du véhicule.

- D'autres sources majeures de COV interviennent lors de la production et du traitement du pétrole brut pour le transport vers les raffineries incluant les évaporations des fosses et réservoirs, la combustion incomplète et les fuites.

- Les émissions d'hydrocarbures à partir de gaz naturel résultent généralement de fuites au niveau des pompes, valves, compresseurs et autres ... De telles émissions sont constituées par environ 90 % de méthane.

- **L'évaporation de solvants organiques** dont les principales industries et opérations mises en cause sont :

- Le nettoyage à sec (essences et solvants synthétiques)

- Le revêtement de surface (hydrocarbures aliphatiques, alcools, cétones, esters contenus dans les peintures, vernis ou laques...)

- Les usines de peinture

- Le dégraissage de métaux, etc...

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

Une étude de l'OCDE (17) présente une estimation des émissions anthropiques de COV pour l'année 1977 ainsi que des prévisions pour 1985 et 1990 (Tableau IV) pour l'ensemble des 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 des carburants : opérations de raffinerie, distribution des carburants, secteur des transports, etc.).

**Tableau IV : Estimation des émissions de COV pour les pays de l'OCDE (en millions de tonnes).**

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

En ce qui concerne la France, des études plus précises de l'OCDE (tableau V) et du CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) (figure 21) mettent en évidence les trois principaux émetteurs de COV que sont l'industrie, les transports et les évaporations de solvants.

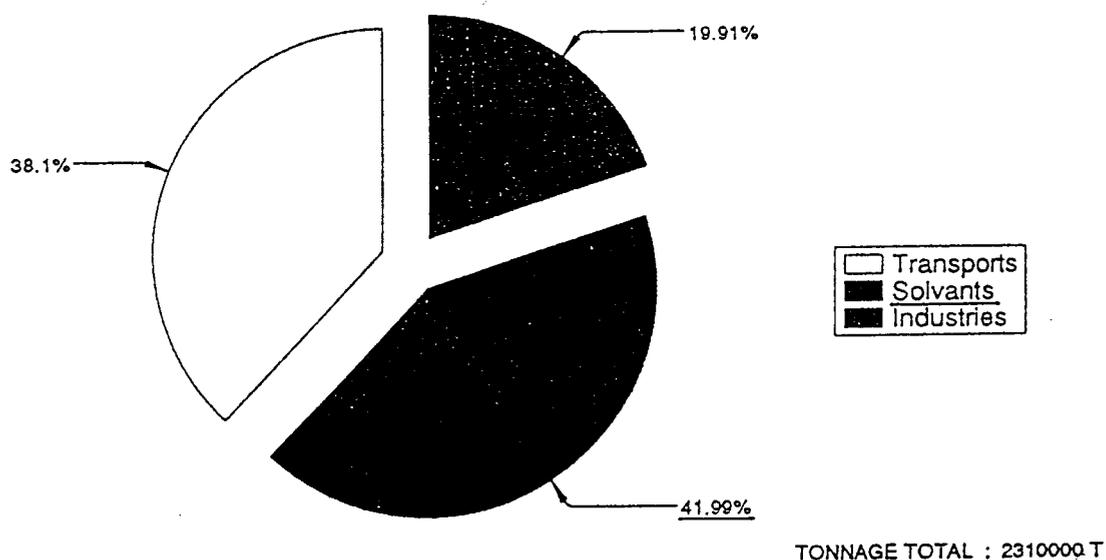
**Tableau V : Estimation des émissions de COV pour la France (en milliers de tonnes).**

	Charbon	Pétrole	Gaz	Total
Production	0,36	2	9,36	11,72
Raffineries	-	41,34	-	41,34
Distribution et vente carburant	-	220,48	-	220,48
Electricité	2,54	0,94	0,02	3,5
Industries	4,42	258,4	1	263,82
Transports	-	853,52	-	853,52
Secteur tertiaire	32	4,55	2,97	39,52
Solvants	-	-	-	1237
Total	39,32	1381,23	13,53	2670,90

Parmi les centaines d'espèces hydrocarbonées présentes à l'état de traces dans la troposphère, toutes ne participent pas de manière égale aux réactions photochimiques. Ainsi le méthane est considéré comme très peu réactif, c'est pourquoi seules les concentrations en hydrocarbures non méthaniques (HCNM) seront retenues des résultats de mesures sur le terrain.

# EMISSIONS D'HYDROCARBURES

1983



1985

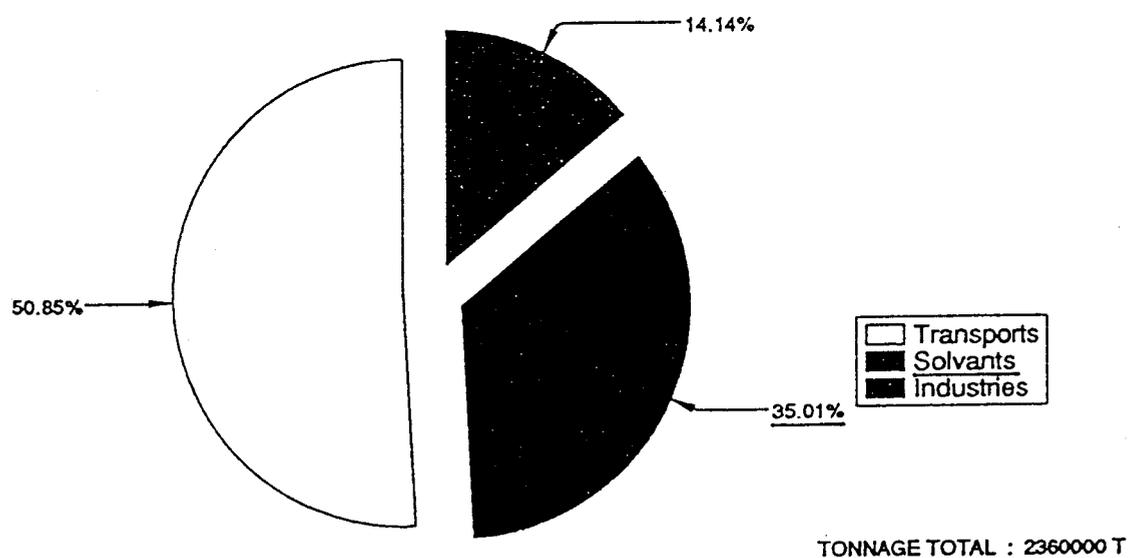


Figure 21 : Emissions de COV en 1983 et 1985.

Source : CITEPA

Plusieurs tables de réactivité ont été élaborées à partir de mesures faites en chambres de simulation. La procédure généralement suivie consiste à irradier un mélange d'air propre, d'une espèce hydrocarbonée, de NO et NO<sub>2</sub> à des concentrations déterminées et à mesurer la quantité d'oxydants ou d'autres espèces formées. DARNALL, LLOYD, WINER et PITTS (18) ont proposé une échelle de réactivité relative au méthane de quelques composés hydrocarbonés basée sur les réactions avec le radical hydroxyl OH. Cette échelle (Table I) montre que les hydrocarbures les plus réactifs sont les oléfines ainsi que les aromatiques (excepté le benzène qui est très peu réactif). Les alcanes moins réactifs prennent une part non négligeable sur la formation de l'ozone pendant des périodes d'irradiation prolongée (9 à 12h), situation qui peut être rencontrée en été (19).

*Table I : Réactivité de différents composés basée sur la réaction avec le radical OH*

Composé	Réactivité relative au méthane
Methane	1
CO	18
Acéthylène	23
Ethane	33
Benzène	180
Propane	270
n-butane	375
Isopentane	420
Methyl éthylcétone	440
2-methylpentane	670
Toluène	750
n-propylbenzène	770
Isopropylbenzène	770
Ethylène	790
n-hexane	790
3-methylpentane	900
Ethylbenzène	1000
p-xylène	1530
p-ethyltoluène	1625
o-ethyltoluène	1710
o-xylène	1750
Methyl isobutylcétone	1920
m-ethyltoluène	2420
m-xylène	2920
1,2,3-trimethylbenzène	3100
Propène	3150
1,2,4-trimethylbenzène	4170
1,3,5-trimethylbenzène	6190
cis-2-butène	6730
alpha-pinène	8750
1,3-butadiène	9670
d-limonène	18800

La réactivité photochimique de chaque espèce hydrocarbonée en termes de vitesse de réaction a donc une importance considérable sur la formation des oxydants photochimiques mais 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. Il serait donc intéressant d'effectuer une étude de la contribution de chaque hydrocarbure ou famille d'hydrocarbure à la formation de l'ozone ou d'autres oxydants photochimiques ( c'est à dire le nombre de molécules d'ozone formées par molécule d'hydrocarbure). Ceci a été fait au moyen de la simulation numérique par HOUGH (20) et par nous même et sera traité dans le chapitre 4.

### 1.3.2 Les polluants secondaires

#### 1.3.2.1 L'ozone troposphérique

Depuis la fin du siècle dernier, les rejets de plus en plus importants de polluants dans l'atmosphère ont fait apparaître une source troposphérique très importante d'ozone.

Il existe très peu d'archives anciennes pour l'ozone. Grâce à l'action du Dr Bérigny au siècle dernier, des mesures d'ozone dans l'air ont été réalisées dès 1870 en différents endroits de France, et notamment aux observatoires de Montsouris (Paris) et du Pic du Midi. Les mesures sont réparties sur les périodes 1886-1909, 1982-1984 et 1990-1991.

La figure 22 montre les variations saisonnières de l'ozone pour la période 1886-1909 et la moyenne des années 1982, 1983, 1984, 1990 et 1991.

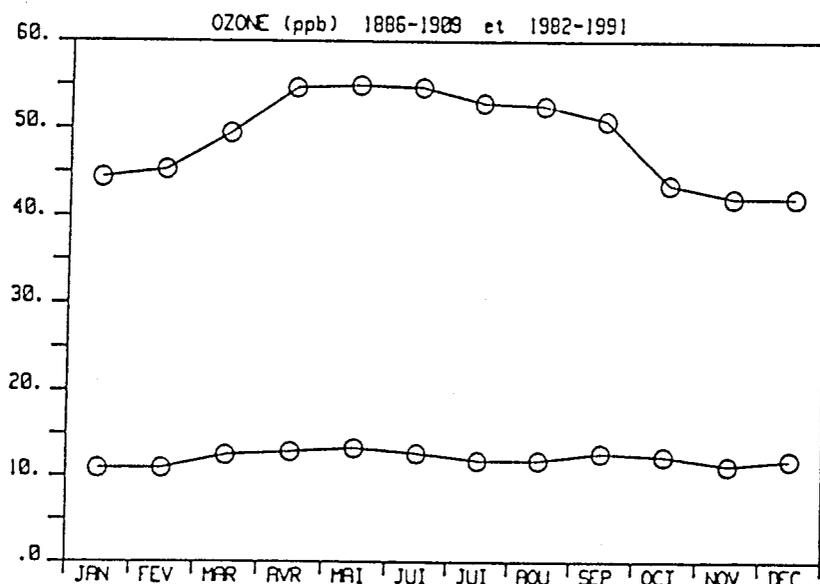


Figure 22 : Variations saisonnières de l'ozone au Pic du Midi. Moyennes sur les périodes 1886-1909 et 1982-1991.

A la fin du siècle dernier, les concentrations en ozone étaient de l'ordre de 10 ppb, commençant à augmenter vers 1890 (figure 23). Les variations saisonnières, peu importantes au début du siècle, montrent aujourd'hui clairement l'influence de la pollution associée à un ensoleillement plus important en été sur la production photochimique d'ozone.

L'évolution des concentrations annuelles de l'ozone est représentée sur la figure 24. Le taux d'évolution calculé sur la période 1886-1991 est de 1,6 % par an. Si l'accroissement des activités humaines continue sur le même rythme, des concentrations globales en ozone supérieures à 100 ppb (1 ppb d'ozone =  $2,14 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) seront atteintes vers le milieu du siècle prochain (figure 25). Rappelons que l'ozone à forte concentration dans l'atmosphère est nocif pour la santé (quantité maximum admissible : 100 à 120 ppb une fois par an pendant une heure).

En milieu non urbain, les teneurs en ozones sont de l'ordre de 20 à 50 ppb, on observe néanmoins des pointes de pollution pouvant atteindre 250 ppb à plus de 50 km des sources (21). Ceci met en cause le phénomène de transport à moyenne distance des polluants des zones urbaines et industrielles vers les zones rurales.

L'ozone produit dans la journée ne dépend que des conditions météorologiques puisqu'il n'y a pas ou très peu de sources d'oxydes d'azotes et d'hydrocarbures en milieu rural; en fin de journée et la nuit, il ne sera pas détruit en l'absence de sources d'oxydes d'azote et s'accumulera, pouvant persister plusieurs jours et donnant des concentrations parfois plus fortes que celles mesurées en zone urbaine proche des émissions (22).

En zone urbaine, les concentrations peuvent être très élevées, et tout particulièrement lorsque se forme le smog photochimique. On a ainsi enregistré lors de la campagne de Fos-Berre, des teneurs maximales de l'ordre de 300 ppb, soit environ six fois les valeurs des moyennes françaises, mais nettement inférieures à celles que peuvent enregistrer des villes comme Los Angeles (580 ppb en moyenne horaire) ou México (200 ppb en moyenne annuelle, avec des pointes à 1000 ppb).

### *Processus de formation*

Les concentrations importantes d'ozones mesurées proviennent :

- soit d'un ensemble de réactions mettant en jeu les rayonnements ultra-violetts ainsi que les composés hydrocarbonés et les oxydes d'azote (précurseurs).
  
- soit 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 de la troposphère et de la stratosphère.

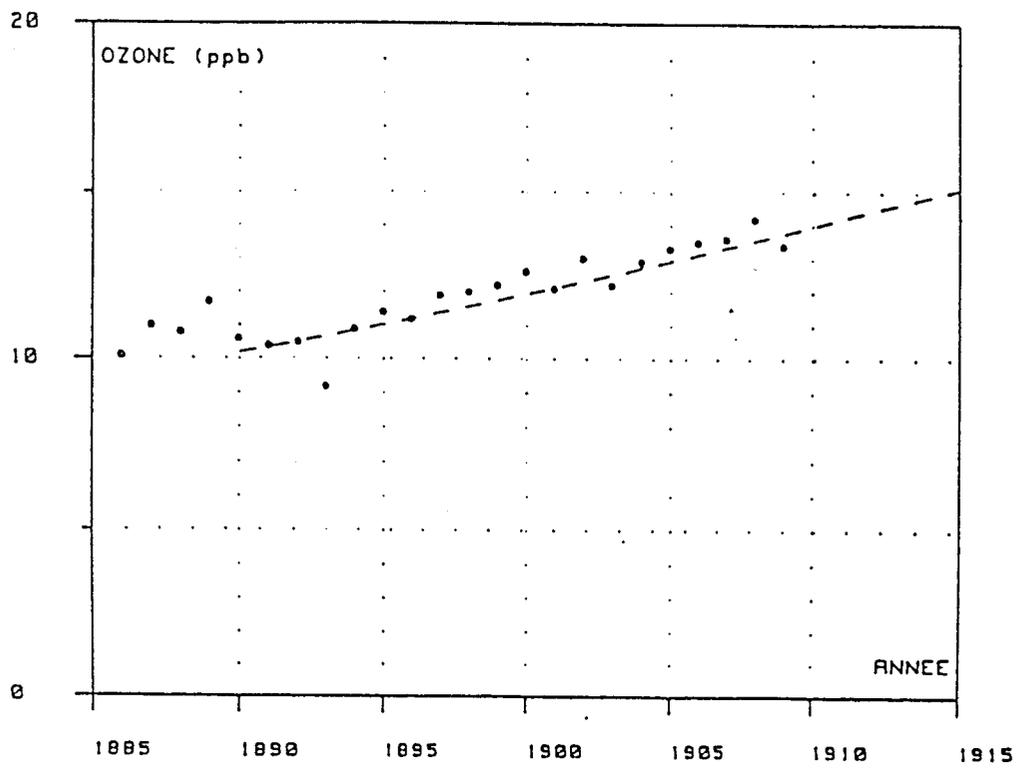


Figure 23 : Evolution de l'ozone au Pic du Midi 1886-1909.

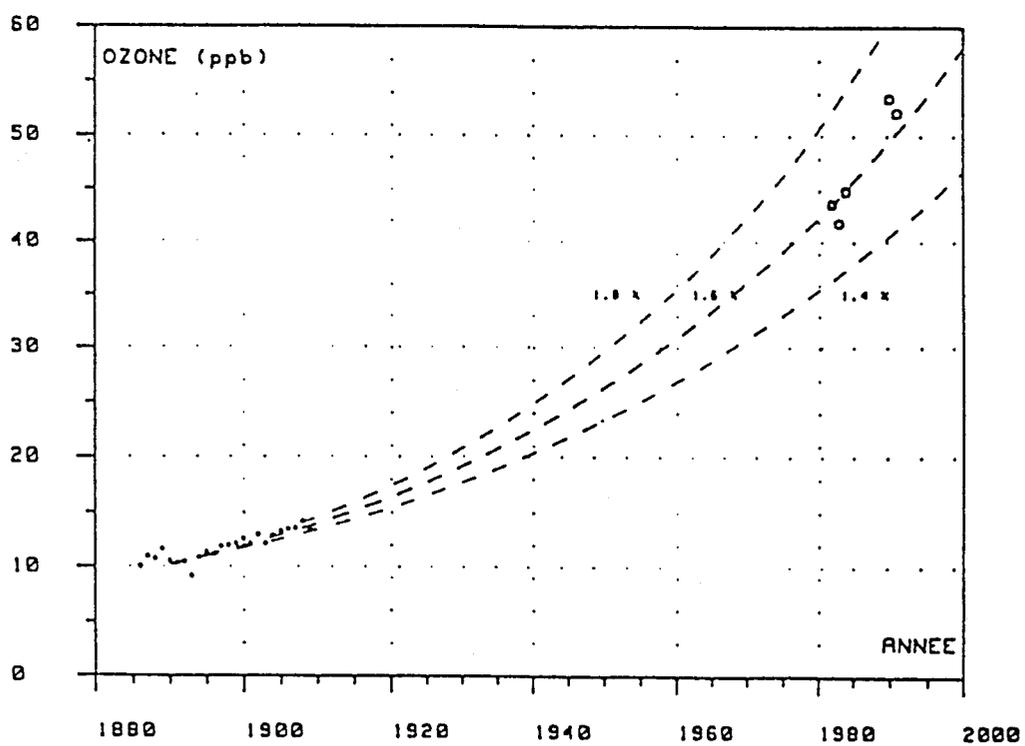


Figure 24 : Evolution de l'ozone au Pic du Midi 1886-1991.

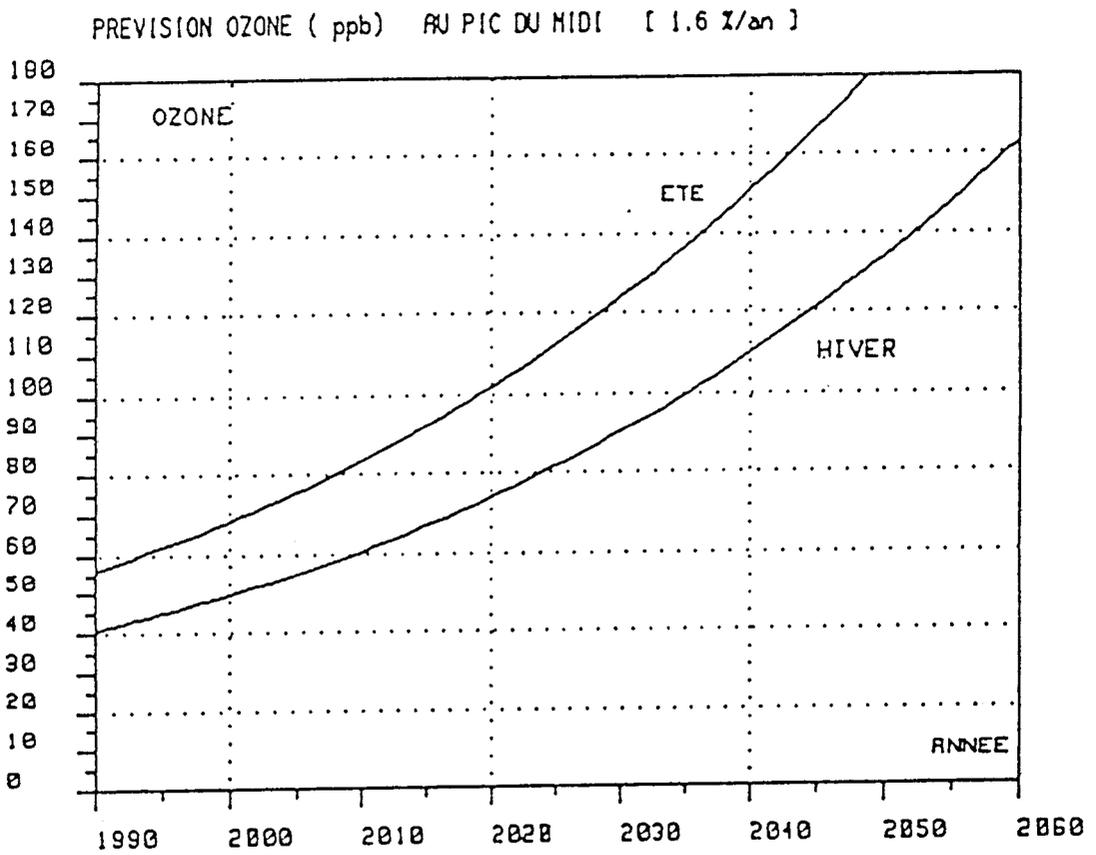


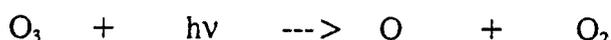
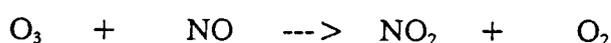
Figure 25 : Evolution future des concentrations en ozone pour un accroissement de 1,6 % par an (moyennes été et hiver).

Les travaux de VIEZEE et JOHNSON (23) ont permis de réaliser, grâce à des mesures aéroportées, une cartographie mettant nettement en évidence ces intrusions (figure 26). 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 27).

### Processus de destruction

L'ozone présent dans la troposphère peut être détruit suivant deux processus différents :

- par réactions en phase gazeuse, telles que la photolyse de l'ozone ou sa réaction avec NO :



Au voisinage de sources importantes (autoroute ou milieu urbain) le NO joue le rôle d'un véritable puits d'ozone, dans certaines conditions (concentrations élevées en ozone et faibles en NO) les hydrocarbures peuvent agir de la même façon bien que les vitesses de ces réactions soient significativement plus faibles que la réaction avec NO.

- par dépôt au sol : il s'agit en fait de décomposition chimique ou catalytique se produisant au contact avec la surface du sol ou la végétation.

Les différents processus de formation et destruction de l'ozone sont schématisés par la figure 28.

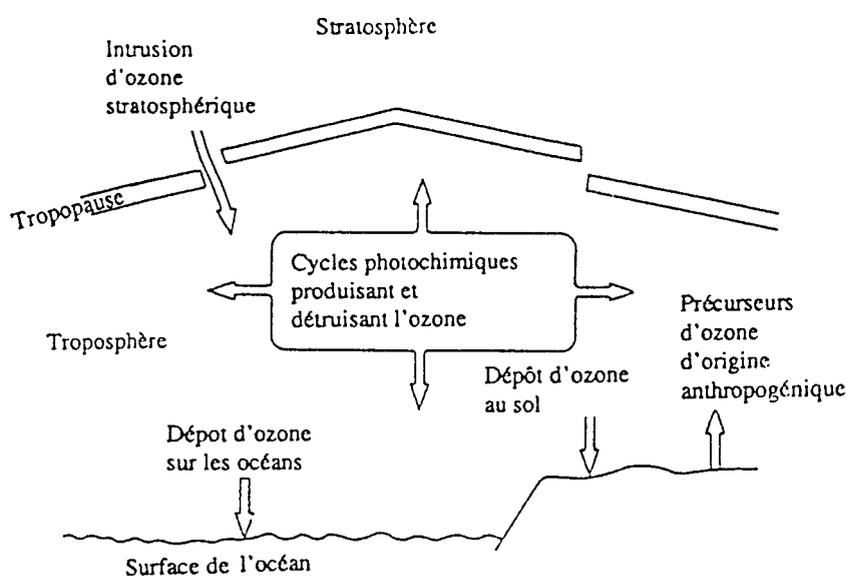


Figure 28 : Les différents processus de formation et de destruction d'ozone dans la troposphère.

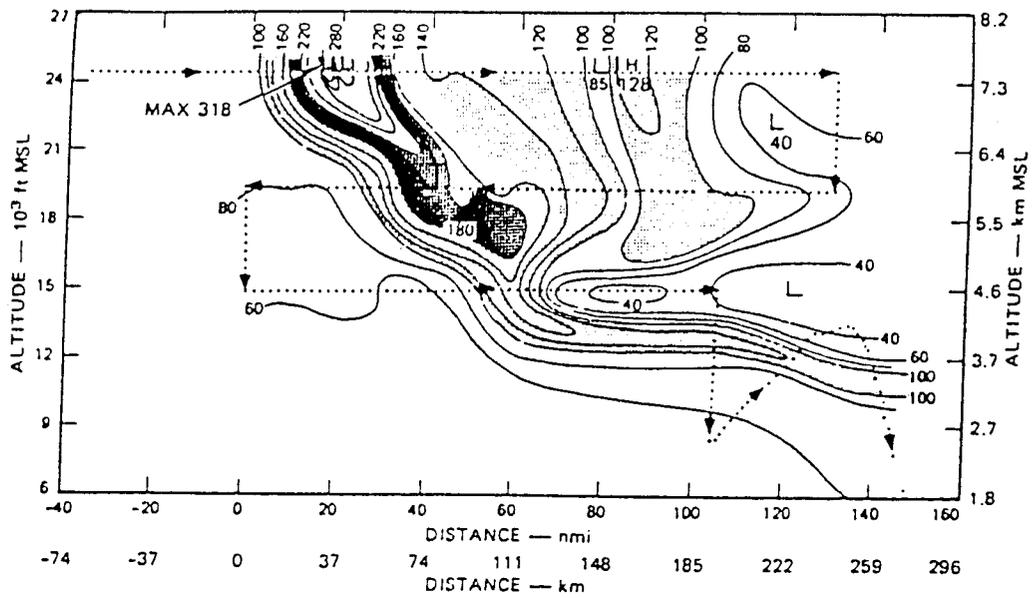


Figure 26 : Cartographie atmosphérique en deux dimensions représentant les lignes d'isoconcentration en ozone et montrant l'existence d'une intrusion d'air stratosphérique dans les basses couches.

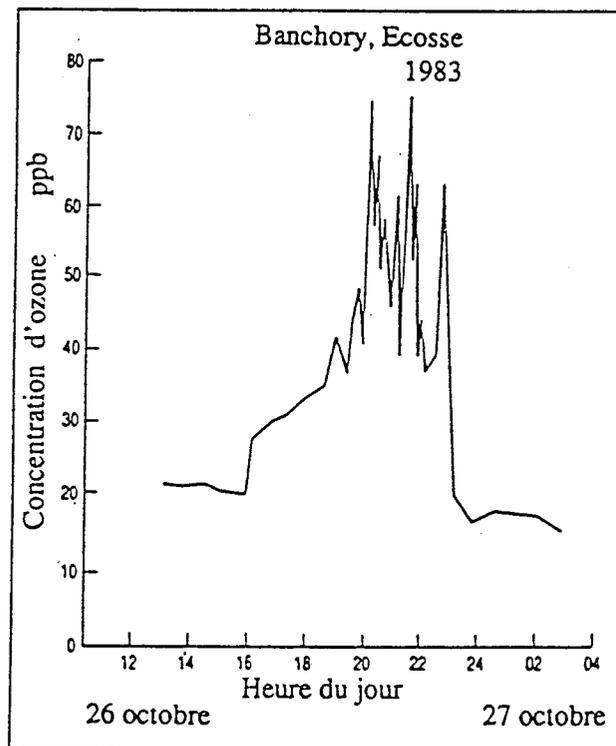
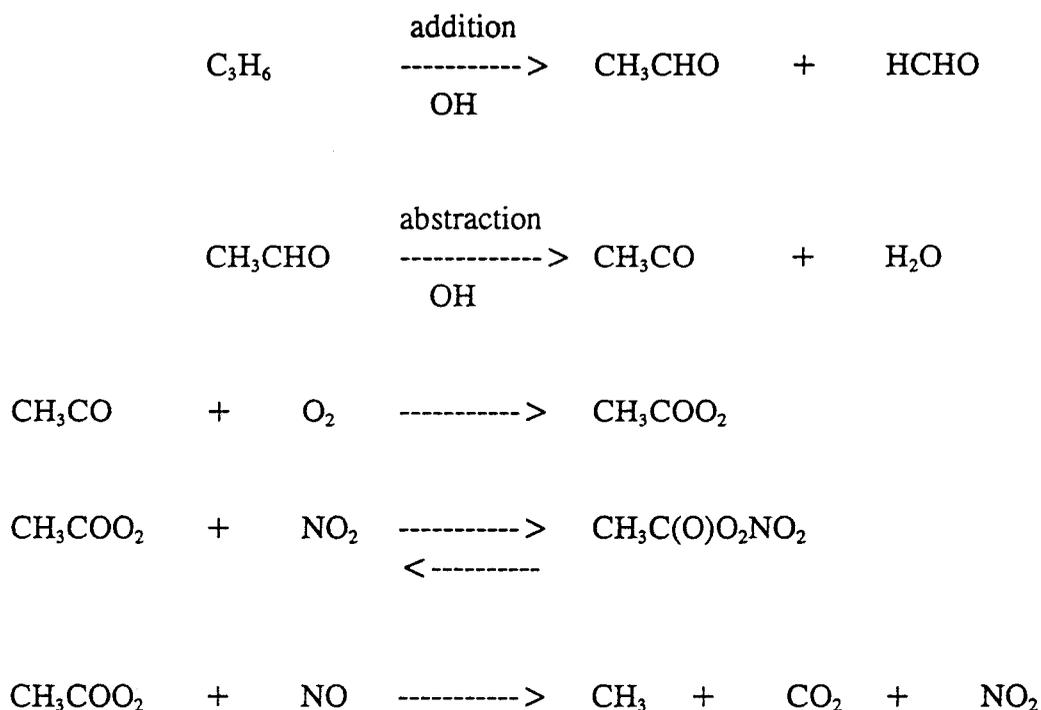


Figure 27 : Concentrations d'ozone au niveau du sol dans un site rural isolé (Ecosse), les 26 et 27 octobre 1983 mettant en évidence les intrusions d'ozone stratosphérique.

### 1.3.2.2 Le nitrate de peroxyacétyle (PAN)

C'est un composé organique oxydant, très instable qui se forme par action photochimique du rayonnement U.V. solaire sur les précurseurs et qui comme l'ozone est un excellent indicateur de la pollution photooxydante. Sa présence est fortement liée à celle des aldéhydes générateurs de radicaux acétyles.

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

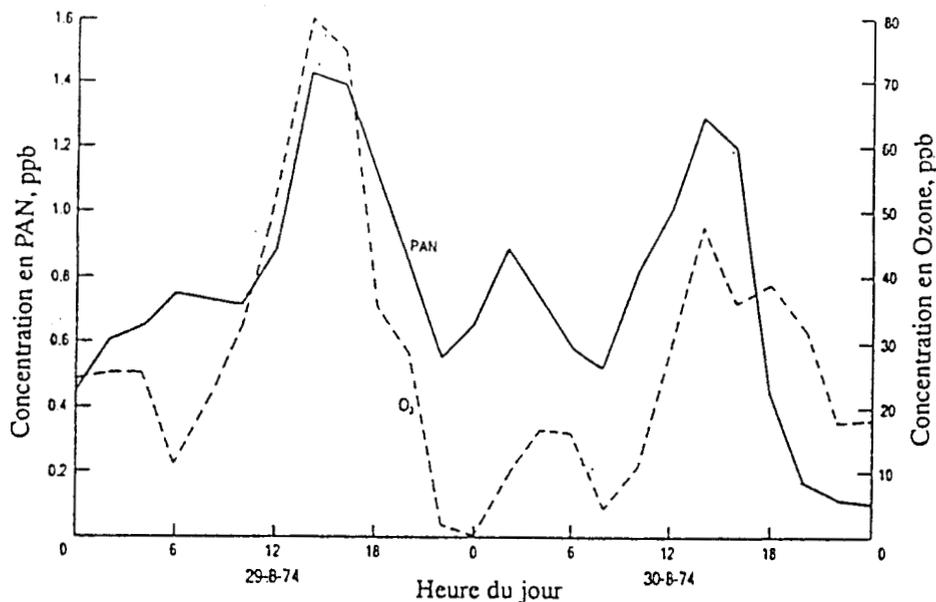


La concentration en PAN dans l'atmosphère est de l'ordre de quelques ppb mais il a été mesuré une teneur de 53 ppb en Californie (24). Les mesures effectuées lors de la campagne des Vosges ont permis d'enregistrer des niveaux variant de 0,2 à 4 ppb au col du Donon.

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

Il est assez courant que les profils d'évolution de la concentration du PAN et de l'ozone soient sensiblement identiques (figure 29).

Le PAN peut disparaître par décomposition thermique ou bien par dépôt sec. La solubilité du PAN dans l'eau est si faible qu'il n'est pas entraîné par la pluie ni absorbé par les océans.



**Figure 29 :** Variation des concentrations de PAN et d'ozone au niveau du sol à Harwell, Oxfordshire pendant 2 jours en août 1974.

Des études en laboratoire sur la chimie du PAN (25) ont montré que le PAN existe en équilibre avec  $\text{NO}_2$ .

L'accumulation du PAN peut donc être importante. A l'inverse, le PAN peut être considéré comme un réservoir de  $\text{NO}_x$  sous forme organique qui est en équilibre chimique avec  $\text{NO}_2$  et peut le relarguer sous certaines conditions.

### 1.3.2.3 Les autres oxydants photochimiques

Outre l'ozone et le PAN, il existe d'autres photooxydants d'intérêt atmosphérique non négligeables, notamment l'acide nitrique  $\text{HNO}_3$ , l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  et le peroxyde d'hydrogène  $\text{H}_2\text{O}_2$  qui interviennent dans les problèmes de dépérissement des forêts.

Le dioxyde d'azote est à considérer aussi comme un produit de réactions photochimiques. Rappelons qu'il est formé par réaction de l'ozone et des radicaux avec  $\text{NO}$  : la plupart des  $\text{NO}_x$  sont émis dans la troposphère sous forme de  $\text{NO}$  qui est ensuite rapidement oxydé en  $\text{NO}_2$  par réaction avec l'ozone.

C'est un composé très important de la chimie troposphérique, il intervient lui aussi dans les problèmes de dépérissement des forêts. Il contribue à l'acidification des retombées atmosphériques par réaction avec le radical  $\text{OH}$  en formant de l'acide nitrique suivant l'équation :



L'acide nitrique est également un composé formé lors de réactions photochimiques. Sa présence dans l'atmosphère entraîne l'acidification des pluies, du brouillard et le phénomène du dépôt sec l'implique. Les aérosols de nitrates formés par la réaction entre

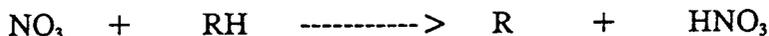
l'acide nitrique et l'ammoniac ou des aérosols déjà existants contribuent à réduire la visibilité dans les villes.

Les mécanismes de formation de l'acide nitrique incluent les réactions suivantes :

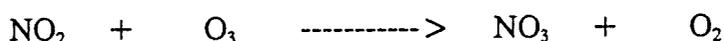
- réaction de OH avec NO<sub>2</sub>



- abstraction d'un atome d'hydrogène d'un hydrocarbure (parafines, oléfines, aldéhydes et composés aromatiques) par le radical NO<sub>3</sub>



Le radical NO<sub>3</sub> est formé principalement par la réaction :



L'acide nitrique gazeux a une durée de vie chimique relativement longue et donc peut être considéré comme un produit final de la chaîne d'oxydation photochimique troposphérique. Il a une rapide tendance à se déposer à la surface de la terre, aussi bien par voie sèche qu'en solution dans les gouttes d'eau constituant les nuages ou les pluies. Sa photolyse est lente mais il peut réagir avec le radical OH pour donner de l'eau et le radical NO<sub>3</sub>. Autre réaction de disparition, l'acide nitrique peut réagir avec l'ammoniac NH<sub>3</sub> pour produire du nitrate d'ammonium particulaire NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>.

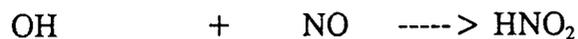
L'acide nitreux est un composé que l'on ne trouve qu'en faible quantité dans l'atmosphère, il se forme généralement la nuit avec des concentrations de l'ordre de 1 à 8 ppb (26).

Cependant, il joue un rôle très important dans la chimie atmosphérique du fait de sa capacité à produire des radicaux OH dans la matinée de part sa photolyse rapide :



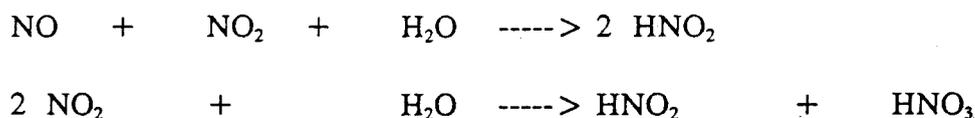
Les mécanismes de formation nocturne de HNO<sub>2</sub> ne sont pas encore très bien identifiés.

Les réactions suivantes :



ne suffisent pas à expliquer les concentrations d'acide nitreux trouvées la nuit du fait des trop faibles concentrations de radicaux mis en jeu dans ces réactions.

Aussi on propose d'autres réactions homogènes ou hétérogènes entre NO, NO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O :



Le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> fut identifié pour la première fois dans l'air en 1951 par HAAGEN-SMIT (27), à Los Angeles.

Cette espèce joue un rôle très important sur les processus chimiques homogènes et hétérogènes de l'atmosphère, le peroxyde d'hydrogène est en effet considéré comme un important agent oxydant et joue un rôle majeur dans l'oxydation du SO<sub>2</sub> en acide sulfurique, ce qui contribue à l'acidification des pluies et nuages pour conduire aux phénomènes de pluies acides.

Sa formation dépend essentiellement des concentrations en radicaux HOx dans l'air. En effet, le peroxyde d'hydrogène se forme par combinaison de radicaux HO<sub>2</sub> suivant l'équation :



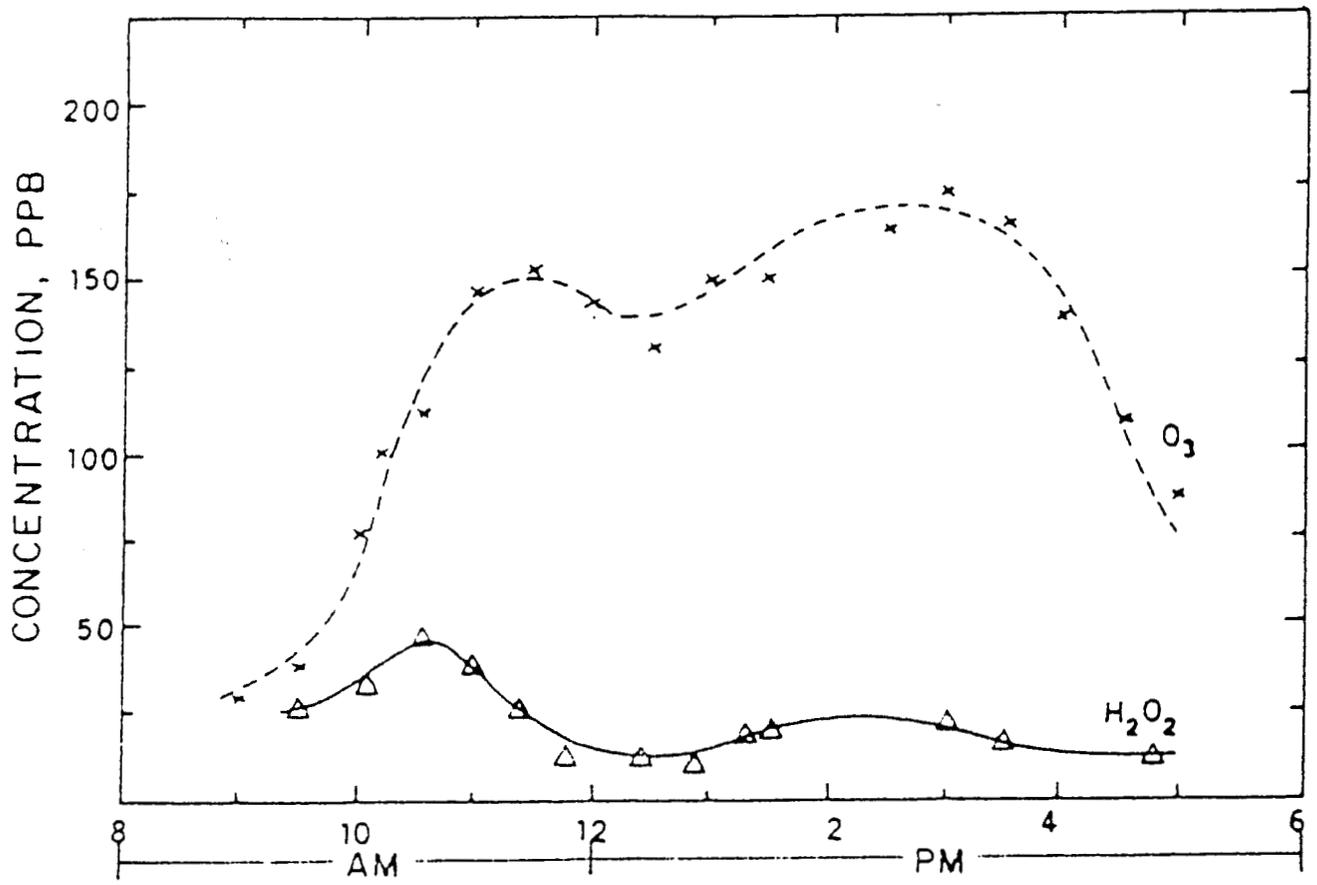
L'ozone et le formaldéhyde sont tous deux des précurseurs pour la formation du peroxyde d'hydrogène. Les photolyses de l'ozone et du formaldéhyde sont respectivement des sources de radicaux OH et de radicaux HCO et H qui peuvent ultérieurement être convertis en radicaux HO<sub>2</sub> et conduisent ensuite à la formation de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> suivant la réaction précédemment décrite.

Selon KOK (28), JACOB (29) et indirectement KLEINDIEST (30) il existe une certaine corrélation entre le profil type de concentration du peroxyde d'hydrogène et celui de l'ozone avec néanmoins une formation assez précoce en matinée (figure 30).

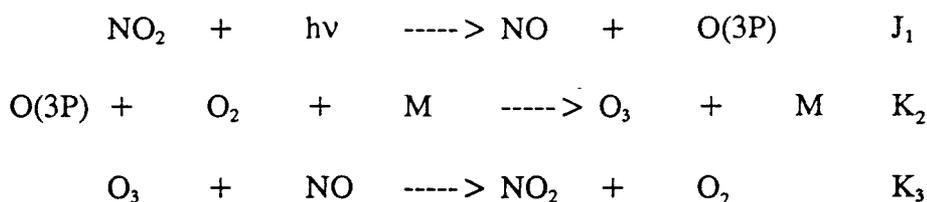
## 1.4 La formation du smog photochimique

La formation d'ozone dans la basse troposphère passe par la photolyse de NO<sub>2</sub>, celle-ci donnant du NO et de l'oxygène atomique sous la forme O(3P) qui réagit ensuite avec l'oxygène moléculaire contenu dans l'air ambiant.

En l'absence d'autres espèces oxydantes, l'ozone ainsi formé va oxyder NO pour reformer NO<sub>2</sub>. Les trois espèces vont rapidement atteindre un état stationnaire photochimique :



**Figure 30 :** Variation des concentrations d'ozone et peroxyde d'hydrogène mesurées le 28 juillet 1977 à Riverside (Californie).



$J_1$  étant la constante de vitesse de la réaction de photodissociation de  $\text{NO}_2$  et  $K_2$  et  $K_3$ , les constantes de vitesse des réactions correspondantes. M désigne les auxiliaires de collision ( $\text{O}_2$  ou  $\text{N}_2$ ).

Ces réactions présentent un chemin réactionnel cyclique que l'on appelle cycle de CHAPMAN (schématisé figure 31), celui-ci est régi par la photolyse de  $\text{NO}_2$  donc par l'absorption de la radiation solaire. La concentration d'ozone en état stationnaire est déterminé par la relation de LEIGHTON :

$$(\text{O}_3) = \frac{J_1 (\text{NO}_2)}{K_3 (\text{NO})}$$

Ainsi la concentration d'ozone ne dépend que du rapport  $\text{NO}_2/\text{NO}$  et de la valeur de  $J_1$  qui est plus élevée lorsque l'insolation est maximum.

### 1.4.1 Chimie de la troposphère non polluée

Si on se limite à l'atmosphère " propre ", on peut y ajouter quelques réactions :

#### - Photolyse de l'ozone, source primaire de radicaux OH

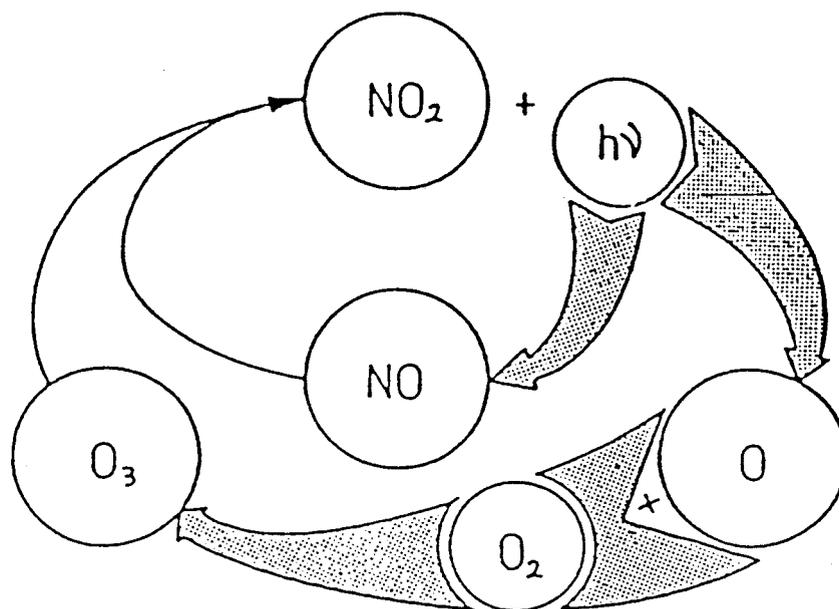
L'ozone absorbe les photons de longueur d'onde inférieure à 315 nm, donnant des atomes d'oxygènes électroniquement excités ( $\text{O(1D)}$ ) :



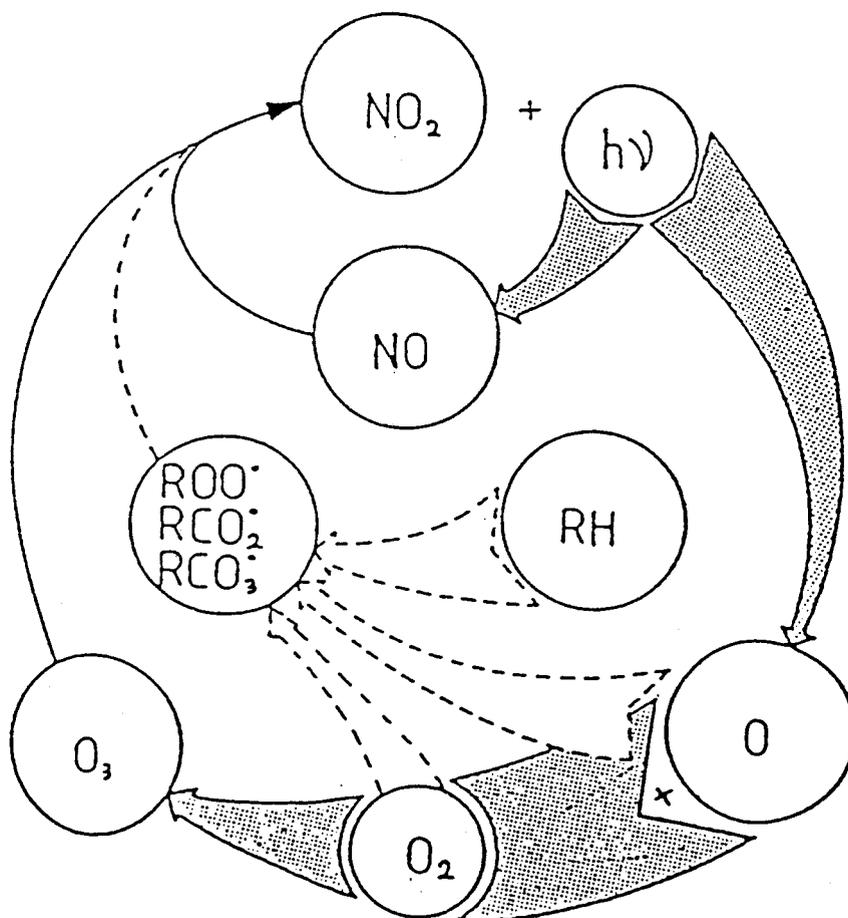
lesquels réagissent avec M pour donner des atomes d'oxygène dans l'état fondamental  $\text{O(3P)}$  ou peuvent réagir avec  $\text{H}_2\text{O}$  gazeux pour conduire à la formation de radicaux hydroxyles OH.



La source primaire de radicaux OH est donc la photolyse de l'ozone. Ces radicaux jouent un rôle clé dans la chimie troposphérique. En zone propre, il existe naturellement des composés hydrocarbonés (méthane et CO) avec lesquels va réagir OH selon les cycles suivants :

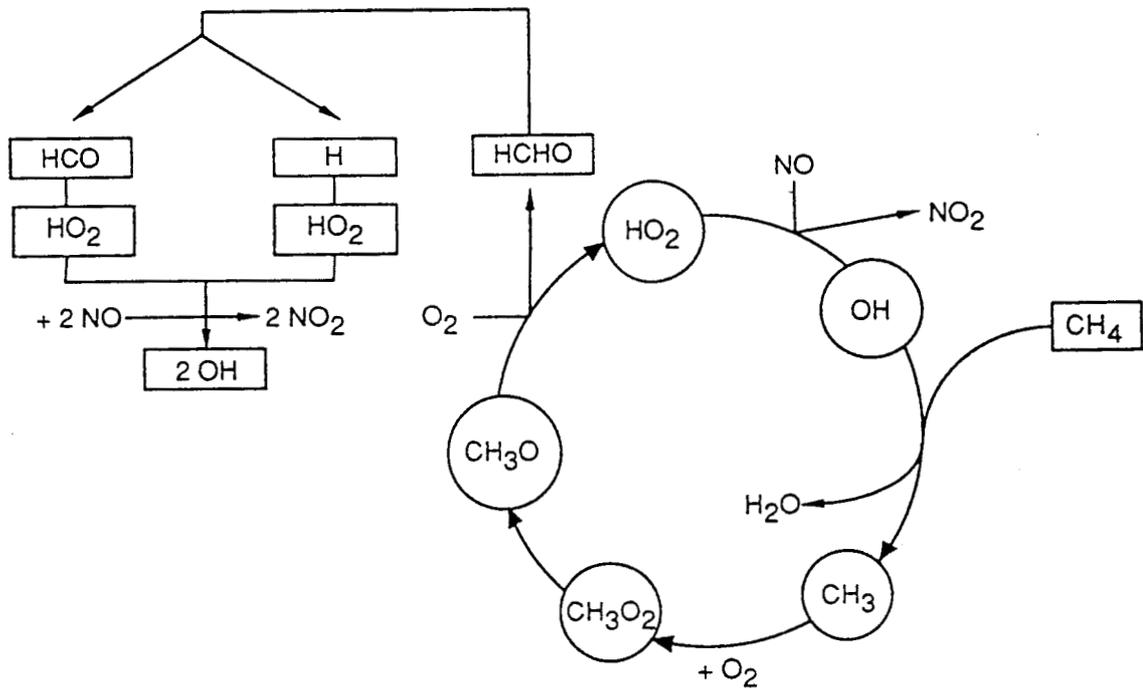


**Figure 31** : Cycle photolytique du dioxyde d'azote dans l'atmosphère en l'absence d'hydrocarbures (Cycle de CHAPMAN).

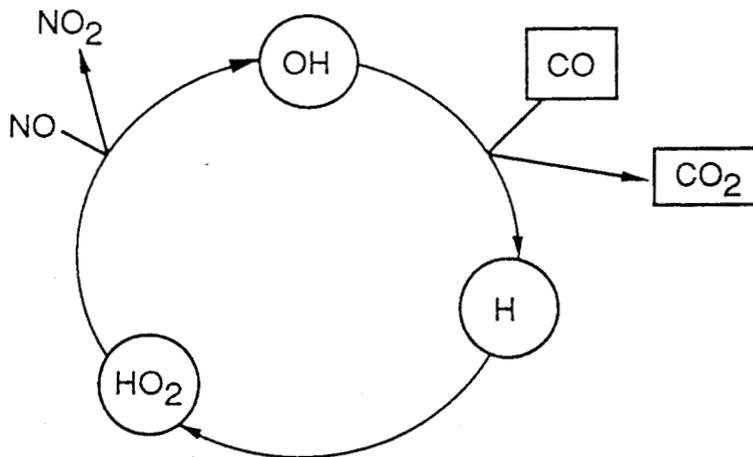


**Figure 32** : Intervention des hydrocarbures dans le cycle photolytique du dioxyde d'azote.

- Pour  $\text{CH}_4$  :



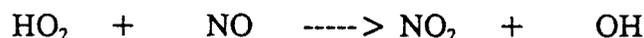
- Pour le  $\text{CO}$  :



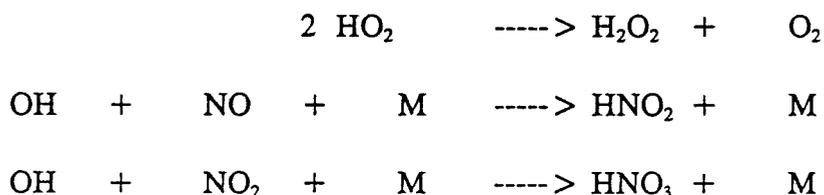
Dans les deux cas, chaque espèce radicalaire créée par une réaction est consommée par la réaction suivante. La dernière réaction génère le radical  $\text{OH}$  initialement utilisé. La réaction peut donc avoir lieu un grand nombre de fois selon le même mécanisme : c'est un mécanisme radicalaire à chaîne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

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

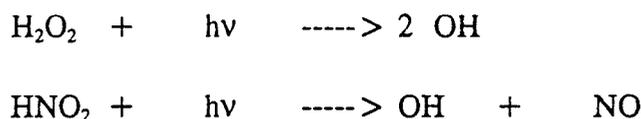
Le radical HO<sub>2</sub> est donc lié intimement au radical OH par l'intermédiaire de la réaction :



Les réactions importantes de disparition des radicaux sont :



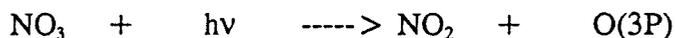
Ces trois espèces chimiques ainsi formées (péroxyde d'hydrogène, acide nitreux, acide nitrique) peuvent passer en solution dans les gouttes d'eau des nuages ou des précipitations. Notons que la photolyse du peroxyde d'hydrogène et de l'acide nitreux peut être à son tour une source de radicaux OH.



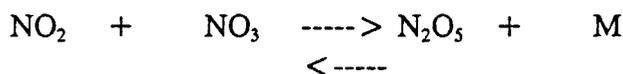
Le radical nitrate NO<sub>3</sub> est formé principalement par la réaction :



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



Sa concentration peut devenir importante lorsque les concentrations en NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> sont élevées, à la tombée du jour. N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (anhydride nitrique ou hémipentoxyde d'azote) formé par la réaction entre NO<sub>2</sub> et NO<sub>3</sub> :

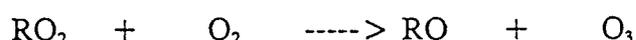


peut constituer un réservoir de radicaux nitrates et une source d'acide nitrique par la réaction avec H<sub>2</sub>O.

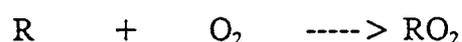
## 1.4.2 Chimie de la troposphère polluée

En troposphère polluée, interviennent de nombreuses espèces hydrocarbonées que l'on ne trouve pas en zone non polluée. Ces espèces pourront intervenir sur le cycle photochimique du dioxyde d'azote.

Les deux premières réactions (J<sub>1</sub>) et (K<sub>2</sub>) de ce cycle 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 NO<sub>2</sub> par un mécanisme autre que la réaction avec l'O<sub>3</sub> et que les radicaux peroxy (RO<sub>2</sub>) produits par la dégradation photochimique des COV (figure 32) peuvent compléter ce rôle.



Durant nombre d'années il a été difficile de comprendre comment les hydrocarbures pouvaient former des radicaux RO<sub>2</sub>. Les investigations de DEMERJIAN, KERR et CALVERT (31) ont montré que le radical OH jouait un rôle crucial dans la formation des oxydants photochimiques. En fait, il forme des radicaux alcoyles (R) en réagissant avec les hydrocarbures (RH), ces radicaux réagissent ensuite rapidement avec l'oxygène moléculaire pour former les radicaux peroxydés :



Les composés organiques incluent les aldéhydes (RCHO) ainsi que les hydrocarbures tels que l'éthylène, les alcènes à double liaison carbon-carbon interne ou externe, les alcanes et les aromatiques que l'on symbolise par la formule générale RH. Les composés organiques peu réactifs tels que le méthane, qui est un composé abondant dans l'atmosphère, et l'éthane, ne sont pas facilement oxydés et ne seront importants que dans des zones propres ou rurales.

La formation de fortes quantités d'ozone nécessite donc un mécanisme qui consomme rapidement NO et qui génère du NO<sub>2</sub>. En milieu pollué, ceci est réalisé par le couplage du cycle photochimique du dioxyde d'azote avec la dégradation des hydrocarbures (figure 33) (32). En effet, les radicaux HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub>, formés suite aux réactions des radicaux OH sur les hydrocarbures, oxydent rapidement NO en NO<sub>2</sub> avec régénération du radical OH :



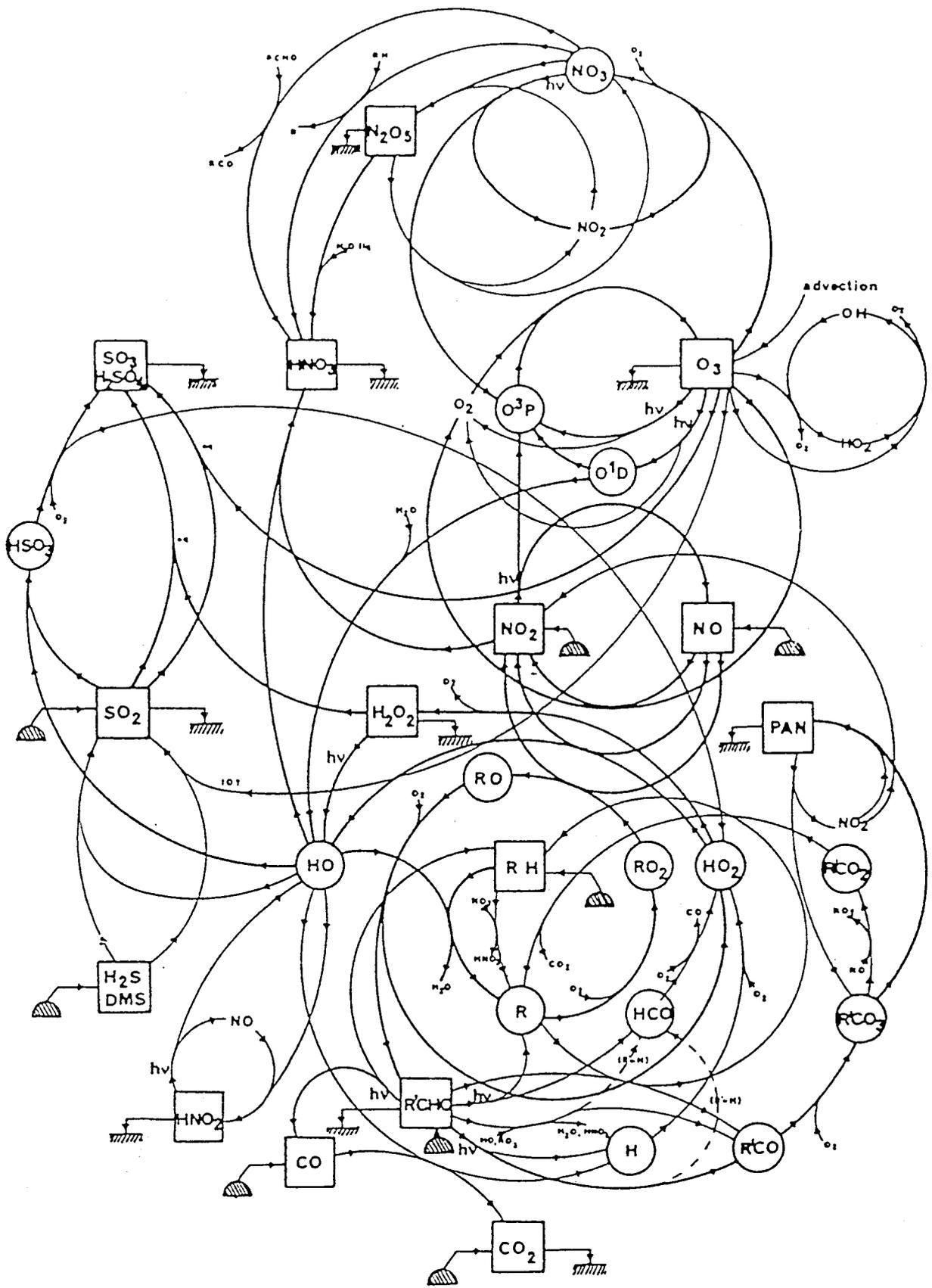
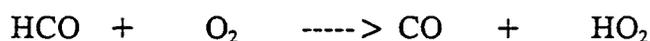


Figure 33 : Principales voies de formation du smog photochimique. (32)

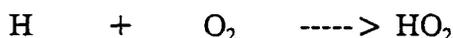
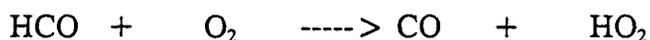
Ces réactions sont en compétition avec la réaction de l'ozone avec NO, et défavorisent celle-ci, l'ozone peut alors s'accumuler. Les espèces radicalaires sont générées et régénérées à des étapes variées dans les chaînes de décomposition des hydrocarbures mises en évidence à des échelles de temps variées.

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

- pour les aldéhydes supérieurs :



- pour le formaldéhyde :



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 CO<sub>2</sub> par des intermédiaires de réaction tels que les aldéhydes, les cétones, les glyoxals etc... qui sont éventuellement convertis en produits stables (figure 34 et 35).

Les NO<sub>x</sub> sont convertis en produits secondaires tels que HNO<sub>3</sub> et le PAN et ses homologues par des réactions telles que :



Le radical NO<sub>3</sub> formé suite à la réaction de NO<sub>2</sub> avec l'ozone ne peut être mesuré que la nuit car la concentration de NO est faible. En effet, en présence de NO, NO<sub>3</sub> réagit rapidement avec NO pour reformer NO<sub>2</sub> :



NO<sub>3</sub> 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 :



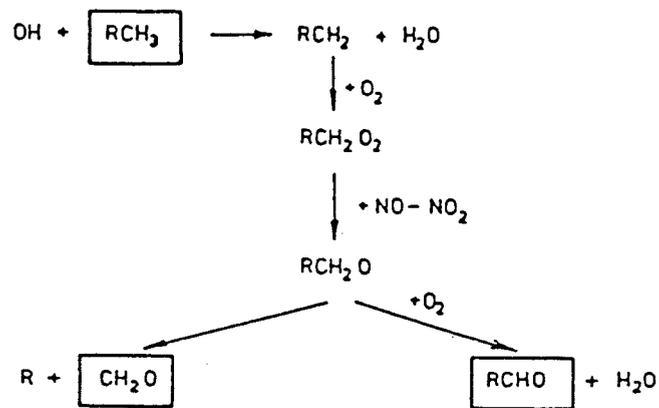


Figure 34 : Chimie de l'oxydation atmosphérique des alcanes.

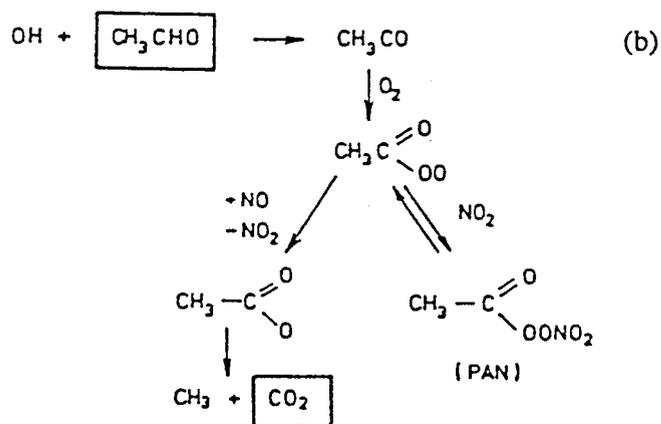
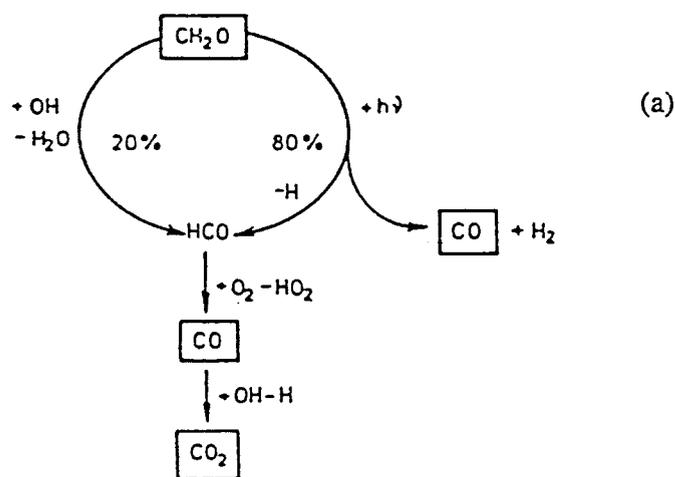


Figure 35 : Schéma d'oxydation troposphérique du formaldéhyde (a) et de l'acétaldéhyde (b).

Le moteur de cette chimie complexe est donc la photolyse d'un certain nombre d'espèces ( $O_3$ ,  $NO_2$ , 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

\*\*\*\*\*

## Premier chapitre

(1) PASQUILL F., The calculation of atmospheric dispersion from a stack. Concawe publication, La Haye, p 57, 1966.

(2) LODGE J.P., Jr., Selection of the smog of London, Two Prophecies, Maxwell Reprint Co., Elmsford, New-York, 1969.

(3) BONNEAU M., LANDMANN G., Le dépérissement des forêts en Europe, La Recherche, p 205, Décembre 1988.

(4) ATKINSON R., LLOYD A.C., Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog, J.Phys.Chem.Ref.Data, vol.13, n°2, p 315, 1984.

(5) ATKINSON R., BAULCH D.L., COX R.A., HAMPSON R.F., KERR J.A., TROE J., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry supplement III, J.Phys.Chem.Ref.Data, vol.18, n°2, p 881, 1989.

(6) United Nations, Economic and Social Council, Economic Commission for Europe, Draft report on nitrogen oxides, EB.AIR/WG.3/R.3, 1986.

(7) BAULCH D.L., COX R.A., CRUTZEN P.J., HAMPSON R.F., KERR J.A., TROE J., WATSON R.T., Evaluated kinetics and photochemical data for atmospheric chemistry supplement 1., J.Phys.Chem.Ref.Data, 11, pp 327-496, 1982.

(8) EHHALT D.H., DRUMMOND J.W., The tropospheric cycle of NO<sub>x</sub>, Chemistry of the unpolluted and polluted troposphere, Eds. H.W. Georgii et W. Jaeschke, pp 219-251, D.Riedel, Dordrecht, 1982.

(9) LOGAN J.A., Nitrogen oxides in the troposphere : global and regional budgets, J.Geophys.Res., 88, pp 10785-10807, 1983.

(10) STEDMAN D.H., SHETTER R.E., The global budget of atmospheric nitrogen species, Trace Atmospheric Constituents, Ed. S.E. Schwartz, pp 411-454, John Wiley, New-York, 1983.

(11) 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.

- (12) HAMEED S., DIGNON J., Changes in the geographical distributions of global emissions of NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> from fossil-fuel combustion between 1966 and 1980, *Atmos. Environ.*, 22, 3, pp 441-449, 1988.
- (13) RASMUSSEN R.A., CHATFIELD R.B., HOLDREN M., ROBINSON E., Hydrocarbons levels in a midwest open forested area. Technical report to coordinating research council. Inc. 219 Perimeter Center Parkway, Atlanta GA 30346, USA, 1976.
- (14) JUNGE C.E., Air chemistry and radioactivity. International geophysical series. Van Mieghen, J (ed.) Vol. 4, New-York, Academic Press, 1963.
- (15) ZIMMERMAN P.R., CHATFIELD R.B., FISHMAN J., CRUTZEN P.J., HANST P.L., Estimates of the production of CO and H<sub>2</sub> from the oxydation of hydrocarbon emissions from vegetation, *Geophys. Res. Lett.*, 5, pp 679-682, 1978.
- (16) HANST P.L., SPENCE J.W., EDNEY E.O., Carbon monoxide production in photooxydation of organic molecules in air, *Atmos. Environ.*, 14, pp 1077-1088, 1980.
- (17) Organisation for Economic Co-Operation and Development, Photochemical smog - Contribution of Volatile Organic Compounds, OCDE, 1982.
- (18) 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, pp 692-696, 1976.
- (19) FINLAYSON B.J., PITTS J.N., Photochemistry of the polluted troposphere, *Science*, 192, p 111, 1976.
- (20) HOUGH A.M., DERWENT R.G., Computer modelling studies of the distribution of photochemical ozone production between different hydrocarbons, *Atmos. Environ.*, 21, 9, pp 2015-2033, 1987.
- (21) CODDEVILLE P., GUILLERMO R., HOUDRET J.L., DECHAUX J.C., CAZIER F., ZIMMERMANN V., BELIN C., Lutte contre les oxydants photochimiques. Campagne de Fos-Berre 1987, rapport final dans le cadre de la convention n° S.87.153.0.0.
- (22) U.S. Environmental Protection Agency : Air quality criteria for ozone and other photochemical oxidants, review draft, EPA 600/8-84-020A, Research Triangle Park N.C. 27711, 1984.
- (23) JOHNSON W.B., VIEZEE W., Stratospheric ozone in the lower troposphere - I. Presentation and interpretation of aircraft measurements, *Atmos. Environ.*, 15, p 1309, 1981.  
VIEZEE W., JOHNSON W.B., SINGH H.B., II. Assessment of downward flux and ground-level impact, *Atmos. Environ.*, 17, p 1979, 1983
- (24) HANST P.L., WILSON W.E., PATTERSON R.K., GAY B.W., CHANEY L.W., A spectroscopic study of California smog, EPA report 650/4-75-006, 1975.

(25) COX R.A., ROFFEY M.J., Thermal decomposition of peroxyacetyl nitrate in the presence of nitric oxide, Environ. Sci. Technol., 11, pp 900-906, 1977.

(26) HARRIS G.W., CARTER W.P.L., WINER A.M., PITTS J.N., PLATT V., PERNER D., Observations of nitrous acid in the Los Angeles atmosphere and implications for predictions of ozone - Precursors relationships, Environ. Sci. Technol., 16, 7, pp 414-419, 1982.

(27) HAAGEN-SMIT A.J., Ind. Eng. Chem., 44, pp 1342-1346, 1951.

(28) KOK G.L., DARNALL K.R., WINER A.M., PITTS J.N., GAY B.W., Ambient air measurements of hydrogen peroxide in the california south coast air basin, Environ. Sci. Technol., 12, 9, p 1077, 1978.

(29) JACOB P., TAVARES T.M., KLOCKOW D., Methodology for the determination of gaseous hydrogen peroxide in ambient air, Fresenius Z. Anal. Chem., 325, p 359, 1986.

(30) KLEINDIENST T.E., SHEPSON P.B., NERO C.M., ARNTS R.R., TEJADA S.B., MACKAY G.I., MAYNE L.K., SCHIFF H.I., LIND J.A., KOK G.L., LAZRUS A.L., An intercomparaison of formaldehyde measurement techniques at ambient concentration, Atmos. Envir., 22, 9, p 1931, 1988.

(31) DEMERJIAN K.L., KERR J.A., CALVERT J.G., The mechanisme of photochemical smog formation, Adv. in Environ. Sci. Technol., 4, 1, 1974.

(32) TOUPANCE G., L'ozone dans la basse troposphère; théorie et pratique, Pollution Atmosphérique, 117, pp 32-42, 1988.

\*\*\*\*\*

# Chapitre 2

## Modélisation de la pollution photochimique

### 2.1 Buts et intérêts de la modélisation

La chimie au niveau de la troposphère est très complexe, cela est dû à la présence d'un grand nombre d'espèces chimiques réagissant entre elles en interaction avec divers paramètres physiques et météorologiques. Une première approche du phénomène s'est faite par l'utilisation des chambres de simulation, dans le but d'établir des relations entre la formation des oxydants photochimiques et la présence d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote dans l'atmosphère. Cette méthode fut complétée par la mise au point de modèles mathématiques reproduisant les divers facteurs atmosphériques (facteurs physiques, chimiques et météorologiques).

Ce n'est que depuis 25 ans que se sont développés des modèles prédisant les concentrations ambiantes de polluants à partir de la connaissance des émissions de précurseurs (nature chimique, concentration, situation des sources, variations spatiales et temporelles), de la chimie (cinétique thermique et photolytique des mécanismes convertissant les polluants primaires en polluants secondaires), de la météorologie ainsi que la topographie et incluant des paramètres tels que la température, la pression, l'humidité relative, la vitesse et direction du vent, la stabilité atmosphérique, la hauteur de mélange, 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 fixes distribuées sur une zone géographique donnée et prédisent l'évolution spatio-temporelle des concentrations des divers polluants primaires et secondaires.

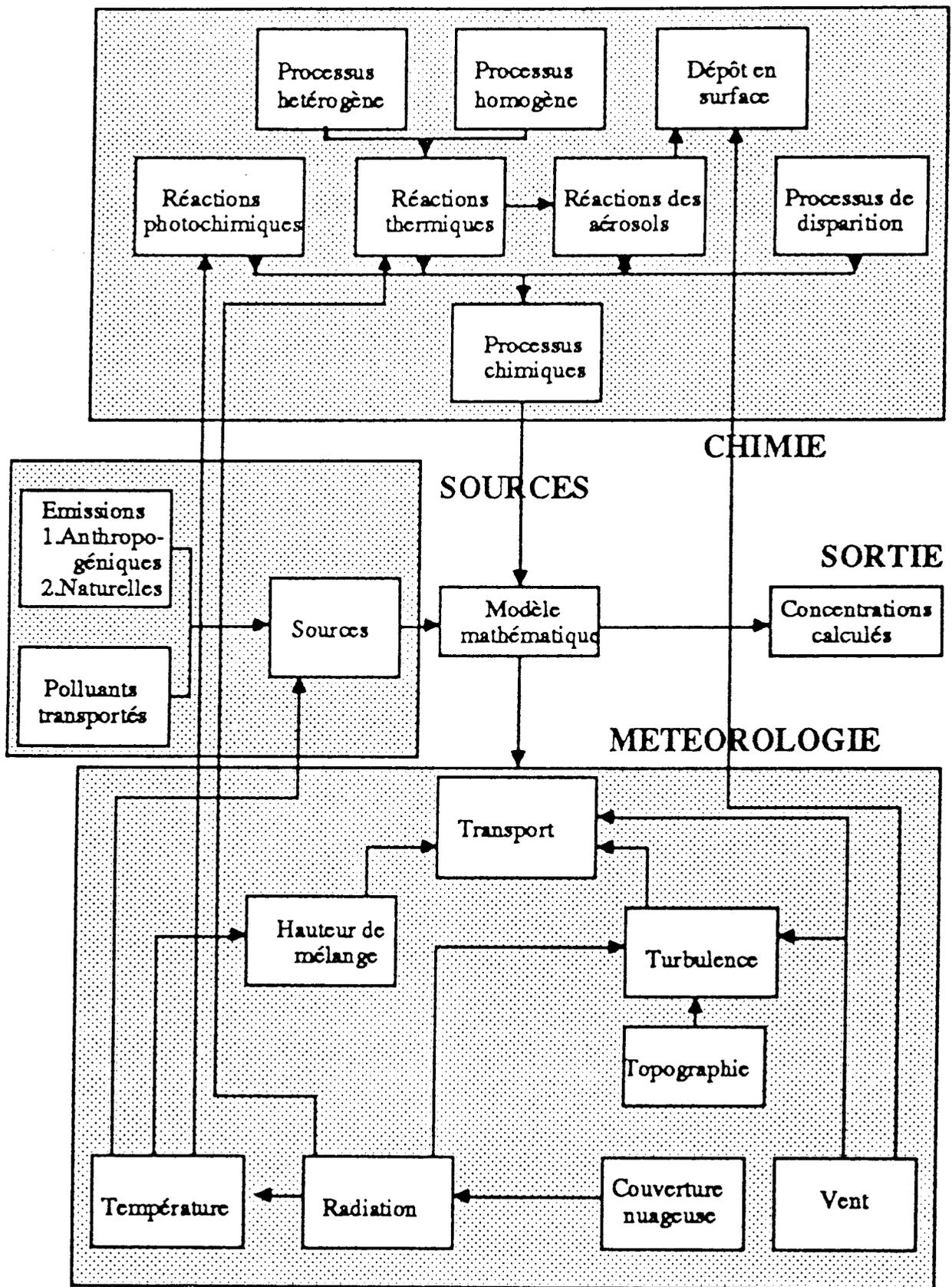


Figure 1 : Les éléments d'un modèle de boîte typique.

Les autorités politiques nationales et internationales, désireuses d'abaisser les niveaux de pollution, orientent leurs efforts sur les études de modélisation à l'échelle locale et régionale comme l'indique la formation récente au niveau français d'un groupe d'experts chargés de l'étude de " La Pollution de l'Atmosphère à l'Echelle Locale et Régionale 1991-1992 " dans le cadre du P.I.R. Environnement CNRS. Cependant, l'élaboration d'un modèle fiable n'est pas chose facile car il faut avant tout qu'il soit bien structuré et représentatif de la réalité.

Il faut ensuite l'appliquer en utilisant des données d'entrée de bonne qualité et si ces exigences sont respectées, le modèle devra être validé dans des conditions et des situations aussi variées que possible, en comparant les mesures réelles en atmosphère libre (mesures sur le terrain) et les résultats de simulation. Si cette validation s'avère correcte, le modèle doit permettre d'évaluer l'incidence de chacun des facteurs physiques, chimiques ou météorologiques intervenant dans la modélisation sur le résultat des calculs relatifs aux oxydants formés.

Une étude de sensibilité appliquée aux différents polluants primaires ou précurseurs est particulièrement importante car elle doit permettre d'orienter les politiques de réduction notamment en ce qui concerne les hydrocarbures et les oxydes d'azote. La figure 2 résume les différentes étapes nécessaires à l'orientation de ces politiques.

Dans la plupart des cas, les modèles sont utilisés en vue d'une estimation de la réduction de précurseurs à envisager pour abaisser les niveaux d'ozone troposphérique (2 à 4), mais il existe également des modèles ne donnant des informations que sur certains polluants ( $\text{NO}_2$ , sulfate, nitrate ...) (5, 6).

Dans l'approche mathématique et informatique de la modélisation, il est nécessaire d'optimiser le modèle par des modes de simplifications dans la mise en équations des processus chimiques, physiques et météorologiques afin par exemple de limiter le temps et le coût de calcul. D'autre part la formulation d'un modèle est indissociable de l'utilisation que l'on veut en faire, ainsi les divers modèles existants font l'objet d'une de ces applications :

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

Ceci conduit donc à l'existence de diverses classes de modèles.

# METHODOLOGIE GENERALE

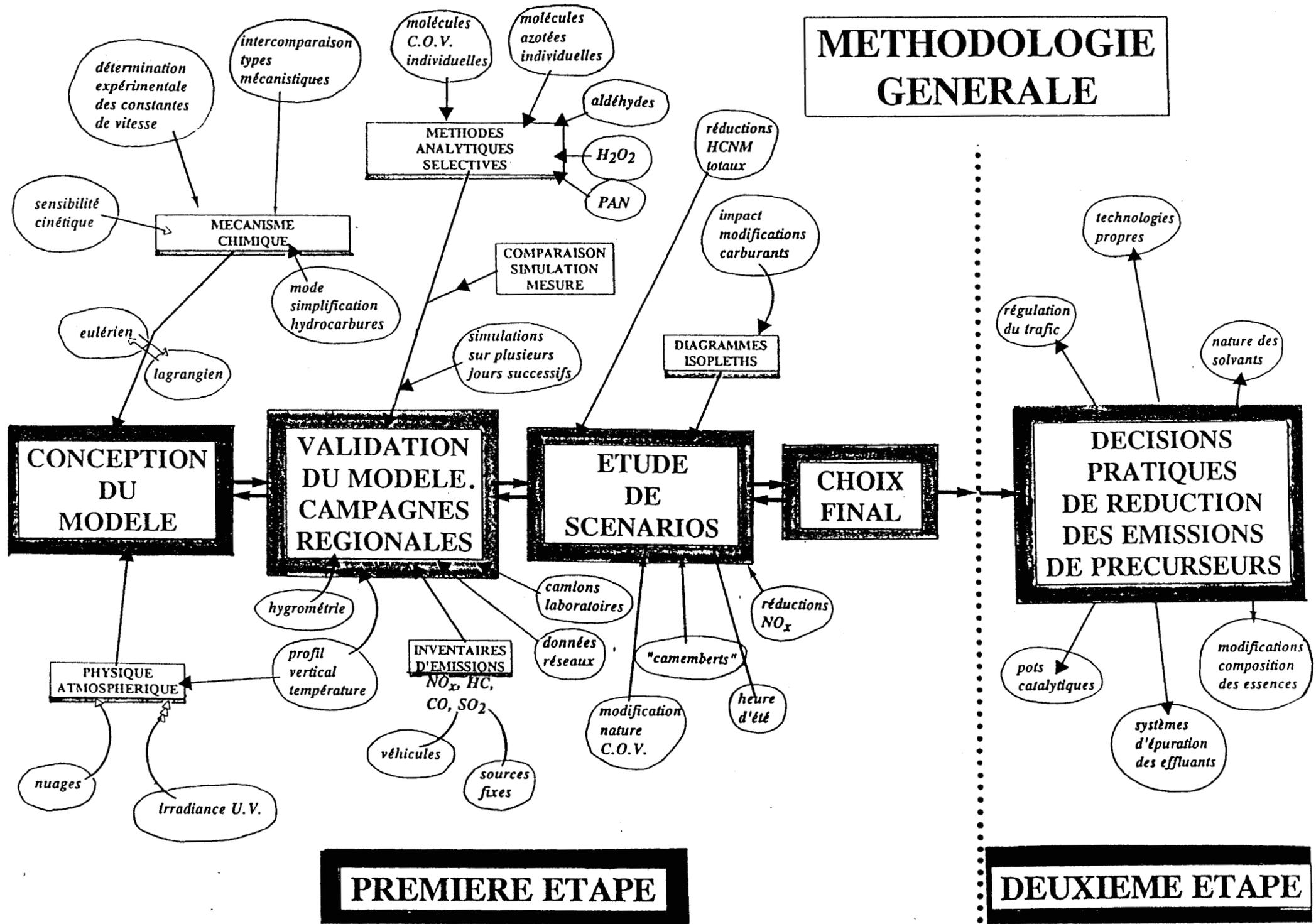


Figure 2 : Etapes nécessaires au choix de réductions des émissions.

## 2.2 Classification des divers modèles

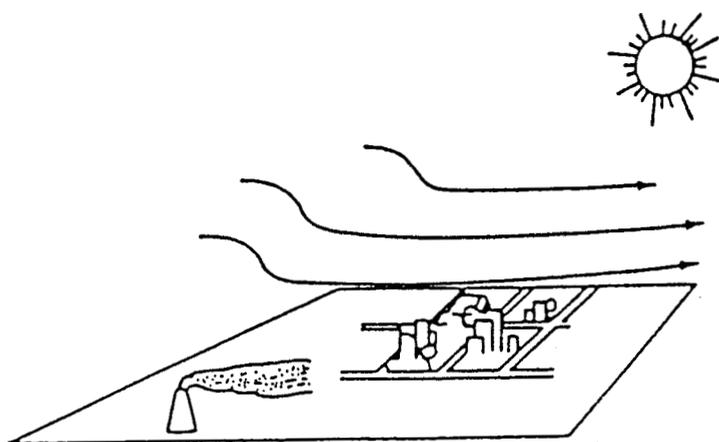
Ces classes diffèrent principalement selon le degré de sophistication du traitement mathématique (algorithmes de calcul), selon le système de coordonnées choisi ou selon la résolution verticale du modèle.

### 2.2.1 Selon le système de coordonnées

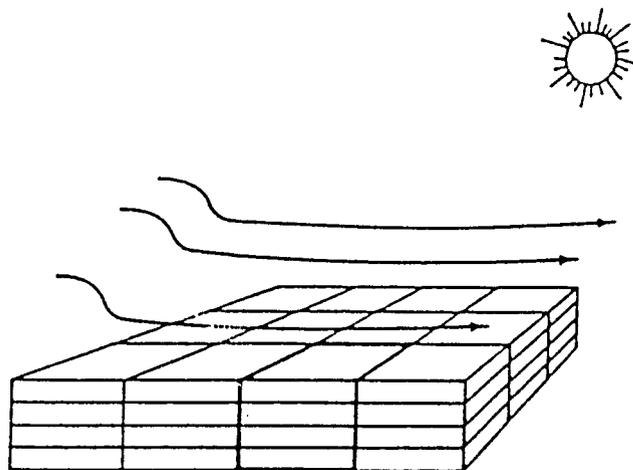
#### *Les modèles eulériens*

Les modèles eulériens distribuent le volume à étudier sur un système de coordonnées fixes ou grille (Figure 3). Chaque élément de cette grille peut couvrir une surface de 2 à 10 km<sup>2</sup> sur une hauteur de quelques centaines de mètres à 2 km. L'évolution de la concentration de divers polluants est calculée dans chaque volume élémentaire de cette grille pour une série de petits intervalles de temps (Figure 4). Il s'agit là d'une description eulérienne d'espace, les dynamiciens des fluides utilisent parfois une description eulérienne de temps dans laquelle les vitesses d'un élément en un point 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.

La complexité et la sophistication de ce type de modèle nécessitent des données d'entrée nombreuses et souvent difficiles à obtenir ainsi que des temps de calcul assez longs et coûteux.



(a) Région à modéliser



(b) Quadrillage du volume modélisé

Figure 3 : Illustration schématique de la grille utilisée dans un modèle eulérien.

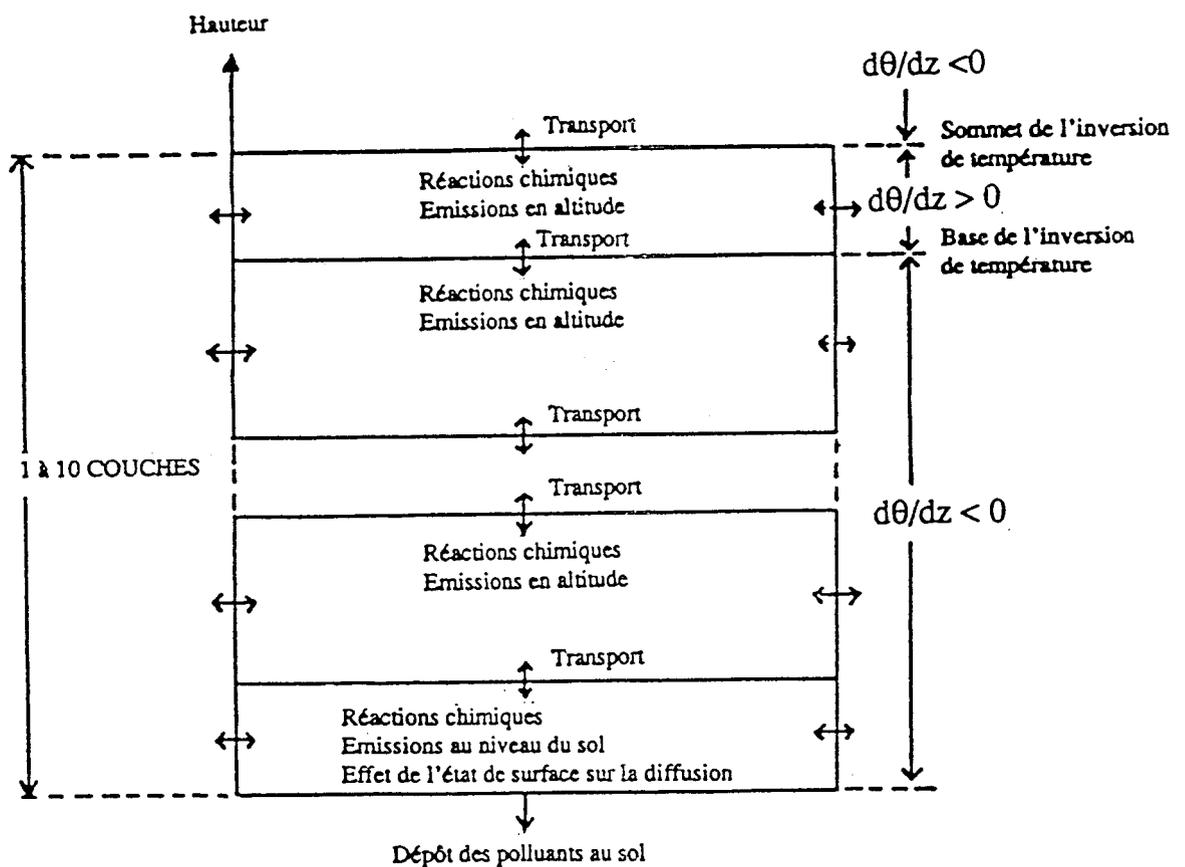


Figure 4 : Principe du modèle eulérien.

## *Les modèles lagrangiens*

Dans l'approche lagrangienne, on considère que le système de coordonnées, servant à localiser la masse d'air qui nous intéresse, n'est pas fixe et se déplace suivant les champs de vents de surface (Figure 5). Il s'agit en fait d'étudier l'évolution spatio-temporelle d'une parcelle d'atmosphère choisie. Ces modèles 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, soit orientées 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 bouffée de polluants dans l'atmosphère. Le modèle que nous allons utiliser appartient à cette catégorie.

Les modèles lagrangiens, plus simples que les modèles eulériens dans leur conception, sont plus adaptés à des problèmes de pollution locale ou régionale et sont utilisés dans l'étude de panaches urbains ou industriels.

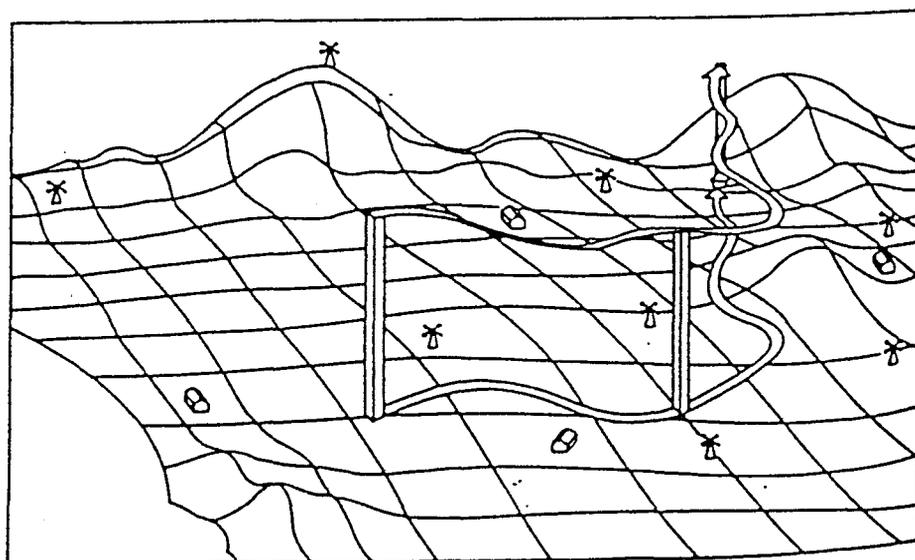


Figure 5 : Schéma d'un modèle lagrangien type.

## *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 bouffées présentes dans chaque élément de grille en fonction du temps. La technique lagrangienne est donc utilisée pour simuler le transport horizontal et la technique eulérienne est utilisée pour simuler la diffusion vertical et le gradient de température.

### 2.2.2 Selon le degré de complexité

Comme l'ont proposé PASQUILL et SMITH (7) on peut utiliser une autre classification, les divers types de modèle 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 tous cas particulier dont la mise en oeuvre est coûteuse et pouvant suivre l'évolution des polluants à courte et longue distance

### 2.2.3 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

## 2.3 Examen des principaux modèles existants

Nous allons maintenant examiner les modèles les plus connus. 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 à 2500 km | méso-échelle  |
| - plus de 2500 km | macro-échelle |



Un exemple de résultats de simulations effectuées avec divers scénarios de réduction des émissions automobiles est présenté sur la figure 7 en ce qui concerne l'ozone, et dans le cas d'utilisation de pots catalytiques trois voies.

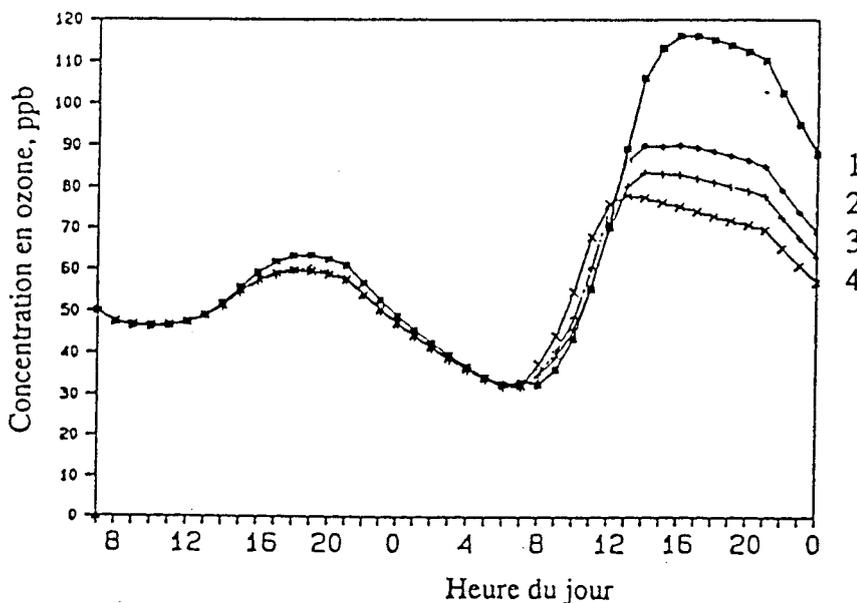


Figure 7 : Concentrations calculées en ozone lors de l'évolution spatio-temporelle du panache de Londres selon 4 scénarios de réduction d'émissions :

- 1 - Situation actuelle servant de référence
- 2 - Utilisation de pots catalytiques 3 voies sans contrôle de CO
- 3 - Utilisation de pots catalytiques 3 voies avec contrôle du CO
- 4 - Pots catalytiques et contrôle des moteurs diesels

### 2.3.2 Le modèle RTM

Le modèle RTM (ou SAI), initialement conçu par Systems Applications Inc. (Californie), est un modèle eulérien. La structure du modèle a été décrite en 1979 par REYNOLDS, TESCHE et REID (11). Il a été appliqué aux USA et en Europe dans le cadre du projet européen PHOXA.

Les simulations sont réalisées sur une grille tri-dimensionnelle, formée de volumes élémentaires de 10 à 80 km de large, répartis en trois couches atmosphériques s'étendant jusqu'à 6000 m d'altitude. Le mécanisme chimique incorporé au modèle est de type Carbon-Bond (CB IV). Ce modèle considère aussi les phénomènes de dépôt sec, de diffusions horizontale et verticale ainsi que la rugosité du sol. Les émissions sont supposées subir un mélange instantané dans chaque élément de la grille. Une représentation schématique de la structure verticale du modèle RTM version II est présentée sur la figure 8.

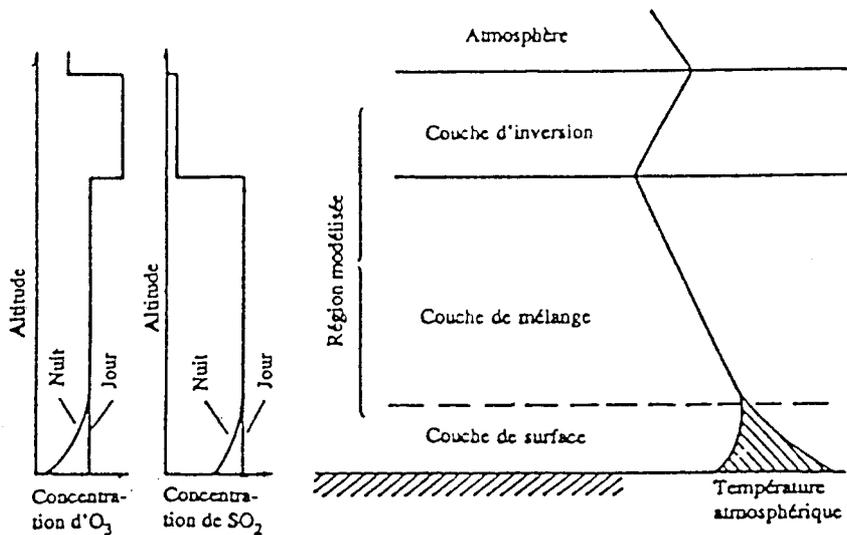


Figure 8 : Représentation schématique de la structure verticale du modèle RTM II.

Ce modèle a été appliqué dans de nombreuses villes comme Los Angeles, Denver, Las Vegas aux Etats Unis mais également en Europe, à Turin (12), Cologne et aux Pays-Bas (13a au 13d). Une comparaison des mesures d'ozone effectuées à la station de Montague (Massachussets, USA) en 1978 sur deux périodes de 4 jours, aux résultats de simulations numériques est présentée sur la figure 9 et montre un bon accord entre mesures et simulations.

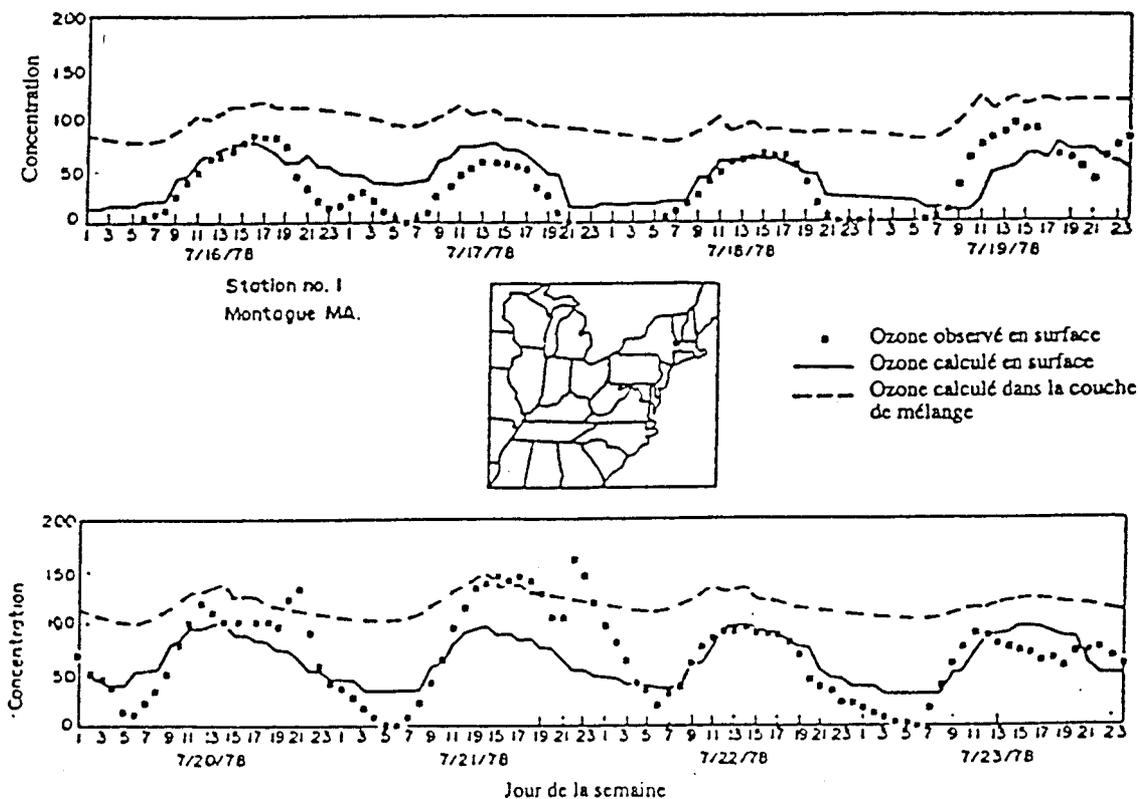


Figure 9 : Comparaison des mesures et des résultats de calculs pour la concentration d'ozone pour deux périodes de 4 jours en appliquant le modèle RTM III à la station de Montague (Massachussets, USA).

### 2.3.3 Les modèles du CIT

Ces modèles ont été développés par l'équipe de SEINFELD (14 et 15) au CIT (California Institut of Technology), ils consistent en une approche lagrangienne implanté sur des grilles eulériennes, ce sont donc des modèles hybrides très sophistiqués.

Ce type de modèle a été appliqué au bassin de Los Angeles (figure 10) et étudie la formation d'ozone, de  $\text{NO}_2$ , d'acide nitrique et de PAN. La chimie des composés azotés est tout particulièrement développée et notamment en ce qui concerne les processus nocturnes.

Les données météorologiques, les détails topographiques et les inventaires d'émissions en CO,  $\text{NO}_x$  et hydrocarbures (figure 11) ont été introduits dans un système constitué de grilles de 5 km sur 5 km couvrant une surface de 150 km sur 400 km. L'ensemble est divisé verticalement en cinq cellules de 38, 116, 154, 363 et 429 m représentant donc 1100 m par rapport au niveau du sol.

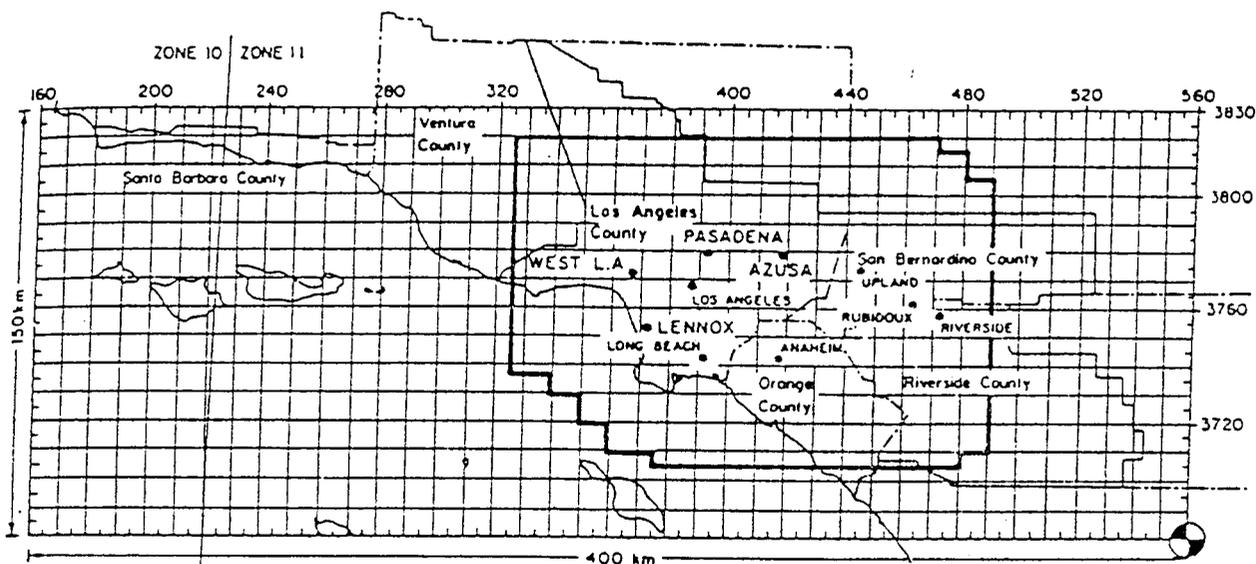


Figure 10 : Délimitation de la zone modélisée en Californie.

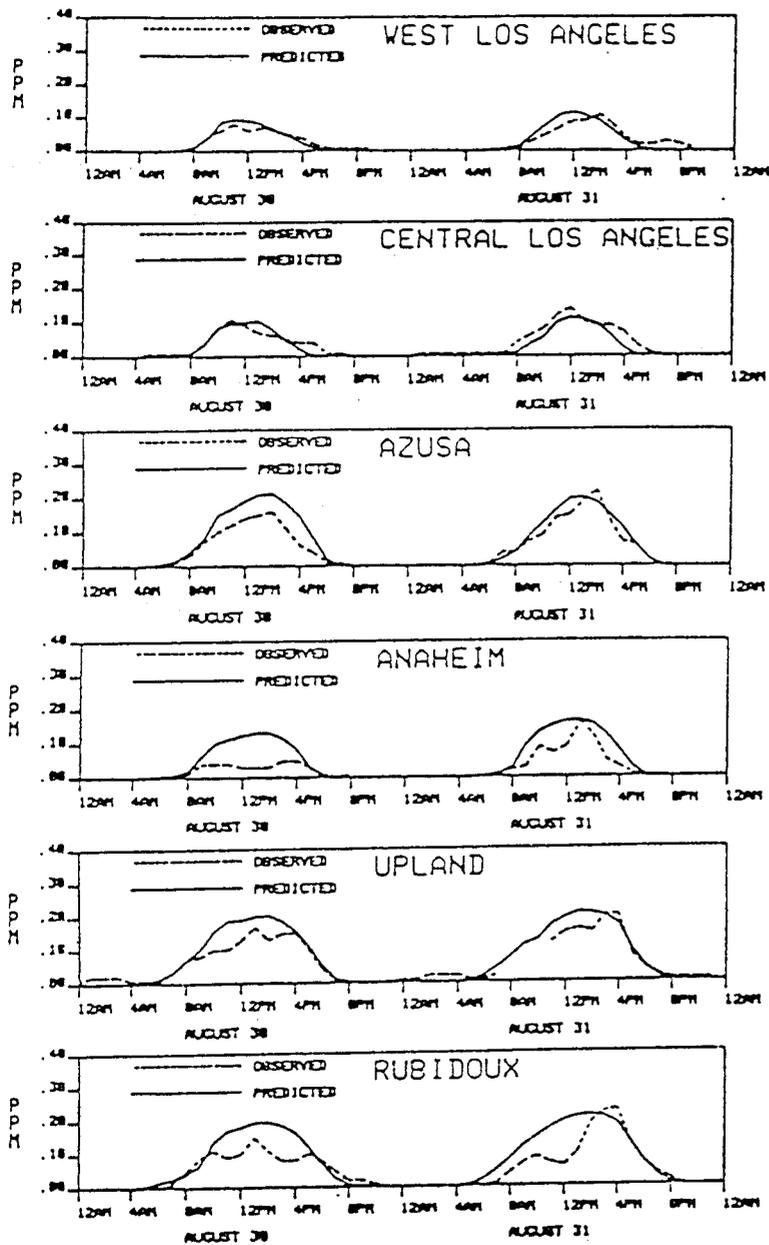


Figure 12 : Comparaison des concentrations en ozone modélisées et mesurées.

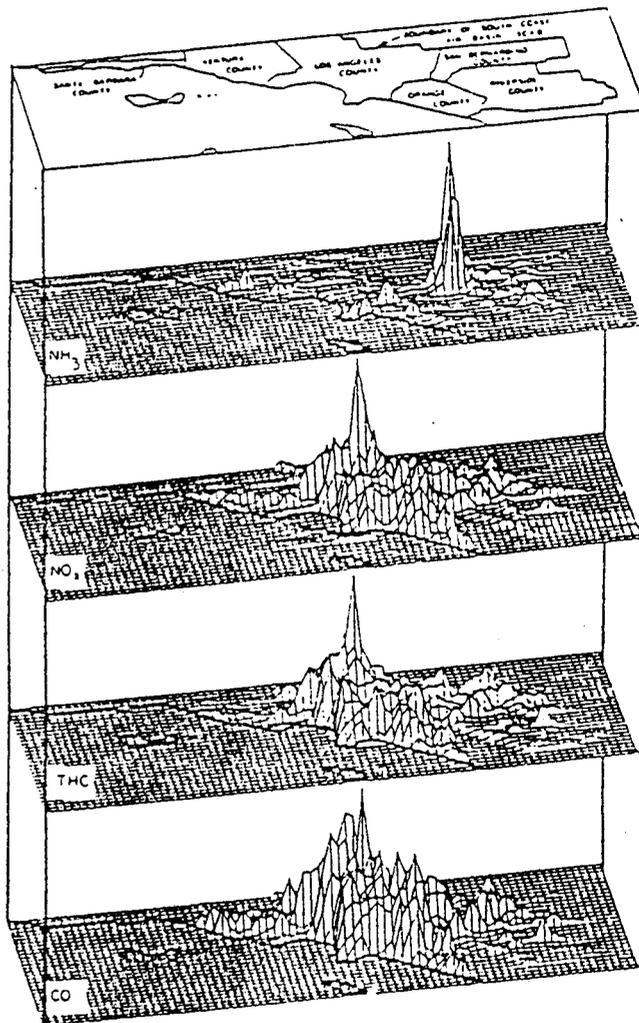


Figure 11 : Distribution spatiale de NH<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, les hydrocarbures totaux et CO dans la grille pour l'été 1982.

Les comparaisons simulations-mesures d'ozone pour six stations de mesures du bassin de Los Angeles (figure 12) indiquent qu'il existe une bonne corrélation. Il en est de même pour  $\text{NO}_2$  comme on peut le voir sur la figure 13.

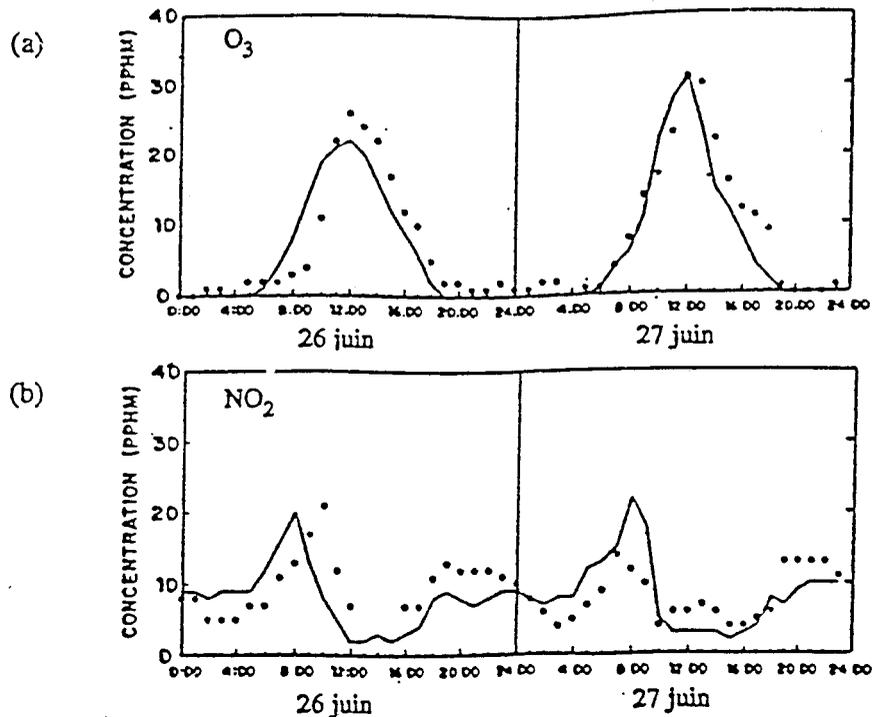


Figure 13 : Comparaison des concentrations mesurées (cercles) et calculées (trait plein) pour l'ozone et  $\text{NO}_2$  à Pasadena selon un modèle de SEINFELD.

### 2.3.4 Le modèle de PETERS

Il résulte de plusieurs améliorations d'un modèle initialement proposé par BAZZELL et PETERS (16), amélioré par BALKO et PETERS (17). L'article le plus récent de CARMICHAEL, PETERS et KITADA (18) relatif à ce modèle dit de seconde génération est caractérisé par une prise en compte plus détaillée des phénomènes tels que les échanges entre la couche limite et l'atmosphère libre par ciel clair ou en présence de nuages, ainsi que la prise en compte de la chimie en phase aqueuse dans les nuages ou hors des nuages.

Ce modèle eulérien considère 41 espèces chimiques dont des alcanes, des oléfines, des aromatiques, l'éthylène, le formaldéhyde et les aldéhydes supérieurs ainsi que les oxydes d'azotes,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{HO}_2$  et  $\text{O}_3$ . Le mécanisme chimique comporte donc des réactions homogènes, la formation d'aérosols et de la chimie en phase aqueuse, il est présenté de façon schématique figure 14.

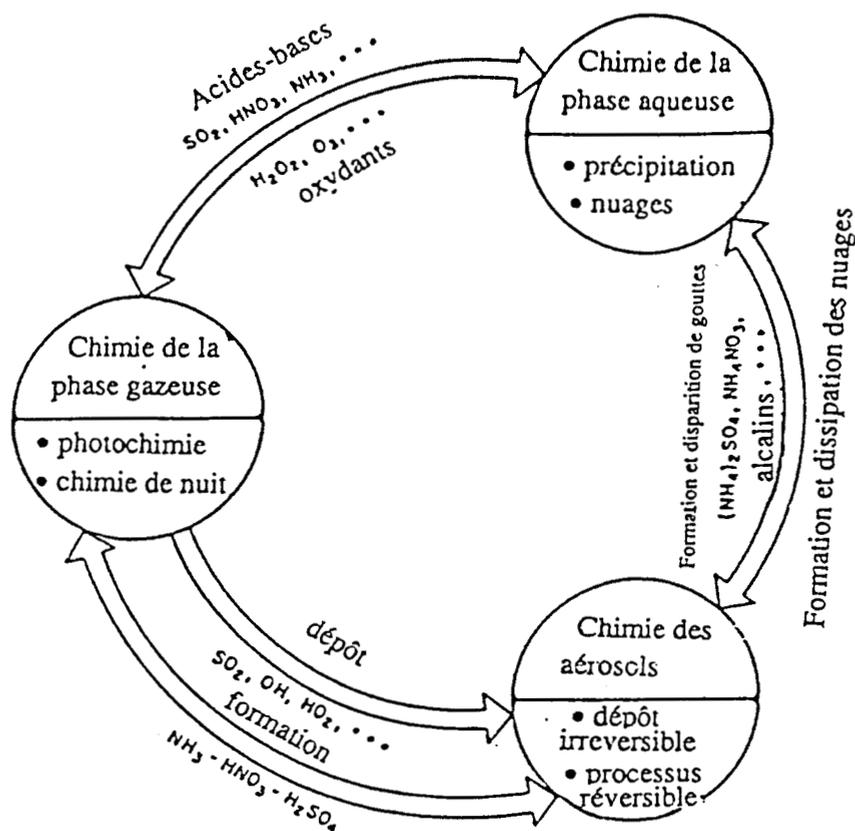


Figure 14 : Représentation schématique des processus chimiques pris en compte dans le modèle de PETERS.

Jusqu'à présent ce modèle n'a fait l'objet que de peu d'études comparatives mesures-simulations.

### 2.3.5 Le modèle du Laboratoire d'Aérodologie de Toulouse

C'est un modèle lagrangien (19) de structure voisine du modèle AERE mais le mécanisme chimique est conçu pour une application en "zone propre". En effet, ce dernier ne considère que  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$  et l'isoprène comme espèces hydrocarbonées primaires. Le modèle définit trois 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 qui apparaît la nuit entre le sommet de l'inversion nocturne et le sommet de la couche limite
- une troisième couche correspondant à l'atmosphère libre.

Ce modèle tient compte du phénomène du dépôt sec en surface. Il a été appliqué au cas du passage d'une masse d'air non polluée d'origine océanique passant par sur une zone rurale. Dans ces conditions, la modélisation indique que la destruction chimique de l'ozone est prépondérante l'après-midi alors que la nuit, la destruction résulte essentiellement du dépôt sec au sol.

Le modèle permet de calculer l'évolution du profil vertical des différents constituants. L'équation générale de conservation a été résolue à l'aide des 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 donnent à penser que la variation journalière d'ozone près du sol atteignant un maximum le jour et un minimum la nuit est surtout liée dans le cas de zones propres 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 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.

### 2.3.6 Le modèle LIDU

Notre modèle est un modèle lagrangien, il nous a été fourni dans sa version de base par l'agence américaine de protection de l'environnement (U.S. EPA). La première version, dénommée OZIP (Ozone Isopleths Plotting Package) a été conçue en 1978 par WHITTEN et HOGO (20).

Depuis, un certain nombre de modifications ont été réalisées afin d'améliorer la représentativité physico-chimique du modèle et d'augmenter sa compatibilité à de nombreux systèmes informatiques.

Cette dernière version du programme est rédigée en fortran 77 et comporte 42 sous-programmes, elle tourne sur un ordinateur Cyber 962-32 pourvu d'un système d'exploitation NOS-VE au Centre Interuniversitaire de Traitement de l'Information de Lille (CITI).

#### *Conception du modèle*

Le modèle décrit l'évolution spatio-temporelle d'une colonne qui contient initialement des hydrocarbures non méthaniques (HCNM), des oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>) ainsi que de l'ozone (O<sub>3</sub>) et d'autres espèces et qui est soumise lors de son déplacement au flux ultra-violet solaire (figure 15).

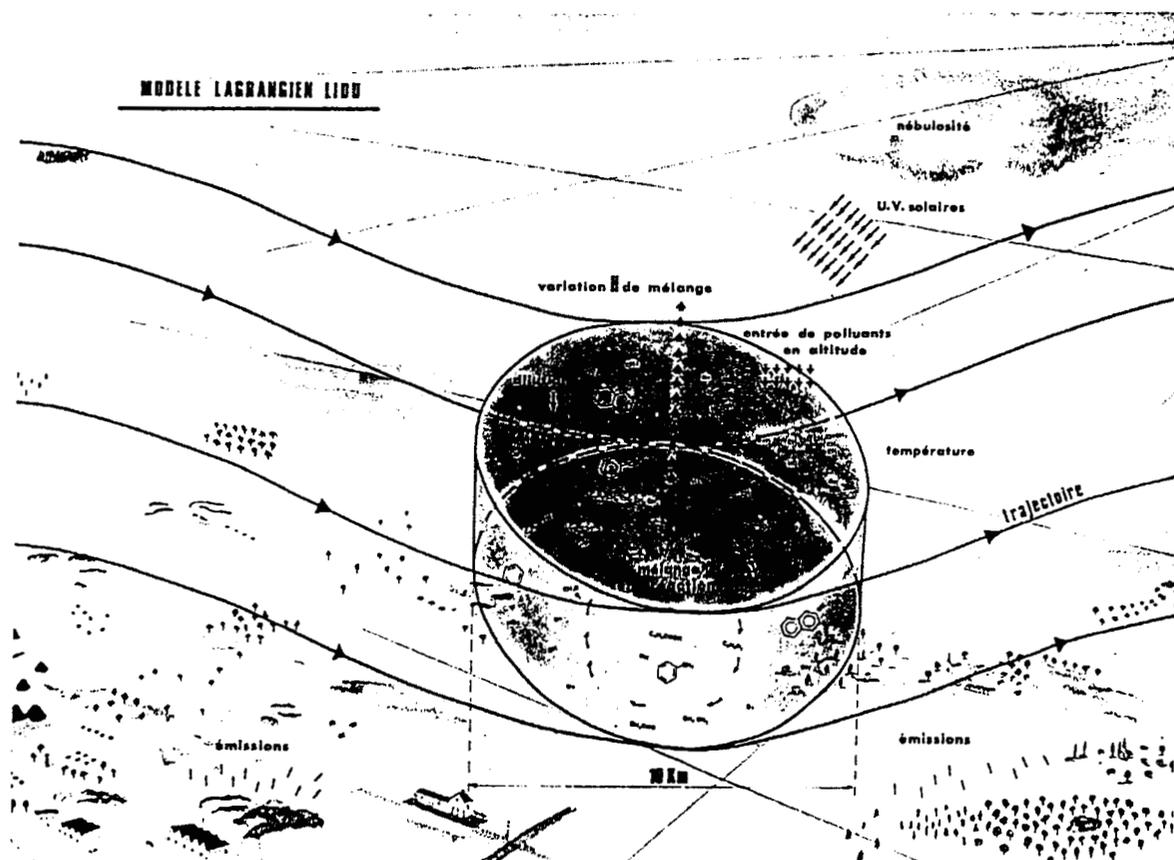


Figure 15 : Illustration schématique des processus pris en compte dans le modèle lagrangien LIDU.

La hauteur et le diamètre de la colonne sont choisis de telle façon que 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 que l'échange horizontal aux limites de la colonne soit faible comparé au volume d'air de la colonne).

Lors du déplacement de la colonne, la couche de mélange, c'est à dire la hauteur de la colonne, augmente entraînant la dilution des polluants de la colonne ainsi que l'entraînement de polluants se trouvant en altitude vers l'intérieur de la colonne.

Sous l'effet des radiations solaires, l'ensemble des espèces initialement présentes dans la masse d'air interagissent et conduisent à un grand nombre de réactions radicalaires, thermiques ou photolytiques. Un mécanisme chimique est donc nécessaire pour simuler les réactions chimiques qui se déroulent dans la colonne.

### *Données d'entrées du modèle*

Le programme contient une base de données d'entrée par défaut que l'on doit généralement modifier lorsqu'on veut effectuer une simulation simple ou bâtir un diagramme isopleth en vue de l'élaboration d'une stratégie de contrôle. Ce rôle est tenu par un nombre conséquent de sous programmes optionnels incluant:

- . les heures de début et fin de simulation (option TIME)
  
- . les latitude, longitude, zone de temps et date (option PLACE)
  
- . les variations de hauteur de mélange (option DILUTION ou MIXING)
  
- . les variations de la température (option TEMPERATURE)
  
- . les valeurs des émissions de COV et NOx le long de la trajectoire (option EMISSION)
  
- . les phénomènes du dépôt sec (option DEPOSITION)
  
- . les concentrations en ozone, COV et NOx dans la masse d'air le matin (option TRANSPORT et CALCULATE)
  
- . les concentrations en ozone, COV et/ou NOx dans l'air situé au-dessus de la colonne (option TRANSPORT)
  
- . les concentrations initiales d'autres espèces (option SPECIES)

- la distribution de la concentration brute en hydrocarbures dans les diverses familles de réactivité et la fraction initiale d'oxyde d'azote représentée par le rapport  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  (option REACTIVITY).

Si le choix de l'utilisateur du modèle se porte sur un mécanisme autre que le mécanisme par défaut, il est nécessaire d'introduire d'autres données d'entrée. Ce sont principalement des données concernant le nombre et la nature des réactions constituant le nouveau mécanisme ainsi que les constantes de vitesse et les énergies d'activation qui y sont assujetties. L'utilisateur doit aussi identifier toutes les réactions photolytiques et spécifier de quelle façon les constantes de vitesse de ces réactions doivent être déterminées au cours de la simulation.

De plus, sachant que les divers mécanismes chimiques existant actuellement ne diffèrent en général que par la méthode utilisée pour représenter le plus simplement possible le mélange complexe d'hydrocarbures présent dans la masse d'air (plus de 400 composés détectés à l'état de traces), l'utilisateur doit déclarer toutes les espèces ou familles types d'hydrocarbures représentant le mélange et préciser le nombre de carbones qui leur est associé (option MECHANISM).

La constante de vitesse d'une réaction photolytique est généralement calculée par le modèle, celui-ci ayant en mémoire une base de données photolytiques (valeur de la constante de vitesse d'une réaction photolytique en fonction de la variation de la valeur de l'angle zénithal). 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 d'une réaction photolytique non mémorisée. Pour cela, il faut connaître pour une espèce S la valeur de sa section efficace  $\sigma(\lambda)$ , du rendement quantique  $\Phi(\lambda)$  de cette espèce, l'angle zénithal et le flux actinique  $I(\lambda)$  (tableau I). On pourra alors calculer la constante de vitesse de la photolyse de l'espèce S de deux façons qui sont tout à fait équivalentes :

- En appliquant la formule :

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

Un exemple de calcul pour la constante de vitesse de photolyse de  $\text{NO}_2$  est présenté (tableau I), on obtient  $J_{\text{NO}_2} = 7603 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} = 4,56 \cdot 10^{-1} \text{ mn}^{-1}$ .

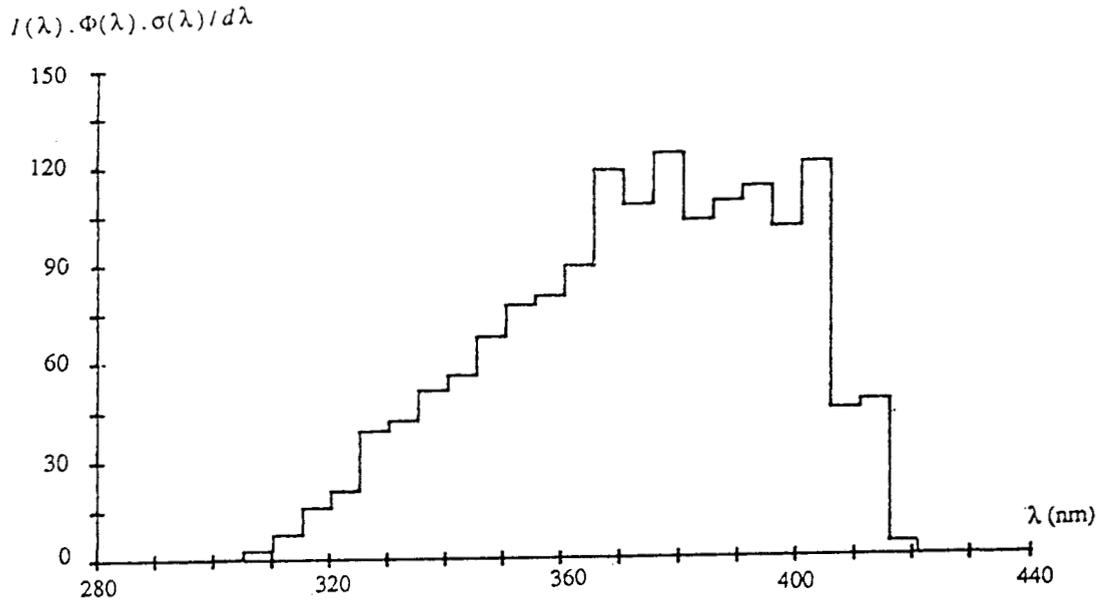
- En intégrant la courbe :

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

L'intégrale de cette courbe donne directement la valeur de la constante de vitesse de la réaction étudiée ( $J_{\text{NO}_2} = 4,56 \cdot 10^{-1} \text{ mn}^{-1}$ , figure 16).

$\lambda$ nm	$I(\lambda)$ $10^{-14}$ photons.cm <sup>-2</sup> .s <sup>-1</sup>	$\Phi(\lambda)$	$\sigma(\lambda)$ $10^{20}$ cm <sup>2</sup> .molec. <sup>-1</sup>	$I(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda)$ $10^6$ .s <sup>-1</sup>	$I(\lambda) \cdot \Phi(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) / d\lambda$
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 NO<sub>2</sub>.



**Figure 16 :** 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  $\text{NO}_2$ .

Dans le modèle, toutes les constantes photolytiques sont exprimées en fonction de la valeur des constantes de la photolyse de  $\text{NO}_2$  qui dépend de l'angle zénithal. Cet angle est calculé sur une base horaire par l'algorithme de SCHERE et DEMERJIAN (21) qui utilise pour cela les valeurs de la longitude, la latitude et la date entrées dans l'essai. Pour un angle zénithal donné, toutes les autres constantes photolytiques sont estimées comme le décrivent JEFFRIES et SEXTON (22) :

$$K_i = F \cdot K_c \cdot K_{\text{NO}_2}$$

avec :

$K_{\text{NO}_2}$  : constante de photolyse de  $\text{NO}_2$  (tableau II)

$K_c$  : coefficient de correction pour les espèces dont les constantes de vitesse ne varient pas de la même façon que celle de la photolyse de  $\text{NO}_2$  ( $K_c$  varie en fonction de la valeur de l'angle zénithal) (tableau III)

$F$  : facteur multiplicatif permettant la modification de la valeur des constantes au choix de l'utilisateur (tableau IV). Il peut par exemple être utilisé de façon à prendre en compte l'effet d'atténuation du flux photolytique par la couverture nuageuse.

**Tableau II**  
Constantes de vitesse de la photolyse de NO<sub>2</sub> stockées dans le programme  
en fonction de l'angle zénithal

Angle zénithal (degré)	Constante de vitesse (mn <sup>-1</sup> )
0	0,5893
10	0,5851
20	0,5713
30	0,5470
40	0,5093
50	0,4537
60	0,3740
70	0,2578
78	0,1341
86	0,0242

Tableau III

Coefficients de correction pour les espèces dont les constantes de vitesse photolytiques ne varient pas de la même façon que  $\text{KNO}_2$

Angle Zénithal (degré)	$\text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{OH}$ $\text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$	$\text{CH}_3\text{C(O)CHO} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$ $\text{HCHO} \rightarrow 2 \text{HO}_2 + \text{CO}$ $\text{OPEN}^1 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	$\text{O}_3 \rightarrow \text{O(1D)} + \text{O}_2$
0	5,89.10 <sup>-4</sup>	5,75.10 <sup>-3</sup>	3,70.10 <sup>-3</sup>	4,61.10 <sup>-3</sup>
10	5,78.10 <sup>-4</sup>	5,73.10 <sup>-3</sup>	3,66.10 <sup>-3</sup>	4,48.10 <sup>-3</sup>
20	5,50.10 <sup>-4</sup>	5,67.10 <sup>-3</sup>	3,56.10 <sup>-3</sup>	4,13.10 <sup>-3</sup>
30	5,03.10 <sup>-4</sup>	5,54.10 <sup>-3</sup>	3,40.10 <sup>-3</sup>	3,59.10 <sup>-3</sup>
40	4,36.10 <sup>-4</sup>	5,35.10 <sup>-3</sup>	3,14.10 <sup>-3</sup>	2,87.10 <sup>-3</sup>
50	3,55.10 <sup>-4</sup>	5,08.10 <sup>-3</sup>	2,80.10 <sup>-3</sup>	2,08.10 <sup>-3</sup>
60	2,57.10 <sup>-4</sup>	4,63.10 <sup>-3</sup>	2,33.10 <sup>-3</sup>	1,24.10 <sup>-3</sup>
70	1,59.10 <sup>-4</sup>	4,01.10 <sup>-3</sup>	1,74.10 <sup>-3</sup>	5,43.10 <sup>-4</sup>
78	8,95.10 <sup>-5</sup>	3,48.10 <sup>-3</sup>	1,28.10 <sup>-3</sup>	2,24.10 <sup>-4</sup>
86	8,26.10 <sup>-5</sup>	5,25.10 <sup>-3</sup>	1,78.10 <sup>-3</sup>	1,24.10 <sup>-4</sup>

\* source : JEFFRIES et SEXTON 1987 (22).

<sup>1</sup>OPEN : "Ring-opening precursor radical"

**Tableau IV :**  
Valeurs des facteurs multiplicatifs F pour diverses réactions photolytiques

Réaction photolytique	Facteur multiplicatif, F
$O_3 \rightarrow O(3P) + O_2$	$5,3 \cdot 10^{-2}$
$O_3 \rightarrow O(1D) + O_2$	1,0
$HNO_2 \rightarrow OH + NO$	$1,975 \cdot 10^{-1}$
$H_2O_2 \rightarrow 2 OH$	$2,55 \cdot 10^{-1}$
$NO_3 \rightarrow 0,89 NO_2 + 0,89 O(3P) + 0,11 NO$	33,9
$HNO_3 \rightarrow NO_2 + OH$	$6,73 \cdot 10^{-3}$
$HCHO \rightarrow CO + H_2$	1,0
$HCHO \rightarrow 2 HO_2 + CO$	1,0
$CH_3CHO \rightarrow CH_3O_2 + HO_2 + CO$	1,11
$CH_3C(O)CH_3 \rightarrow CH_3CO_3 + CH_3O_2$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
$R C(O)CH_3 \rightarrow CH_3CO_3 + RO_2$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$CH_3ONO \rightarrow CH_3O + NO$	$3,0 \cdot 10^{-1}$
$CH_3 C(O)CHO \rightarrow CH_3CO_3 + HO_2 + CO$	9,64
Benzaldehyde $\rightarrow$ produits	$4,0 \cdot 10^{-3}$
OPEN <sup>1</sup> $\rightarrow$ $CH_3CO_3 + HO_2 + CO$	9,04

<sup>1</sup>OPEN : "Ring-opening precursor radical"

\* source : JEFFRIES et SEXTON 1987, (22).

### *Formulation mathématique du modèle*

Celle-ci peut être résumée par un ensemble d'équations différentielles présentées dans le tableau V. Plusieurs des termes de ces équations correspondent à la représentation de processus physiques tels que la dilution, l'entraînement des polluants situés en altitude, et les émissions de précurseurs. Et d'autres termes représentent les augmentations ou diminutions des concentrations des diverses espèces considérées par production ou consommation de ces espèces résultant de processus chimiques.

Tableau V : Présentation de la formulation mathématique du modèle LIDU

$C_i$  = 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  $t = 0$   
 $C_{i\text{aloft}}$  = 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  $t$

$\frac{dC_i}{dt}_{\text{dil}} = K_d \cdot C_i$  diminution de la concentration de l'espèce  $i$  due à l'élévation de la hauteur

$\frac{dC_i}{dt}_{\text{ent}} = K_d \cdot C_{i\text{aloft}}$  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.

$E(i) = f(t)$  masse de l'espèce  $C_i$  émise par unité de temps au temps  $t$

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

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

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

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

$$\frac{dC_i}{dt}_{\text{total}} = \frac{dC_i}{dt}_{\text{dil}} + \frac{dC_i}{dt}_{\text{ent}} + \frac{dC_i}{dt}_{\text{émis}} + \frac{dC_i}{dt}_{\text{chem}}$$

Solution :

$$C_i = C_i(0) + \int_0^t \frac{dC_i}{dt}_{\text{total}}$$

intégration numérique utilisée pour résoudre le système d'équations différentielles.



La quantité  $Q_0$  est calculée par le modèle suivant la relation :

$$Q_0 = a \cdot Co \cdot Ho$$

avec :

- a = facteur de conversion
- 1 ppmC = 595 kg/km<sup>2</sup> pour les COV
- 1 ppm = 1890 kg/km<sup>2</sup> pour les NO<sub>x</sub>
- Co = concentration initiale en COV ou NO<sub>x</sub>
- Ho = hauteur de mélange initiale

La densité d'émissions initiale est considérée comme étant la densité d'émission nécessaire pour générer en une heure les concentrations initiales observées dans la colonne. La densité d'émission pour une heure quelconque de la simulation sera fonction de la concentration initiale, de la hauteur de mélange et du rapport d'émission.

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

### *Construction d'isopleths*

Ce modèle comprend aussi une option (option ISOPLETH) qui permet de construire des diagrammes d'isoconcentration en ozone, PAN ou tout autre espèce photo-oxydante choisie afin d'élaborer d'éventuelles stratégies de contrôle des émissions de COV et/ou NO<sub>x</sub>.

En pratique, le programme effectue 121 simulations en balayant une gamme de concentrations initiales souvent fixée de 0 à 1 ppmC en COV et de 0 à 0.08 ppm en NO<sub>x</sub>, les autres données d'entrée restant inchangées. Les résultats de ces simulations donnent les concentrations maximales horaires obtenues dans chaque cas pour l'espèce choisie et trace les isoconcentrations de cette espèce en fonction des concentrations initiales en COV et NO<sub>x</sub> (figure 17).

En supposant que les concentrations initiales en COV et NO<sub>x</sub> que l'on mesure dans la masse d'air tôt le matin, avant démarrage de l'activité photochimique, correspondent aux émissions de COV et NO<sub>x</sub> de la source considérée dans la mesure où les concentrations en question sont essentiellement attribuables aux émissions locales ou régionales (pas de transport à longue distance), il est alors possible en raisonnant sur l'isopleth construit de mesurer l'impact d'une éventuelle réduction des émissions, le but ultime des recherches dans ce domaine étant de définir une stratégie de contrôle de la pollution.

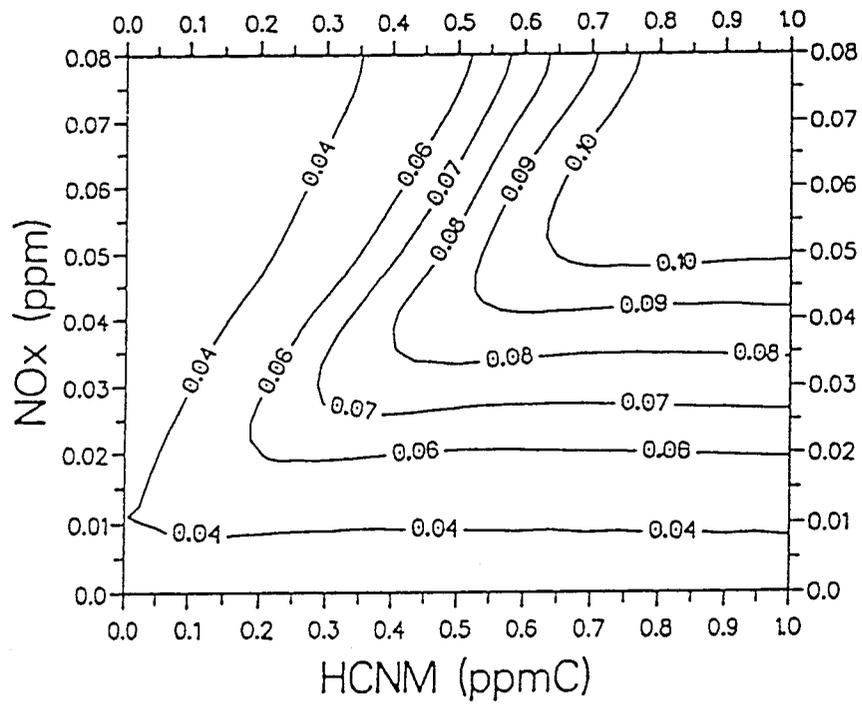


Figure 17 : Exemple d'isopleth construit par le modèle.

\*\*\*\*\*

# BIBLIOGRAPHIE

\*\*\*\*\*

## Deuxième chapitre

- (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) **GOODIN W.R.**, Advanced air quality modeling, Engineering Bull., Dames and Moore, 58, pp 21-36, 1981.
- (3) **ROTH P.M., REYNOLDS S.D., TESCHE T.W., SEIGNEUR C.S.**, Assessment of NOx emission control requirements in the California South Coast Air Basin, SYSAPP-83/157, System Applications, Inc. San Rafael, CA, 1983.
- (4) U.S. Environmental Protection Agency, Uses, limitations and technical basics of procedures for quantifying relationships between photochemical oxidants and precursors, EPA 450/2-77-021a, Research Triangle Park, NC, 1977.
- (5) **Mc RAE G.J.**, Mathematical modeling of photochemical air pollution, Ph. D. thesis, California Institut of Technology, Pasadena, CA, 1981.
- (6) **SEIGNEUR C.**, A model of sulfate aerosol dynamics in atmospheric plumes, Atmos. Environ., 16, pp 2207-2226, 1982.
- (7) **PASQUILL F., SMITH F.B.**, Atmospheric diffusion, Ellis Harwood Limited, 3ème édition, p 92, 1981.
- (8) **DERWENT R.G., HOV O.**, A simplified numerical method for estimating the potential for photochemical air pollution in the United Kingdom, rapport AERE R-9682, 1980.
- (9) **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, p 1260, 1981.
- (10) **DERWENT R.G.**, The application of sensitivity and uncertainty analysis techniques to a photochemical ozone model, rapport AERE R-12615, juin 1987.
- (11) **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.

(12) **WEAVING J.H.**, An experimental and theoretical investigation of photochemical pollution in Turin, Committee of Common Market Automobile Constructors, 1979.

(13) **BULTJES P.J.H., VAN DEN HOUT K.D., VELDT C., HULDY H.J., HULSHOFF J., BASTING W., VAN AALST R.**,

(a) Air pollution modeling, C. de Wispelaere Ed., vol I, Plenum Press, New-York, 1981.

(b) Technical meeting on air pollution modeling, Ile des Ambienz, 1982.

(c) Research Triangle Park, 12-14 avril 1983.

(d) Modeling the effects of emission control in the Netherlands.

(14) (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, p 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, p 501, 1983.

(c) **GEORGOPOULOS P.G., SEINFELD J.H.**, Mathematical modeling of turbulent reactive plumes. I. General theory and model formulation et II. Application to the NO-NO<sub>2</sub>-O<sub>3</sub> system, *Atmos. Envir.*, 20, 9, p 1791, 1986

(15) **RUSSEL A.G., Mc CUE K.F., CASS G.R.**, Mathematical modeling of the formation of nitrogen - containing air pollutants. I. Evaluation of an eulerian photochemical model, *Environ. Sci. Technol.*, 22, 3, 1988.

(16) **BAZZELL C.C., PETERS L.K.**, The transport of photochemical pollutants to the background troposphere, *Atmos. Envir.*, 15, 6, p 957, 1981.

(17) **BALKO J.A., PETERS L.K.**, A modeling study of NO<sub>x</sub>-SO<sub>x</sub>-hydrocarbon plumes and their transport to the background troposphere, *Atmos. Envir.*, 17, 10, p 1965, 1983.

(18) **CARMICHAEL G.R., PETERS L.K., KITADA T.**, A second generation model for regional scale transport / chemistry / deposition, *Atmos. Envir.*, 20, 1, p 173, 1986.

(19) **LOPEZ A., BARTHOMEUF M.O., HUERTAS M.L.**, Etude par simulation de la chimie d'une couche limite atmosphérique; Influence des hydrocarbures légers et des hydrocarbures biogéniques sur la formation d'oxydants, Global Atmospheric Chemistry Congress, Peterborough, Canada, Août 1987.

(20) **WHITTEN G.Z., HOGO H.**, User's manual for kinetics model and Ozone Isoleth Plotting Package, Rapport U.S. EPA n° 600/8-78-014a, juillet 1978.

(21) **SCHERE K.L., DEMERJIAN K.L.**, A photochemical box model for urban air quality simulation. Proceeding 4th. Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants, American Chemical Society, Novembre 1977.

(22) **JEFFRIES H.E., SEXTON K.G.**, Technical discussion related to the choice of the photolytic rates constants for Carbon Bond mechanism in OZIPM4/EKMA, rapport U.S. EPA n°450/4-87-003, 1987.

# Chapitre 3

## Modélisation, simulation d'une campagne de mesures

### 3.1 Présentation de la campagne de mesures Vosges- Alsace

Suite aux problèmes causés par la pollution atmosphérique, de nombreux organismes nationaux et internationaux ont subventionné des recherches ayant pour but de définir des stratégies de contrôle de la pollution. Ce type de recherche loin des simples observations qualitatives sur le terrain nécessite l'utilisation de techniques de simulation numérique, le modèle présentant l'intérêt d'être un outil interprétatif.

La conception du modèle fait appel à des notions de physique atmosphérique et de météorologie ainsi qu'à la connaissance de l'ensemble des processus chimiques se produisant dans la troposphère. Ceci demande de vastes connaissances mécanistiques et cinétiques que l'on obtient par des études en laboratoire, par exemple dans des chambres de simulations atmosphériques, travail qui demande des mois si ce n'est des années.

Après avoir conçu l'outil de travail, c'est à dire le modèle, il est nécessaire de le valider. La validation consiste à montrer qu'il est capable de reproduire avec succès par simulation numérique les résultats expérimentaux du terrain, ce qui se fera en général dans le cadre de campagnes de mesures spécialement conçues dans ce but.

Trois régions ont vu s'opérer de telles campagnes qui ont été pilotées par notre équipe :

- La région Vosges-Alsace où le problème forestier est dominant (Septembre 1986).
- La région Nord Pas-de-Calais de forte densité de population (Octobre 1986).

- Le site industriel de Fos-Berre, voisin de Marseille et du delta du Rhône (Septembre 1987).

Ont participé à la réalisation de ces campagnes :

- la Société EUROPOLL (mesure des hydrocarbures spécifiques prélevés dans l'atmosphère)
- l'Ecole des Mines de Douai et le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion de l'Université de Lille I (mesure des concentrations de polluants et des paramètres météorologiques à l'aide de deux camions laboratoires en relais).

Ces trois campagnes doivent être considérées comme une première opération de validation du modèle dans diverses conditions qui sera accompagnée de toutes les améliorations envisageables en ce qui concerne à la fois la structure du modèle et les mesures sur le terrain. Elles ont déjà fait l'objet d'une étude dans deux précédentes thèses ( campagne Vosges-Alsace (1), campagnes Nord Pas-de-Calais et Fos-Berre (2)).

Ces deux travaux de thèse peuvent être considérés comme la première phase d'un travail de ce type, et ont permis de poser des bases solides de connaissance. Néanmoins il est apparu que des améliorations pouvaient être apportées au travail de modélisation ainsi produit par nos prédécesseurs, et que la banque de données constituée lors des campagnes de mesures devait être encore exploitée plus avant. C'est ce que nous avons fait sous divers angles, que ce soit concernant un examen plus approfondi des mécanismes chimiques impliqués, des paramètres physiques de l'atmosphère pris en compte, et aussi, et nous y tenons beaucoup, concernant l'édification de stratégies de contrôle de la formation des oxydants photochimiques. Cela veut dire qu'il s'agit de répondre à la question suivante : " qu'est-il scientifiquement sain de proposer et socio-économiquement raisonnable de défendre, afin de maîtriser le type de pollution atmosphérique qui est notre préoccupation essentielle, la formation des oxydants photochimiques dans la troposphère ? ".

Ces grandes intentions étant déclarées, il est compréhensible que dans le chapitre qui commence ici nous nous limitons à une présentation assez succincte des sujets qui y sont traités, ceux-ci ayant déjà faits l'objet de deux thèses, et on comprendra que c'est par contre le chapitre consacré aux stratégies de contrôle qui sera tout particulièrement développé.

## **3.2 Détermination de la trajectoire et suivi de la masse d'air**

La détermination de la trajectoire d'une masse d'air dans le cas d'un modèle lagrangien se fait généralement par l'utilisation de champs de vent, l'échantillonnage du panache en temps réel étant réalisé au moyen d'avions. Cette technique est très couteuse mais a permis de montrer que les panaches urbains ont une identité physique qui est maintenue pour des laps de temps d'une douzaine d'heures avant de se confondre avec la pollution de fond (3).

Dans notre cas, le but de l'étude est de suivre en temps réel l'évolution dans l'espace d'un panache urbain, de mesurer les profils de concentrations des polluants du panache ainsi que d'autres paramètres nécessaires à l'initialisation du modèle (flux actinique, pression, température, humidité, hauteur de mélange ...). Ces données sont nécessaires à la fois pour l'initialisation mais aussi pour la validation du modèle par comparaison avec les valeurs calculées.

La méthode utilisée est originale, elle consiste à déterminer la trajectoire d'un panache, in-situ, au moyen d'un mât télescopique de 11 m monté sur un camion-laboratoire (figure 1). Ce mât est muni d'un anémomètre qui mesure la vitesse et la direction du vent, ces données sont ensuite traitées par un micro-ordinateur qui trace en continu la trajectoire sur une carte routière (figure 2).

Le point initial de mesure est choisi chaque matin après une première mesure de la direction et de la vitesse du vent, les mesures de la trajectoire sont ensuite effectuées sur un pas de temps minimal de 15 mn. Lors des déplacements nous nous efforçons toujours de demeurer à l'intérieur de la masse d'air définie au départ (10 km de diamètre) et de préférence en son centre, les déplacements successifs obéissant à cette exigence.

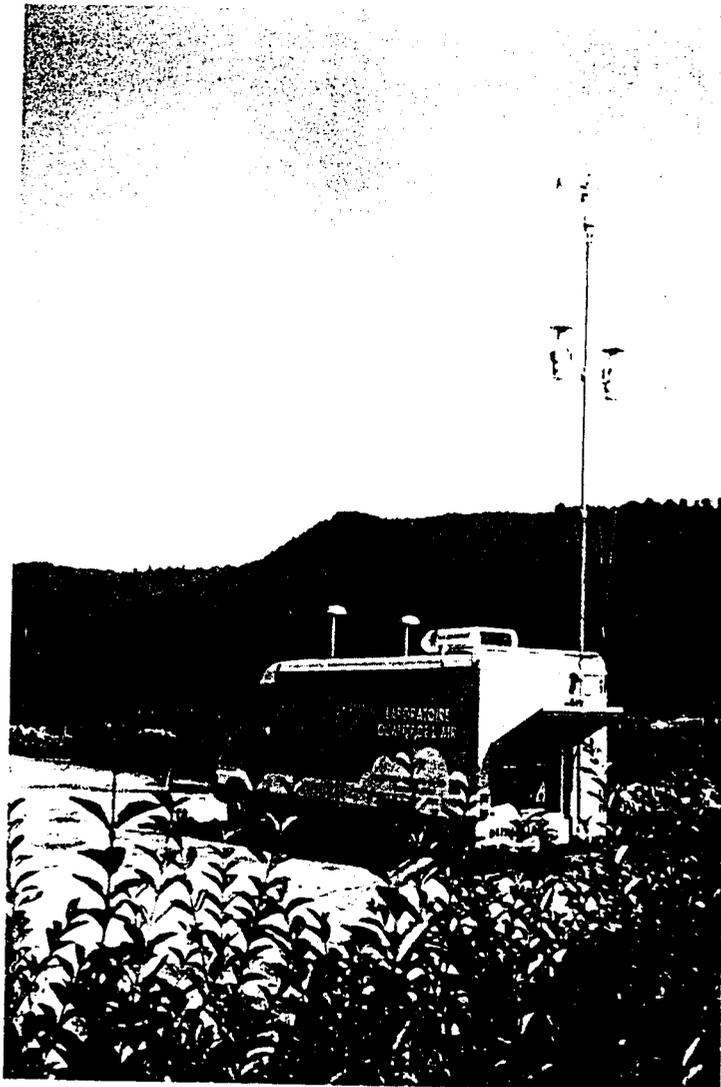
On admet que les concentrations de polluants mesurées en chaque point sont représentatives de la concentration moyenne de ceux-ci dans la masse d'air. Pour cela, il est à noter que de nombreuses précautions ont été prises afin d'éviter que les mesures ne soient perturbées soit au niveau des mesures de vent par un obstacle naturel (colline, relief) ou artificiel (maisons, bâtiments), soit au niveau des mesures de polluants par la proximité d'une source de polluants (véhicule isolé, route, foyer industriel).

Une telle méthodologie de détermination de trajectoire présente néanmoins quelques inconvénients :

- il faut que la vitesse du vent reste inférieure à 6 m/s, au-delà de cette valeur, il devient naturellement très difficile de suivre la masse d'air, compte tenu du temps nécessaire au déploiement du mât, au relevé des mesures et au déplacement du véhicule.
- la trajectoire est déterminée à 11 m du sol, il n'est pas impossible qu'à plus haute altitude elle soit différente. Cependant, nous effectuons les mesures de polluants et la détermination de trajectoire au même niveau, niveau où les effets de la pollution se manifestent.

### *Améliorations envisagées pour une prochaine campagne*

Un moyen de progresser serait d'effectuer à la fois des mesures de champ de vents pour différentes altitudes à l'aide d'un SODAR et d'établir des profils verticaux de concentration de polluants soit en utilisant un système LIDAR, soit par une méthode originale qui consiste à utiliser un ballon dirigeable (Zeppelin) portant du matériel embarqué qui effectuerait les mesures à altitudes convenablement choisies, (méthode du ballon plafonnant). Cette méthode est très intéressante par le fait qu'elle donnerait accès à des profils verticaux d'hydrocarbures spécifiques ou d'autres espèces pour lesquelles l'utilisation d'un LIDAR n'est pas encore au point.



**Figure 1** : Camion-laboratoire utilisé lors de la campagne de mesures effectuée dans la région Vosges-Alsace.

### 3.3 Détermination de la concentration des divers polluants

Nous allons ici décrire succinctement les différentes techniques de mesures utilisées lors des campagnes ainsi que les améliorations qui y ont été apportées.

#### *Les concentrations en ozone*

Les analyseurs d'ozone dont sont équipés les deux camions-laboratoires sont des 1003 PC d'Environnement SA. Ils effectuent des mesures en continu de O<sub>3</sub> par spectrophotométrie U.V., la lampe utilisée est une lampe à vapeur de mercure qui émet à 253,7 nm, émission où l'absorption par l'ozone est maximale.

La limite de détection est de 1 ppb et le temps de réponse d'environ 10 secondes. Les seules interférences possibles sont dues à des molécules absorbant dans l'U.V. (mercure, produits organiques...).

#### *Les concentrations en oxydes d'azote*

L'analyseur équipant les laboratoires mobiles est un AC 30 M d'Environnement SA. C'est un analyseur par chimiluminescence basé sur la réaction de chimiluminescence entre le NO présent dans l'air avec l'ozone produit par un générateur qui donne du NO<sub>2</sub> électroniquement excité. Celui-ci émet de la lumière dans la région 600 - 3000 nm avec un maximum à 1200 nm.

Cet appareil comporte deux voies une première voie qui mesure le NO de l'air par chimiluminescence et une seconde voie qui effectue la mesure de NO<sub>2</sub> par une conversion préalable en NO sur charbon actif, acier à haute température ou convertisseur molybdène.

La limite de détection est de 2 ppb pour un temps de réponse de 50 secondes.

La réponse de l'appareil est sélective en ce qui concerne NO par contre il y a de nombreuses interférences dans la mesure de NO<sub>2</sub>. En effet des espèces autres que NO<sub>2</sub>, à savoir le PAN, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub> et les aérosols de nitrate d'ammonium, donnent dans les conditions recommandées par les constructeurs des réponses prises pour du NO<sub>2</sub>. Nous avons pu faire, de façon approximative et modeste, l'estimation que jusqu'à présent le NO<sub>2</sub> ainsi mesuré a donc été surestimé de 15 à 20 % (4).

Afin d'améliorer ces mesures un nouveau système a été mis au point (5) qui devrait permettre de mesurer précisément à la fois le NO et le NO<sub>2</sub> ainsi que toutes les espèces qui étaient interférentes.

#### *Les concentrations en hydrocarbures*

Le matériel Seres type s 584 et s 684 A équipant le camion-laboratoire est constitué d'un



analyseur d'hydrocarbures totaux non méthaniques. Le détecteur à ionisation de flammes (FID) dose tout d'abord globalement les hydrocarbures totaux (cycle de trois minutes) ensuite la contribution des hydrocarbures non méthaniques (HCNM) est éliminée par absorption sélective sur une colonne chromatographique (charbon actif), le FID répond alors au méthane seul (cycle de 1 minute). La différence des deux donne la teneur en HCNM en ppmC (limite de détection = 5 ppb).

Mais cette analyse seule n'est pas suffisante, l'analyse des hydrocarbures présents dans l'air est un point très important en raison du rôle de précurseurs qu'ils jouent sur la formation des oxydants photochimiques. Il est nécessaire d'effectuer des analyses détaillées, espèce par espèce, de tous les hydrocarbures, ce qui est utile pour la modélisation qui tient compte non seulement de la teneur globale en HCNM mais aussi de la réactivité des espèces, celles-ci étant regroupées en famille de réactivité (paraffines, oléfines, aromatiques...).

Sur le terrain, nous effectuons tout d'abord une préconcentration des hydrocarbures présents dans l'air par piègeage sur des adsorbants (charbon actif, gel de silice ou polymères poreux). Ensuite, au laboratoire, après désorption on procède à l'identification et la détermination des teneurs en composés organiques volatils (COV) par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (6).

### *Concentrations en SO<sub>2</sub>*

Le dioxyde de soufre a également été mesuré par un appareil SF 30 Seres par fluorescence U.V., la mesure est continue, avec un temps de réponse de trois minutes.

SO<sub>2</sub> est souvent considéré comme un bon traceur de la pollution industrielle.

### *Concentrations en nitrate de peroxyacétyle (PAN)*

Le PAN a été mesuré lors de ces campagnes par chromatographie gazeuse équipée d'un détecteur à capture d'électrons (limite de détection = 0,05 ppb).

### *Amélioration des méthodes de mesures*

Pour valider le modèle, on effectue une comparaison entre les résultats de mesures sur le terrain et de simulation. Il est évident que plus les données d'entrée du modèle, c'est à dire les mesures sur le terrain, seront précises plus la simulation sera correcte (cela n'incluant pas obligatoirement le fait que les résultats de simulation soit proches des résultats de mesures).

Dans une première démarche nous avons augmenté la sélectivité des appareils de mesures ainsi que leur sensibilité lorsque cela était nécessaire.

Une autre démarche tend à mettre au point de nouveaux appareils de mesures embarqués notamment en ce qui concerne les mesures d'espèces photooxydantes autres que l'ozone telles que le PAN, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et HCHO, ainsi que les mesures de composés organiques difficiles à détecter par chromatographie couplée à un spectromètre de masse tels que les aldéhydes et les

cétones.

Le PAN, HNO<sub>3</sub>, HNO<sub>2</sub> seront dosés à l'aide de l'AC 30 M, modifié de façon à augmenter la sensibilité d'un facteur 70 et sur lequel seront adaptés des pièges sélectifs. Celui-ci fera ces mesures en continu ainsi que bien sûr les mesures de NO et NO<sub>2</sub>.

Le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) et les peroxydes organiques seront dosés par spectroscopie de fluorescence (7), la limite de détection étant de 0,02 ppb .

Pour les aldéhydes et les cétones, la technique choisie est la chromatographie liquide à haute performance (HPLC) pour la séparation puis détection par absorption dans l'U.V. pour des longueurs d'ondes de 250 à 360 nm.

## 3.4 Mesures des paramètres météorologiques

### *Température, humidité et pression*

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

L'élément sensible de la sonde de température est une résistance en platine de 100 ohms.

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

La pression est mesurée en continu à l'extérieur du véhicule. L'appareil est une capsule anéroïde Jules Richard.

### *Vitesse et direction du vent*

On utilise un anémomètre fixé sur un mât de 11 m. le système de mesure est constitué de deux hélices faisant entre elles un angle de 90°, mesurant en continu les composante Nord et Est du vent. Les valeurs quart horaire des deux composantes permettent le calcul de la vitesse moyenne et la direction moyenne du vent.

### *Hauteur de mélange*

La hauteur de mélange correspond à l'altitude de la première inversion de température. La mesure de cette altitude est effectuée soit par radio-sondages, soit par l'utilisation d'un sodar.

Le radio-sondage est effectué par lâcher d'un ballon libre emportant une sonde électronique (figure 3). Cette sonde mesure trois paramètres : la pression, la température et



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



l'humidité de l'air. L'information est transmise au sol par radio (400 MHz). Le traitement des émagrammes ainsi obtenus nous donne la hauteur de mélange (figure 4).

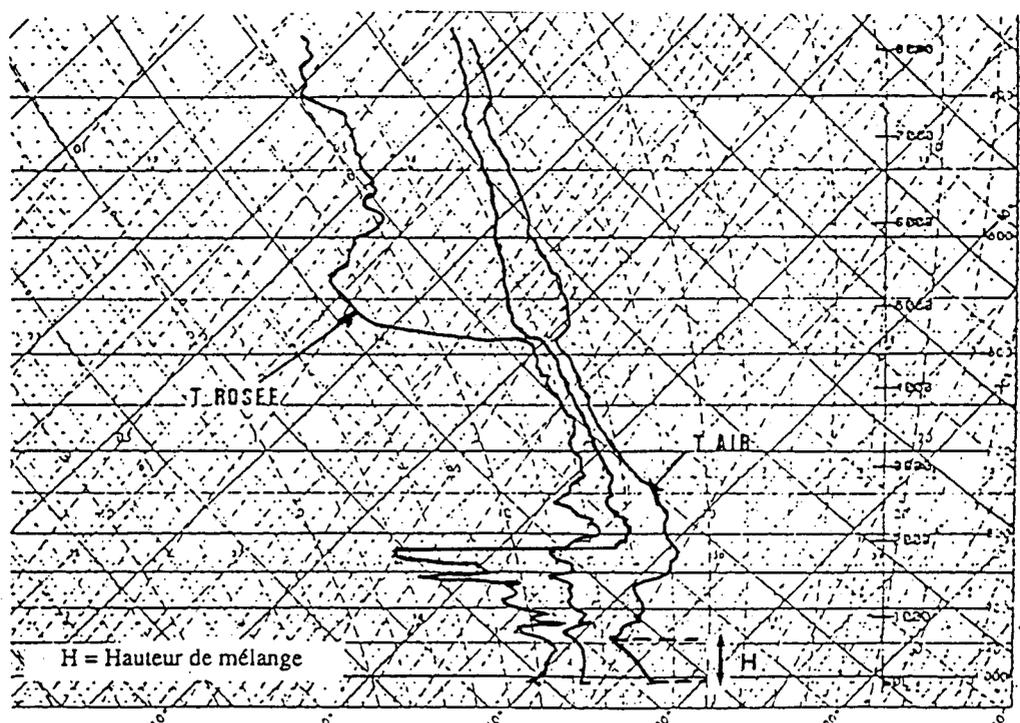


Figure 4 : Emagramme réalisé à Kerzfeld le 20/09/86.

Pour la campagne du Nord Pas-de-Calais, aucune mesure n'a été faite, la station météorologique la plus proche se trouvant à Uccle en Belgique (à 80 km à vol d'oiseau) nous a fourni les valeurs de hauteurs de mélange.

Pour la campagne des Vosges, les mesures ont été réalisées par le Centre National de Recherches Météorologiques en continu avec un sodar, et également par radio-sondages, à un endroit jugé représentatif de la région (Kerzfeld).

L'imprécision sur cette donnée d'entrée, inhérente au manque de mesure sur le site, a été corrigée lors de la campagne de Fos-Berre en effectuant la mesure directement sur le terrain par radio-sondages en temps réel, le long de la trajectoire, à l'intérieur de la masse d'air considérée.

### *L'irradiation solaire*

La chimie troposphérique est gouvernée par la radiation solaire traversant la troposphère. La plupart des flux actiniques calculés dans les modèles, simulant la formation du smog photochimique, se réfèrent à un ciel clair, c'est à dire sans nuages. Cette situation est rarement rencontrée sur une journée de mesures, il a donc été nécessaire de rendre compte lors de la

modélisation de l'effet de l'atténuation du flux actinique par les nuages. Pour ce faire, des mesures de l'irradiation solaire ont été réalisées environ toutes les quinze minutes à l'intérieur du panache suivi, grâce à un appareil nommé "black-ray ultraviolet meter" J-221 (Ultra-Violet Products Inc.). L'appareil est calibré pour mesurer l'incidence totale U.V. entre 300 et 400 nm, la réponse maximum étant située à 365 nm. Ces mesures ont été comparées aux valeurs calculées par le modèle par ciel clair, le jour, pour un groupe de jours successifs. Ainsi le calcul du rapport des surfaces  $\int I. dt$  dans les deux cas a permis de déduire le coefficient d'atténuation à apporter aux constantes de vitesses des réactions photolytiques (8).

Bien qu'intéressant ce travail a souffert d'un handicap dû au fait que le compteur U.V. effectue les mesures sur une gamme de longueur d'onde fixe (300-400 nm) alors que les diverses réactions photolytiques ne sont pas toutes sensibles dans cette gamme, de plus les nuages n'atténuent pas toutes les longueurs d'onde de la même façon et il faut ajouter que la nature du nuage joue un rôle important sur l'atténuation de la radiation solaire.

Nous nous proposons donc de réaliser sur le terrain une étude de photochimie expérimentale prenant en compte, pour commencer, l'influence des nuages non pas globalement en fonction du domaine U.V., mais en traversant ce domaine lors de la mesure. Ceci sera réalisé au moyen d'un compteur à longueur d'onde ajustable à la demande (spectroradiomètre LICOR 1800). Les coefficients d'atténuation ainsi déterminés seront alors sans doute différents d'une réaction à l'autre; ceci ne pourra donc qu'améliorer largement la crédibilité des mesures et la validité des simulations.

## 3.5 Phase de validation du modèle

Les journées de la campagne des Vosges que nous avons sélectionné pour valider le modèle sont bien entendu celles pour lesquelles toutes les mesures nécessaires à la simulation ont été réalisées. Ce sont les 10, 11, 14, 20 et 21 Septembre 1986 sur une campagne qui s'est déroulée du 7 au 21 Septembre.

### 3.5.1 Choix du mécanisme chimique

Le mécanisme chimique utilisé dans la modélisation doit en toute rigueur rendre compte de l'ensemble des processus chimiques se déroulant dans la troposphère.

Mais l'ensemble de ces processus chimiques est très complexe, en effet si on voulait élaborer un mécanisme qui ferait intervenir la chimie de chacune des espèces hydrocarbonées initialement émises, cela nécessiterait un travail énorme d'identification de l'ensemble des réactions, suivi de la détermination des constantes de vitesse et de l'énergie d'activation de chacune d'entre elles. Un tel travail demanderait des années d'études et menerait à des milliers de réactions. De plus, la nature des émissions étant très différente d'une source à une autre, il faudrait construire pour chaque cas étudié un mécanisme spécifique et explicite, ceci étant

actuellement difficilement réalisable.

Il faut donc utiliser des mécanismes simplifiés basés sur le principe de grouper certaines espèces en fonction de leur réactivité atmosphérique. Ces mécanismes simplifiés peuvent être répartis en trois catégories :

- les mécanismes comportant des espèces de remplacement, " surrogate species mechanisms ", dans lesquels un nombre très limité d'hydrocarbures est censé les représenter tous. Le mécanisme de DODGE (9) fait partie de cette catégorie en considérant les quatre espèces représentatives suivantes : le butane ( $C_4H_{10}$ ), le propylène ( $C_3H_6$ ), l'acétaldéhyde ( $CH_3CHO$ ) et le formaldéhyde ( $HCHO$ ). 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 calculs de simulation sont réalisés pour le mécanisme de Dodge en utilisant les pourcentages de produits organiques suivants : 25 % de propylène, 75 % de butane, 2 % formaldéhyde et 3 % d'acétaldéhyde; ces proportions correspondent à la réactivité moyenne des gaz d'échappement de véhicules étudiés en chambre de simulation à l'U.S. EPA.

- les mécanismes condensés en familles moléculaires, " lumped molecule mechanisms ", dans lesquels des espèces types sont censées représenter la chimie de chaque classe d'hydrocarbures (alcane, alcène, aromatique, carbonyle ...). Le mécanisme de LURMANN, LLOYD et ATKINSON (10) contenant dix sous-classes fait partie de ce type de mécanismes.

Deux techniques ont été utilisées pour condenser les hydrocarbures à l'intérieur des différentes classes. 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  $K_{OH}$  que non modifiée, soit la somme des termes  $k_{OH}$  (COV) pour chaque espèce. Notons que  $K_{OH}$  est la constante de vitesse de la réaction d'une espèce hydrocarbonée représentative avec le radical OH et que le symbolisme (COV) correspond à la concentration en Composés Organiques Volatils. 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 hydrocarbonés, bien qu'il y ait de nombreuses 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, certains hydrocarbures étant 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.

La famille des alcanes : -  $C_3H_8$  est considéré en même temps que le benzène en raison de leur faible vitesse de réaction avec le radical OH ( $C_3H_8$ )  
- les alcanes à partir de  $C_4$  inclus sont considérés comme une espèce unique (ALCA)

La famille des alcènes : -  $C_2H_4$  est traité séparément (ETH)  
les alcènes-1 et les alcènes internes sont représentés par le symbolisme (ALKE)



La famille des aromatiques : - les familles toluène et xylène présentes dans le mécanisme ALW seront ici réunies en une famille unique (ARO)

La famille de composés carbonylés :  
- le formaldéhyde (HCHO)  
- l'acétone et les cétones plus lourdes (KET)  
- l'acétaldéhyde et les aldéhydes plus lourds (ALD)

Ce mécanisme condensé a été mis au point grâce à des intercomparaisons des résultats de simulation et de mesures en chambres de simulation

- les mécanismes condensés en familles structurales, "lumped structure mechanisms", pour lesquels une molécule donnée peut être répartie dans plusieurs familles selon le type de liaison carbone-carbone ou carbone-oxygène. L'exemple est le mécanisme du "carbon-bond" qui répartit les différentes parties fonctionnelles d'une molécule suivant les familles des paraffines, oléfines, éthyléniques, aromatiques, carbonyles, dicarbonyles et non réactifs. Ainsi si l'on considère 3 ppmC de propylène, 1/3 des carbones soit 1 ppmC sera placé dans la famille PAR (paraffines) 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 du 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 réactions dans chaque groupe de liaison. Un inconvénient est que certains paramètres du mécanisme peuvent varier avec le temps.

Les mécanismes Carbon-Bond III (11) et Carbon-Bond expansé (12) font partie de cette catégorie.

En ce qui concerne le CB III, le mélange hydrocarboné est représenté par 7 familles structurales que sont : les paraffines (PAR), les oléfines (OLE), l'éthylène (ETH), le formaldéhyde et les carbonyles (FORM), l'acétaldéhyde et les dicarbonyles (ALD), les aromatiques (ARO) et les espèces non-réactives (NR).

Pour le CBM-expansé ce sont les mêmes familles qui interviennent avec néanmoins la distinction au sein de la famille des aromatiques des composés de type toluène (famille TOL) et

des composés de type xylène (famille XYL) ainsi que l'ajout de la famille ISOP qui représente l'isoprène.

Dans ces mécanismes toutes les constantes de vitesse sont exprimées en  $\text{mn}^{-1}$  ( $60 \text{ mn}^{-1} = 1 \text{ s}^{-1}$ ) pour les réactions d'ordre 1, en  $\text{ppm}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1}$  ( $6,77 \cdot 10^{-16} \text{ ppm}^{-1} \cdot \text{mn}^{-1} = 1 \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour l'ordre 2 et en  $\text{ppm}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1}$  ( $2,75 \cdot 10^{-19} \text{ ppm}^{-2} \cdot \text{mn}^{-1} = 1 \text{ cm}^6 \cdot \text{molécule}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ ) pour l'ordre 3.

Pour une réaction non-photolytique donnée, les valeurs introduites sont sa constante de vitesse à 298 K, son énergie d'activation et la température ambiante. Le modèle calcule alors la constante de vitesse de cette réaction à température ambiante suivant la loi d'Arrhenius :

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

Afin d'obtenir les valeurs des constantes de vitesse des réactions photolytiques par ciel nuageux, il suffit de multiplier les constantes de vitesse correspondant au cas d'un ciel clair par les coefficients d'atténuations déduits des enregistrements de la variation du flux actinique sur le terrain le long de la trajectoire (tableau I).

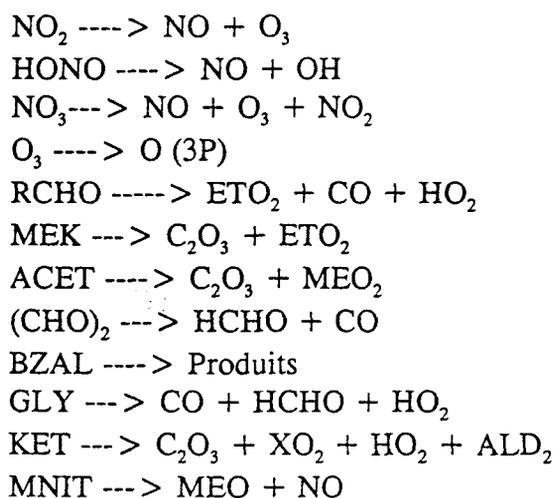
Tableau I

Jour	Groupe a	Groupe b	Groupe c	Groupe d	Groupe e
le 10 Sept.	0,810	0,815	0,820	0,840	0,829
le 11 Sept.	0,893	0,900	0,907	0,937	0,920
le 14 Sept.	0,779	0,791	0,804	0,851	0,824
le 20 Sept.	0,791	0,811	0,835	0,926	0,871
le 21 Sept.	0,803	0,826	0,855	0,955	0,894

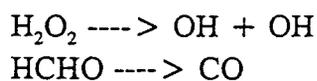
Parmi toutes les réactions photolytiques présentées ci-dessous, certaines ont une constante de vitesse qui varie en fonction du temps exactement de la même façon que la constante de vitesse de photolyse de  $\text{NO}_2$  (groupe a), les autres variant selon 4 modes différents (13).

Ces réactions sont :

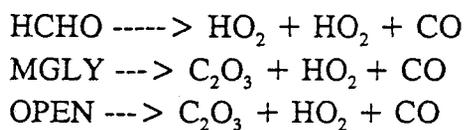
**Groupe a :**



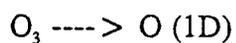
**Groupe b :**



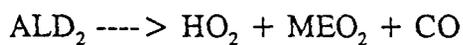
**Groupe c :**



**Groupe d :**



**Groupe e :**



### 3.5.2 Comparaison entre les résultats de mesures sur le terrain et les résultats de simulation

Pour un jour déterminé nous avons fait des simulations comparatives pour lesquelles les données d'entrée étaient strictement identiques mais avec quatre mécanismes chimiques différents, présentés tels qu'ils ont été publiés en annexe I si ce n'est le mécanisme de Dodge pour lequel une réactualisation des constantes de vitesse était nécessaire. Il est à noter que l'ensemble des réactions de chacun des mécanismes ont été comparées aux données de revues spécialisées de mécanistique et cinétique pour la chimie troposphérique (14 à 17) entraînant des modifications si il y a lieu d'en faire.

#### 3.5.2.1 Simulations de la journée du 10 Septembre 1986

La trajectoire suivie par la masse d'air est longue d'environ 72 km, elle part de Rosheim, pour passer par Sélestat puis Colmar et arrive dans les Vosges au niveau de Guebwiller.

Les données d'entrée sont les suivantes :

##### *Les hauteurs de mélange*

Pour chacun des jours considérés, nous disposons en moyenne de deux résultats de radio-sondages effectués à Kertzfeld, le premier à 7h00 du matin et le second entre 14h00 et 15h00. Les valeurs de hauteurs de mélange ainsi obtenues comportent deux inconvénients majeurs, tout d'abord elles sont censées représenter la hauteur de mélange d'une masse d'air qui se trouve à plusieurs dizaines de kilomètres de Kertzfeld, ensuite pour la simulation il est nécessaire de disposer de valeurs de hauteur de mélange pour chaque heure simulée, ici nous n'en avons que deux.

Il a alors été nécessaire de calculer approximativement ces valeurs. Pour cela nous nous sommes basés sur des publications (18 à 20) ainsi que sur les résultats des mesures effectuées lors de la campagne de Fos-Berre (4) qui nous portent à croire que le profil de variation de la hauteur de mélange, par période de beau temps, est du type suivant : une valeur minimale le matin à 6h00 puis la hauteur de mélange croît jusqu'à 14h00 pour atteindre un maximum entre 14h00 et 15h00 et enfin une décroissance jusqu'à 20h00 où la hauteur de mélange se stabilise de nouveau à une valeur minimale.

Les hauteurs de mélange introduites dans le modèle sont les suivantes :

Heure légale	0 --> 4	5	6	7	8	9	10	11	12
Hauteur mélange (m)	310	315	320	325	330	350	400	580	750

13	14	15	16	17	18	19	20	21 --> 24
880	890	890	885	850	700	570	400	300

### Les émissions de COV et NOx

Elles sont calculées le long de la trajectoire en totalisant sur une heure le nombre d'habitants censés être présents sur la surface balayée par la colonne d'air. On admettra que les émissions sont proportionnelles au nombre d'habitants mais nous ne disposons pas d'inventaire d'émissions pour l'agglomération strasbourgeoise nous avons donc utilisé des données correspondant à une agglomération de la même taille c'est à dire l'agglomération de Roubaix-Tourcoing (tableau II).

Tableau II : Emission d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures dans l'agglomération de Roubaix-Tourcoing (CITEPA, 1983)

	Emissions NO <sub>x</sub> (kg/jour/habitant)	Emissions COV (kg/jour/habitant)
Industrie	5,005.10 <sup>-3</sup>	8,855.10 <sup>-5</sup>
Transport	3,226.10 <sup>-2</sup>	3,934.10 <sup>-2</sup>

Dans le modèle, les émissions sont exprimées en kg/km<sup>2</sup> on doit donc prendre les valeurs d'émissions du tableau II y faire correspondre un profil journalier d'émissions sous la forme d'un facteur horaire puis multiplier le tout par le nombre d'habitants occupant la surface parcourue en une heure par la colonne. On peut présenter ce calcul des émissions par la formule suivante :

$$\text{Emissions (kg/km}^2\text{)} = \text{Emissions industrie (kg/km}^2\text{)} + \text{Emissions transport (kg/km}^2\text{)}$$

avec

$$\text{Emissions industrie} = \frac{\text{Emissions (kg/jour/habitant)} \cdot \text{facteur horaire industrie} \cdot \text{Nbre habitants}}{\text{Surface (km}^2\text{)}}$$

et

$$\text{Emissions transport} = \frac{\text{Emissions (kg/jour/habitant)} \cdot \text{facteur horaire transport} \cdot \text{Nbre habitants}}{\text{Surface (km}^2\text{)}}$$

Le facteur horaire permet de faire varier l'émission au cours de la journée. En effet, que les émissions soient d'origine industrielle ou proviennent du trafic automobile elles ne sont pas constantes sur une journée, au contraire.

En ce qui concerne les émissions industrielles elles suivent le profil typique de la figure 5 démontrant une activité intense de 9h00 à 17h00 de l'entreprise.

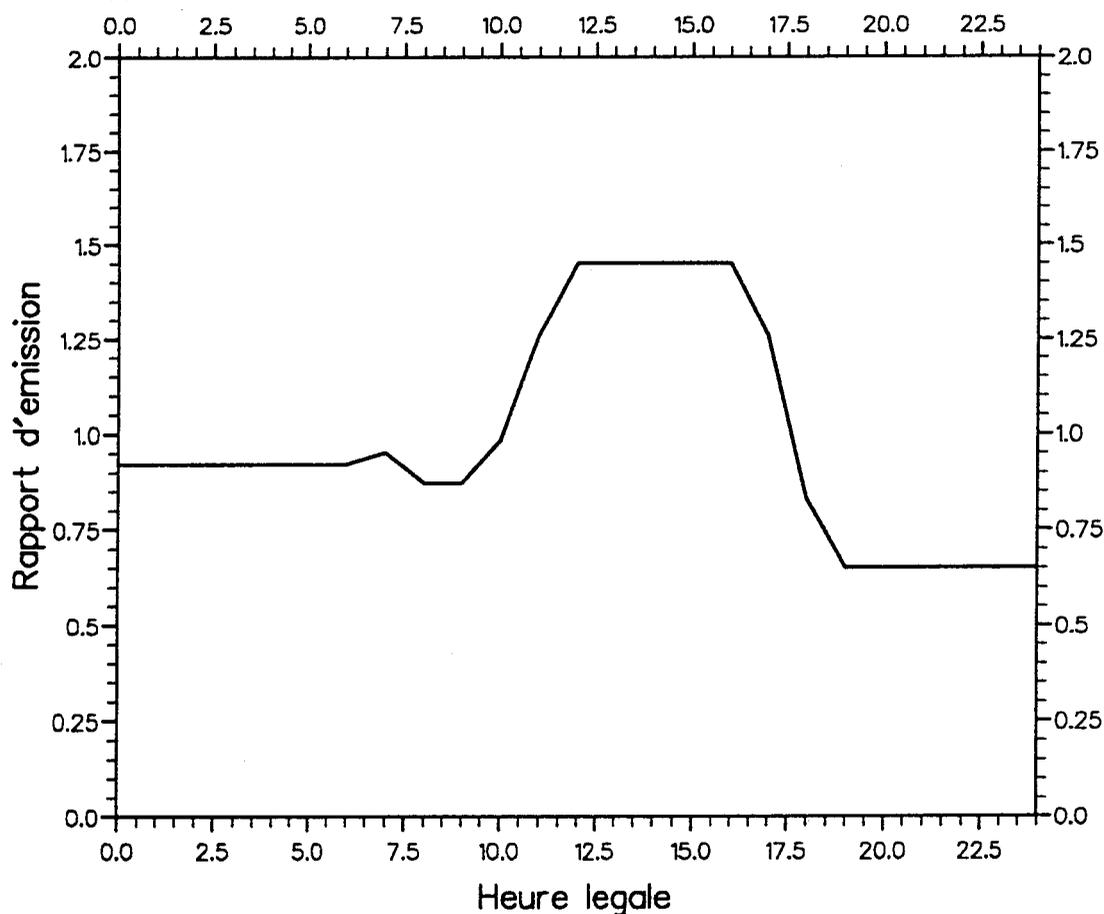


Figure 5 : Profil d'émissions industrielles de Fos-Berre (SO<sub>2</sub>, le 09 Juin 1983).

En ce qui concerne les émissions liées aux moyens de transport, elles suivent les profils de trafic urbain (figures 6 et 7) avec des pointes de trafic entre 8h00-9h00, 11h00-13h00 et 16h00-18h00 en semaine et entre 11h00-12h00 et 15h00-17h00 le dimanche.

Calcul du facteur horaire : On suppose par exemple que sur une journée les industries de la zone balayée par la masse d'air émettent  $5,005 \cdot 10^{-3}$  kg/habitant de NO<sub>x</sub>, cette valeur est proportionnelle à la surface de la courbe de la figure 5. Pour chaque heure, le facteur horaire sera calculé en faisant le rapport de l'aire de la surface horaire de la courbe sur la surface journalière.

Les émissions introduites dans le modèle sont les suivantes :

Heure légale	8 --> 9	9 --> 10	10 --> 11	11 --> 12	12 --> 13	13 --> 14	14 --> 15	15 --> 16
VOC (kg/km <sup>2</sup> )	.489	.465	.343	1.097	1.242	.3404	.268	.211
NO <sub>x</sub> (kg/km <sup>2</sup> )	.437	.422	.315	1.028	1.201	.3264	.255	.201

### *Les concentrations initiales*

Ce sont les concentrations mesurées sur le terrain le matin à 8h00 : HCNM = 0,31 ppmC, NO<sub>x</sub> = 0,045 ppm, O<sub>3</sub> = 0,013 ppm, PAN = 4,7 10<sup>-4</sup> ppm. Le rapport NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> est égal à 0,48.

### *Les concentrations en altitude*

Aucune mesure des concentrations en hydrocarbures et oxydes d'azotes n'a été effectuée au-dessus de la hauteur de mélange lors de cette campagne, nous admettrons alors que les mesures faites au col du Donon sont représentatives des concentrations en altitude. Ces valeurs ont été moyennées entre 4h00 et 6h00 du matin le 10 Septembre et sont égales à 0,002 ppm pour les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), 0,2 ppmC pour les hydrocarbures non méthaniques et 0,028 ppm pour l'ozone.

### *La répartition des hydrocarbures par familles de réactivité*

Lors des campagnes de mesure sur le terrain, nous effectuons un échantillonnage sur cartouches du mélange hydrocarboné ambiant qui contient plus de 400 espèces organiques différentes, chaque cartouche est ensuite analysée au laboratoire suivant une méthode alliant la chromatographie en phase gaz et la spectrométrie de masse. Les résultats nous sont alors accessibles sous la forme d'une liste de produits identifiés ou non identifiés de concentration indiquée en µg/m<sup>3</sup> pour chaque cartouche.

Dans un premier temps nous calculons la concentration de chaque espèce X en ppm car dans le modèle l'unité de concentration est le ppm. La relation que l'on utilise pour cela est la suivante :

$$(X) \text{ ppm} = \frac{(X) \mu\text{g}/\text{m}^3 \cdot 0,0244}{\text{Masse molaire de X} \text{ g/mole}}$$

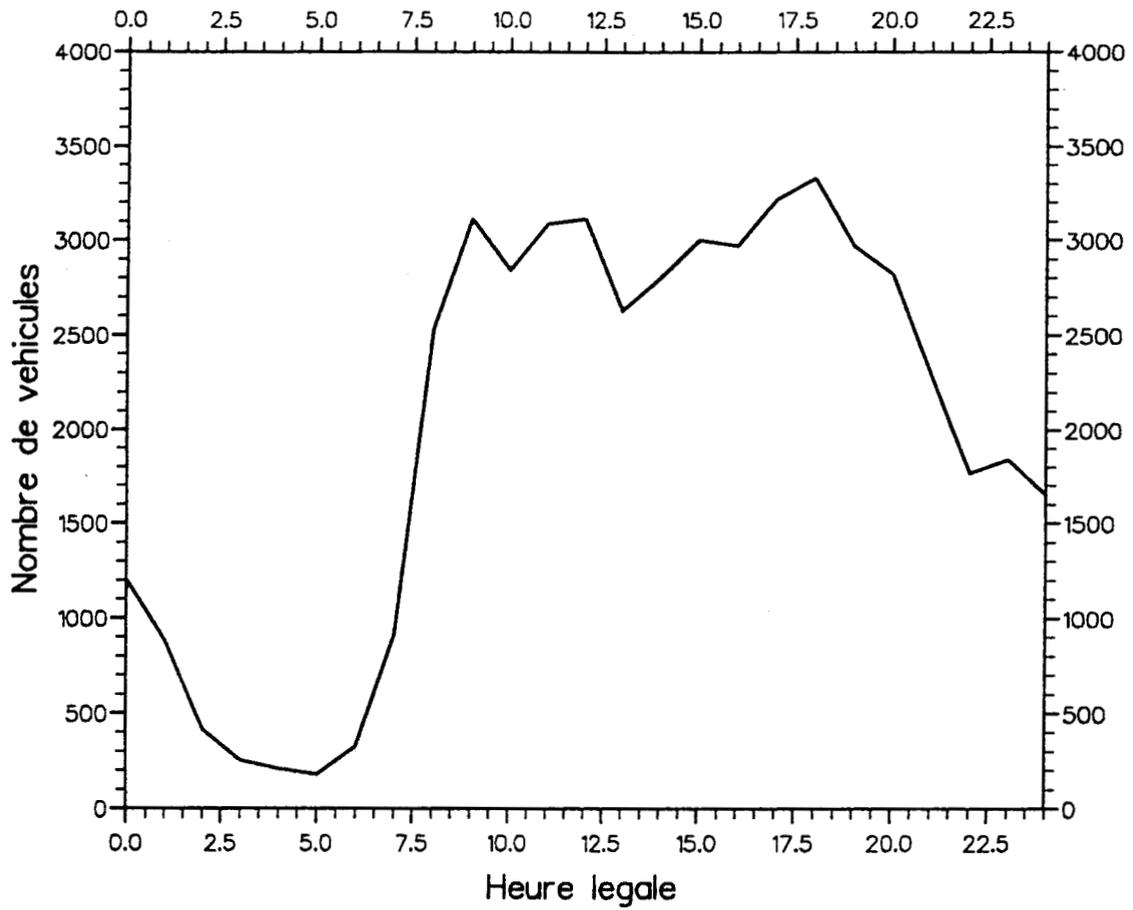


Figure 6 : Variation en fonction du temps de l'intensité du trafic automobile dans la ville de Strasbourg un jour de semaine.

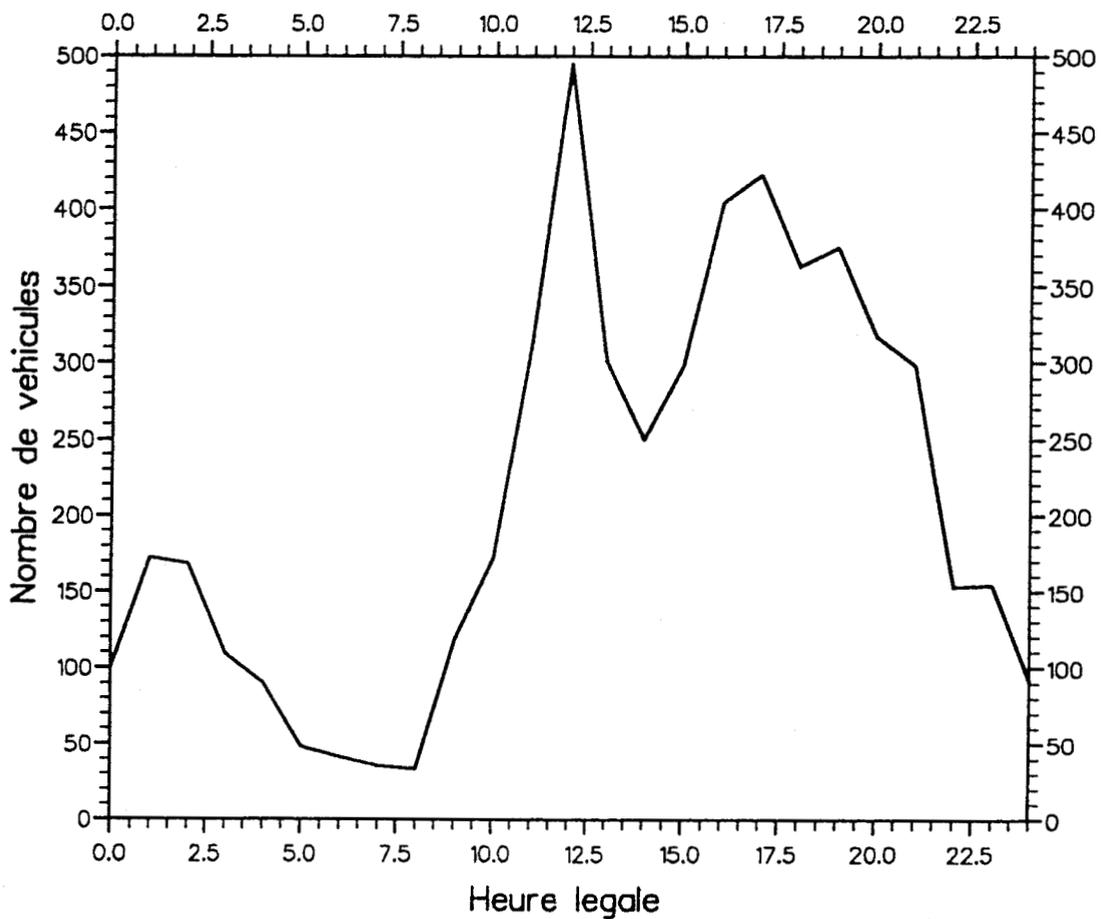


Figure 7 : Variation en fonction du temps de l'intensité du trafic automobile dans la ville de Roubaix un dimanche.

Ensuite on passe de ppm en ppmC :

$$(X) \text{ ppmC} = (X) \text{ ppm} \cdot \text{Nbre de carbones de X}$$

Les espèces hydrocarbonées sont alors réparties dans les différentes familles de réactivité, répartition qui diffère bien entendu suivant le mécanisme considéré puis le pourcentage de la concentration de chaque famille par rapport à la concentration totale en ppmC est calculé. Ce pourcentage est entré dans l'option REAC du modèle qui calcule alors la concentration d'une famille par la relation :

$$(\text{Famille})\text{ppm} = \frac{(\text{HCNM})\text{ppmC} \cdot (\text{Coeff. REAC})}{\text{Nbre de carbones de la famille}}$$

Un exemple de fichier de répartition par famille de réactivité est donné en annexe II pour le mécanisme CBM-expansé ainsi que les résultats de l'exploitation d'une cartouche.

Ce type de calcul qui initialement se faisait à la main et demandait plus de 10 jours de travail est maintenant réalisé à l'aide d'un ordinateur, un logiciel très performant, permettant de faire les calculs en 10 à 20 minutes temps d'introduction des données compris, ayant été mis au point par nos soins.

Les résultats des calculs sont réportés dans les 3 tableaux suivant pour la date considérée à 9h00 :

#### Mécanisme LLA-C :

Famille de réactivité	HCHO	KET	ALCA	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	ALKE	ARO	ETH	ALD
Coefficients option REAC	0,0018	0,0211	0,4014	0,1166	0,042	0,2627	0,0277	0,1308

#### Mécanisme CB III :

Famille de réactivité	PAR	OLE	ETH	FORM	ARO	ALD	NR
Coefficients option REAC	0,4972	0,0164	0,0306	0,0012	0,2383	0,0988	0,1175

#### Mécanisme CBM-expansé :

Famille de réactivité	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD	ETH	NR
Coefficients option REAC	0,0171	0,4804	0,1243	0,1482	0,0003	0,0851	0,026	0,1186

## Résultats des simulations

Les résultats de simulation concernant la formation de l'ozone pour le 10 Septembre comparés aux mesures sur le terrain se trouvent sur la figure 8. On remarquera que le mécanisme de Dodge est nettement sous-prédictif, la valeur maximale horaire atteinte en ozone n'étant égale qu'à 67 % de la valeur maximale horaire mesurée sur le terrain. En ce qui concerne les mécanismes carbon-bond, un écart existe entre les prédictions du modèle et les valeurs mesurées, il est de + 63,45 % pour le CB III et de + 35,62 % pour le CBM-expansé. Quand au mécanisme LLA-C, le profil d'ozone obtenu par simulation est très différent du profil correspondant aux mesures avec de plus un écart de + 35,85 % sur la concentration maximale horaire.

Dans le cas du PAN, les résultats de simulation sont en général sur-prédictifs pour tous les mécanismes par rapport aux mesures comme on peut le voir sur la figure 9 et tout particulièrement en ce qui concerne les résultats de simulation obtenus avec le mécanisme LLA-C. Ceci provient sans doute en partie du fait que les températures que l'on entre dans l'option TEMP du modèle correspondent aux températures mesurées au niveau du sol, il est aisé de comprendre qu'elles ne sont pas bien validantes pour le modèle lorsqu'on sait que la hauteur de mélange, l'après-midi atteint 1000 m, on a alors une différence de température entre le niveau du sol et le niveau d'inversion thermique de 7 à 10 degrés.

Les réactions de formation et destruction du PAN sont très sensibles à la température mais généralement la réaction de formation du PAN est favorisée par rapport à la réaction de décomposition quand la température décroît. Donc on ne peut envisager de faire une "simple moyenne" sur une base horaire des températures mesurées au niveau du sol et de celles mesurées au niveau de l'inversion thermique (niveau supérieur de la colonne) car logiquement la valeur ainsi obtenue étant plus faible, si on "l'injecte" dans le modèle on ne peut s'attendre qu'à obtenir des concentrations en PAN encore plus importantes que celles obtenues précédemment, et ceci a été vérifié par simulation en considérant l'ensemble de toutes les réactions du mécanisme.

Pour que le paramètre température soit validant pour le modèle il nous paraît préférable de tenir compte du gradient vertical de température. Nous présenterons plus loin des résultats préliminaires où nous avons commencé à tenir compte de façon plus rationnelle de ce facteur, c'est à dire une transformation progressive vers une modèle lagrangien partiellement polyboîtes.

Il faut ajouter que pour ce jour, un problème s'est posé quant à la validité des mesures de vitesse et de direction du vent à partir de 14h00 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 de la direction du vent de 50°). Cette situation nous a alors contraint à pénétrer dans la forêt Vosgienne qui borde la plaine d'Alsace, où les routes sont engouffrées entre des monts atteignant 400 m d'altitude et où les sites de mesure dégagés de tout obstacle naturel sont pratiquement inexistantes.

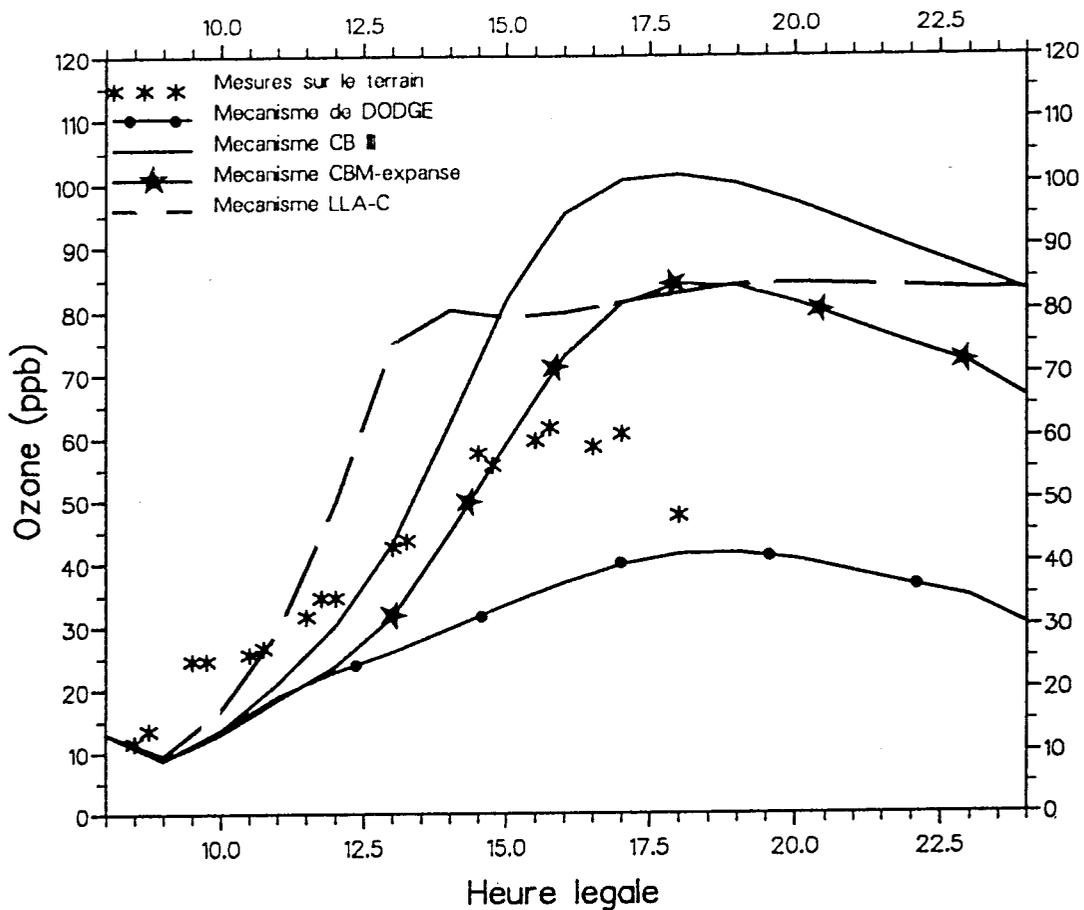


Figure 8 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 4 mécanismes chimiques différents.

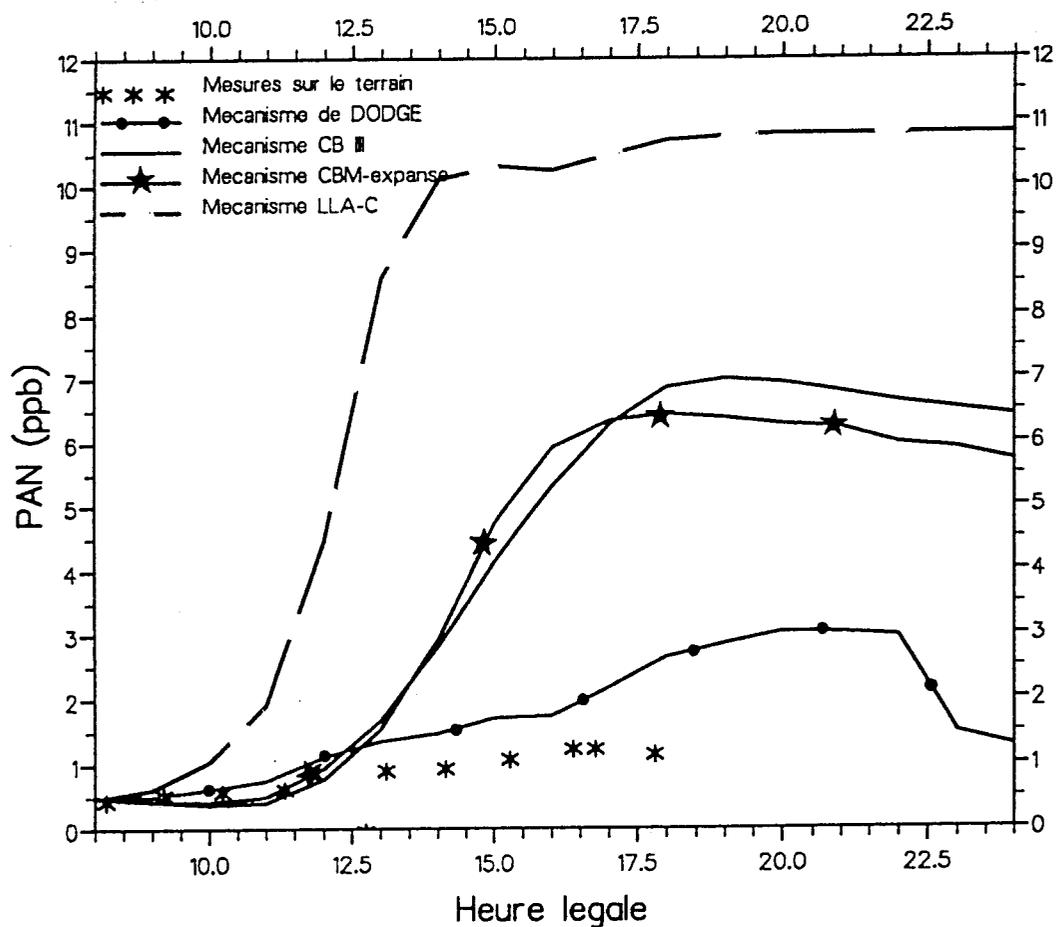


Figure 9 : Comparaison des concentrations de PAN mesurées sur le terrain et calculées avec 4 mécanismes chimiques différents.

### 3.5.2.2 Simulations de la journée du 11 Septembre 1986

La trajectoire déterminée est longue de 42 km d'est en ouest (de Uhlwiller à Bettwiller), le site émetteur considéré est la ville d'Haguenau. Entre 9h00 et 17h00, ces 42 km ont été parcourus à une vitesse moyenne de 1,4 m/s.

**Les données d'entrée sont les suivantes :**

#### *Les hauteurs de mélange*

Heure légale	0 --> 4	5	6	7	8	9	10	11	12
Hauteur mélange (m)	300	300	300	300	310	340	450	580	700

13	14	15	16	17	18	19	20	21 --> 24
800	1200	1200	1100	1000	800	530	340	310

#### *Les émissions de COV et NOx*

Heure légale	9 --> 10	10 --> 11	11 --> 12	12 --> 13	13 --> 14	14 --> 15	15 --> 16	16 --> 17
VOC (kg/km <sup>2</sup> )	.195	.198	.178	.169	.135	.07	.066	.137
NO <sub>x</sub> (kg/km <sup>2</sup> )	.177	.182	.167	.163	.13	.066	.063	.128

#### *Les concentrations initiales*

Ce sont les concentrations mesurées sur le terrain le matin à 9h00 : HCNM = 0,198 ppmC, NO<sub>x</sub> = 0,036 ppm, O<sub>3</sub> = 0,015 ppm, PAN = 5,4 10<sup>-4</sup> ppm. Le rapport NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> est égal à 0,47.

#### *Les concentrations en altitude*

Ce sont les valeurs mesurées au col du Donon moyennées entre 4h00 et 6h00 du matin le 11 Septembre, elles sont égales à 0,00465 ppm pour les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), 0,106 ppmC pour les hydrocarbures non méthaniques et 0,023 ppm pour l'ozone.

### *La répartition des hydrocarbures par familles de réactivité*

Les résultats des calculs sont réportés dans les 3 tableaux suivant pour les divers types de mécanismes testés :

#### Mécanisme LLA-C :

Famille de réactivité	HCHO	KET	ALCA	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	ALKE	ARO	ETH	ALD
Coefficients option REAC	0,0015	0,0141	0,3488	0,1214	0,0656	0,2942	0,0976	0,0569

#### Mécanisme CB III :

Famille de réactivité	PAR	OLE	ETH	FORM	ARO	ALD	NR
Coefficients option REAC	0,4802	0,0288	0,094	0,0037	0,2275	0,034	0,1312

#### Mécanisme CBM-expansé :

Famille de réactivité	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD	ETH	NR
Coefficients option REAC	0,0299	0,4357	0,1311	0,1502	0,0029	0,0294	0,0925	0,1283

### *Résultats des simulations*

Les résultats de cette série de simulations sont présentés sur la figure 10 pour l'ozone et sur la figure 11 pour le PAN.

La comparaison des résultats de simulation aux mesures effectuées sur le terrain en ce qui concerne l'ozone présente un écart de + 21.82 % pour le CB III et de - 10.7 % pour le CBM-expansé, le mécanisme de Dodge est ici encore fortement sous-prédictif, quand au mécanisme LLA-C, le maximum horaire d'ozone obtenu par simulation est proche de celui qui est mesuré sur le terrain mais avec un décallage de 5h00 dans le temps.

Pour le PAN, le mécanisme LLA-C donne des valeurs simulées de PAN trop importantes pour considérer ce mécanisme comme un élément validant du modèle. Les résultats de simulation obtenus avec le mécanisme de Dodge sont en général les plus proches des mesures réelles.

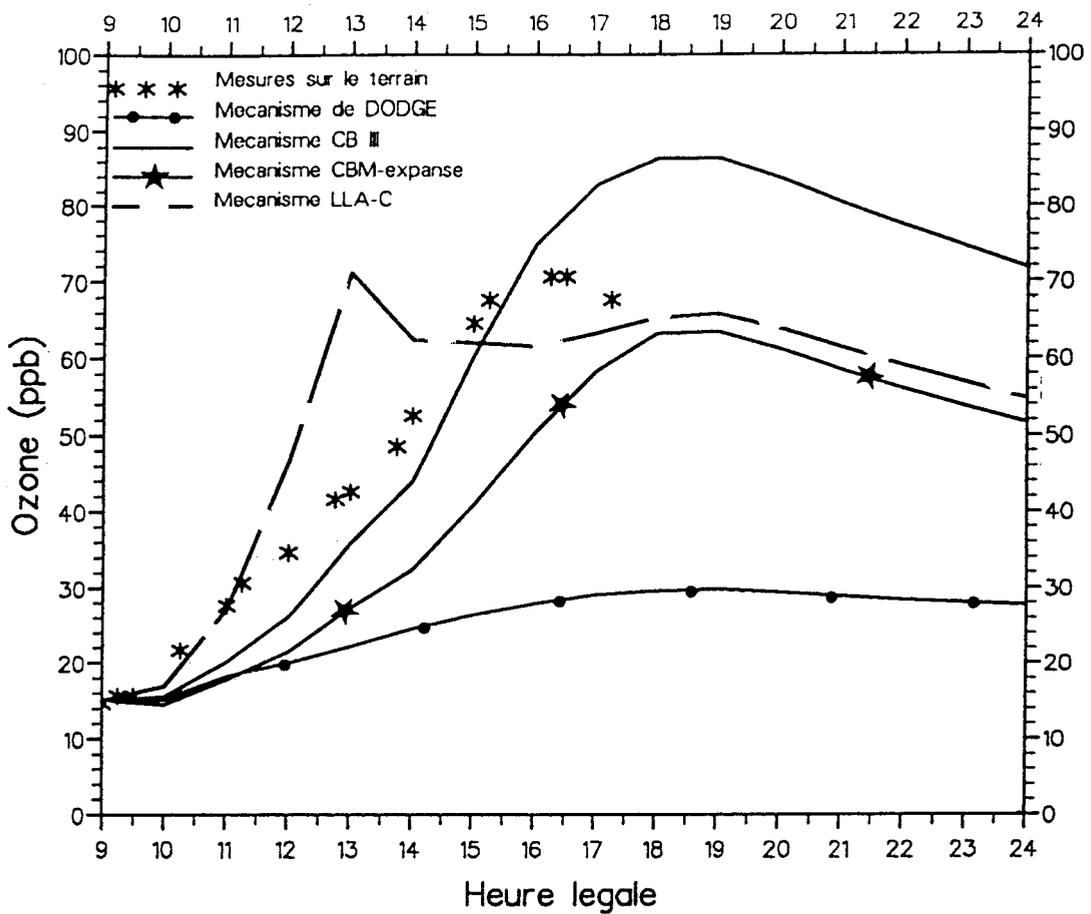


Figure 10 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 4 mécanismes chimiques différents.

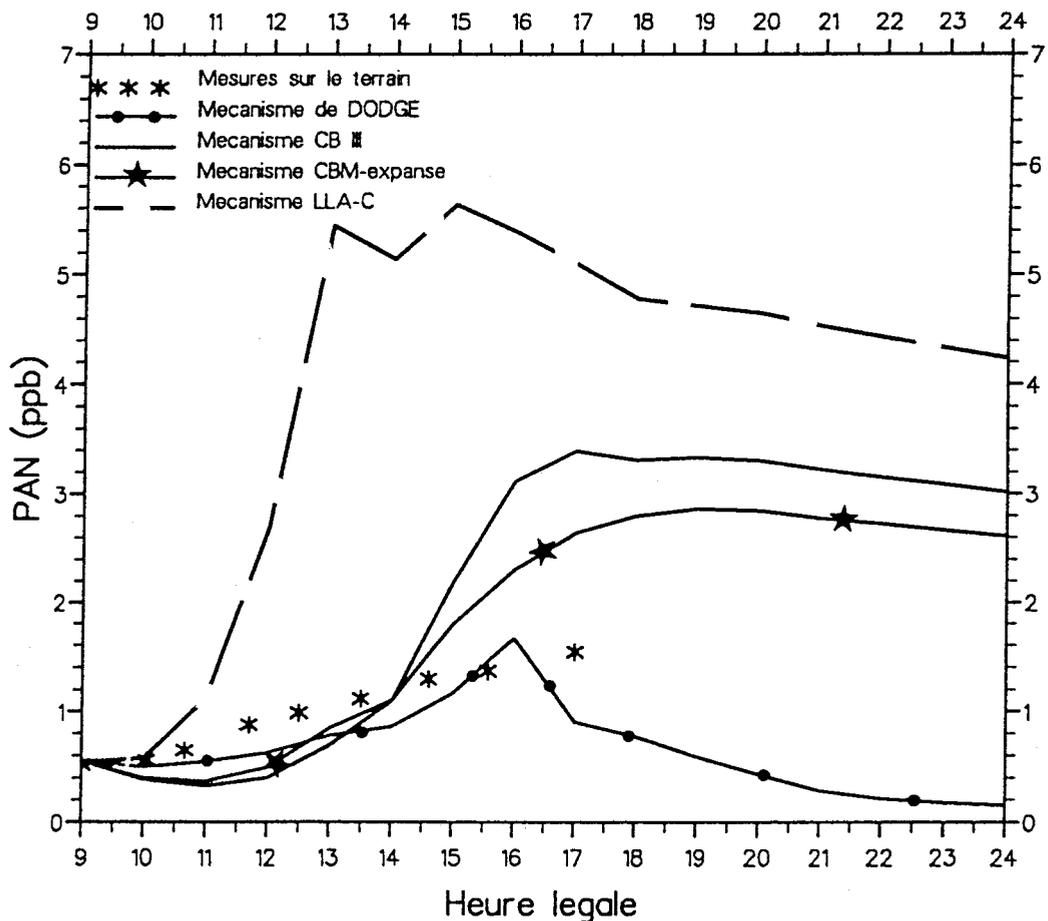


Figure 11 : Comparaison des concentrations de PAN mesurées sur le terrain et calculées avec 4 mécanismes chimiques différents.

### 3.5.2.3 Simulations de la journée du 14 Septembre 1986

La trajectoire déterminée est longue de 60 km du sud au nord (de Strasbourg jusqu'à la frontière allemande), le site émetteur considéré est la ville de Strasbourg. La vitesse moyenne du vent est de 3,8 m/s.

Les données d'entrée sont les suivantes :

*Les hauteurs de mélange*

Heure légale	0 --> 4	5	6	7	8	9	10	11	12
Hauteur mélange (m)	85	90	93	95	200	330	460	590	690

13	14	15	16	17	18	19	20	21 ---> 24
725	730	730	600	450	340	200	100	80

*Les émissions de COV et NOx*

Heure légale	9 --> 10	10 --> 11	11 --> 12	12 --> 13	13 --> 14	14 --> 15
VOC (kg/km <sup>2</sup> )	3,583	4,706	0,798	0,451	0,121	0,236
NO <sub>x</sub> (kg/km <sup>2</sup> )	3,487	4,341	0,717	0,432	0,12	0,227

*Les concentrations initiales*

Ce sont les concentrations mesurées sur le terrain le matin à 9h00 : HCNM = 0,39 ppmC, NO<sub>x</sub> = 0,026 ppm, O<sub>3</sub> = 0,018 ppm, PAN = 2,5 10<sup>-4</sup> ppm. Le rapport NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> est égal à 0,5.

*Les concentrations en altitude*

Ce sont les valeurs mesurées au col du Donon moyennées entre 4h00 et 6h00 du matin le 14 Septembre, elles sont égales à 0,0026 ppm pour les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), 0,05 ppmC pour les hydrocarbures non méthaniques et 0,028 ppm pour l'ozone.

### *La répartition des hydrocarbures par familles de réactivité*

Les résultats des calculs sont réportés dans les 3 tableaux suivant pour les divers types de mécanismes.

#### Mécanisme LLA-C :

Famille de réactivité	HCHO	KET	ALCA	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	ALKE	ARO	ETH	ALD
Coefficients option REAC	0,0015	0,0117	0,2337	0,0774	0,0392	0,5333	0,022	0,0902

#### Mécanisme CB III :

Famille de réactivité	PAR	OLE	ETH	FORM	ARO	ALD	NR
Coefficients option REAC	0,3092	0,0201	0,0203	0,009	0,5503	0,045	0,0461

#### Mécanisme CBM-expansé :

Famille de réactivité	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD	ETH	NR
Coefficients option REAC	0,0185	0,2932	0,4051	0,1898	0,008	0,0356	0,0185	0,0384

### *Résultats des simulations*

Les résultats de cette série de simulations sont présentés sur la figure 12 pour l'ozone et sur la figure 13 pour le PAN.

Il est ici difficile de faire une comparaison entre les profils d'ozone calculés avec les 4 mécanismes et les concentrations en ozone mesurées sur le terrain, ces dernières n'ayant été mesurées que jusqu'à 15h00 on ne peut savoir si elles ont atteint leur valeur maximale horaire.

Pour le PAN, les remarques que nous pourrions émettre sont les mêmes que celles émises pour les deux jours précédemment étudiés.

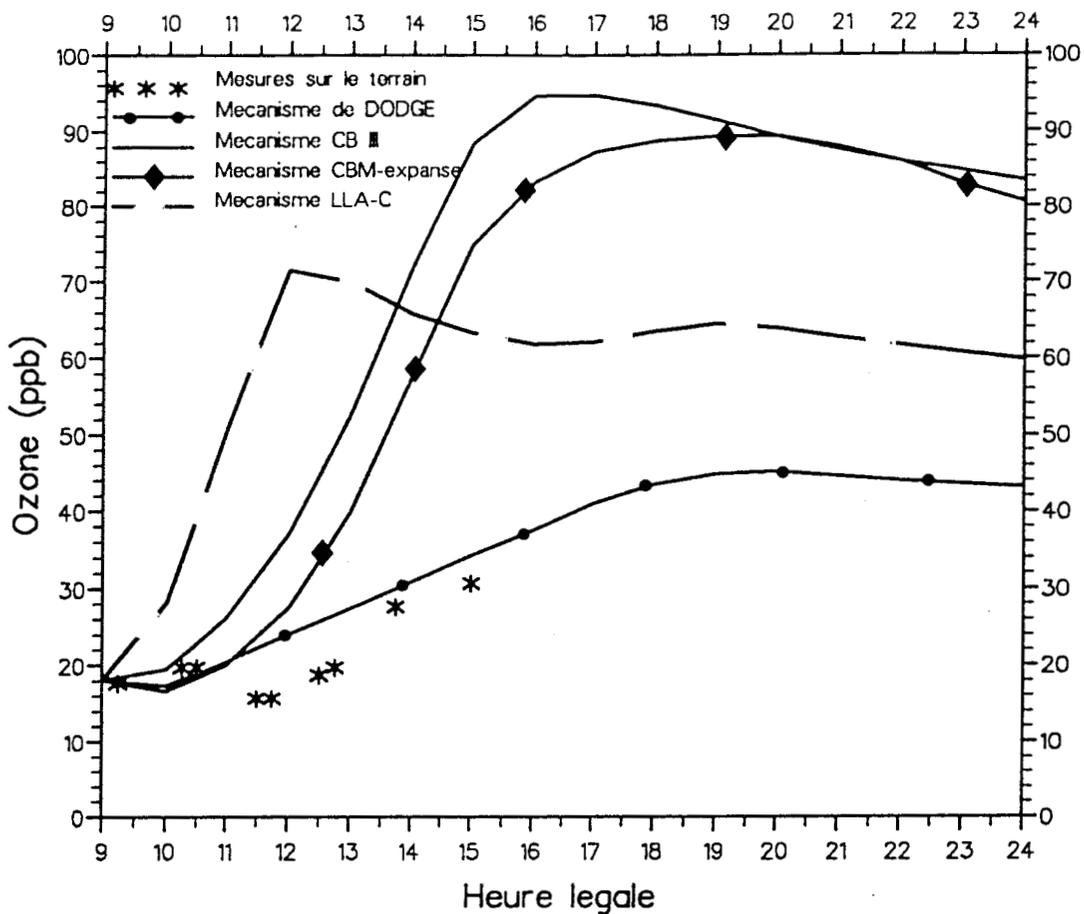


Figure 12 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 4 mécanismes chimiques différents.

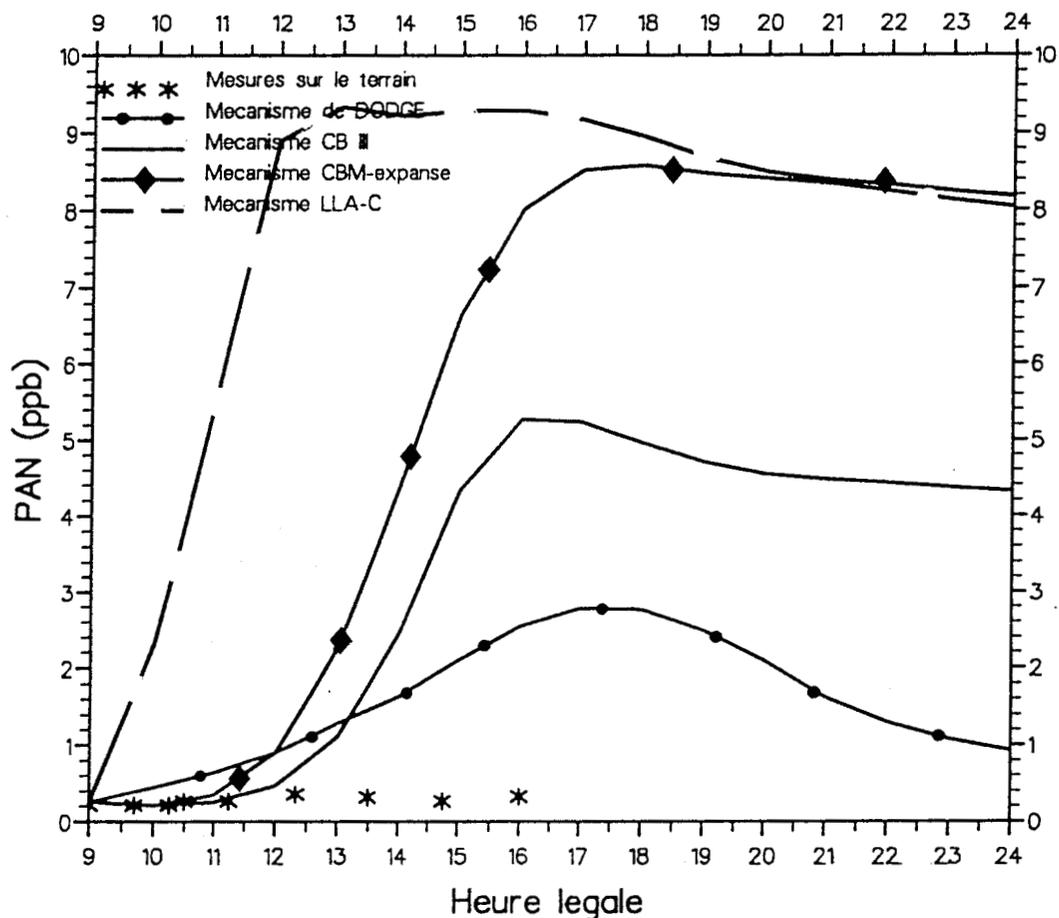


Figure 13 : Comparaison des concentrations de PAN mesurées sur le terrain et calculées avec 4 mécanismes chimiques différents.

### 3.5.2.4 Simulations de la journée du 20 Septembre 1986

La trajectoire déterminée est longue de 40 km du nord au sud (de Strasbourg à Sundhouse). La vitesse moyenne du vent est de 1,1 m/s.

Les données d'entrée sont les suivantes :

#### *Les hauteurs de mélange*

Heure légale	0 --> 4	5	6	7	8	9	10	11	12
Hauteur mélange (m)	50	80	100	130	180	230	300	370	450

13	14	15	16	17	18	19	20	21 ---> 24
560	570	590	570	460	350	180	90	50

#### *Les émissions de NO<sub>x</sub> et COV*

Heure légale	9 --> 10	10 --> 11	11 --> 12	12 --> 13	13 --> 14	14 --> 15	15 --> 16	16 --> 17	17 --> 18	18 --> 19
VOC (kg/km <sup>2</sup> )	5.907	4.92	.721	.308	.314	.571	.728	.541	.344	.133
NO <sub>x</sub> (kg/km <sup>2</sup> )	5.31	4.461	.657	.3	.309	.525	.663	.492	.307	.119

#### *Les concentrations initiales*

Ce sont les concentrations mesurées sur le terrain le matin à 9h00 : HCNM = 0,5 ppmC, NO<sub>x</sub> = 0,056 ppm, O<sub>3</sub> = 0,009 ppm, PAN = 5,5 10<sup>-4</sup> ppm. Le rapport NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> est égal à 0,39.

#### *Les concentrations en altitude*

Ce sont les valeurs mesurées au col du Donon moyennées entre 4h00 et 6h00 du matin le 20 Septembre, elles sont égales à 0,000813 ppm pour les oxydes d'azote (NO<sub>x</sub>), 0,1 ppmC pour les hydrocarbures non méthaniques et 0,026 ppm pour l'ozone.

### *La répartition des hydrocarbures par familles de réactivité*

Les résultats des calculs sont réportés dans les 3 tableaux suivant pour les divers types de mécanismes.

#### Mécanisme LLA-C :

Famille de réactivité	HCHO	KET	ALCA	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	ALKE	ARO	ETH	ALD
Coefficients option REAC	0,0013	0,0179	0,3288	0,0806	0,0567	0,4407	0,0403	0,0337

#### Mécanisme CB III :

Famille de réactivité	PAR	OLE	ETH	FORM	ARO	ALD	NR
Coefficients option REAC	0,4733	0,025	0,0407	0,0034	0,3651	0,0186	0,0734

#### Mécanisme CBM-éxpansé :

Famille de réactivité	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD	ETH	NR
Coefficients option REAC	0,0251	0,3913	0,1694	0,2853	0,0022	0,0152	0,0399	0,0717

### *Résultats des simulations*

Les résultats de cette série de simulations sont présentés sur la figure 14 pour l'ozone et sur la figure 15 pour le PAN.

Les résultats de simulations en ozone sont assez bons pour les deux mécanismes de type carbon-bond (+ 5,5 % pour le CB III et + 9.89 % pour le CBM-éxpansé) avec néanmoins un retard concernant l'apparition du maximum horaire, on suppose que cela peut être lié aux approximations que nous avons faites pour le calcul des émissions.

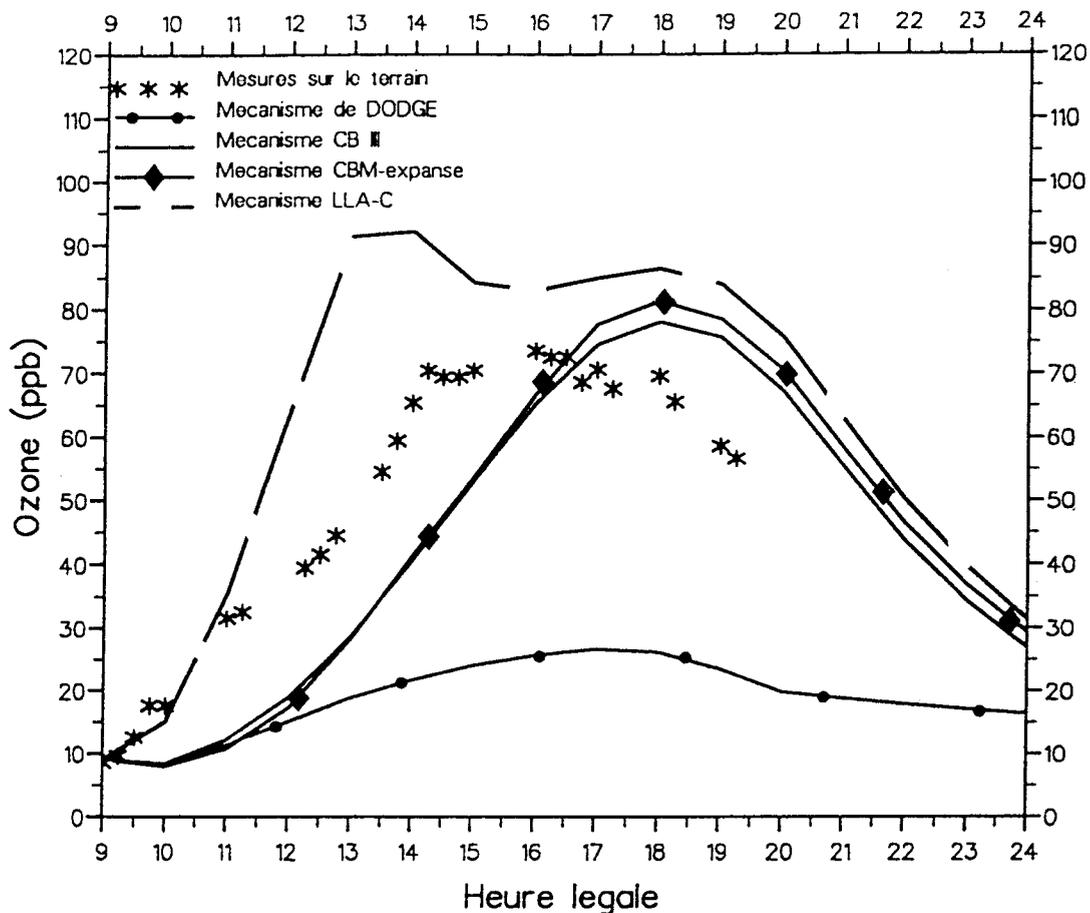


Figure 14 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 4 mécanismes chimiques différents.

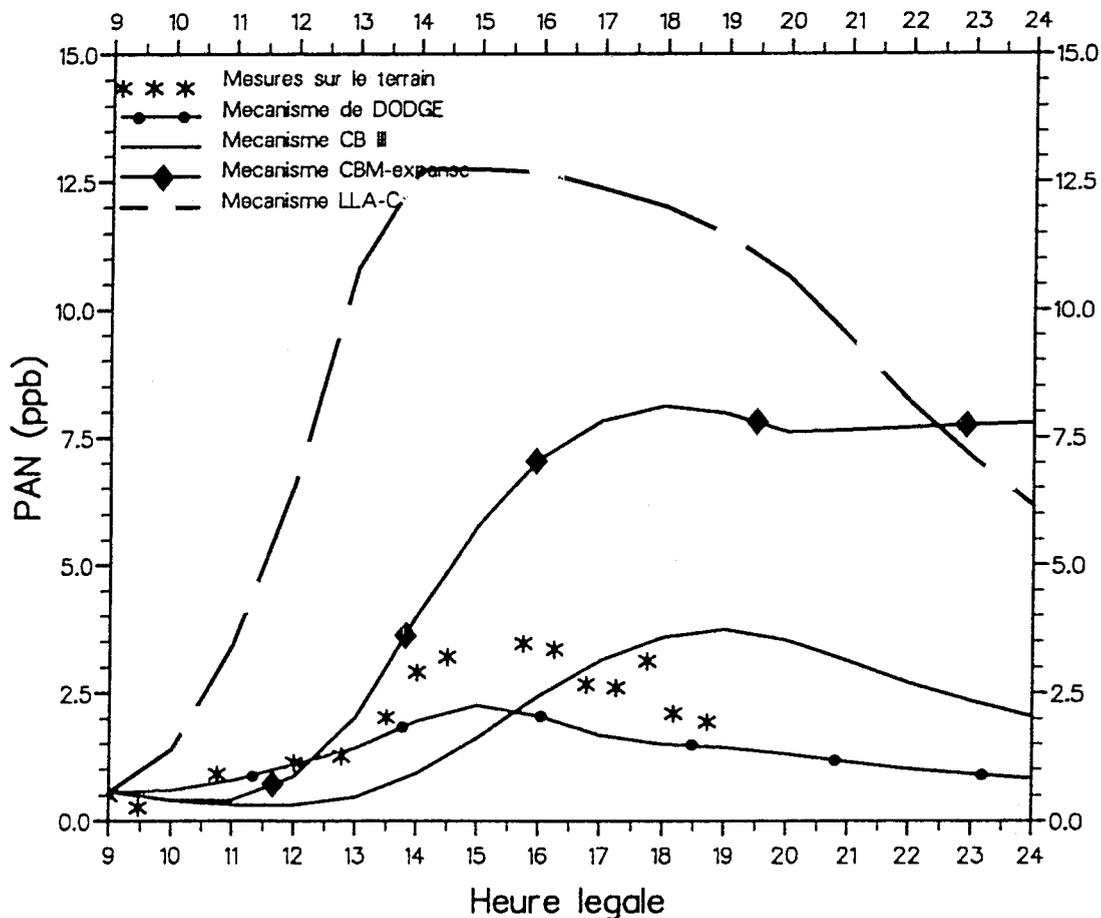


Figure 15 : Comparaison des concentrations de PAN mesurées sur le terrain et calculées avec 4 mécanismes chimiques différents.

### 3.5.2.5 Simulations de la journée du 21 Septembre 1986

Pour ce jour nous avons eu un cas de stagnation quasi-parfaite, c'est à dire que la colonne d'air considérée est restée sur la ville toute la journée. La vitesse maximale fut de 1m/s avec une moyenne sur la journée de 0,54 m/s

Les données d'entrée sont les suivantes :

#### *Les hauteurs de mélange*

Heure légale	0 --> 4	5	6	7	8	9	10	11	12
Hauteur mélange (m)	50	50	50	50	120	170	250	345	480

13	14	15	16	17	18	19	20	21 ---> 24
720	710	700	726	725	550	380	180	80

#### *Les émissions de COV et NOx*

Heure légale	8 --> 9	9 --> 10	10 --> 11	11 --> 12	12 --> 13	13 --> 14
VOC (kg/km <sup>2</sup> )	2,953	4,176	7,567	12,0005	7,304	5,24
NO <sub>x</sub> (kg/km <sup>2</sup> )	2,868	4,064	6,9803	10,778	6,993	5,981

14 --> 15	15 --> 16	16 --> 17	17 --> 18	18 --> 19
7,233	9,799	10,234	8,8	9,088
6,934	9,045	9,329	7,94	8,057

#### *Les concentrations initiales*

Ce sont les concentrations mesurées sur le terrain le matin à 9h00 : HCNM = 0,73 ppmC, NO<sub>x</sub> = 0,057 ppm, O<sub>3</sub> = 0,011 ppm, PAN = 4,1 10<sup>-4</sup> ppm. Le rapport NO<sub>2</sub>/NO<sub>x</sub> est égal à 0,38.

### *Les concentrations en altitude*

Ce sont les valeurs mesurées au col du Donon moyennées entre 4h00 et 6h00 du matin le 20 Septembre, elles sont égales à 0,000813 ppm pour les oxydes d'azote (NOx), 0,38 ppmC pour les hydrocarbures non méthaniques et 0,026 ppm pour l'ozone.

### *La répartition des hydrocarbures par familles de réactivité*

Les résultats des calculs sont réportés dans les 3 tableaux suivant pour les divers types de mécanismes testés :

#### Mécanisme LLA-C :

Famille de réactivité	HCHO	KET	ALCA	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	ALKE	ARO	ETH	ALD
Coefficients option REAC	0,0013	0,0181	0,3322	0,0813	0,0575	0,4471	0,0274	0,034

#### Mécanisme CB III :

Famille de réactivité	PAR	OLE	ETH	FORM	ARO	ALD	NR
Coefficients option REAC	0,4674	0,0158	0,0415	0,001	0,3467	0,0416	0,0858

#### Mécanisme CBM-expansé :

Famille de réactivité	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD	ETH	NR
Coefficients option REAC	0,0164	0,4164	0,2297	0,1784	0,0002	0,0345	0,0385	0,086

### *Résultats des simulations*

Les résultats de cette série de simulations sont présentés sur la figure 16 pour l'ozone et sur la figure 17 pour le PAN.

Dans ce cas on peut remarquer que ce sont ici encore les mécanismes de type carbon-bond qui donnent de meilleurs résultats de simulation, plus proches des mesures sur le terrain que pour les autres mécanismes et tout particulièrement validants en ce qui concerne le mécanisme CBM-expansé.

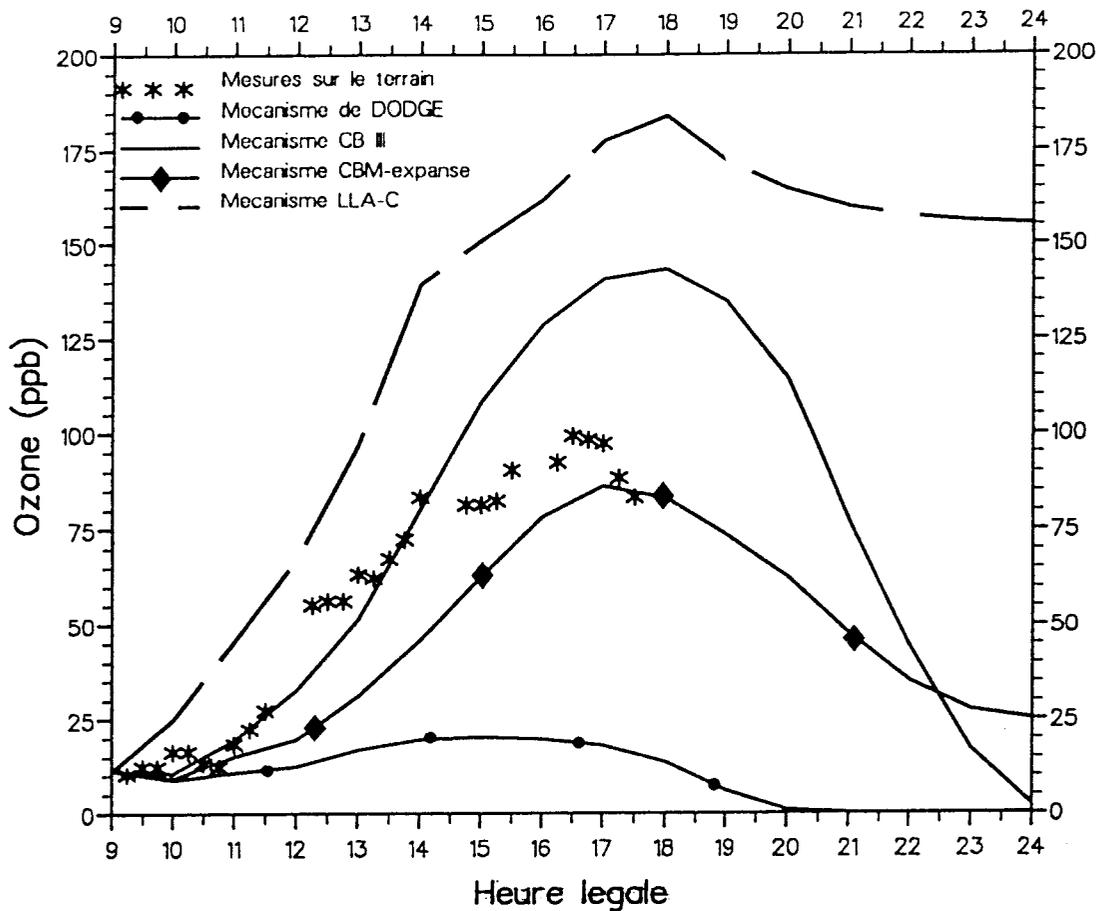


Figure 16 : Comparaison des concentrations d'ozone mesurées sur le terrain et calculées avec 4 mécanismes chimiques différents.

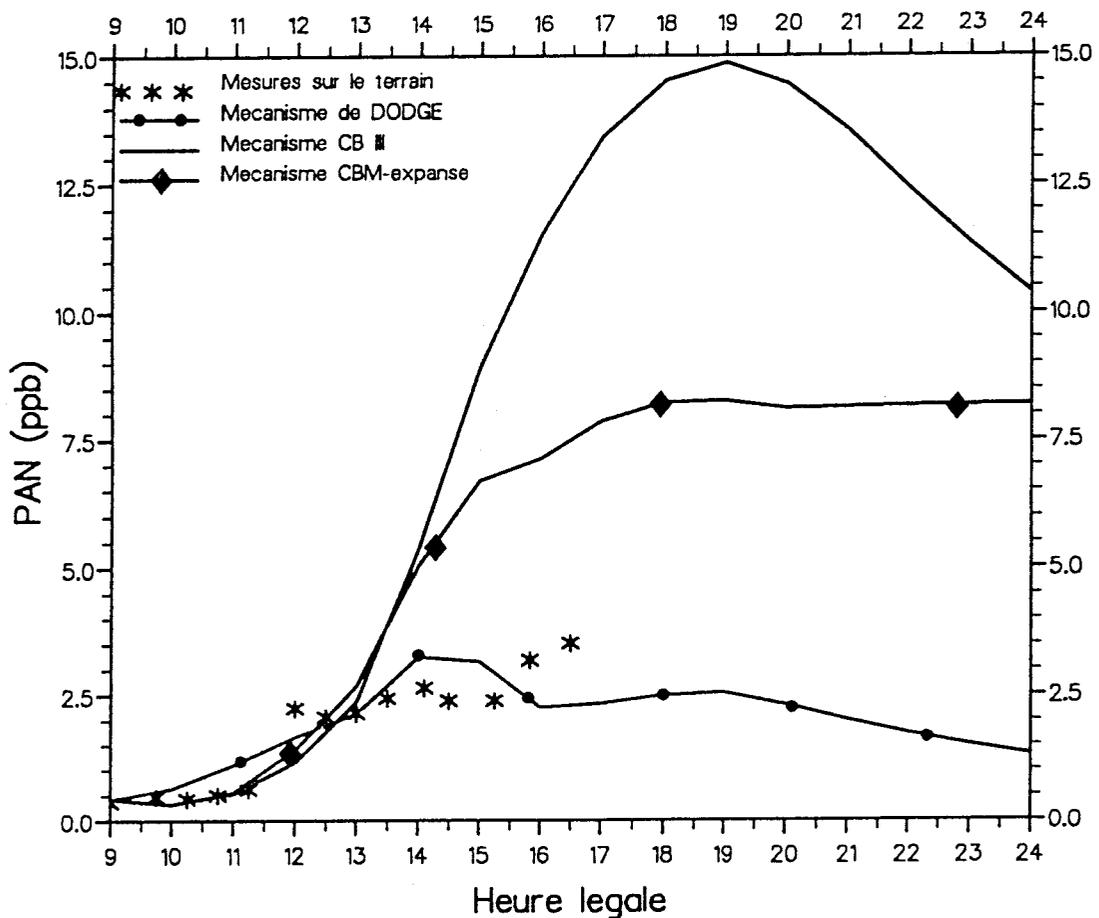


Figure 17 : Comparaison des concentrations de PAN mesurées sur le terrain et calculées avec 3 mécanismes chimiques différents.

### 3.5.2.6 Examen critique des résultats

Les résultats de simulation pour divers types de mécanismes comparés aux mesures effectuées sur le terrain pour 5 jours choisis (5 mélanges différents) portent à croire qu'en ce qui concerne l'ozone et le nitrate de peroxyacétyle ce sont les mécanismes de type carbon-bond (CB III et CBM-expansé) qui valident le mieux le modèle. Mais outre le type du mécanisme chimique utilisé pour la modélisation de nombreux autres facteurs interviennent sur la validation des résultats de simulation donc sur la validation du modèle, une étude de certains autres facteurs parmi les plus importants sera abordée dans la dernière partie de ce chapitre.

Si on compare les différences obtenues entre les mesures réelles d'ozone et les calculs numériques effectués par l'utilisation du modèle lagrangien LIDU aux différences obtenues pour un modèle eulérien, nous constatons que nos résultats se trouvent dans la même gamme de valeurs.

Dans un article récent, TESCHE et McNALLY (21) effectuent une comparaison des concentrations d'ozone provenant du réseau de mesure du bassin Californien aux prédictions données par le modèle "the Annual Urban Airshed Model (3AM)" sur une période d'un mois, les différences entre mesures réelles et simulations se trouvent dans une fourchette de - 30 % à + 60 %, et dans le cas d'une simulation épisodique, c'est à dire sur 24 à 48 heures, les différences sont entre 35 à 40 % en valeur absolue.

Pour le modèle LIDU, en ne considérant que les mécanismes validant le modèle, c'est à dire les mécanismes de type carbon-bond les autres mécanismes étant soit surprédictifs (LLA-C) soit sousprédictifs (Dodge), les différences entre mesures réelles et simulations sont comprises, pour l'ozone entre + 63 % et + 5 % pour le mécanisme CB III et entre + 35,6 % et - 14 % pour le mécanisme CBM-expansé.

L'examen comparatif des résultats obtenus par les deux catégories de modèles montre qu'ils ont des performances voisines et donc une crédibilité du même ordre bien que le modèle 3AM soit plus contraignant vis à vis du nombre et de la nature des données d'entrée.

## 3.6 Etude de sensibilité relative aux facteurs validants les plus importants

Nous allons nous intéresser plus particulièrement dans la dernière partie de ce chapitre à l'aspect cinétique de tout mécanisme chimique, c'est à dire à l'ensemble des constantes de vitesses qui lui sont attachées.

Ensuite, nous discuterons de l'intérêt de doser sélectivement tous les hydrocarbures présents dans l'atmosphère et non pas les plus concentrés ou les plus réactifs.

Finalement, afin de tenir compte de façon plus rationnelle du gradient vertical de température nous présenterons une transformation progressive du modèle vers un modèle lagrangien partiellement polyboite.

### 3.6.1 Le facteur cinétique

Ce travail ayant fait l'objet de notre DEA (22) et d'une publication (23), nous nous limiterons à exposer succinctement la méthodologie utilisée et les résultats obtenus.

L'étude du facteur cinétique sera réalisée en considérant uniquement le système d'équations différentielles provenant du mécanisme chimique.

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 48.35° N, une longitude de 353,25° W (ville de Strasbourg) et pour la date du 21/09/86.

Nous étudierons les mécanismes de DODGE, CBM-expansé, ALW et LLA-C ; lorsque les recommandations les plus récentes de la littérature entachent les valeurs des constantes de vitesse de ces publications d'une incertitude donnée, les valeurs maximales et minimales seront calculées pour chaque constante de vitesse et l'on effectuera l'examen de l'impact de la valeur de l'incertitude sur une constante de vitesse isolée.

Dans un premier temps, on simulera l'essai de référence en plaçant toute les constantes de vitesse à la valeur médiane.

Ensuite, on fera varier individuellement chaque constante de vitesse admettant une incertitude selon deux valeurs : une valeur plancher, une valeur plafond les autres constantes restant fixées à la valeur médiane. Les résultats de simulation seront sortis sur imprimante sous la forme d'un tableau comprenant les concentrations de cinq polluants d'intérêt atmosphérique en fonction du temps de simulation sur une base horaire. Ces polluants sont : l'ozone (O<sub>3</sub>), le nitrate de peroxy-acétylé (PAN), le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et l'acide nitreux (HNO<sub>2</sub>). Enfin, on comparera les résultats des simulations pour la valeur plancher et la valeur médiane de la constante de vitesse à la simulation de référence. Cette comparaison s'effectuera par le calcul du pourcentage de variation de la concentration maximale de chacun des polluants étudiés par rapport à l'essai de référence.

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

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

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

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

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 ( $k_{\max}$ ).

Nous ne reportons dans cette étude que les résultats des réactions pour lesquelles l'incertitude sur la constante de vitesse entraîne une variation de la concentration maximale, d'un des cinq polluants de référence, supérieure ou égale à 3% en valeur absolue.

A titre d'exemple, nous présentons sur les figures 18 et 19 les résultats de simulations obtenus pour 3 réactions parmi les plus sensibles.

Les résultats obtenus pour les divers types de mécanismes sont présentés dans les tableaux III, IV, V et VI.

**Tableau III : Résultats de l'étude cinétique pour le mécanisme de DODGE**

Numéro	Réaction	O <sub>3</sub>	PAN	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3	O <sub>3</sub> +NO → NO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	*	*	0	**	*
14	OH+NO → HONO	0	0	0	**	0
24	PROP+OH → ADD	*	*	0	0	*
31	PROP+O <sub>3</sub> → OH+HO <sub>2</sub> +ALD <sub>2</sub>	*	**	*	*	**
32	PROP+O <sub>3</sub> → OH+C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HCHO	*	**	*	*	**
66	C <sub>4</sub> O <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> → PAN	*	*	**	*	**
67	C <sub>3</sub> O <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> → PAN	*	*	**	*	**
68	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub> → PAN	*	*	**	*	**

Tableau IV : Résultats de l'étude cinétique pour le mécanisme ALW :

Numéro	Réaction	O <sub>3</sub>	PAN	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2	O <sub>3</sub> +NO → NO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	*	0	*	**	*
5	OH+NO → HONO	0	0	0	**	0
8	NO+HO <sub>2</sub> → NO <sub>2</sub> +OH	0	0	0	0	***
11	HO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0	***
13	OH+CO → HO <sub>2</sub>	0	0	0	0	*
15	NO+NO <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>	0	0	*	0	0
24	OH+FORM → HO <sub>2</sub> +CO	0	0	0	0	*
26	OH+ALD → C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	*	*	*	*
27	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> → PAN	0	**	0	0	0
28	PAN → C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub>	0	*	0	0	0
29	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NO → NO <sub>2</sub> +MCO <sub>2</sub>	0	*	0	0	0
45	OH+ETHE → produits	0	0	0	0	*

Le mécanisme ALW (24) est un mécanisme condensé en familles moléculaires comme le LLA-C.

Les espèces organiques sont classées dans les catégories suivantes :

- alcanes CH<sub>4</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> sont négligés en raison de leur faible réactivité  
C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> est considéré séparément (PROP) en raison de sa faible vitesse de réaction avec le radical OH  
Les alcanes à partir de C<sub>4</sub> inclus sont considérés comme une espèce unique (ALCA)
- alcènes C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> est traité séparément à cause de la valeur de la constante de vitesse des réactions avec O<sub>3</sub> et OH (ETHE)  
les alcènes-1 sont représentés par le propylène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)  
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 le formaldéhyde (HCHO)  
l'acétaldéhyde (ALD)  
les aldéhydes plus lourds (RCHO)  
l'acétone (ACET)  
les cétones plus lourdes représentés par la butanone (MEK)

Tableau V : Résultats de l'étude cinétique pour le mécanisme LLA-C

Numéro	Réaction	O <sub>3</sub>	PAN	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
2	O <sub>3</sub> +NO → NO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	*	0	0	**	*
12	OH+NO → HONO	0	0	0	**	0
18	CO+OH → HO <sub>2</sub>	0	0	0	0	**
20	NO+HO <sub>2</sub> → NO <sub>2</sub> +OH	0	0	0	0	**
21	NO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> → HNO <sub>4</sub>	0	0	0	0	*
23	O <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub> → OH	0	0	0	0	*
24	HO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0	*
39	ALD <sub>2</sub> +OH → MCO <sub>3</sub>	0	0	*	*	*
43	MCO <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> → PAN	*	*	*	*	*
45	MCO <sub>3</sub> +NO → MO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	*
62	HO <sub>2</sub> +R <sub>3</sub> O <sub>2</sub> → ROOH	0	**	0	0	**
75	ALCA+O <sub>3</sub> → PS	0	0	0	*	*
98	MGLY+OH → MCO <sub>3</sub> +CO	0	0	0	0	*
104	TPAN → TCO <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub>	*	**	0	0	***
105	TCO <sub>3</sub> +NO → produits	0	0	0	0	*

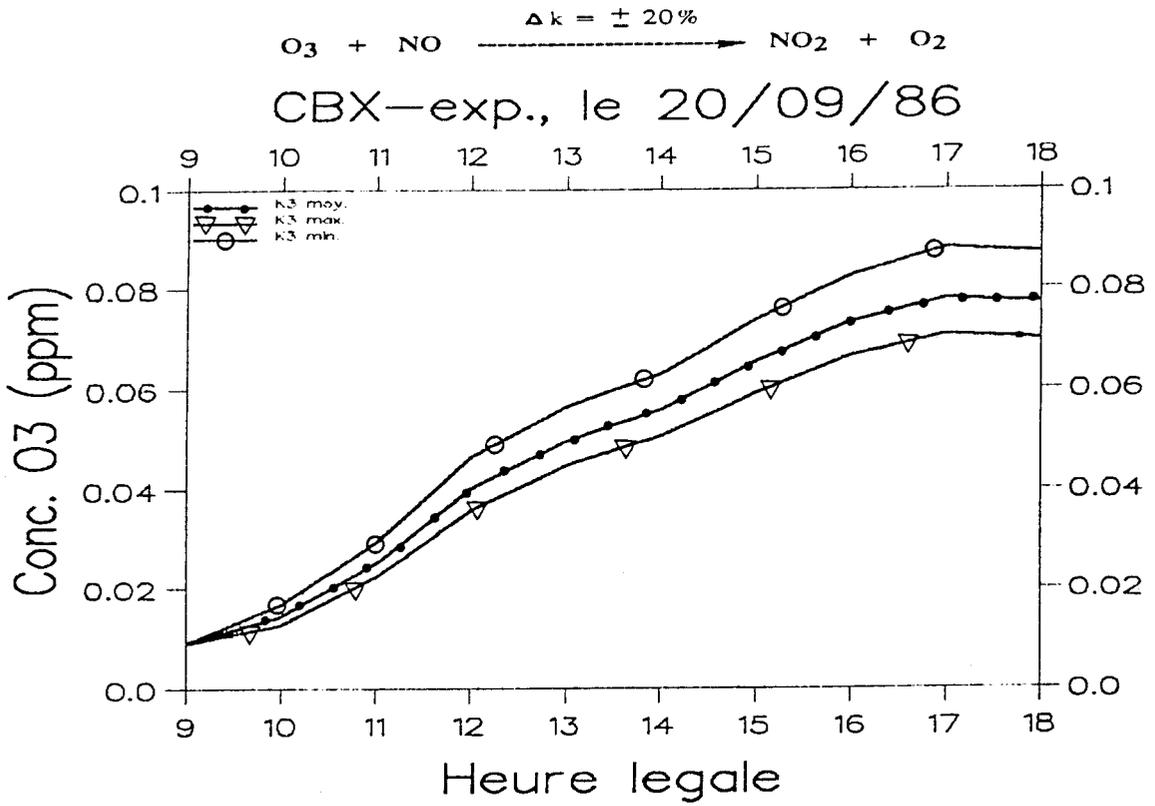


Figure 18 : Impact de l'incertitude sur une constante de vitesse isolée sur les résultats de simulation.

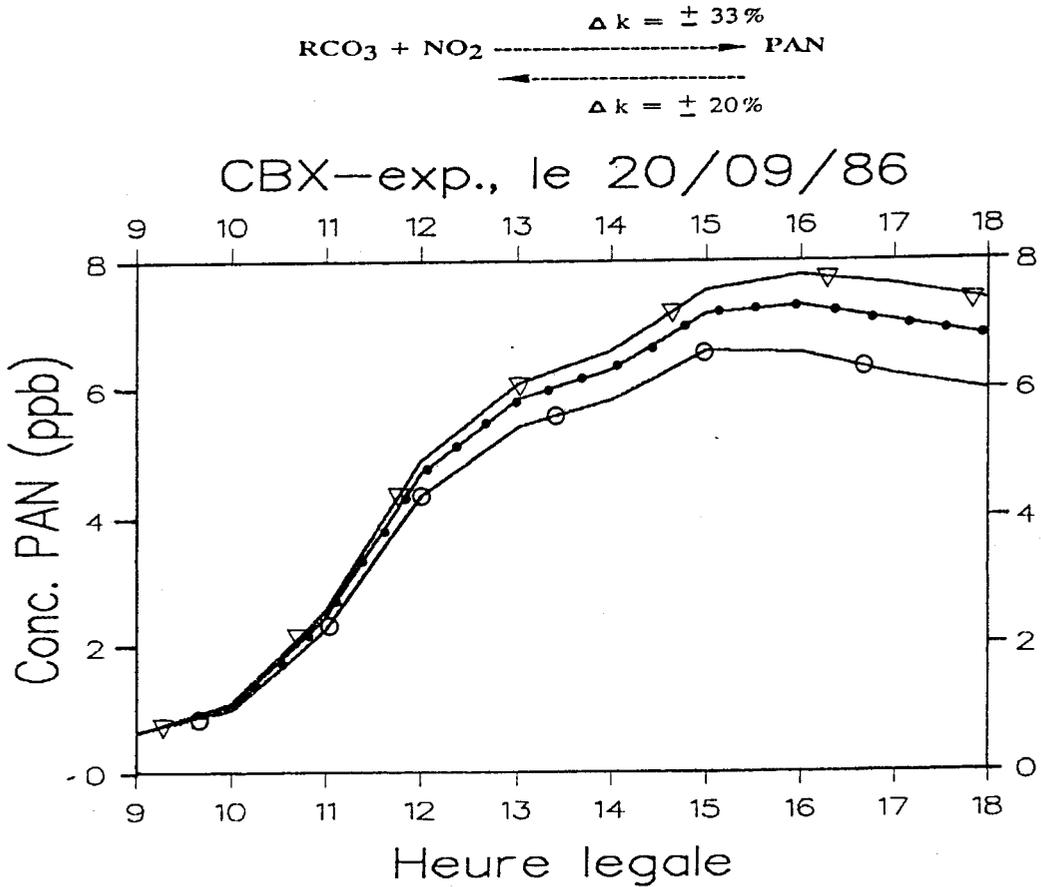


Figure 19 : Impact de l'incertitude sur une constante de vitesse isolée sur les résultats de simulation.

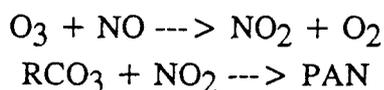
Tableau VI : Résultats de l'étude cinétique pour le mécanisme CBMX

Numéro	Réaction	O <sub>3</sub>	PAN	HNO <sub>3</sub>	HNO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
3	O <sub>3</sub> +NO ---> NO <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	*	0	0	**	*
10	O <sub>1D</sub> ---> O <sub>3P</sub>	0	0	0	0	*
11	O <sub>1D</sub> ---> 2 Oh	0	0	0	*	*
23	NO+OH ---> HNO <sub>2</sub>	0	0	0	**	0
24	HO <sub>2</sub> +NO ---> OH+NO <sub>2</sub>	0	0	0	0	*
28	OH+HNO <sub>2</sub> ---> NO <sub>2</sub>	0	0	0	*	0
32	HO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> ---> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0	*
33	HO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O ---> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	0	0	0	0	**
46	ALD <sub>2</sub> +OH ---> C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0	*	*	*	0
50	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NO ---> MeO <sub>2</sub> +NO <sub>2</sub>	*	*	0	0	*
51	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +NO <sub>2</sub> ---> PAN	*	**	*	*	**
52	PAN ---> C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	*	*	*	0	*
67	MeO <sub>2</sub> +HO <sub>2</sub> ---> PROX	0	0	0	0	***
68	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +HO <sub>2</sub> ---> PROX	0	*	0	0	**
81	PAR+OH ---> RO <sub>2</sub> R	*	*	**	**	**
137	PBZN ---> BZO <sub>2</sub>	0	0	0	0	*
145	XYL+OH ---> HO <sub>2</sub> +PHEN+2 PAR	0	0	0	0	*
146	XYL+OH ---> OPEN+MGly	0	0	0	0	*

Légende des tableaux :  
 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%

La comparaison des résultats des quatre mécanismes étudiés nous donne à conclure que :

\* en ce qui concerne l'ozone, il est urgent de préciser les valeurs des constantes de vitesse suivantes :

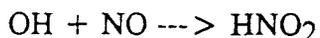


\* pour le PAN, on remarquera que ce sont ces mêmes constantes qu'il est urgent de préciser en y ajoutant toutefois la réaction :



\* en ce qui concerne l'acide nitrique, on peut remarquer que c'est un produit sensible aux incertitudes. Ceci peut provenir du fait qu'il figure en tant que réactif dans les mécanismes, mais surtout comme produit final, c'est à dire espèce réservoir de l'azote.

\* pour l'acide nitreux, les mêmes constantes sont sensibles, on peut y ajouter toutefois une réaction qui a un fort impact sur ce produit qui est :



\* finalement, pour le peroxyde d'hydrogène, on voit que toutes les constantes retenues pour l'ozone et le PAN ont un fort impact.

On remarquera que c'est ce corps qui est sujet aux variations les plus importantes en fonction des intervalles d'incertitudes, et donc si on cherche à le doser, il est urgent de bien connaître la cinétique de sa formation disparition pour pouvoir simuler convenablement son comportement.

D'un point de vue moins général, d'autres réactions sont aussi à considérer. Ces réactions ne sont en aucun point communes aux quatre mécanismes, ceci provient du fait que les mécanismes n'ont pas été élaborés de la même façon et ont par conséquent une formulation différente.

On peut noter que l'impact de l'incertitude sur une constante de vitesse n'est pas lié à la valeur de l'incertitude mais à la nature de la réaction. Ainsi un facteur 10 peut engendrer une faible variation de la concentration maximale en O<sub>3</sub> pour les réactions 116 et 125 du CBMX, contre une variation importante pour une incertitude de  $\pm 33\%$  pour la réaction 51.

Pour terminer deux remarques supplémentaires : on peut ajouter que cette méthode n'a pas une efficacité absolue car elle ne permet de tester que des mécanismes existant, pour lesquels les voies mécanistiques proposées ne sont pas discutées en tant que telles. Par ailleurs, on notera d'une façon générale que 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 (25) qui sert de référence essentielle.

### 3.6.2 Le dosage exhaustif des composés organiques volatils atmosphériques

Les composés organiques volatils (COV) jouent un rôle très important pour la formation des oxydants photochimiques tels que l'ozone et le peroxyacétylnitrate (PAN). Ce sont avec les oxydes d'azotes les précurseurs du smog photochimique. Les pointes de pollution que nous pouvons observer dans grand nombre de villes de fort trafic automobile sont consécutives à de fortes émissions de NO<sub>x</sub> et de COV, ces espèces provenant pour une grande part de la combustion des essences et pour une part plus faible des industries.

Il est donc utile pour lutter contre ce type de pollution, de connaître les valeurs de ces émissions très précisément, ainsi que les concentrations existant dans l'atmosphère.

Actuellement, il existe en France quelques réseaux de mesure des COV, ces mesures sont exprimées en ppm de carbone non méthanique sans distinction des différentes espèces chimiques présentes. Du fait des différentes réactivités de chacune des molécules de COV sur la formation de l'ozone, il semble plus judicieux d'identifier et de déterminer la concentration de chaque espèce, en particulier pour l'application ensuite aux modèles physico-chimiques. Ces modèles utilisés dans le cadre

d'une étude de la réaction des précurseurs de l'ozone ont une représentation chimique simplifiée en ce qui concerne les COV. Les différentes espèces sont réparties dans des familles de réactivité suivant leur propre réactivité ou leur type de liaisons carbone-carbone. Les résultats des simulations sont donc très sensibles au rapport COV/NO<sub>x</sub> ainsi qu'à la répartition des COV dans les familles de réactivité. La question qui se pose, et à laquelle nous voulons proposer une réponse dans ce travail est donc la suivante : est-il nécessaire de doser de façon exhaustive toutes les molécules hydrocarbonées présentes dans l'atmosphère, ou bien est-il largement suffisant d'en doser par exemple seulement 33, comme il a été récemment proposé dans un groupe de travail "VOC-measurement techniques" de la Commission des Communautés Européennes animé par D. Kotzias et J. Hjorth (26).

Pour tenir compte de la non linéarité de la variation des diverses espèces pour des mélanges initiaux de composition variable et pour corréler les différents résultats, nous avons procédé au choix de cinq mélanges hydrocarbonés distincts, contenant environ 300 composés identifiés par chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse. Ils correspondent à des mesures effectuées sur le terrain, trois d'entre eux proviennent de la région Vosges-Alsace, de Strasbourg et les deux autres mélanges de la zone industrielle de Fos-Berre près de Marseille. Dans un premier temps, pour valider le modèle nous avons effectué des simulations pour chacun des cinq jours choisis et ceci avec les trois classes de mécanismes, avec le mécanisme de Dodge, avec le ALW et le LLA-C, et avec le carbon-bond "CBM-expansé". Les valeurs proviennent de campagnes de mesure que nous avons effectuées sur le terrain en septembre 1986 et septembre 1987, grâce au support du Ministère de l'Environnement et de l'Agence pour la Qualité de l'air. Les résultats globaux en composés organiques volatils et oxydes d'azote figurent dans le tableau A qui suit :

Tableau A

Date	COV/NO <sub>x</sub>	COV (ppmC)	NO <sub>x</sub> (ppm)	NO <sub>2</sub> /NO <sub>x</sub>
14/9/86	15.58	0.405	0.026	0.55
20/9/86	8.79	0.58	0.066	0.39
21/9/86	12.81	0.73	0.057	0.40
17/9/87	13.04	0.30	0.023	0.64
19/9/87	15.76	0.394	0.025	0.72

**Remarque** : les concentrations en COV de ce tableau proviennent de mesures effectuées à l'aide d'un analyseur d'hydrocarbures totaux non méthaniques.

Les résultats de simulations numériques comparées aux mesures de l'ozone sur le terrain pour ces différentes dates nous laissent supposer que le mécanisme qui valide le mieux le modèle est le mécanisme de type carbon-bond.

La suite du travail qui a d'ailleurs fait l'objet d'une publication récente (27) sera donc effectuée avec le mécanisme de type carbon-bond CBM-expansé.

Dans un premier temps on effectue les calculs de répartition des diverses espèces détectées dans les familles du mécanisme CBM-expansé dans le cas d'un mélange réel et dans le cas de 33 espèces choisies.

#### Calcul des répartitions dans le cas d'un mélange réel

Dans ce cas, on considère un mélange atmosphérique réel, le calcul concerne donc toutes les espèces identifiées.

Ces calculs ont été effectués pour les cinq dates précédemment choisies, c'est à dire pour trois dates de la campagne des Vosges, les 14, 20 et 21 septembre 1986 et pour les 17 et 19 septembre 1987 de la campagne de Fos-Berre à partir de prélèvement faits en début de journée.

Nous présentons dans le tableau suivant les concentrations ainsi obtenues pour l'ensemble des espèces en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , en ppm et en ppmC pour les cinq cas étudiés.

**Tableau B**

Date	COV identifiés ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	COV non identifiés ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	COV (ppm)	COV (ppmC)
14/9/86	155.5	17.7	.0389	.2344
20/9/86	371.2	40.99	.1103	.5584
21/9/86	283.5	61.51	.0857	.4352
17/9/87	201.2	34.02	.0563	.2837
19/9/87	263.2	40.62	.0584	.3739

Nous avons donné à titre indicatif les concentrations en COV détectés mais non identifiés, les autres colonnes du tableau nous donnant uniquement les concentrations de la somme des espèces identifiées. On considère pour le moment que la répartition de toute les espèces dans les familles du mécanisme ne sera que très faiblement modifiée par l'apport de ces non identifiés qui ne représentent en moyenne que 13 % de la concentration globale en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Mais cela demande à être vérifié et nécessite une optimisation des méthodes d'analyses (Chromatographie en phase gazeuse couplée avec spectrométrie de masse).

Pour chaque espèce, le logiciel effectue une répartition de sa concentration en pmC dans les familles du mécanisme CBM-expansé. Quand toutes les espèces ont été étudiées, il effectue la somme par famille et par comparaison à la concentration totale en ppmC il calcule le pourcentage de concentration des familles. Ce sont ces pourcentages que l'on introduit dans le modèle pour effectuer le calcul des concentrations horaires en COV (option REAC). Le programme calcule la concentration d'une famille par une relation du type :

$$[\text{OLE}]_{\text{ppm}} = \frac{[\text{COV}]_{\text{ppmC}} \times \text{Pourcentage REAC}}{\text{Nbre de carbone famille OLE}}$$

Le tableau suivant présente ces pourcentages pour les cinq jours étudiés :

**Tableau C**

Date	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD	ETH	NR
14/9/86	1.85	29.32	40.51	18.98	0.08	3.56	1.85	3.84
20/9/86	2.51	39.13	16.94	28.53	0.22	1.52	3.99	7.17
21/9/86	1.64	41.64	22.97	17.84	0.02	3.45	3.85	8.60
17/9/87	5.12	56.80	8.95	9.51	0.02	2.54	4.64	12.43
19/9/87	1.05	45.17	20.57	22.63	0.1	2.18	1.6	6.70

### Calcul des répartitions pour 33 espèces choisies

Il a été récemment proposé dans un groupe de travail de la commission des Communautés Européennes animé par D. KOTZIAS et J. HJORTH, de doser 33 espèces préférentiellement sur les quelques centaines que l'on identifie dans l'air ambiant. Ces 33 espèces sont les suivantes :

Méthane	Isoprène
Ethane	n-Hexane
Ethylène	i-Hexane
Acétylène	n-Heptane
Propane	n-Octane
Propène	i-Octane
n-Butane	Benzène
i-Butane	Toluène
trans-2-Butène	m+ p-Xylène
1-Butène	o-Xylène
cis-2-Butène	Ethylbenzène
1,3-Butadiène	1, 2, 4-Triméthylbenzène
n-Pentane	1, 2, 3-Triméthylbenzène
i-Pentane	1, 3, 5-Triméthylbenzène
i-Pentène	Formaldéhyde
2-Pentène	CO

Elles ont été sélectionnées pour leur réactivité, pour leur abondance dans l'atmosphère et pour l'estimation de leur vitesse d'émission. Lorsque nous effectuons la répartition de ces espèces dans les familles du CBM-éxpansé, les résultats obtenus sont alors les suivants en ce qui concerne les calculs de concentration :

**Tableau D**

Date	COV ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	COV (ppm)	COV (ppmC)
14/9/86	83.47	.02693	.1513
20/9/86	218.7	.08470	.3924
21/9/86	166.3	.06020	.2978
17/9/87	94.86	.03703	.1682
19/9/87	131.8	.03673	.238

On peut remarquer que la seule identification de ces 33 espèces correspond en moyenne à 61 % de la concentration en ppmC obtenue dans le cas d'une analyse de toutes les espèces hydrocarbonées. De plus le calcul de la répartition par famille nous donne des résultats différents de ceux calculés précédemment (tableau C) comme nous pouvons le voir en comparant le tableau suivant (tableau E) aux résultats antérieurs.

**Tableau E**

Date	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD	ETH	NR
14/9/86	1.65	18.05	55.1	17.2	0.	0.	2.7	5.3
20/9/86	2.55	27.69	22.57	32.31	0.29	0.03	5.23	9.32
21/9/86	1.24	31.92	32.28	18.71	0.	0.	5.32	10.54
17/9/87	7.12	39.17	14.22	12.12	0.	1.27	7.6	18.5
19/9/87	0.	28.32	28.31	32.87	0.	0.	1.44	9.07

On peut noter une augmentation importante des concentrations dans les familles aromatiques et en contre-partie une baisse importante de la concentration de la famille paraffine.

### Simulation numérique et comparaison des résultats

Dans un premier temps nous avons comparé les résultats des mesures brutes effectuées sur le terrain en début de journée au moyen de l'analyseur d'hydrocarbures non méthanique totaux (1<sup>ère</sup> colonne du tableau) aux résultats calculés à partir des analyses qualitatives et quantitatives par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse (deuxième colonne). Nous remarquons dans le tableau récapitulatif ci-dessous, des différences notables en ce qui concerne les jours de la campagne des Vosges et une bonne corrélation en ce qui concerne les résultats de la campagne de Fos-Berre. Il y a eu sans doute quelques problèmes concernant la validité de certains prélèvements. On peut supposer que ceci modifie faiblement la répartition en pourcentage de la concentration globale des COV (en ppmC) dans les familles de réactivité du carbon-bond.

Tableau F

Date	COV totaux (ppmC)	COV (CPG-SM) (ppmC)	COV (33 espèces) (ppmC)
14/9/86	0.405	0.2344	0.1513
20/9/86	0.58	0.5584	0.3924
21/9/86	0.73	0.4352	0.2978
17/9/87	0.3	0.2837	0.1682
19/9/87	0.394	0.3739	0.238

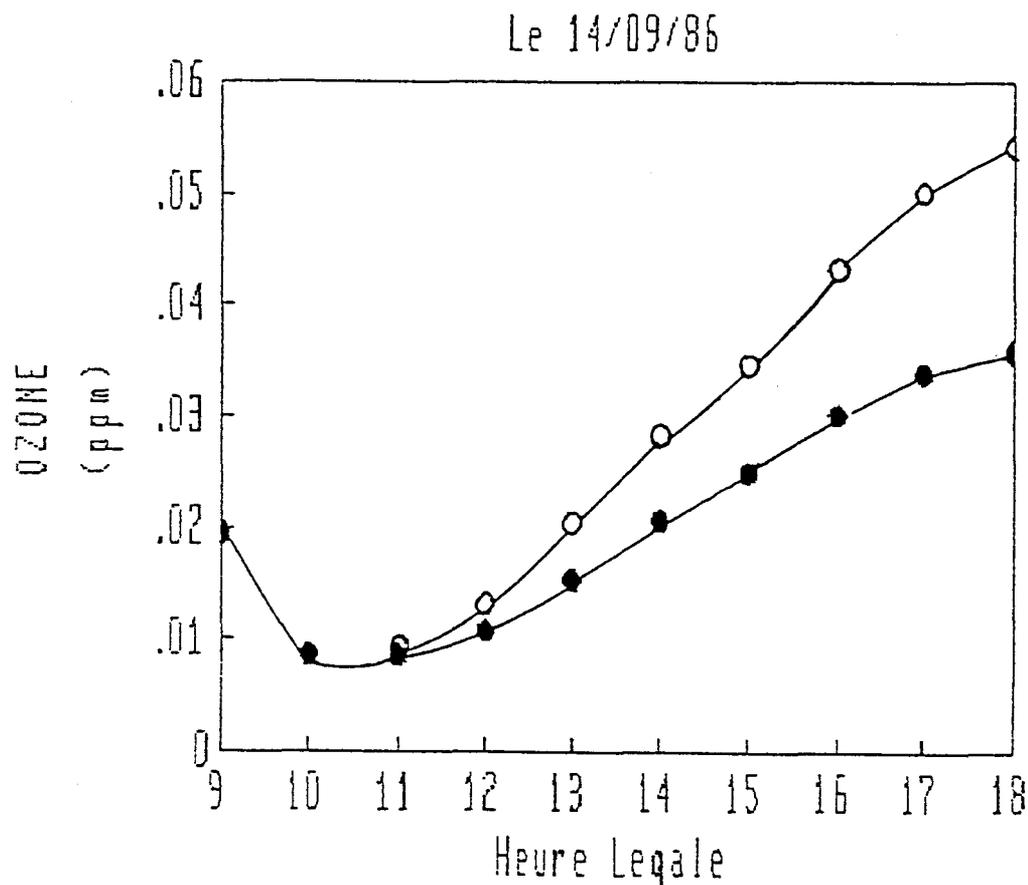
Dans la phase de simulation, nous avons calculé le rapport existant entre les résultats de l'identification qualitative et quantitative de toutes les espèces ou bien de 33 espèces choisies (troisième colonne du tableau). On calcule alors la concentration en COV totaux dans le cas de l'analyse des 33 espèces choisies. Les concentrations en hydrocarbures non-méthaniques (HCNM) entrées dans le modèle sont donc les suivantes : ce sont les concentrations en début de simulation à  $t = 0$ .

Tableau G

Date	[HCNM] (ppmC) (ttes espèces)	[HCNM] (ppmC) (33 espèces)
14/9/86	0.405	0.2614
20/9/86	0.58	0.4076
21/9/86	0.73	0.4995
17/9/87	0.3	0.1778
19/9/87	0.394	0.2508

Les résultats des simulations pour les cinq jours considérés sont donnés sous la forme de courbes de variation de la concentration d'ozone en fonction de l'heure de la journée dans le cas d'une analyse complète des espèces hydrocarbonées et dans le cas d'une analyse préférentielle de 33 espèces choisies (figures 20, 21, 22, 23 et 24). Nous pouvons remarquer sur ces graphes que le fait d'analyser seulement 33 espèces influe fortement sur les résultats de simulation. En effet, la diminution de la concentration totale en hydrocarbure influe fortement sur la production d'ozone : entre 20 à 45 % de la concentration maximale en ozone en moins pour 30 à 40 % de la concentration en hydrocarbures non-méthaniques en moins. D'autre part, nous avons effectué des simulations avec la concentration initiale en COV mesurée par les analyseurs d'HCNM totaux en comparant cette fois les répartitions des deux types d'analyses (toutes les espèces, 33 espèces choisies). Les résultats de simulation nous donnent ici encore de grandes divergences en ce qui concerne la formation des oxydants atmosphériques. Il est aussi très intéressant

d'étudier les résultats obtenus en ce qui concerne les autres oxydants photochimiques ; nous avons procédé aux mêmes comparaisons pour le peroxyacétylnitrate (PAN) et l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ). Nous nous limitons ici à la représentation d'un seul exemple relatif à ces deux produits, qui sont aussi très sensibles à une limitation analytique à 33 molécules hydrocarbonées (figures 25 et 26).



**Figure 20 :** Variation de la concentration d'ozone en fonction du temps  
(-o-o) pour l'analyse de toutes les espèces hydrocarbonées  
(-●-●) pour l'analyse de 33 espèces choisies

Le 20/09/86

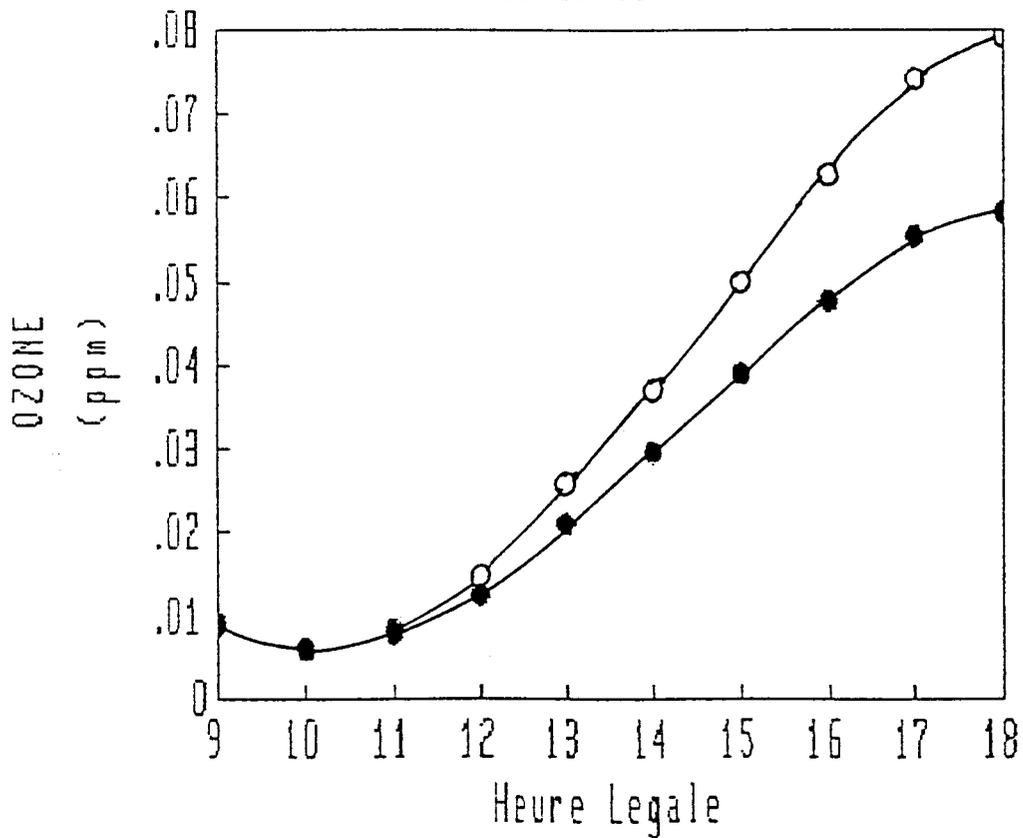


Figure 21 : Variation de la concentration d'ozone en fonction du temps (-o-o) pour l'analyse de toutes les espèces hydrocarbonées (-●-●) pour l'analyse de 33 espèces choisies

Le 21/09/86

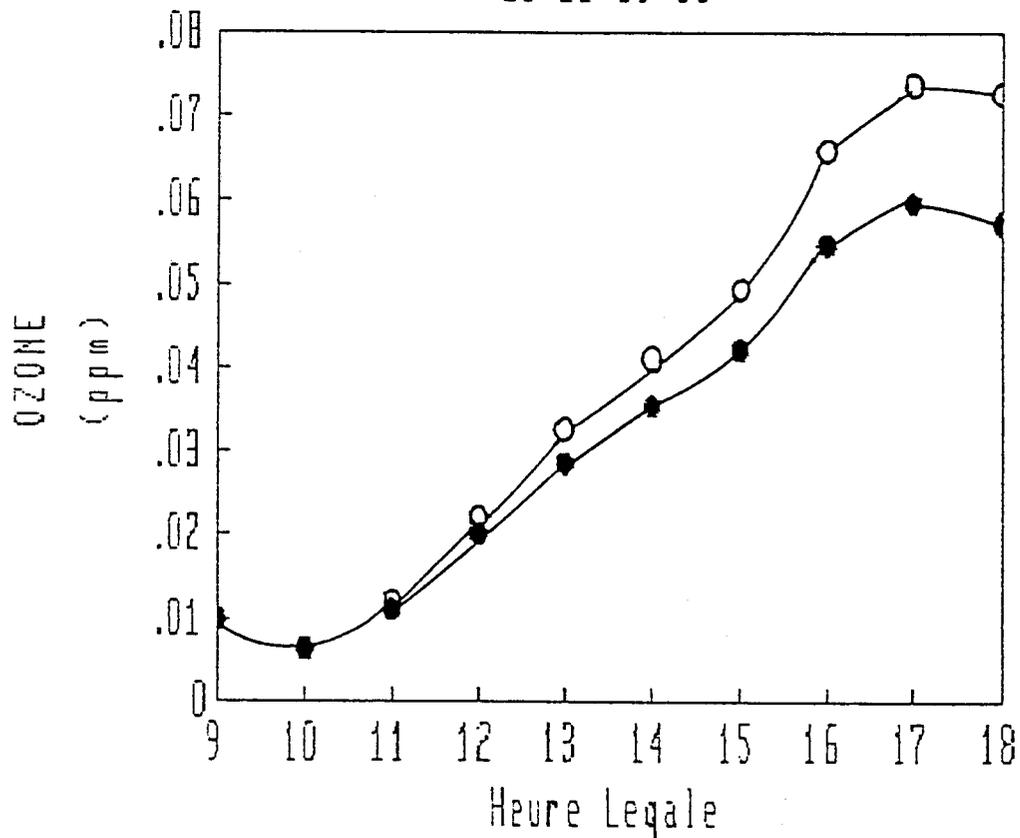


Figure 22 : Variation de la concentration d'ozone en fonction du temps (-o-o) pour l'analyse de toutes les espèces hydrocarbonées (-●-●) pour l'analyse de 33 espèces choisies

Le 17/09/87

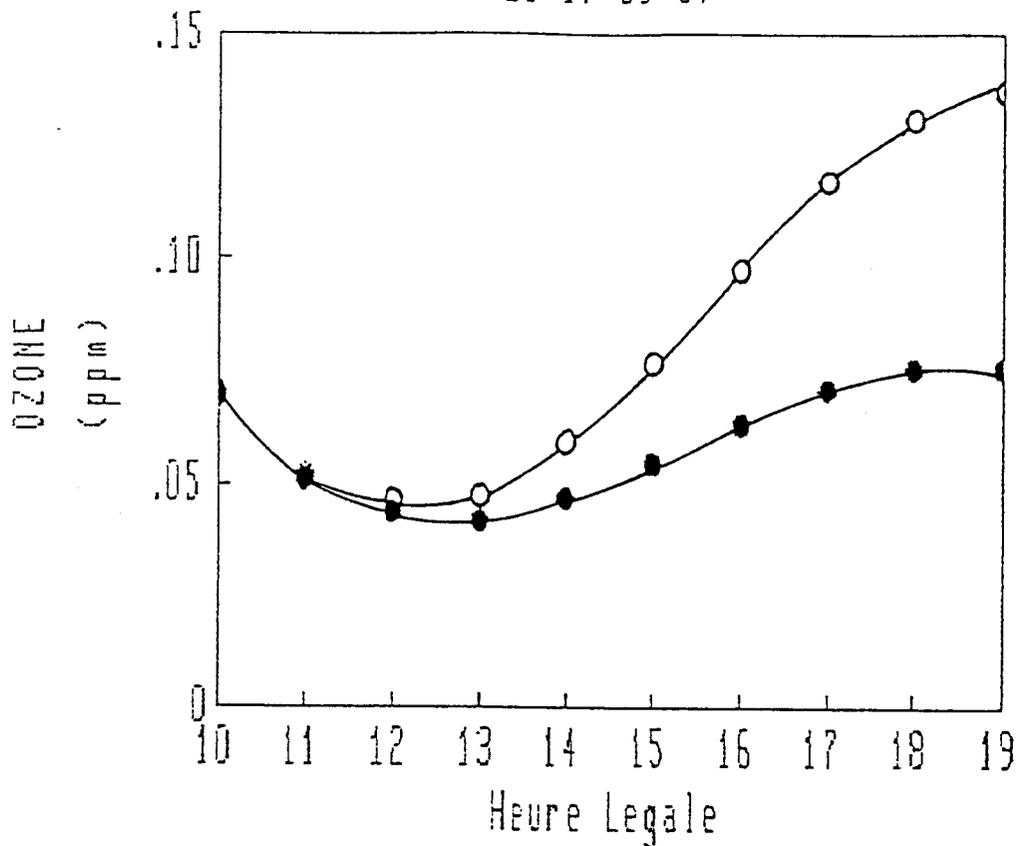


Figure 23 : Variation de la concentration d'ozone en fonction du temps (-o-o) pour l'analyse de toutes les espèces hydrocarbonées (-●-●) pour l'analyse de 33 espèces choisies

Le 19/09/87

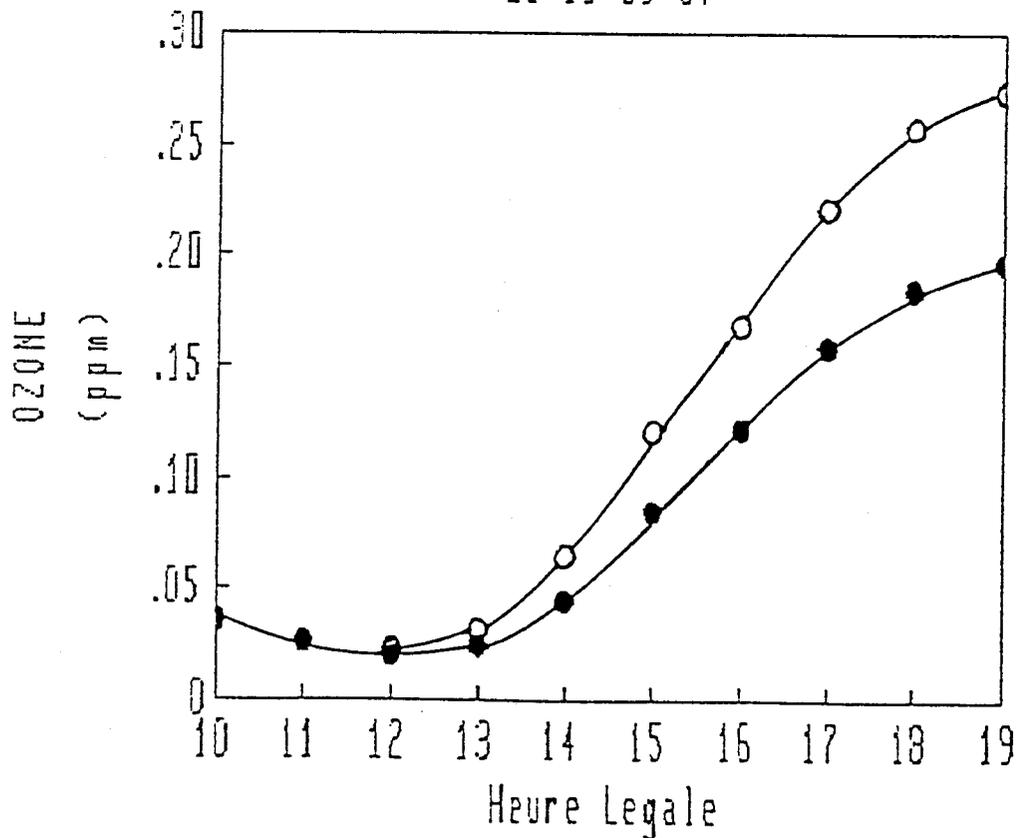
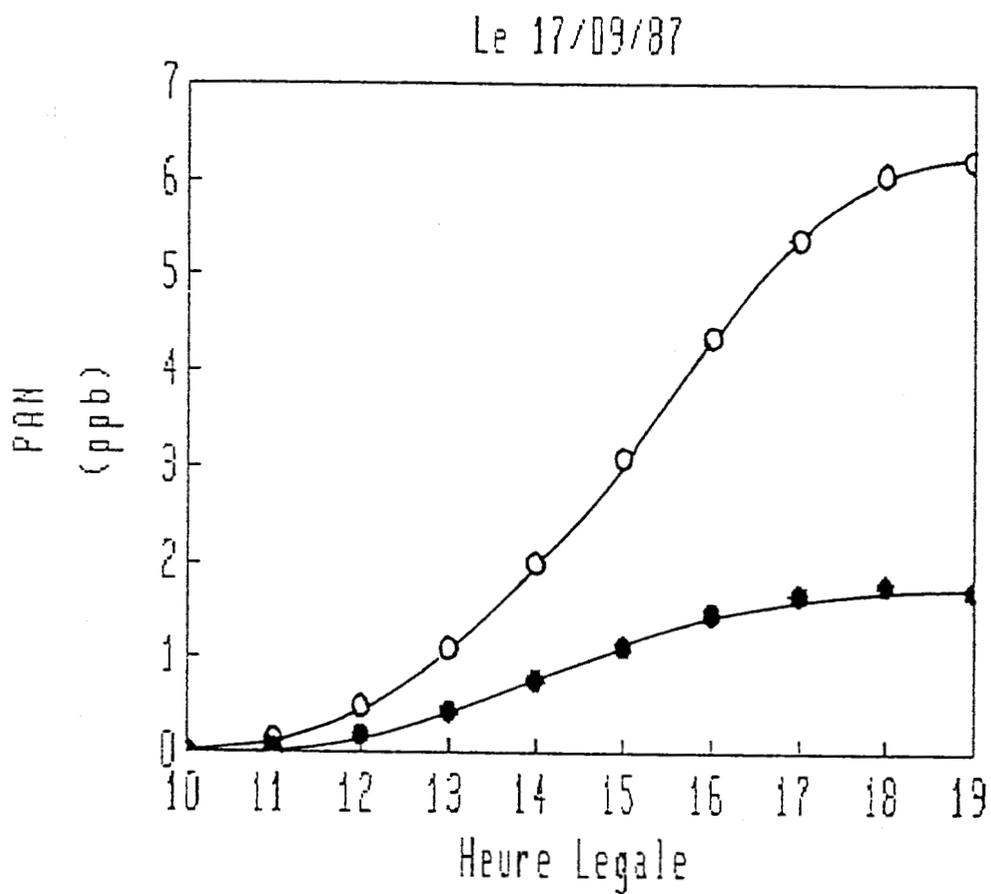
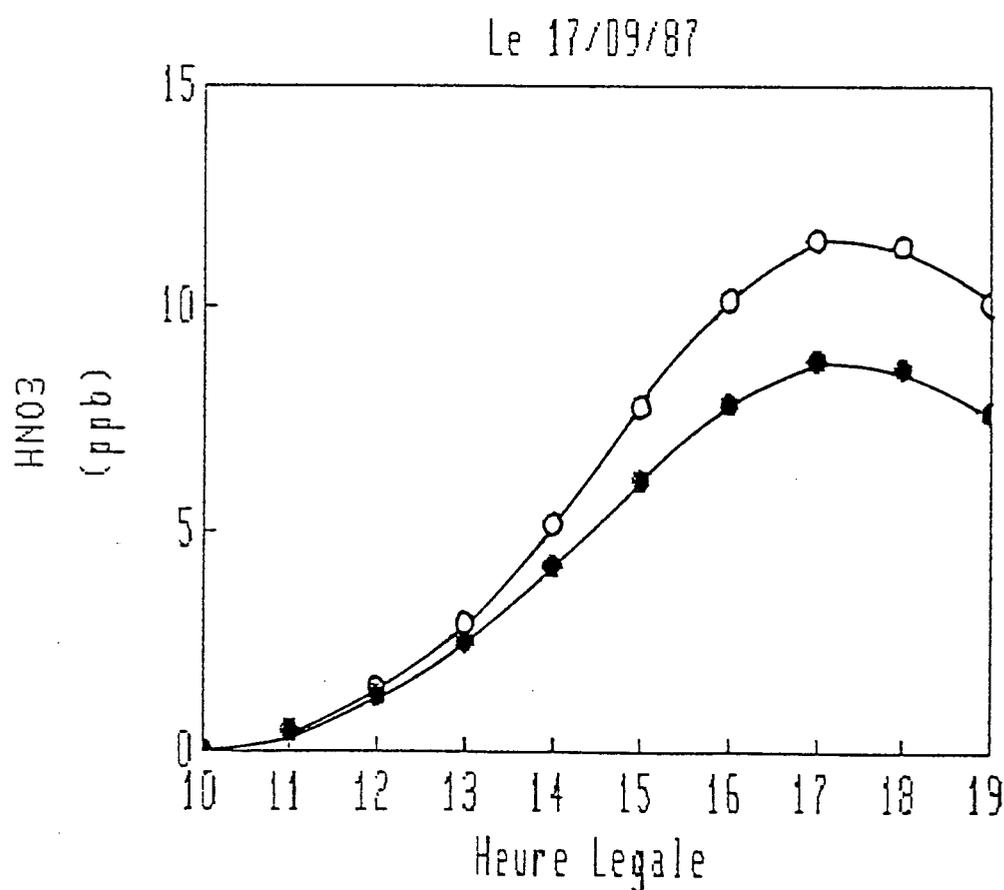


Figure 24 : Variation de la concentration d'ozone en fonction du temps (-o-o) pour l'analyse de toutes les espèces hydrocarbonées (-●-●) pour l'analyse de 33 espèces choisies



**Figure 25 :** Variation de la concentration de PAN en fonction du temps  
 (-o-o) pour l'analyse de toutes les espèces hydrocarbonées  
 (-●-●) pour l'analyse de 33 espèces choisies

L'intercomparaison des résultats de l'étude numérique démontre qu'il est préférable de doser avec une grande précision toutes les espèces hydrocarbonées présentes dans l'atmosphère. En effet, le dosage sélectif de 33 espèces choisies de part leur réactivité, leur grande abondance dans l'atmosphère ou l'estimation de leur vitesse d'émission nous donne une concentration totale en COV inférieure de 40 % en moyenne à la concentration totale mesurée sur le terrain ainsi qu'une répartition différente des espèces identifiées dans les familles de réactivité du carbon-bond. Ces deux paramètres jouent un rôle très important sur les phénomènes de formation des oxydants troposphériques et constituent un critère de base dans la modélisation-simulation de la pollution atmosphérique. Il est aussi possible de faire un autre type d'étude en considérant d'autres critères tels que la toxicité propre de chaque molécule hydrocarbonée ou l'influence des différentes familles de réactivité sur la formation préférentielle d'un ou de plusieurs oxydants troposphériques.



**Figure 26 :** Variation de la concentration d'HNO<sub>3</sub> en fonction du temps  
 (-o-o) pour l'analyse de toutes les espèces hydrocarbonées  
 (-●-●) pour l'analyse de 33 espèces choisies

### 3.6.3 Le gradient vertical de température

Le modèle lagrangien LIDU décrit l'évolution spatio-temporelle d'une colonne d'air qui contient initialement des polluants, qu'elle a par exemple capté en passant sur une ville, source d'émission importante, et qui est soumise à l'action du flux U.V. solaire.

La hauteur de cette colonne est définie par l'altitude où a lieu l'inversion de température que l'on mesure le long de la trajectoire par radio-sondages.

La température introduite dans le modèle lors de la phase de simulation correspond à la température mesurée au niveau du sol, lors de la campagne de mesure, par les camions-laboratoire.

La structure du modèle quant à l'aspect thermique de la colonne suppose que la température est à tout niveau d'altitude de la colonne la même, c'est à dire celle qui est mesurée au niveau du sol.

Cette représentation est loin de la réalité quand on sait que si par exemple la hauteur de mélange atteint 1000 m en milieu d'après-midi, les résultats des radio-sondages nous donnent une différence de température entre le sol et le niveau de l'inversion thermique de 7 à 10 degrés.

A ce niveau, la question que l'on est en droit de se poser et de savoir si le fait de supposer dans le modèle que la température est homogène dans la colonne, et égale à la température mesurée au niveau du sol, ne nuit pas à la validation du modèle car en réalité dans la troposphère il existe un gradient vertical de température décroissant en moyenne de 1 degré quand l'altitude augmente de 100 m.

Pour ce faire, nous avons tout d'abord effectué une simulation simple en considérant 2 cas extrêmes pour la variation diverse de la température :

1<sup>er</sup> cas : Température de la colonne = Température au niveau du sol  
(base de la colonne)

2<sup>ème</sup> cas : Température de la colonne = Température au niveau de l'inversion  
thermique (sommet de la colonne).

Les résultats numériques obtenus pour l'ozone ainsi que d'autres photooxydants tel que le nitrate de peroxyacétyl (PAN), l'acide nitrique (HNO<sub>3</sub>) et le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sont présentés sur les figures 27, 28, 29 et 30.

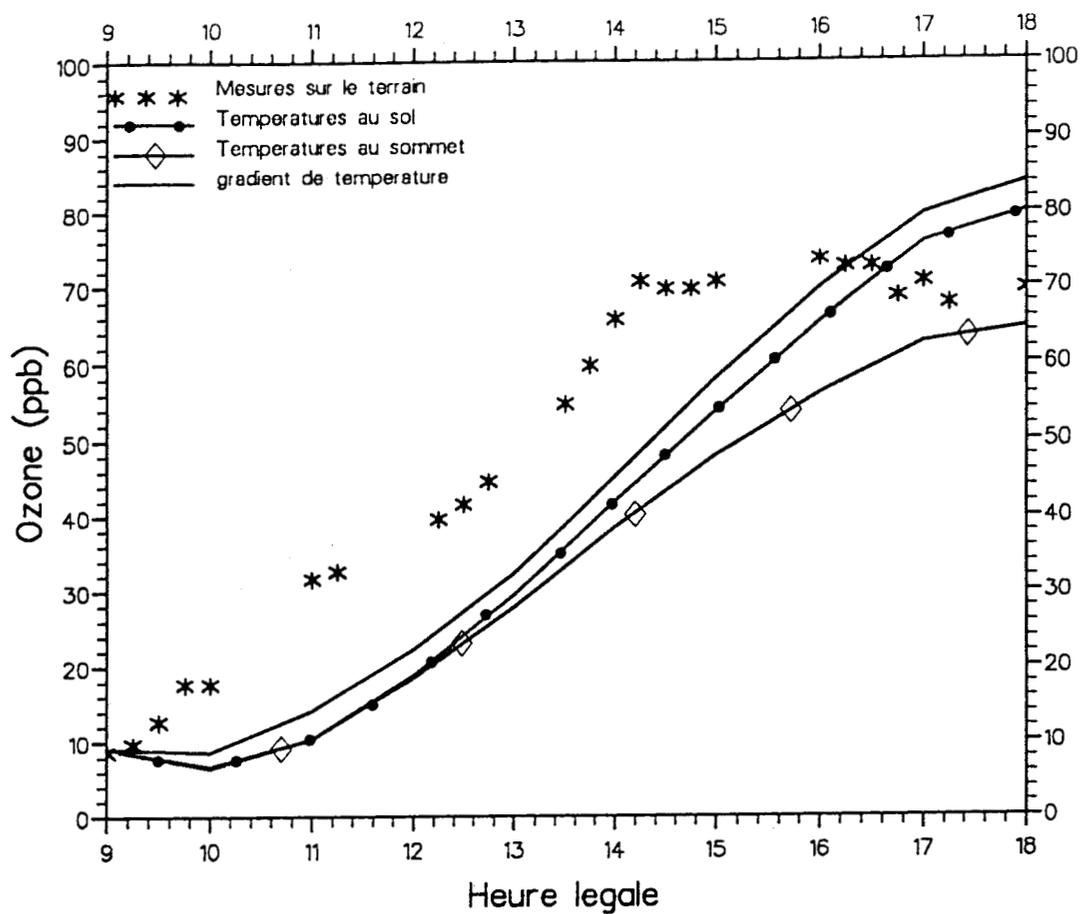


Figure 27 : Impact de la prise en compte du gradient vertical de température dans la modélisation sur les résultats de simulation numérique pour la formation de l'ozone

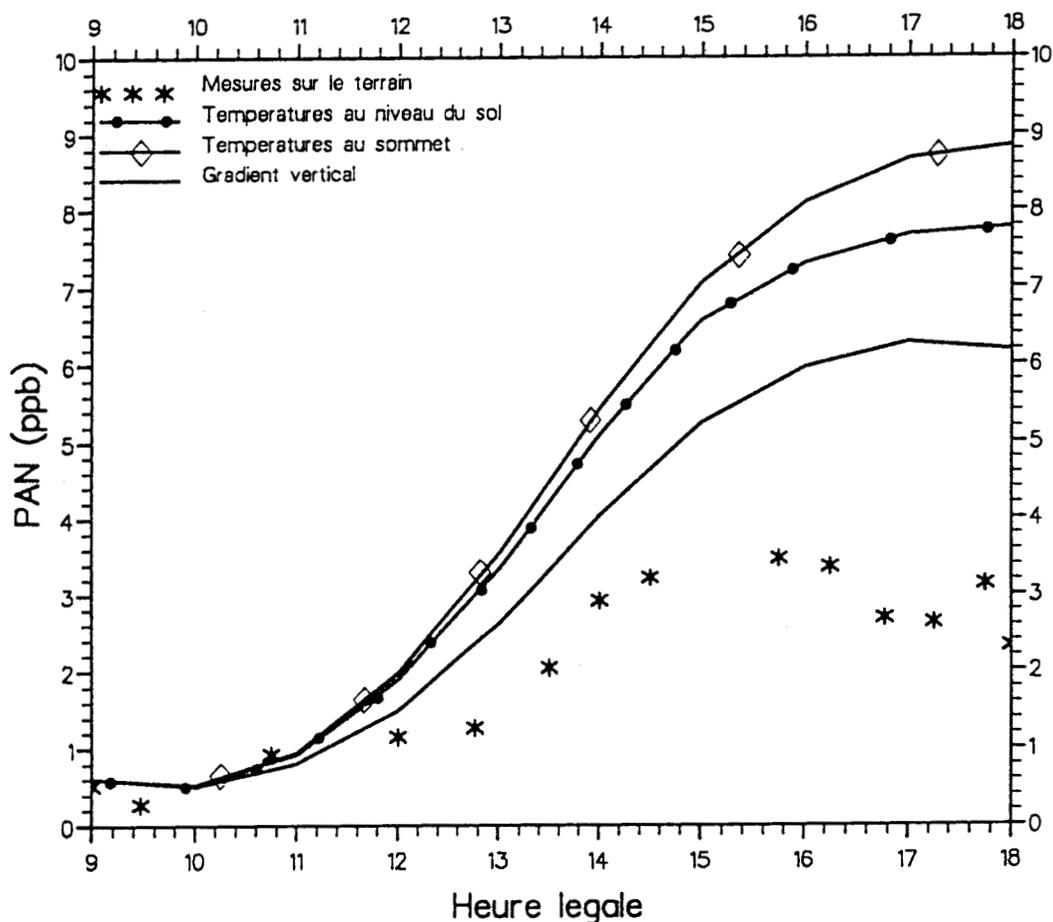


Figure 28 : Impact de la prise en compte du gradient vertical de température dans la modélisation sur les résultats de simulation numérique pour la formation du PAN

On remarque tout d'abord sur la figure relative à l'ozone que quand la température de simulation est plus importante, il y a un effet promoteur léger sur la formation d'ozone par contre le cas inverse est constaté vis à vis du PAN. Pour l'ozone une différence de 6°C entre les températures diurnes maximales introduites dans le modèle entraîne une différence d'environ 24% sur la concentration maximale calculée. Pour le PAN cette variation est de 15% environ et est de 10% pour HNO<sub>3</sub> et de 92% pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, ce qui est énorme.

Ces résultats préliminaires tendent à montrer que l'hypothèse selon laquelle on peut considérer que la température est homogène dans la colonne modélisée, si elle donne des résultats acceptables, mériterait cependant d'être reconsidérée moyennant une paramétrisation plus fine.

Dans ce qui suit, nous avons donc testé cette approche, qui va consister à tenir compte plus précisément du gradient mesuré de température en fonction de l'altitude lors des calculs.

C'est à dire qu'un traitement polyboîte va être tenté de la façon suivante :

- au démarrage du calcul, c'est à dire tôt le matin, on peut supposer l'existence d'une boîte unique vis à vis de la température, car la hauteur de mélange est faible (de l'ordre de 50 à 100 m) est donc la différence de température entre le sol et le sommet de la boîte est égale au maximum à 1 degré ce qui est faible en comparaison avec les différences mesurées en début d'après-midi quand la hauteur de mélange est maximale.

- par contre quand le temps passe, la hauteur de mélange augmente et donc cette différence devient un peu trop importante pour se dispenser d'en tenir compte. Dans ces conditions nous avons divisé la boîte unique initiale (la colonne) en plusieurs boîtes, dans lesquelles la température ne sera plus la même.

C'est un gradient vertical de 1 degré que nous avons choisi comme critère de séparation verticale.

Dans ce cas des modélisations séparées seront faites pour chaque boîte pendant une heure. Au bout de ce temps le calcul est stoppé. On suppose alors dans l'état du travail où nous sommes arrivés, qu'il y a alors mélange, considéré total pour le moment, par convection, diffusion et turbulence, entraînant une homogénéisation des concentrations entre le niveau du sol et le niveau d'inversion.

Un nouveau calcul démarre alors, par exemple à 10h00, selon lequel les concentrations initiales sont les mêmes dans chacune des boîtes (ce qui correspond au résultat de l'homogénéisation par brassage des concentrations des boîtes précédentes), mais avec des températures de calcul toujours différentes suivant le niveau des boîtes.

Un tel processus est ainsi respecté tout au long de la journée et nous permettra d'apprécier l'importance d'une telle prise en compte du phénomène du gradient de température, ce qui est un pas vers un modèle lagrangien polyboîte.

Ce type de simulation polyboîte a été réalisé pour le 20 Septembre 1986 avec le mécanisme CBM-expansé. Les hauteurs de mélange mesurées par radio-sondage ainsi que les températures au sommet et à la base de la colonne sont les suivantes :

Heure	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Hauteur mélange (m)	230	300	370	450	560	570	590	570	460	350
Température sol (Kelvin)	280,7	282,0	283,9	284,6	286,9	287,9	290,1	294,9	293,6	292,4
Température Hm (Kelvin)	278,5	278,8	279,9	280,1	281,5	282	284,5	289,2	288	286,5

Nous nous sommes fixés pour l'élaboration du système polyboîte une différence de 1 degré entre la base et le sommet de chaque boîte constituant la colonne modélisée. Ainsi, à chaque stade de la simulation le nombre de boîtes correspond à la différence de température, en un nombre entier de degrés, entre le sommet et la base de la colonne. Par exemple à 9h00, on démarre avec 2 boîtes car  $\Delta T_{9h00} = 280,7 - 278,5 = 2,2$  degrés et à 10h00 la colonne sera divisée en 3 boîtes car  $\Delta T_{10h00} = 282 - 278,8 = 3,2$  degrés. Chaque boîte aura la même dimension ainsi le rapport de dilution sera le même que dans le cas d'une simulation uniboîte.

Le rapport de dilution entre 9h00 et 10h00 est calculé par exemple par le rapport entre la hauteur de mélange à 9h00 et la hauteur de mélange à 10h00. Dans le cas du modèle LIDU uniboîte ce rapport est égal à  $230/300 = 0,767$  de 9h à 10h et dans le cas de la simulation polyboîte ce rapport est égal, pour 3 boîtes, à  $(230/3)/(300/3) = 0,767$ , ce rapport ne varie pas et la comparaison des résultats nous permet de juger de l'impact du gradient de température seul.

Les résultats ainsi obtenus, pour l'ozone et les autres oxydants photochimiques considérés, comparés aux simulations où on supposait la température homogène dans la colonne et égale à la température au niveau du sol, montrent qu'en ce qui concerne l'ozone la prise en compte du gradient de température a un faible impact sur la concentration maximale qui augmente de 6% environ. En ce qui concerne les autres espèces que l'on a considérées, cet impact n'est pas négligeable. En effet, la prise en compte du gradient de température entraîne une diminution de la concentration maximale en PAN de 20,51%, une diminution de 72,84% pour la concentration maximale d'HNO<sub>3</sub> et une augmentation de 306,67% pour le peroxyde d'hydrogène.

On peut donc en conclure qu'il sera probablement utile de modifier la structure thermique verticale du modèle dans un proche avenir. Toutefois en ce qui concerne l'ozone les résultats obtenus avec le modèle sous sa version actuelle ne sont pas mauvais par contre on remarquera que pour le PAN, qui jusqu'ici était calculé de façon surprédictive, cette modification tend à nous rapprocher des mesures effectuées sur le terrain.

Pour HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, n'ayant aucune mesures réelles (c'est à dire des mesures de terrain) sur lesquelles nous baser pour contruire notre réflexion nous ne pouvons que constater que ces espèces sont très sensibles au phénomène du gradient vertical de température et tout particulièrement H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

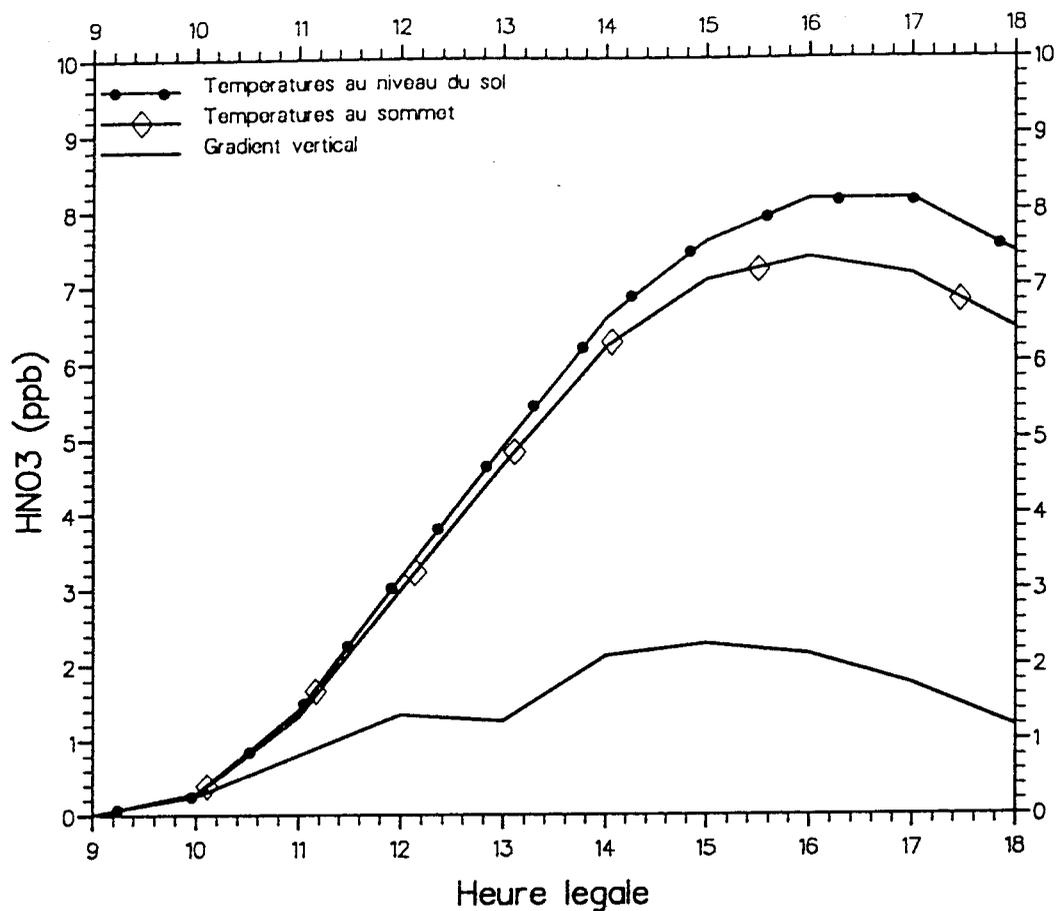


Figure 29 : Impact de la prise en compte du gradient vertical de température dans la modélisation sur les résultats de simulation numérique pour la formation de  $\text{HNO}_3$

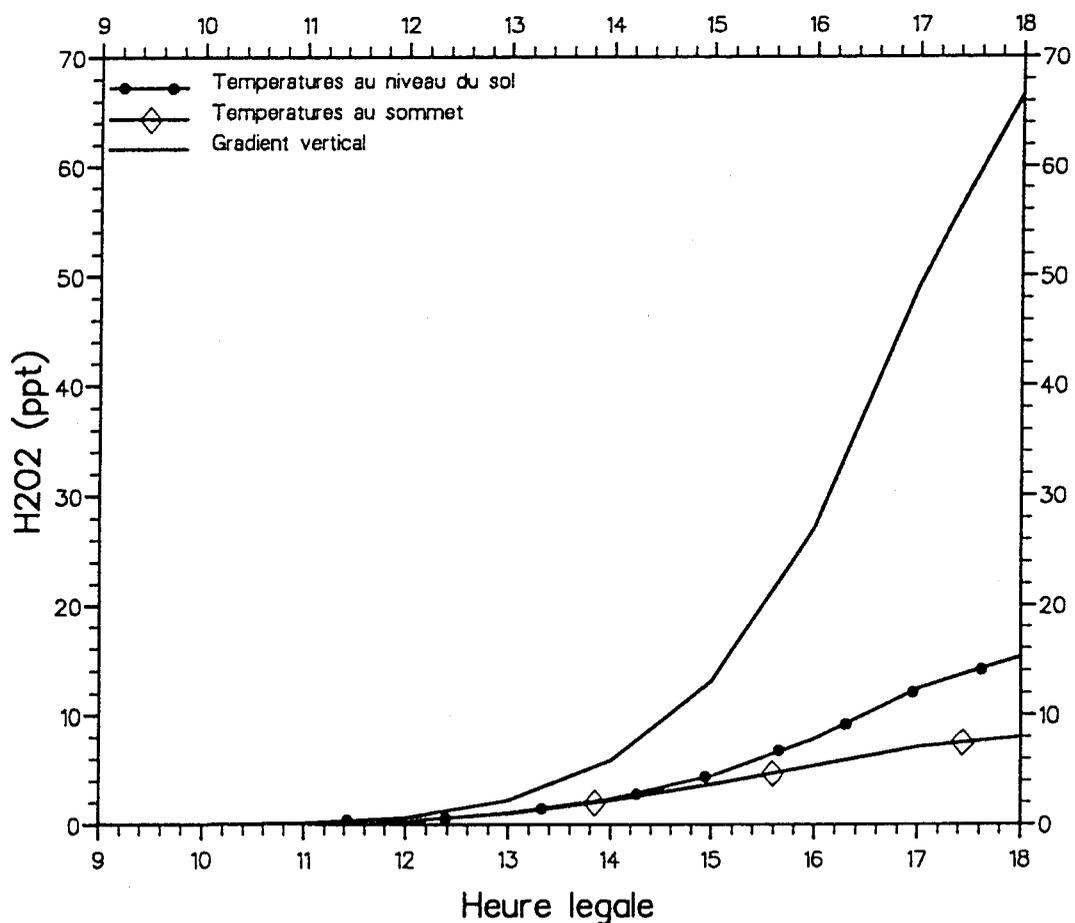


Figure 30 : Impact de la prise en compte du gradient vertical de température dans la modélisation sur les résultats de simulation numérique pour la formation de  $\text{H}_2\text{O}_2$

\*\*\*\*\*

## BIBLIOGRAPHIE

\*\*\*\*\*

### Troisième chapitre

(1) ZIMMERMANN V., Simulation numérique de la formation de l'ozone et des oxydants photochimiques dans la troposphère : validation d'un modèle physico-chimique et étude des caractéristiques structurales et cinétiques des mécanismes chimiques associés. Thèse de doctorat, Université de Lille I, Juin 1989.

(2) CODDEVILLE P., Formation de l'ozone, polluant de la troposphère : étude expérimentale dans l'environnement et par modélisation lagrangienne, évaluation de l'impact de l'heure d'été sur la pollution photooxydante. Thèse de doctorat, Université de Lille I, Juillet 1989.

(3) CLARKE J.F., CHING J.S.K., Aircraft observations of regional transport of ozone in the Northern United States, *Atmos. Envir.*, 17, pp 1703-1712, 1983.

CLARKE J.F., CLARK T.J., A lagrangian study of the boundary layer transport of pollutants in the northeastern United States, *Atmos. Envir.*, 18, pp 287-297, 1984.

(4) CAZIER F., Mise au point de méthodes d'analyse des polluants organiques et azotés de l'atmosphère ; étude par simulation numérique des mécanismes cinétiques représentant le comportement physicochimique de ces espèces. Thèse de doctorat, Université de Lille I, Juin 1990.

(5) DECHAUX J.C., CAZIER F., VOLCKAERT F., NOLLET V., Response of chemiluminescence NOx analyzers to various atmospheric nitrogen compounds - Implication for the validity of world-wide measurements of NO2, *Atmos. Envir.*, MS 90-179, 1992 (sous presse).

(6) CORNILLE A., Préconcentration, identification et détermination des teneurs en composés organiques volatils de l'atmosphère par chromatographie en phase gazeuse et spectrométrie de masse. DEA de Spectrochimie, Université de Lille I, Juillet 1989.

(7) VOLCKAERT F., Dosage par spectroscopie de fluorescence du peroxyde d'hydrogène en phase gazeuse. DEA de Spectrochimie, Université de Lille I, Juillet 1989.

(8) DECHAUX J.C., ZIMMERMANN V., CODDEVILLE P., Effect of clouds on photolysis rates at the surface : a practical method of estimation and its application to a modeling study of the formation of photochemical oxidants, *Atmos. Envir.*, 24A, 7, pp 1705-1711, 1990.

(9) DODGE M.C., Combined use for modeling techniques and smog chamber data to derive ozone precursor relationships in proceedings of the international conference in

photochemical oxidant pollution and its control, Vol. II, Rapport U.S. EPA n° 600/3-77-001, pp 881-889, 1977.

(10) 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, p 905, 1986.

(11) 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.

(12) GERY M.W., WHITTEN G.Z., KILLUS J.P., DODGE M.C., A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling, J. of Geophysical Research, 94, D10, pp 925-956, 1989.

(13) WHITTEN G.Z., GERY M., HOGO H., User's manual for exercising OZIPM4, Rapport U.S. EPA, vol; 1, 1987.

(14) BAULCH D.L., COX R.A., HAMPSON R.F., KERR J.A., TROE J., WATSON R.T., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry, J. of Physical and Chemical Reference Data, 9, 2, pp 295-471, 1980.

(15) ATKINSON R., LLOYD A.C., Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog, J. of Physical and Chemical Reference Data, 13, 2, pp 315-444, 1984.

(16) ATKINSON R., BAULCH D.L., COX R.A., HAMPSON R.F., KERR J.A., TROE J., R.T., Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Supplement III, J. of Physical and Chemical Reference Data, 18, 2, pp 881-1097, 1989.

(17) ATKINSON R., Kinetics and mechanisms of the gas-phase reactions of the hydroxyl radical with organic compounds, J. of Physical and Chemical Reference Data, Monograph 1, 1989.

(18) PILL P.S., Contribution à l'étude des sources et les puits d'ozone dans la couche limite planétaire. Thèse de Docteur-Ingénieur, Université Paul Sabatier (Toulouse), 1980.

(19) PRIEUR S., Modélisation physico-chimique de la couche planétaire : action des hydrocarbures naturels et du monoxyde de carbone sur la formation d'ozone. Thèse de Docteur-Ingénieur, Université Paul Sabatier (Toulouse), 1983.

(20) DUENAS C., FERNANDEZ M.C., SENCIALES M., Monitoring of vertical atmospheric stability in an urban area by means of the radon, Proceedings of the 8th World Clean Air Congress 1989, The Hague, The Netherlands, 11-15 September 1989.

(21) TESCHE T.W., Mc NALLY D., A three-dimensional photochemical-aerosol model for episodic and long-term simulation : formulation and initial application in the Los Angeles basin, Atmospheric Chemistry, Models and predictions for climate and air quality, Eds. CS. Sloane and TW. Tesche, 198 th American Chemical Society Meeting, Sept.1989.

(22) NOLLET V., Simulation numérique des mécanismes de formation de l'ozone dans la troposphère : application d'une méthode de sensibilité à l'étude des causes d'incertitude cinétique limitant la représentativité des modèles chimiques. DEA de Spectrochimie, Université de Lille I, Juillet 1989.

(23) DECHAUX J.C., NOLLET V., ZIMMERMANN V., Sensitivity analysis of the requirements of rate coefficients for the operational models of photochemical oxidants formation in the troposphere, Atmos. Envir., 1992 (sous presse).

(24) ATKINSON R., LLOYD A.C., WINGES L., An updated chemical mechanism for hydrocarbon/NOx/SO<sub>2</sub> photooxidations suitable for inclusion in atmospheric simulation models, Atmos. Envir., 16, 6, p 1341, 1982.

(25) KENNETH L., DEMERJIAN K.L., SCHERE K.L., PETERSON J.T., Theoretical estimates of actinic (spherically integrated) flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower troposphere, Envir. Sci. and Technol., 10, pp 359-459, 1980.

(26) KOTZIAS D., HJORTH J., Working Group "VOC-measurement techniques", final proposal on "Sampling and analysis of selected volatile organic compounds relevant for the formation of photochemical oxidants", Commission of the European Communities, ISPRA (Italy), 1991.

(27) NOLLET V., DECHAUX J.C., Etude par simulation numérique de l'intérêt d'un dosage exhaustif des composés organiques volatils atmosphériques, Pollution Atmosphérique, p 466, Octobre-Décembre 1991.

\*\*\*\*\*

# Chapitre 4

## Proposition de deux nouvelles stratégies de contrôle des oxydants photochimiques

### 4.1 Intention générale

Nous pouvons dire que le but ultime de toutes les recherches effectuées dans le domaine de l'Environnement peut être de proposer des remèdes s'il y a des dégâts. La discipline physicochimie atmosphérique nous paraît répondre à cette situation et dans ce qui va suivre nous essaierons d'y contribuer.

Dans le chapitre précédent où nous avons cherché à juger de la qualité de l'outil interprétatif dont nous disposions, nous avons constaté que dans son état initial le modèle donnait des résultats acceptables quand il était utilisé comme outil de simulation, le critère de jugement étant une conformité satisfaisante entre les résultats expérimentaux et les résultats obtenus par calcul. Il est apparu aussi que des améliorations structurales étaient à envisager, que ce soit sous l'angle des valeurs numériques des constantes de vitesse des réactions des mécanismes chimiques incorporés, sous l'angle de la prise en compte des espèces hydrocarbonées que les méthodes analytiques doivent rechercher sur le terrain, ou enfin sous un angle plus physique tel que l'intervention plus directe du gradient vertical réel de température.

Néanmoins, bien que l'adéquation mesures/calculs ne soit pas de 100 %, il nous paraît d'ores et déjà intéressant d'appliquer notre outil à la conception de stratégies de contrôle des oxydants photochimiques. Cet outil de simulation numérique s'appuiera sur le tracé de diagrammes isopleths qui sont la base reconnue de ce genre d'étude depuis leur proposition par l'US EPA.

Nous exposerons ici deux voies d'approche différentes :

- d'une part un examen approfondi d'un travail qui a déjà été abordé dans notre équipe : l'étude de l'impact de l'heure d'été sur la formation des oxydants photochimiques, qui n'est rien d'autre qu'une étude de l'impact obtenu quand on décale dans le temps le cycle solaire et le rythme des activités humaines modernes.

- d'autre part nous nous préoccupons des émissions hydrocarbonées. En effet la stratégie de contrôle la plus classique semble devoir s'appuyer sur une éventuelle réduction des émissions totales de VOC. Nous chercherons à répondre à la question suivante : n'est-il pas

tout aussi adéquat de modifier la nature de chacune (ou de certaines) des espèces hydrocarbonées ?

## 4.2. Etude numérique de la relation entre la formation des oxydants photochimiques et le système de l'heure d'été

En 1976 l'Agence Française pour la Maîtrise de l'Energie (AFME) recommanda l'utilisation, entre le 1<sup>er</sup> Avril et le 30 Octobre, du système de l'heure d'été, nommé "daylight saving time" en anglais. Il a alors été estimé qu'il permettrait une économie annuelle de 300 000 tonnes équivalent-pétrole. On sait qu'actuellement pour la France et les pays suivants : Belgique, Pays-Bas, Luxembourg, Espagne et Russie, il y a pendant cette période un décalage moyen de 2 heures entre l'heure officielle à la montre et l'heure au soleil, alors que ce décalage est réduit à une heure entre le 1<sup>er</sup> Novembre et le 31 Mars. Par contre dans d'autres pays tels que le Royaume-Uni, la République Fédérale Allemande et les USA, on vit selon l'heure solaire (standard time) en période hivernale, alors qu'en été le décalage n'est que d'une heure entre l'heure officielle (local time) et l'heure solaire.

Cependant l'étude de l'AFME n'a jamais été publiée dans la littérature ouverte, et pas réactualisée en relation avec l'origine nucléaire très accrue de l'énergie : en France plus de 80% de l'électricité produite est d'origine nucléaire. Cette attitude non évolutive est sans doute une des raisons à la base des contestations verbales d'organisations écologistes, proclamant que le système de l'heure d'été aggrave la pollution atmosphérique.

Bien que non basée sur une approche rigoureuse, cette opinion est à examiner. En effet il est parfaitement connu que les oxydants photochimiques sont formés à la suite de réactions photochimiques entre les oxydes d'azote  $\text{NO}_x$  et les composés organiques volatils COV, dont une source importante est le trafic automobile. Donc il n'est pas impossible qu'une relation existe entre le système de l'heure d'été et les oxydants photochimiques ; en effet le profil horaire de l'émission des précurseurs troposphériques de l'ozone est très dépendant du système de la vie moderne. Si on considère un scénario tout à fait utopique contraignant l'homme à travailler la nuit et à dormir le jour, les précurseurs émis, en particulier par le trafic, seraient alors bien moins soumis aux U.V. solaires avant de se diluer dans l'atmosphère, et ne pourraient donc alors qu'induire moins de production d'ozone.

Evidemment ce raisonnement très qualitatif doit être testé par une approche rationnelle et les autorités françaises s'en préoccupent VALROFF (1) et MALANDIN (2). Dans un papier antérieur DECHAUX, CODDEVILLE et ZIMMERMANN (3) nous avons entrepris une approche de ce problème par modélisation lagrangienne, montrant que le passage de l'heure officielle d'hiver à l'heure officielle d'été entraîne une augmentation significative de la concentration horaire maximale calculée en ozone diurne, bien que le paramètre  $\int (\text{O}_3) \cdot dt$  soit pratiquement inchangé. Ces résultats ont été présentés à l'AWMA en 1989 par OLIER, ELICHEGARAY et VIDAL (4).

Cependant, pour réexaminer ces conclusions sur une base plus sûre et générale, nous avons entrepris une nouvelle étude approfondie de modélisation-simulation, orientée aussi sur les impacts possibles des stratégies de contrôle des oxydants photochimiques. Il sera très utile d'examiner à la fin de cet article la comparaison de nos conclusions avec les résultats d'une étude récente, sans modélisation, impliquant une analyse statistique de l'effet observé du décalage dans le temps de l'émission des précurseurs sur la formation d'ozone, travail de COHEN et al (5).

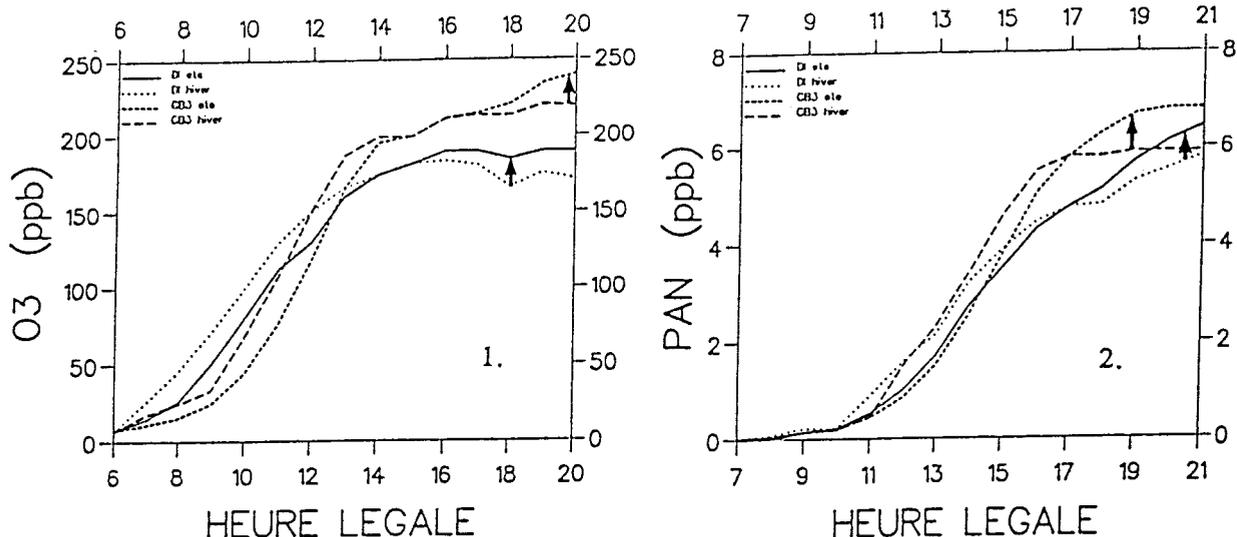
Il nous paraît indispensable de décrire maintenant, assez succinctement, les travaux déjà faits dans l'équipe, afin qu'on puisse juger de ce que nous y avons apporté en plus.

Le modèle LIDU que nous utilisons est un modèle lagrangien trajectoriel, qu'on peut considérer comme un modèle de deuxième génération par rapport au modèle EKMA de l'US EPA.

Dans le premier travail déjà réalisé (3), le seul mécanisme chimique utilisé était celui anciennement proposé par DODGE de l'US EPA (6). Les données d'entrée provenaient de mesures faites sur le terrain ; il est apparu que l'étude préalable des facteurs longitude et latitude s'imposait, et ce travail a été réalisé pour 5 situations géographiques différentes, en régime de stagnation atmosphérique. On a constaté un accroissement moyen de 10% pour la concentration maximale calculée en ozone, et de 15% pour le PAN. La donnée "time zone" du modèle est environ 22 en heure d'été, 23 en heure d'hiver, et 24 si l'heure "solaire" est utilisée. Trois groupes de calculs ont alors été réalisés.

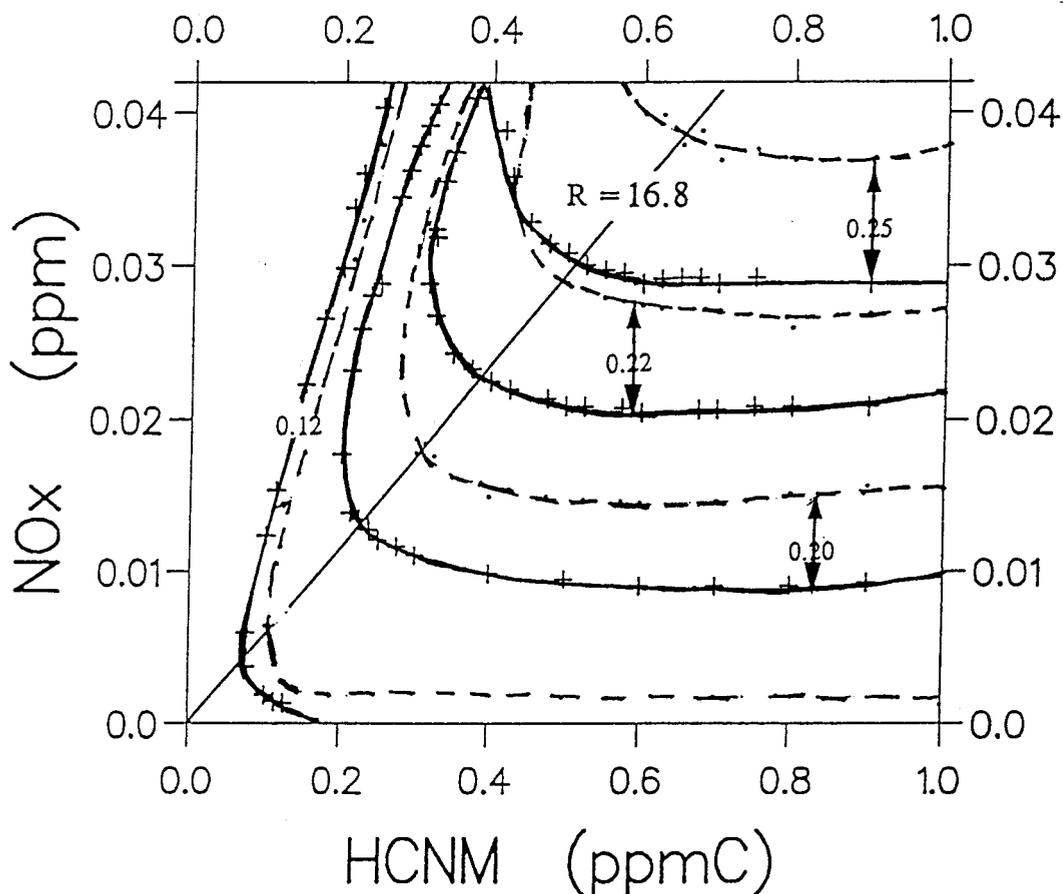
#### *SERIE DE CALCULS AVEC EMISSIONS CARACTERISTIQUES DE TROIS REGIONS :*

Dans ce groupe, divers mécanismes chimiques différents ont été systématiquement utilisés : mécanisme ancien de DODGE noté DI, mécanisme de DODGE mis à jour cinétiquement et noté DM, et mécanisme carbon-bond 3 de l'EPA (7). Pour éviter pour le moment les problèmes de détermination de trajectoire il a été sélectionné 3 jours de 1986 avec une très faible vitesse moyenne de vent (1,5 m/s) dans la région parisienne aux endroits suivants : Villacoublay, aéroport d'Orly, aéroport du Bourget, quartier de Paris-Montsouris, pour le 16 juin, le 16 juillet et le 13 août. Les hauteurs de mélange ont été mesurées par radiosondage à la station météorologique voisine de Trappes. Pour évaluer des concentrations en polluants représentatives de la région, les valeurs moyennes provenant de 6 points de mesure bien répartis ont été calculées. Les simulations ont été faites pour les coordonnées 48,52°N et 357,80°W. Et pour élargir le champ d'investigation 3 profils horaires d'émission des précurseurs ont été utilisés : un profil caractéristique du trafic parisien, un profil caractéristique de la zone industrielle de Fos-Berre près de Marseille, un profil mixte tenant compte des deux précédents et d'un inventaire d'émissions réalisé au niveau de toute la France.



**Figure 1 :** Variation calculée, en fonction de l'heure à la montre pour le 16 juin 1986, de la concentration en ozone avec ou sans l'heure d'été, pour les mécanismes chimiques suivants : DODGE initial et carbon-bond 3. Les flèches indiquent l'accroissement en ozone dû à l'heure d'été.

**Figure 2 :** Mêmes conditions que sur la figure 1, mais relatives au PAN, pour le 13 août 1986.



**Figure 3 :** Diagramme isopleth double pour le 16 juin 1986 et des émissions urbaines uniquement automobiles. Observation d'un décalage important pour chaque catégorie de ligne isopleth entre le calcul fait en heure d'hiver (pointillé) et en heure d'été (trait plein). Mécanisme CB3.

Etant donné le grand nombre de calculs réalisés nous nous limiterons à présenter figure 1 les courbes comparées, pour le 16 juin, de la variation de O<sub>3</sub> en fonction du temps, et figure 2 pour le 13 août les mêmes variations pour le PAN, avec ou non application du système de l'heure d'été (qui existait réellement ces jours là). Sont aussi comparés sur ces figures les résultats obtenus avec divers mécanismes chimiques, toutes autres données d'entrée restant inchangées. Il est hors de question de présenter ici les 54 simulations réalisées. L'ensemble moyenné des résultats exprimé en % d'augmentation quand on applique l'heure d'été est présenté dans la tableau I qui suit.

Jours simulés	mécanisme chimique utilisé	Profil trafic des émissions		Profil industriel des émissions		Profil mixte des émissions	
		O <sub>3</sub>	PAN	O <sub>3</sub>	PAN	O <sub>3</sub>	PAN
16 Juin	DI	2.1	5.4	7.3	7.4	6.6	6.5
	DM	0.9	6.6	0.7	1	1	4.1
	CB3	7	1	5	0.9	7	7.1
16 Juillet	DI	5.6	7.7	6.7	8.5	6.7	7.7
	DM	1	3.9	3.8	1.8	1	1.4
	CB3	7.5	7.8	6.3	2.3	7.6	8.5
13 Août	DI	7.5	15	6.8	11.2	7.4	10.6
	DM	7.8	4	7.3	4.5	8.4	4.9
	CB3	10.8	15.5	10.3	18	11.3	17.6

Il a été constaté dans tous les cas que le passage à l'heure d'été entraîne une augmentation de la concentration maximale calculée en ozone et en PAN. Le % moyen d'augmentation, tous mécanismes et tous profils d'émissions de précurseurs confondus, est de 6% pour l'ozone et de 7.1% pour le PAN. On notera que l'établissement des normes de qualité de l'air est fait à partir des concentrations journalières maximales dont nous parlons.

Par contre nous avons remarqué que les paramètres  $\int(O_3).dt$  et  $\int(PAN).dt$  sont assez souvent diminués quand on passe de l'heure d'hiver à l'heure d'été, ceci en moyenne de -2.4% pour O<sub>3</sub> et PAN. Le mécanisme CB3 qui était alors le plus récent, présente l'impact le plus fort pour l'ozone quand on passe à l'heure d'été. Pour le PAN, l'impact dépend moins du mécanisme utilisé. De plus, bien que le modèle soit assez sensible à l'allure de la répartition horaire des émissions de précurseurs, les effets observés sont en moyenne presque les mêmes quel que soit celui des trois profils d'émission utilisés.

Par ailleurs, le tracé d'un grand nombre de diagrammes isopleths qui sont la base reconnue des stratégies de contrôle des oxydants photochimiques a été fait, des isopleths doubles, contenant des lignes isopleths heure d'hiver et des lignes isopleths heure d'été, toutes autres données d'entrée étant identiques. Nous nous limiterons à présenter ici un seul isopleth obtenu en considérant seulement des émissions urbaines dues au trafic le 16 juin 1986, bien représentatif de l'ensemble, sur la figure 3. C'est une vue d'ensemble sur les impacts calculés pour le passage de l'heure d'hiver (trait discontinu) à l'heure d'été (trait plein) ; de plus le trait diagonal correspond à une valeur réaliste du rapport (HCNM)/(NO<sub>x</sub>) égale à 16.8, qui est la valeur moyenne annuelle mesurée sur le terrain dans la région parisienne (8). On voit bien que dans tous les cas l'isopleth à trait plein (heure d'été)

nécessite pour être atteint des concentrations de précurseurs **plus faibles** que ce même isopleth en trait pointillé (heure d'hiver), et donc cet accroissement de la concentration maximale en ozone dû à l'heure d'été s'observe dans tout le domaine paramétrique. Et on voit que pour ce rapport de 16.8 pour obtenir 250 ppb d'ozone il faut :

*en heure d'hiver : 650 ppbC de VOC et 39 ppb de NO<sub>x</sub>*  
*en heure d'été : seulement 500 ppbC de VOC et 30 ppb de NO<sub>x</sub>*

ce qui signifie qu'une stratégie de contrôle imposant une réduction de 23% des émissions de NO<sub>x</sub> et de 23% également en VOC sera *annihilée* si on persiste à utiliser le système de l'heure d'été. D'autres isopleths non présentés ont donné des chiffres correspondants allant respectivement jusqu'à 38% et 42.5% en zone industrielle où le rapport (HCNM)/(NO<sub>x</sub>) est beaucoup plus grand (9).

On notera que des simulations plus réalistes, c'est à dire sur 2 jours consécutifs dans les mêmes conditions ont été faites. Nous ne pouvons présenter ici les résultats (10) mais, il faut savoir qu'alors les effets observés sont encore plus marqués.

#### *ETUDE INTERACTIVE TERRAIN-MODELE :*

Ce qui vient d'être décrit fut complété par examen de nouveaux résultats réels obtenus sur le terrain par les stations françaises automatiques de mesure de la pollution, avec comparaison de la tendance aux résultats obtenus par modélisation durant la même période.

Pour cela une collecte a été faite des résultats de mesure de l'ozone, des hydrocarbures et des oxydes d'azote venant des réseaux de Paris, Le Havre, Caen, Marseille, La Rochelle, Metz, Rouen, Vosges, entre le 22 septembre et le 6 octobre 1985, avec changement d'heure le 29 septembre 1985. Cette période de temps a été choisie en raison de l'existence de conditions météorologiques stables dues à la présence d'un anticyclone sur toute la France. Les résultats provenant de 53 points de mesure ont été pris en compte. Les valeurs horaires mesurées ont d'abord été moyennées sur une agglomération donnée, puis moyennées jour par jour sur l'ensemble de la France, chaque site (ou chaque groupe de site) ayant le même poids dans le calcul de la moyenne. Les résultats sont présentés figure 4.

Parallèlement une étude sur modèle avec données d'entrée moyennées sur l'ensemble de la France, avec le système heure d'été et le système heure d'hiver a été faite. Pour chaque jour considéré le calcul a été fait entre 8h et 20h. La seule localisation géographique utilisée est celle de la ville de Bourges qui occupe une situation centrale en France : 47.08°N et 356.28°W. La variation de la hauteur de mélange a été toujours la même, provenant de mesures réelles sur le terrain moyennées entre l'Alsace et la région parisienne

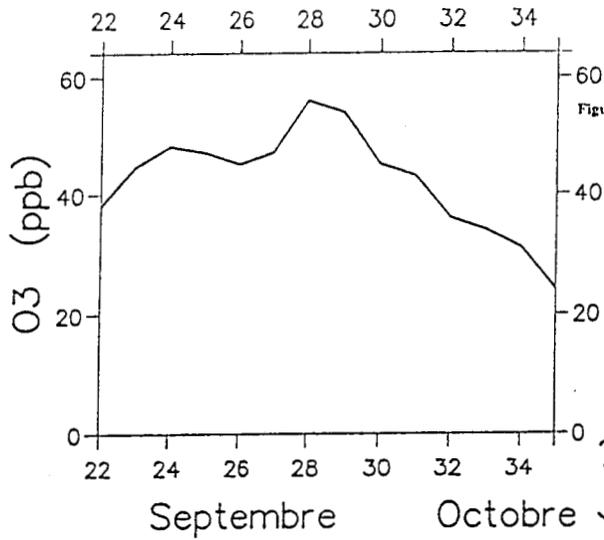


Figure 4 : Variation mesurée moyennée sur l'ensemble de la France de la concentration maximale en ozone du 22 septembre 1985 au 5 octobre 1985 ; changement réel d'heure le 29 septembre.

Figure 5 : Variation calculée au moyen de données d'entrée moyennées sur l'ensemble de la France, de la concentration maximale en ozone du 22 septembre 1985 au 5 octobre 1985.

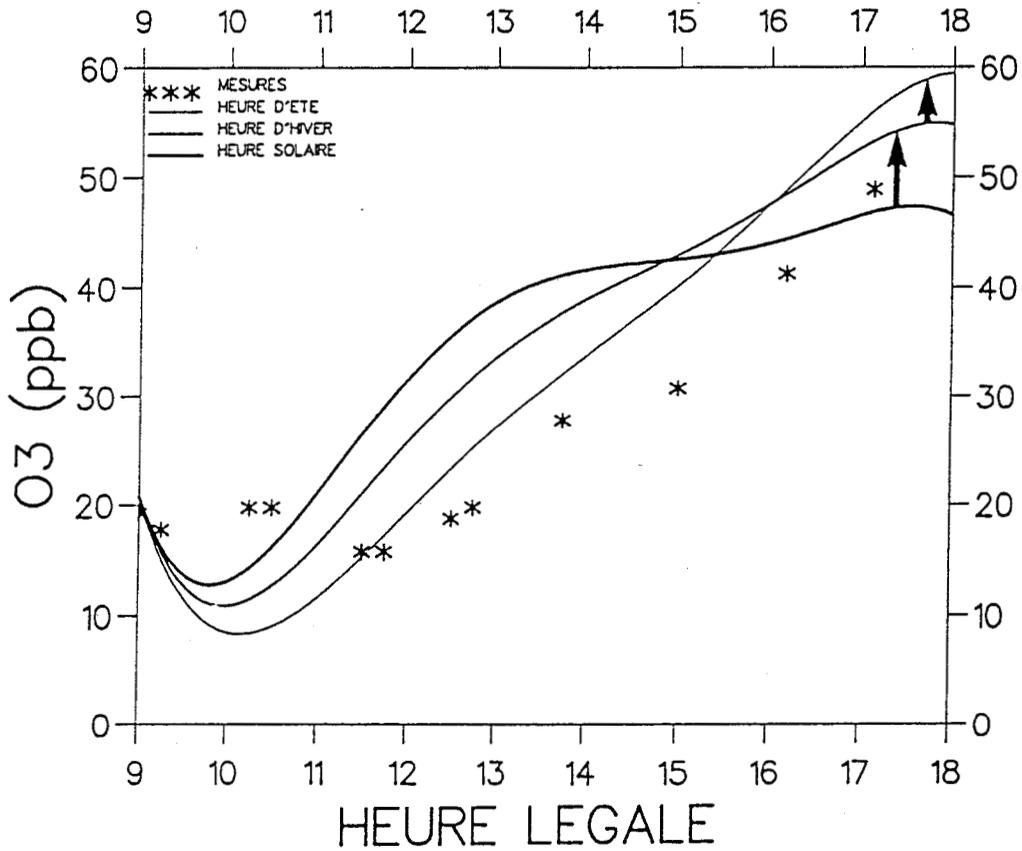
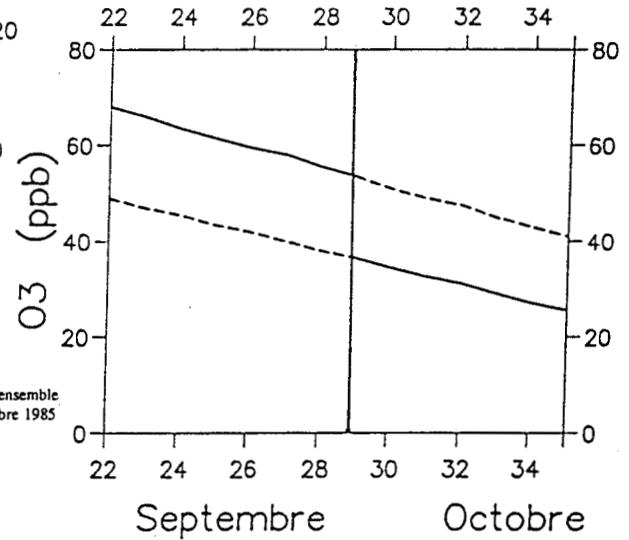


Figure 6 : Région de Strasbourg le 14/6/86 comparaison pour l'ozone des mesures sur terrain, des résultats calculés en heure d'été, en heure d'hiver, en heure solaire (réel : heure d'été). Mécanisme CBM-exp.

Heure légale	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
Hm	50	80	100	180	300	380	480	720	720	720	730	730	730

Le rapport  $\text{NO}_2/\text{NO}_x$  matinal est 0.28, valeur moyennée sur tous les jours du 22 septembre au 8 octobre sur toute la France. La variation des précurseurs est mixte, donc moyennée sur l'ensemble de la France. Les concentrations initiales au niveau du sol sont 15 ppb d'ozone, 87 ppb de  $\text{NO}_x$  et 1.15 ppmC de HCNM ; celles en altitude sont respectivement 0.02, 0.02 et 0.04. Les calculs ont été faits par ciel clair à la température de 30°C. Les seules mesures d'hydrocarbures étant faites en carbone total, la répartition en familles carbon-bond a été faite selon la composition standard de l'US EPA, soit PAR = 0.58, ETH = 0.04, OLE = 0.03, ARO = 0.19, HCHO = 0.05, ALD2 = 0, NR = 0.15. Le résultat des calculs est sur la figure 5. Le trait plein représente la situation réelle : régime de l'heure d'été jusqu'au 29 septembre, régime de l'heure d'hiver après cette date. Les traits pointillés correspondent à ce qui se passerait si on utilisait toute l'année soit le régime d'hiver, soit le régime d'été. On voit que la variation de  $\text{O}_3$  maximum en fonction de la date est linéaire ; la date de changement d'heure correspond à une diminution de 16,5% ; la pente de la droite est  $38.10^{-3}$  ppb.j<sup>-1</sup>. Il est intéressant de remarquer que la pente moyenne de la décroissance réelle observée (figure 4) est  $48,5.10^{-3}$ , ce qui n'est pas trop éloigné. On remarquera cependant que les valeurs de concentration calculées sont plus fortes que les valeurs moyennes mesurées sur le terrain. Ceci n'a rien de surprenant car si certaines des données d'entrée sont assez représentatives de la situation sur l'ensemble du pays, d'autres caractérisent des cas plus ou moins particuliers. Ce deuxième groupe de calculs à prendre avec précaution nous a donc incité à faire un troisième groupe de calculs encore plus réaliste, qui sont notre contribution personnelle à ce problème et que nous allons décrire maintenant.

## RESULTATS DE NOS SIMULATIONS NUMERIQUES :

### *SIMULATION DE JOURS REELS AVEC TRAJECTOGRAPHIE ET IMPACT DU SYSTEME DE TEMPS :*

Pour prendre en compte l'impact d'un paramètre important qui est la dynamique de la masse d'air modélisée, nous avons soumis à calcul comparatif 5 jours provenant de campagnes de mesure sur le terrain, où nous avons fait une détermination expérimentale de la trajectoire. Le travail a été réalisé au moyen de camions-laboratoires munis de mâts météorologiques et de matériel analytique, suivant en relais toute la journée l'évolution des concentrations en polluants dans une masse d'air en déplacement à partir d'une zone urbaine (Strasbourg, est de la France) et d'une zone industrielle (Fos-Berre, près de Marseille, sud de la France). Les trajectoires ont été déterminées en temps réel à 16m de hauteur lors de jours météorologiquement favorables à leur validité. On notera que les valeurs du paramètre "time zone" du modèle ont été ajustées avec précision par rapport à la position géographique de l'endroit modélisé de façon à avoir un maximum de flux photolytique par ciel clair à 12h00 solaire. De plus on notera que les constantes de vitesse de réactions

photolytiques du mécanisme utilisé CBM-évalué (11) ont été calculées précisément de façon à tenir compte de l'effet atténuateur de la couverture nuageuse, selon un procédé que nous avons récemment proposé J.C. DECHAUX, et al (12) et dont il faut tenir compte car il peut entraîner des variations de 20% dans les concentrations calculées en ozone. Les valeurs du facteur "time zone" utilisées sont les suivantes

	Région de Fos-Berre	Région de Strasbourg
système heure d'été	21.66	21.5
système heure d'hiver	22.66	22.5
système heure solaire	23.66	23.5

On notera que pour chaque jour considéré les calculs ont été faits en utilisant 3 zones de temps : heure d'hiver et heure d'été, plus le système d'heure solaire dont nous verrons l'intérêt. Le tableau suivant contient les données d'entrée utilisées pour les simulations, provenant des mesures sur le terrain :

Jour	14/9/86 Strasbourg	20/9/86	21/9/86	17/9/87 Fos	19/9/87
(O <sub>3</sub> ) initial ppb	19.5	9	10	7	36
(NO <sub>x</sub> ) initial ppb	26	66	57	23	25
Variation Hm en mètre	100 à 570	180 à 590	50 à 715	360 à 560	450 à 770
Valeur longueur trajectoire, km	60	40	stagnation	70	60

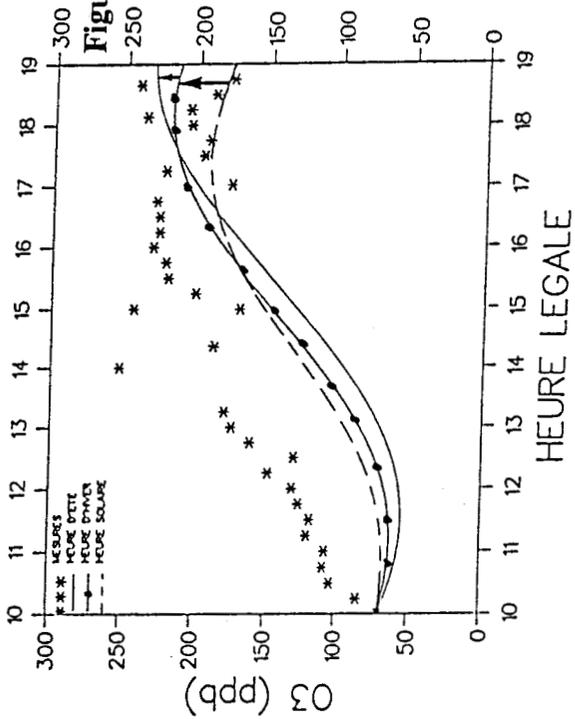
Répartition des espèces moléculaires dans chacune des familles de réactivité structurale du mécanisme CBM-évalué exprimé en % :

Jour	14/9/86	20/9/86	21/9/86	17/9/87	19/9/87
ETH	1.85	3.99	3.85	4.64	1.6
OLE	1.85	2.51	1.64	5.12	1.05
ALD2	3.56	1.52	3.45	2.54	2.18
FORM	0.08	0.22	0.02	0.02	0.1
TOL	40.51	16.94	22.97	8.95	20.57
XYL	18.98	28.53	17.84	9.51	22.63
PAR	29.32	39.13	41.64	56.80	45.17
NR	3.84	7.17	8.60	12.43	6.7

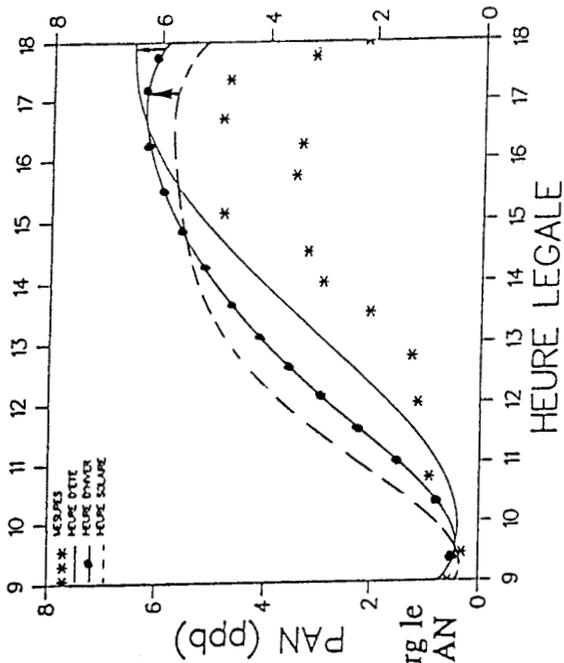
Il n'est possible de présenter ici que quelques graphiques représentatifs parmi tout l'ensemble. Sur la figure 6 sont comparés pour le 14/9/86 en région de Strasbourg : les mesures de O<sub>3</sub> sur terrain, l'ozone calculé avec les trois systèmes : heure d'été, heure d'hiver, heure solaire (cas réel : heure d'été) ; sur la figure 7 mêmes paramètres pour le 17/9/87 région de Fos-Berre. Sur la figure 8 évolutions du PAN le 20/9/86 région de Strasbourg. Par ailleurs bien que ces espèces n'aient pas été mesurées sur le terrain nous présentons figure 9 l'impact calculé du système d'heure utilisé sur les concentrations en HNO<sub>3</sub> et figure 10 sur H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. On constate un fort impact du passage heure solaire -----> heure d'hiver -----> heure d'été, qui va dans le sens d'une nette augmentation de l'ozone et du PAN, qui devient forte pour HNO<sub>3</sub> et très forte pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ces résultats sont présentés dans le tableau qui suit :

		Heure solaire ----> heure d'hiver	Heure d'hiver ---> heure d'été
14/9/86	O <sub>3</sub>	+ 16,23 %	+ 9,21 %
	PAN	+ 16,04 %	+ 13,0 %
	HNO <sub>3</sub>	+ 5,93 %	+ 12,35 %
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ 45,99 %	+ 32,63 %
20/9/86	O <sub>3</sub>	+ 17,89 %	+ 11,08 %
	PAN	+ 7,10 %	+ 4,13 %
	HNO <sub>3</sub>	+ 10,54 %	+ 11,06 %
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ 50,58 %	+ 27,64 %

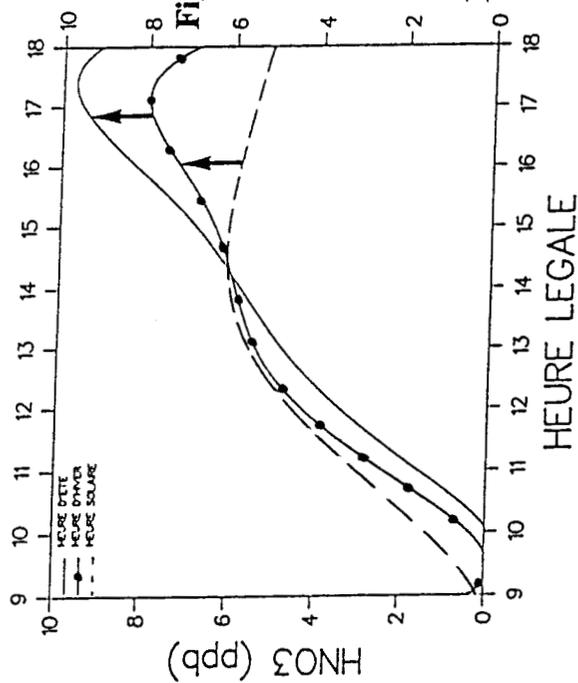
		Heure solaire ----> heure d'hiver	Heure d'hiver ---> heure d'été
21/9/86	O <sub>3</sub>	+ 25,44 %	+ 15,38 %
	PAN	+ 15,89 %	+ 11,97 %
	HNO <sub>3</sub>	+ 26,57 %	+ 21,91 %
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ 59,77 %	+ 30,89 %
17/9/87	O <sub>3</sub>	+ 13,95 %	+ 6,86 %
	PAN	+ 10,05 %	+ 1,25 %
	HNO <sub>3</sub>	+ 16,84 %	+ 12,33 %
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ 14,87 %	+ 8,64 %
19/9/87	O <sub>3</sub>	+ 11,87 %	+ 4,77 %
	PAN	+ 10,53 %	+ 5,65 %
	HNO <sub>3</sub>	+ 4,92 %	+ 0,6 %
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	+ 87,6 %	+ 42,52 %



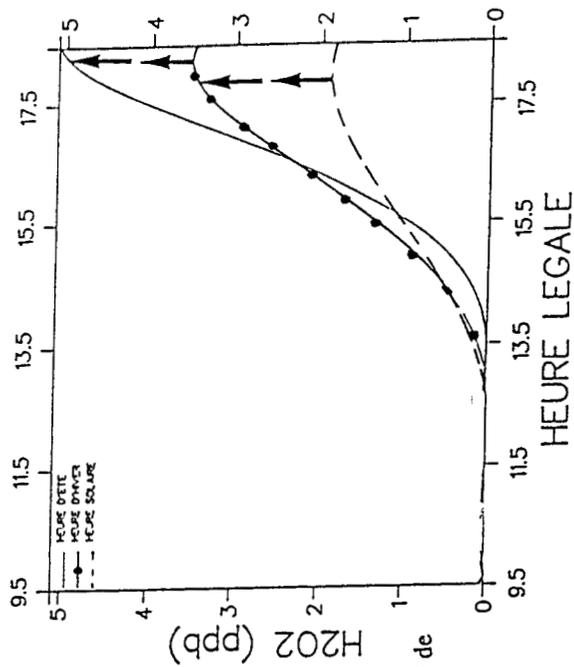
**Figure 7 :** Région de Fos-Berre le 17/9/87  
 comparaison pour l'ozone des  
 mesures sur terrain, des résultats  
 calculés avec les 3 systèmes d'heure  
 possibles (réel : heure d'été).



**Figure 8 :** Région de Strasbourg le  
 20/9/86 comparaison pour le PAN



**Figure 9 :** Impacts calculés,  
 dans la région de Strasbourg  
 le 21/9/86



**Figure 10 :** Impacts calculés, dans la région de  
 Fos-Berre le 19/9/87

Donc dans les 5 cas réalistes envisagés où il y a bon accord entre les résultats expérimentaux du terrain et les résultats simulés avec la zone de temps réel ce qui est un signe de validité du modèle on obtient en moyenne en passant de l'heure d'hiver à l'heure d'été : **9,46 % d'ozone en plus, 7,2 % de PAN en plus, 11,65 % de HNO<sub>3</sub> en plus, 28,46 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en plus** ; et en passant de l'heure solaire à l'heure d'hiver : **17,08 % d'ozone en plus, 11,92 % de PAN en plus, 12,96 % de HNO<sub>3</sub> en plus, 51,76 % de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en plus.**

Donc en passant de l'heure solaire à l'heure d'été on augmentera considérablement la formation des oxydants photochimiques, ce qui correspond aux chiffres moyens suivants :

<b>21,67 % pour l'ozone</b>	<b>17,9 % pour le PAN</b>
<b>10,8 % pour l'acide nitrique</b>	<b>53,0 % pour le peroxyde d'hydrogène</b>

Nous présentons figure 11 un isopleth double été-hiver tracés, relatif au 20/9/86. Il présente la même allure que celui de la figure 3. On y remarque que pour un rapport réaliste HCNM/NO<sub>x</sub> = 18.6, il faudra pour obtenir 0.1 ppm de O<sub>3</sub> : 0.72 ppmC de VOC et 0.042 ppm de NO<sub>x</sub> en heure d'hiver, et seulement 0.65 ppmC de VOC et 0.037 ppm de NO<sub>x</sub> en heure d'été. Ce qui revient à dire qu'une stratégie de contrôle ordinaire imposant 10% de réduction en émissions de VOC et 12% en NO<sub>x</sub> sera réduite à néant si on persiste à utiliser le système de l'heure d'été.

Etant donné l'intérêt des résultats nous avons trouvé fort utile de tracer à nouveau ce même isopleth sous une forme triple : été-hiver-solaire. Nous présentons d'abord sur une même feuille (figure 12) les trois courbes de variation calculée de l'ozone en fonction du temps. On constate que le passage du système de l'heure solaire au système de l'heure d'été augmente de 28 % la concentration maximale calculée en ozone dans le cas considéré.

Le diagramme isopleth triple de la figure 13 présente les résultats comparés. Le point réel simulé est indiqué par une étoile. On notera que la valeur moyenne du rapport  $R = \text{VOC}/\text{NO}_x$  pour les 7 jours pris en compte est 11,33. La ligne diagonale correspondante permet de constater, par exemple pour l'isopleth 90 ppb en ozone, que :

**en heure solaire il faut : 78,2 ppb de NO<sub>x</sub> et 900 ppb de VOC**  
**alors qu'en heure d'été il faut seulement : 47 ppb de NO<sub>x</sub> et 536 ppb de VOC**

ce qui signifie que dans ce cas l'adoption du système de l'heure d'été au lieu du vieux système de l'heure solaire réduit à néant une stratégie de contrôle classique impliquant une réduction de **39,9 %** des émissions de NO<sub>x</sub> et de **40,4 %** des émissions d'hydrocarbures non-méthaniques, chiffres considérables.

On remarquera par ailleurs que sur une diagonale très différente de celle-ci, qui est très réaliste, l'effet d'annihilation du passage heure solaire à heure d'été est quasiment nul ; c'est tout à fait visible pour l'isopleth 50 ppb en O<sub>3</sub> aux alentours du point de coordonnées (NO<sub>x</sub>)<sub>0</sub> = 16 ppb et (VOC)<sub>0</sub> = 950 ppb. Seulement cela correspond à un rapport

$$R = \frac{0.95}{0.016} = 59,4 \text{ qu'on ne rencontre pratiquement jamais sur le terrain.}$$

### Isoconcentrations en ozone

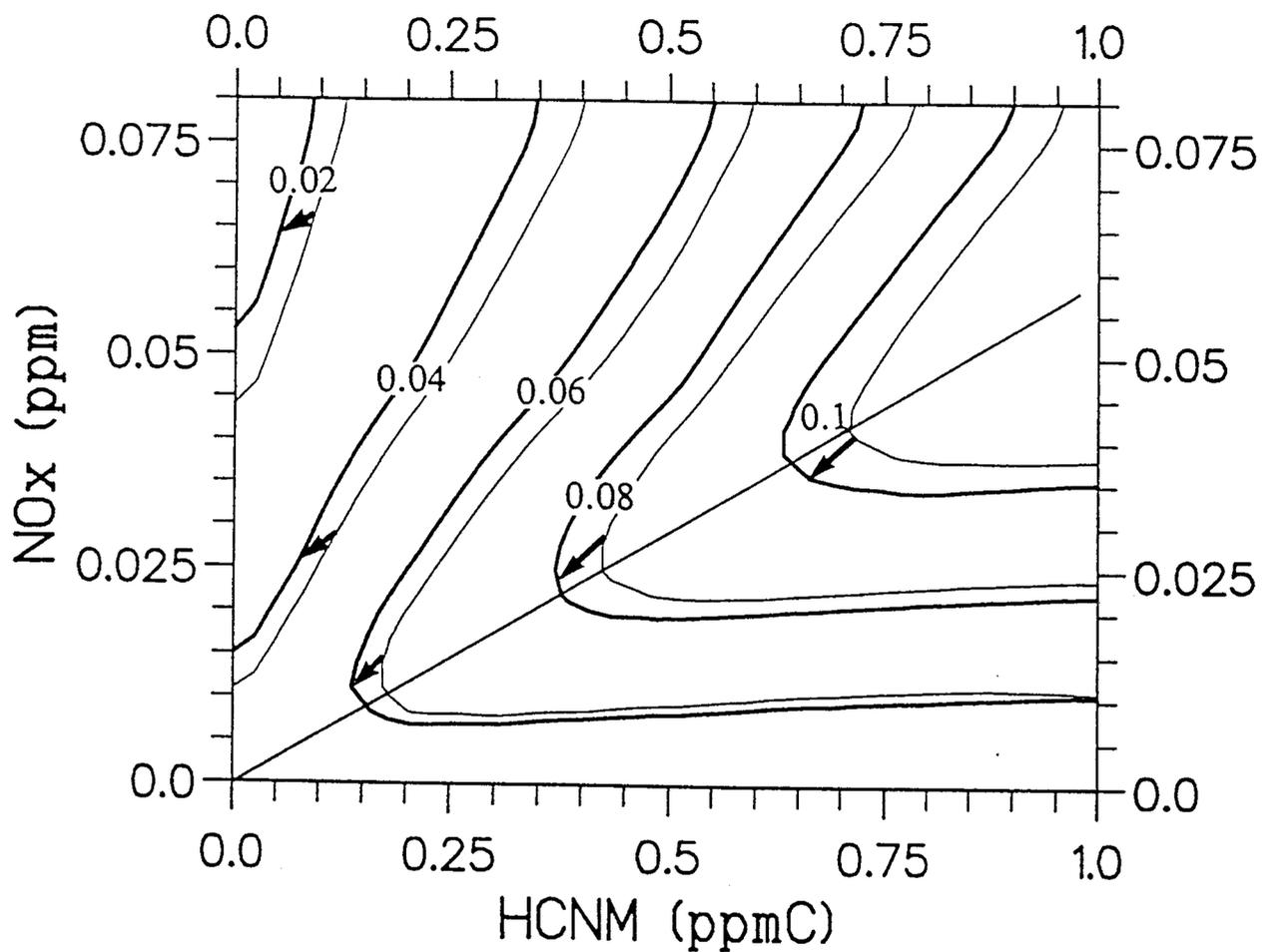


Figure 11 : Isopleth double hiver-été tracé pour le 20/9/86, zone de Strasbourg

## Le 20 Septembre 1986

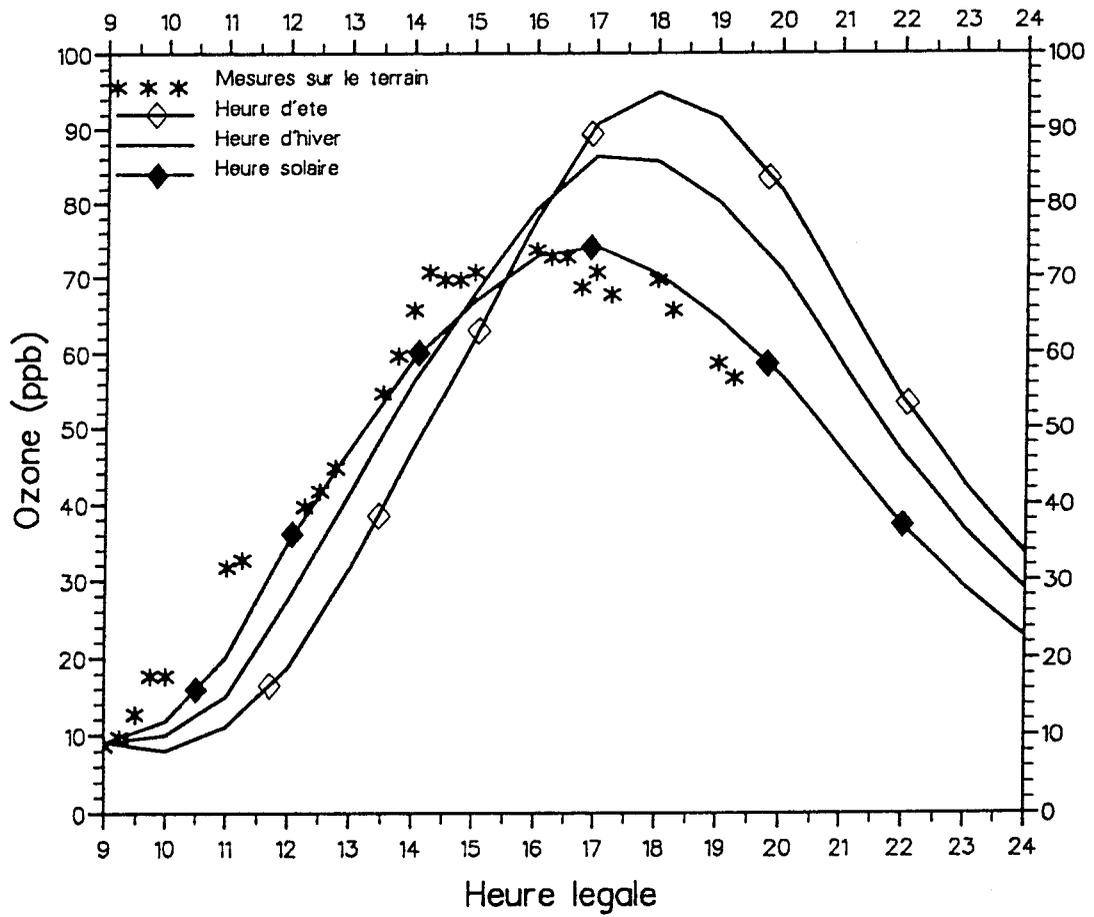
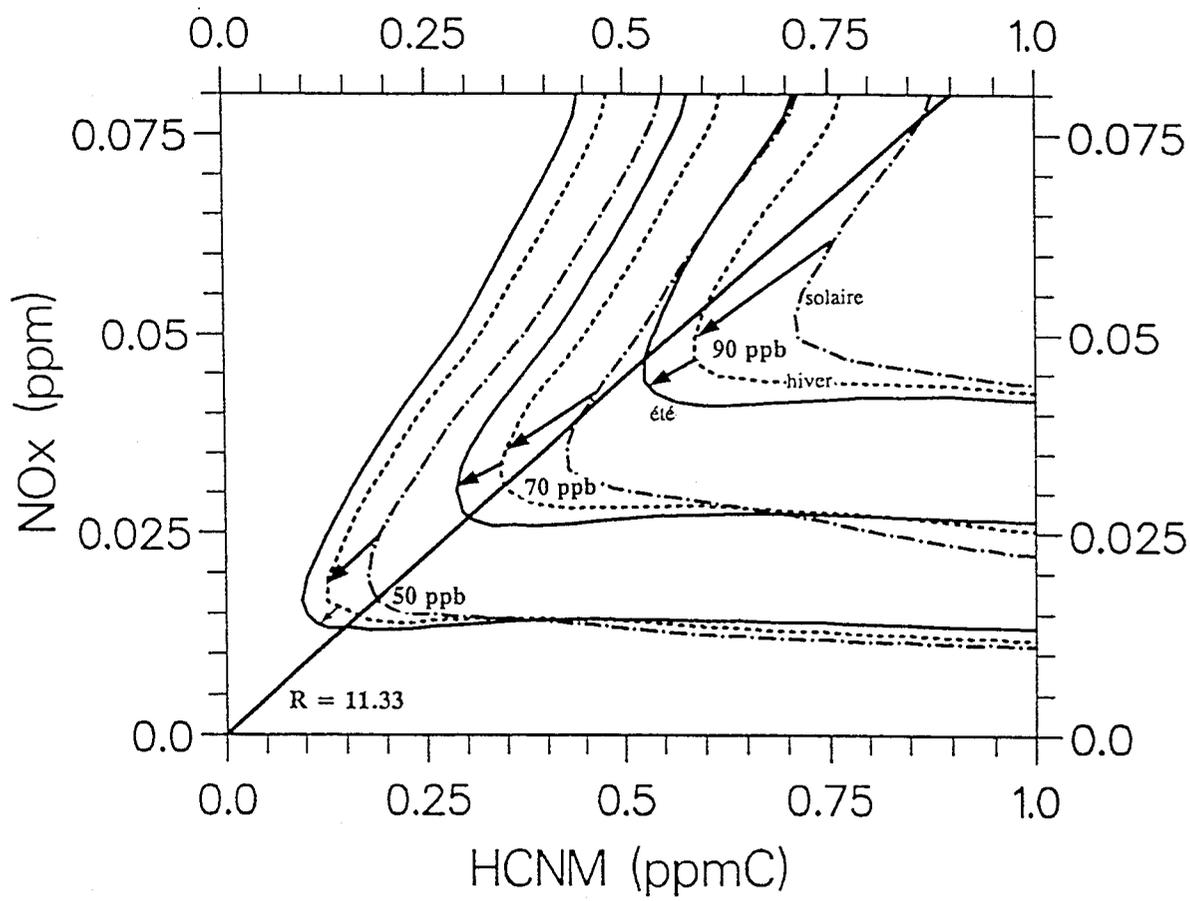


Figure 12 : Impacts calculés, dans la région des Vosges le 20/9/86



Mécanisme carbon-bond, CBM-éxpansé

Figure 13 : Isopleth triple solaire-hiver-été tracé pour le 20/9/86, zone de Strasbourg

## CONCLUSION

Les résultats obtenus dans un travail antérieur, et les résultats plus vastes et réalistes que nous présentons ici vont tous dans le même sens. Il est donc clair qu'en France, et sans doute dans les pays ayant le même système de changement d'heure, l'adoption de l'heure d'été au 1<sup>er</sup> avril entraîne un accroissement net de la formation de l'ozone et des oxydants photochimiques associés. Pour l'ozone, selon les conditions de terrain et les régions où nous avons fait des calculs, l'accroissement dû au passage en heure d'été est d'environ 10% ; cet impact est beaucoup plus fort pour d'autres oxydants photochimiques, allant jusqu'à 88% pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Par ailleurs nous avons montré que l'utilisation du système de l'heure solaire serait en ce sens très bénéfique, diminuant de 17% l'ozone et de 51% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> par rapport aux valeurs calculées en heure d'hiver. Et par rapport à l'heure d'été qui s'utilise en France mais aussi dans plusieurs pays européens, les pourcentages d'accroissement des oxydants photochimiques qui lui sont dus deviennent énormes : 22% pour l'ozone et 53% pour H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Le tracé de diagrammes isopleths indique clairement que c'est une véritable pénalité que d'utiliser l'heure d'été car elle réduit à néant des stratégies de contrôle coûteuses et contraignantes. De l'argent est donc gaspillé. Et il faut retenir qu'une approche récente utilisant une méthodologie totalement différente, à savoir l'analyse statistique de 7 ans de mesures sur le terrain aux USA dans les régions de Los Angeles, Atlanta, Chicago, Dallas et Houston présentée par COHEN et al (5) a conclu qu'au moment du changement d'heure une augmentation en ozone de 16% au printemps et une chute de 8% en automne était bien établie, valeurs du même ordre de grandeur que celles de nos résultats mais obtenues dans des conditions différentes.

Si ces deux approches rationnelles mais radicalement différentes, ayant étudié un très grand nombre de cas, vont dans le même sens on peut donc bien affirmer avec sûreté que la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques est bien aggravée par ce système de changement d'heure. Son intérêt n'étant pas clairement prouvé sous l'angle des économies d'énergie, il nous paraît inutile et dangereux de vouloir pérenniser cet usage ...

Et par conséquent nous ne pouvons terminer ce paragraphe qu'en proposant comme nouvelle stratégie de contrôle des oxydants photochimiques, apparemment efficace et peu coûteuse, l'abandon du système de l'heure d'été. On peut même aller jusqu'à dire que le retour au système de l'heure solaire sera ici le moyen le plus radical pour lutter contre ce danger qui nous menace tous.

On doit penser que le Gouvernement Français s'est fixé comme objectif, dès 1985, de réduire de 30% les émissions de COV d'ici l'an 2000 (la CCE de 50%, et, les Américains de 45% en 2005) ... alors par exemple en vivant tous à l'heure solaire ...

### 4.3. Etude numérique de l'impact de la nature des espèces hydrocarbonées sur l'ozone troposphérique

Les scénarios actuels de réduction des émissions d'hydrocarbures proposent le plus souvent des réductions d'hydrocarbures totaux, c'est à dire sans distinction des espèces ou des familles structurales types d'hydrocarbures.

Dans cette étude, on se propose d'envisager des scénarios de réduction des émissions de COV ciblés sur les familles dont la réactivité et la concentration ambiante cumulées tendent à former la plus grande part d'ozone. Pour cela, il nous faut au préalable déterminer la contribution de chaque famille structurale type d'hydrocarbure sur la quantité d'ozone produite.

Pour chaque famille structurale présente dans le mécanisme CBM-élargi, nous avons un ensemble de réactions propres à cette famille, associé à des constantes de vitesse particulières et dans une gamme de concentration qui peut être très variable. Il en résulte que le nombre de molécules d'ozone produites par chacune de ces familles est très différent.

S'il est possible de calculer lors d'un épisode photochimique quelconque les proportions d'ozone produites par chaque famille et d'en extraire la ou les familles prépondérantes en ce rôle il sera ensuite possible d'appliquer ces résultats aux scénarios de réduction des COV en ciblant ceux-ci sur une espèce ou une famille structurale choisie.

La détermination de la contribution des familles hydrocarbonées du mécanisme chimique à la quantité d'ozone produite se fait par comparaison du profil de concentration de l'ozone en fonction du temps (pour 6 journées de référence) si on retire une petite fraction de la concentration initiale de chaque famille hydrocarbonée que l'on met dans la famille des non-réactifs en laissant les autres à leur concentration de référence.

Nous avons choisi par exemple, d'enlever 10% de la concentration de la famille paraffine et de mettre ces 10% dans la famille des non-réactifs qui ne joue aucun rôle sur la formation de l'ozone (ceci ayant été au préalable vérifié), les concentrations des autres familles structurales des mécanismes restant inchangées.

On étudie alors l'impact du retrait de cette petite fraction de paraffines sur la concentration maximale d'ozone formée. La première remarque à faire est que le retrait d'une petite fraction de la concentration d'une famille structurale quelle qu'elle soit (sauf NR) entraîne une diminution de la concentration maximale d'ozone mais de façon différente suivant la famille considérée.

Le pourcentage de la concentration maximale peut être alors attribuée au 10% de la concentration de la famille structurale étudiée (que l'on a mis dans la famille des NR) et ainsi définir par comparaison des résultats obtenus pour chaque famille le potentiel de chacune de ces familles sur la formation de l'ozone pour un jour donné et à une heure donnée.

Cela correspond au calcul du nombre de ppm d'ozone formé rapporté à 1 ppm efficace d'une famille hydrocarbonée considérée, et définit le caractère de réactivité efficace de cette famille structurale vis à vis de la formation de l'ozone.

Cette étude a été réalisée pour 6 journées de références, ce sont les 10, 11, 20 et 21 Septembre 1986 (Campagne des Vosges) et les 17 et 19 Septembre 1987 (Campagne de Fos-Berre), jours dont on a montré précédemment qu'ils étaient simulables de façon acceptables.

Les résultats obtenus par simulation pour ces 6 jours sont voisins, à la fois en ce qui concerne la hiérarchie de la réactivité des espèces par rapport à la formation de l'ozone (figure 14a) et ainsi que pour l'estimation du pourcentage d'ozone formé par chaque famille (figure 14b) (au moment ou on atteint le maximum horaire d'ozone).

La figure 14a présente sous la forme d'un "camembert" la réactivité des différentes familles structurales d'hydrocarbures du CBM-expansé sur la formation de l'ozone et se base sur le nombre de ppm d'ozone formé pour 1 ppm d'une famille considérée.

La figure 3b tient compte à la fois de la réactivité telle qu'elle a été définie ci-dessus ainsi que de la concentration de chacune des familles dans un mélange ambiant. En effet, une famille très réactive mais peu concentrée (la famille OLE par exemple) peut former autant d'ozone qu'une famille peu réactive mais très abondante (la famille PAR par exemple).

D'une façon générale on peut remarquer sur la figure 14a que les espèces les plus efficacement réactives seront celles appartenant à la famille des xylènes, cependant la concentration initiale des précurseurs joue elle aussi un rôle très important tout particulièrement illustré dans le cas des paraffines qui bien qu'étant peu réactives ont de part leur forte concentration ambiante un impact non négligeable sur la formation de l'ozone (figure 14b).

Une méthode du même type a été utilisée pour estimer le pourcentage d'ozone présent dans la panache londonnier que l'on peut attribuer aux différents précurseurs, par HOUGH (1), avec le modèle AERE à partir d'un mécanisme explicite décrivant la chimie de 37 espèces hydrocarbonées, les résultats obtenus sont décrits sur la figure 15.

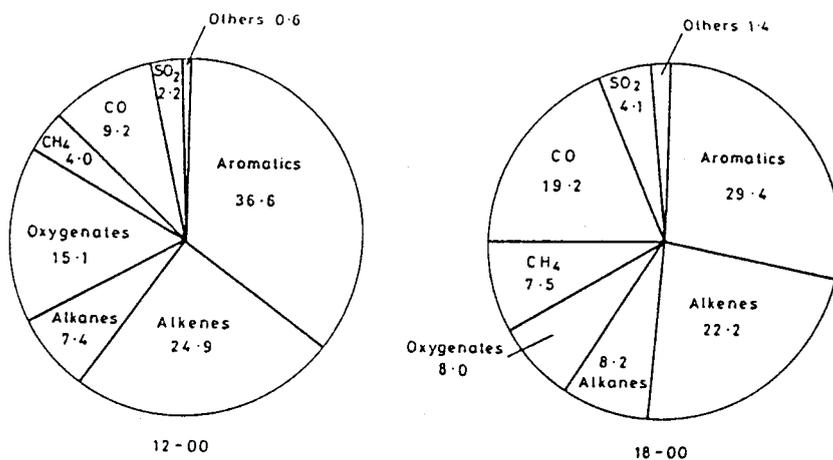


Figure 15 : Pourcentage d'ozone présent dans le panache londonnier qui peut être attribué aux divers types de précurseurs

Au niveau des stratégies de contrôle, on raisonne principalement sur des réductions d'hydrocarbures totaux c'est à dire sans distinction des espèces constituant le mélange. L'étude que nous avons effectué tend à démontrer que certaines espèces hydrocarbonées ayant une forte réactivité et une forte concentration initiale jouent un rôle prépondérant sur la formation de l'ozone. Il est donc intéressant d'envisager des scénarios de réduction des émissions de ces espèces soit par utilisation de procédés éliminant ces composés sélectivement, soit en modifiant les essences de façon à ce que par exemple les émissions de composés aromatiques soient atténuées même si cela entraîne une augmentation des émission d'un autre type d'espèces mais moins réactives.

Nous avons envisagé un cas ou par exemple on effectuerait une modification des composants des essences tout en gardant un indice d'octane favorable au bon fonctionnement d'un moteur de véhicule quelconque, cette modification entraînerait l'absence d'émissions d'aromatiques tout en augmentant les émissions de paraffines.

Des simulations ont été effectuées pour les 6 jours considérés en remplaçant la concentration initiale de la famille xylène (XYL) par des composés de la famille parafine (PAR) ; la concentration initiale de la famille XYL étant alors égale à zéro.

Un résultat parmi l'ensemble sur la figure 16 où on constate une diminution de **61%** liée au remplacement de la famille XYL par la famille PAR.

Les autres oxydants photochimiques y sont aussi ou plus sensibles, car les diminutions observées pour ce jour sont :

48,3 % pour l'acide nitrique                      84 % pour le PAN

et un changement d'ordre de grandeur pour  $H_2O_2$  car la diminution calculée est de 99 %.

Les profils d'ozone observés dans tous ces essais, comparés aux profils correspondant aux données du terrain montrent que par remplacement des émissions d'espèces appartenant à la famille structurale des xylènes par des espèces moins réactives telles que les paraffines, on peut réduire en moyenne la concentration maximale de l'ozone formée sur une journée de **40%**.

D'autre part, il est intéressant de comparer les isopleths obtenus dans le cas d'une répartition en COV correspondant à un mélange réel (émissions matinales du 20 septembre 1986 Vosges) et en modifiant les émissions suivant le schéma précédant (figure 17a et 17b). On peut ainsi remarquer que pour des concentrations totales initiales en COV et  $NO_x$  identiques le maximum d'ozone horaire obtenu est beaucoup plus faible dans le cas de la figure 17b et qu'il serait plus judicieux pour lutter contre la formation des oxydants photochimiques de modifier la nature des émissions plutôt que d'imposer des réductions aléatoires de COV.

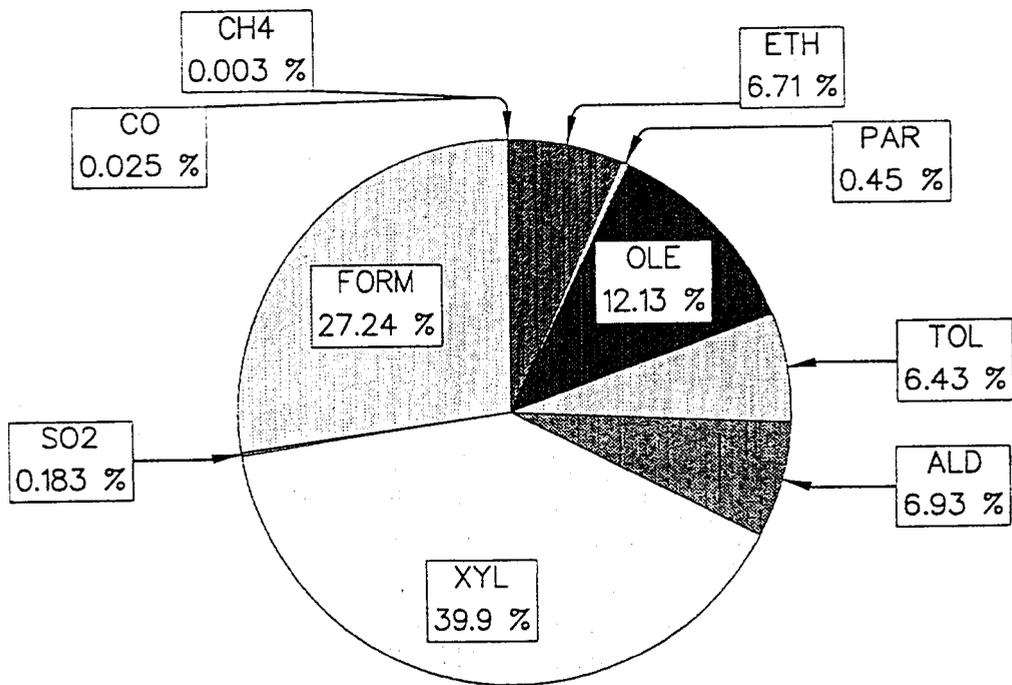


Figure 14a : Représentation de la réactivité des familles structurales d'hydrocarbures sur la formation d'ozone

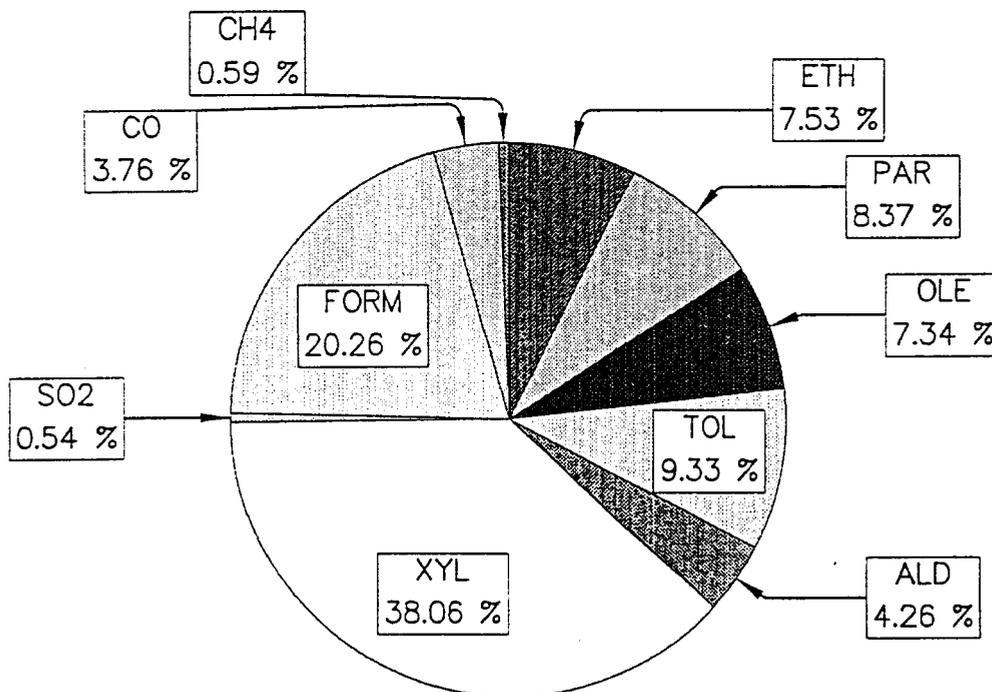


Figure 14b : Pourcentage d'ozone présent dans le panache qui peut être attribué aux diverses familles structurales du CBM-épanché

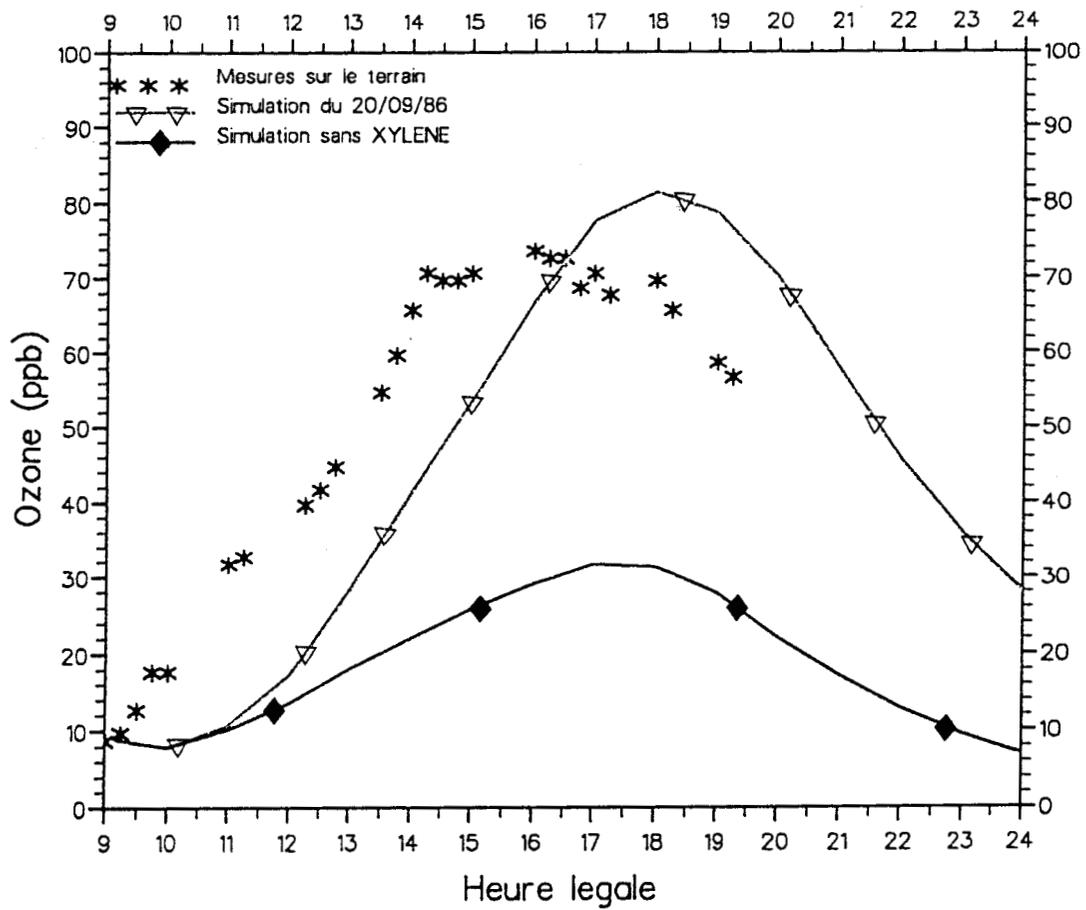


Figure 16 : Comparaison des résultats obtenus par simulation pour le 20/09/86 avec et sans xylène

On remarque de plus qu'une stratégie de contrôle de l'ozone basée sur une réduction de la quantité totale des hydrocarbures émis (grandeur proportionnelle à la valeur HCNM portée sur l'axe des abscisses) est nettement plus efficace lorsque cette réduction s'applique à un mélange ne contenant pas de xylène qu'à un mélange qui en contient. Par exemple l'isopleth de la figure 17a avec xylène montre que 0.8 ppmC de HCNM et 0.04 ppm de NO<sub>x</sub> conduisent à 0.085 ppm d'ozone ; la figure 17b indique que ces mêmes concentrations conduisent à 0.060 ppm d'ozone. Si dans ces deux cas on décidait de réduire de 50% les émissions d'hydrocarbures, la réduction du mélange contenant du xylène ferait passer l'ozone de 0.085 à 0.075 soit une diminution de 12% de l'ozone ; alors que la réduction du mélange où le xylène est exclu ferait passer l'ozone de 0.060 à 0.040, soit une diminution de 33%. Sans généraliser ce résultat car nous n'avons pas tracé assez d'isopleths, cette nouvelle stratégie de contrôle nous paraît très prometteuse.

Toute étude numérique des mécanismes de formation des oxydants photochimiques dans la troposphère qui est ensuite appliquée aux scénarios de réduction des précurseurs, c'est à dire les composés organiques volatils et les oxydes d'azote se doit de satisfaire plusieurs points.

En premier lieu, en vue de valider le modèle et le mécanisme qui lui est adjoint, il est nécessaire de comparer les mesures faites en temps réel lors d'une campagne sur le terrain aux résultats de simulation correspondants. Pour ceci, il est primordial d'utiliser des techniques de mesures très précises à la fois quantitativement et qualitativement.

En second lieu, le modèle étant validé il est alors possible d'envisager des scénarios de réduction des précurseurs à partir de la construction d'isopleth, ceci nécessitant une bonne connaissance de la localisation des sources d'émissions et de la nature et la quantité des polluants rejetés. L'expérience montre que ce n'est pas là un paramètre facile à obtenir, surtout s'il s'agit d'émissions d'origine industrielle qu'une certaine confidentialité tend à protéger.

Enfin, il est très important que les diverses stratégies proposées restent vraisemblables au niveau des décisions pratiques des émissions de précurseurs à prendre, que ce soit par régulation du trafic, par la mise au point de technologies propres, l'utilisation de solvants de nature peu polluante, de pots catalytique, de systèmes d'épuration des effluents par modifications de la composition des essences ou autres ...

L'étude réalisée va dans ce sens car elle tend à démontrer que si le but ultime des recherches dans ce domaine est de définir une stratégie de contrôle de la pollution, il semblerait plus judicieux lorsqu'on envisage de réduire les émissions d'hydrocarbures d'effectuer au préalable une étude de sensibilité, à l'aide du modèle, visant à établir la contribution de chaque type d'espèces hydrocarbonées à la formation des oxydants photochimiques et de proposer aux industriels non pas de réduire de façon aléatoire les émissions globales d'hydrocarbures d'un pourcentage donné mais plutôt d'éliminer ou de diminuer fortement les émissions d'espèces très polluantes telles que les xylènes et le formaldéhyde.

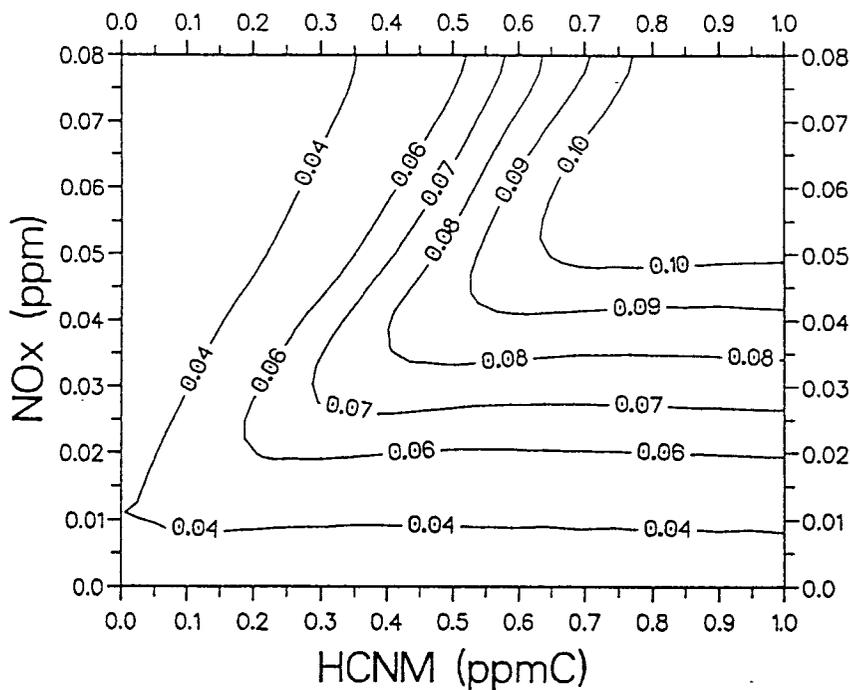


Figure 17a : Isoconcentrations d'ozone pour le mélange réel du 20/09/86 (contenant la famille XYL)

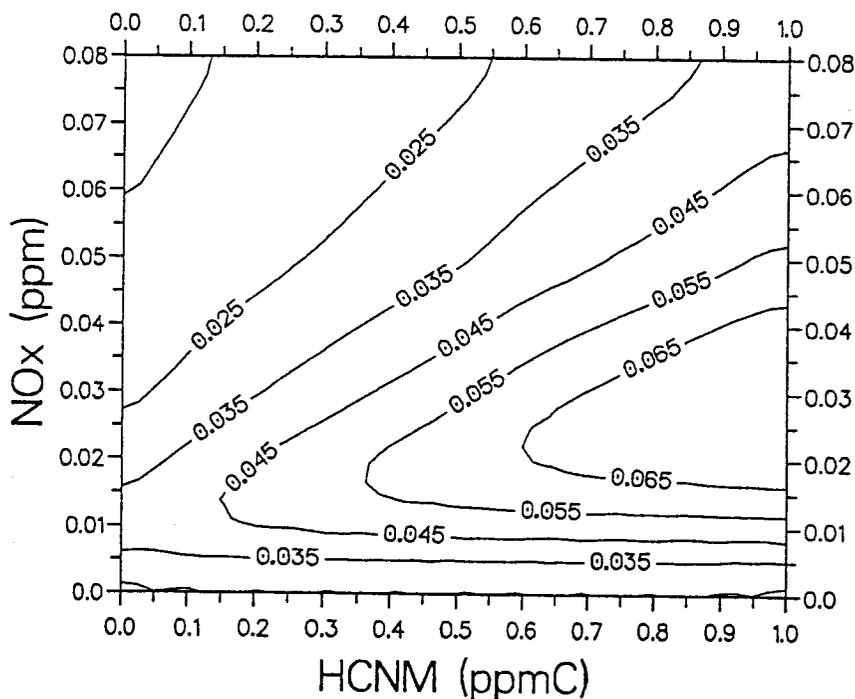


Figure 17b : Isoconcentrations d'ozone pour le mélange du 20/09/86, la famille XYL ayant été remplacé par la famille PAR

## Conclusion du chapitre 4 relatif à la proposition de deux nouvelles stratégies de contrôle des oxydants photochimiques :

Si on résume les résultats obtenus dans les deux paragraphes précédents 4.2 et 4.3 il apparaît que :

\* si le système de l'heure solaire est adopté une diminution moyenne de la concentration maximale en ozone de 22 % est à attendre pour les jours d'époque estivale. Cette valeur est déduite de simulations réelles faites pour des jours du mois de septembre et faute de l'avoir fait nous n'affirmerons pas qu'en mai, juin, juillet et août le pourcentage de diminution sera plus grand ou plus faible. Les chiffres relatifs à  $\text{HNO}_3$ , PAN et  $\text{H}_2\text{O}_2$  sont plus importants. Le maintien du système de l'heure d'hiver en période estivale n'entraînerait dans les cas étudiés que des diminutions égales approximativement à 50 % des chiffres précédents.

\* si la stratégie de contrôle basée sur une réduction sélective de certains composés hydrocarbonés sans changement de l'émission massique totale est adoptée, on a vu que des réductions très importantes des concentrations maximales en ozone sont à attendre, à savoir 40 %. Et c'est de plus une ouverture très favorable à une réduction simultanée classique des émissions globales en COV car les effets sont alors 3 fois plus marqués dans le cas étudié : 50 % de réduction globale additionnelle des COV émis diminuèrent alors l'ozone de 33 % au lieu de 12 %.

Ces deux manières nouvelles de contrôler la situation pourraient d'ailleurs être jumelées. Nous ne voulons pas jouer le rôle de prophète mais 22 %, 40 % et 33 % sont des chiffres assez vertigineux pour le grand problème que nous avons abordé.

\*\*\*\*\*

# BIBLIOGRAPHIE

\*\*\*\*\*

## Chapitre 4

- (1) **M. VALROFF**, Rapport "Pollution Atmosphérique et Pluies Acides au Premier Ministre", La Documentation Française, 1985
- (2) **G. MALANDIN**, Demande Ecrite au Ministère de l'Industrie, Journal Officiel de la République Française, 30607, 18 janvier 1988.
- (3) **J.C. DECHAUX, P. CODDEVILLE et V. ZIMMERMANN**, "Etude sur modèle de l'influence de l'heure d'été sur la pollution photo-oxydante", Poll. Atmos., oct.-déc. : 248, (1986).
- (4) **J.P. OLIER, C. ELICHEGARAY et J.P. VIDAL**, "Modeling study of the effect of daylight saving time on photochemical pollution", 82 nd Annual Meeting of Air and Waste Management Association, Anaheim, 89-42B.1 (1989).
- (5) **J. COHEN**, "A statistical analysis of the effect of time shifting automobile emissions on ambient ozone concentrations", 82 nd Annual Meeting of Air and Waste Management Association, Los Angeles, Mars 19-22 (1990) -  
**J. COHEN, C. SHEPHERD BURTON, G. WHITTEN et T.E. STOCKENIUS**, "Ozone data analysis of the effect of time shifting on emissions, hour of peak analysis", Communication to **T. CURRAN**, US EPA, February 27 (1990).
- (6) **M.C. DODGE**, Rapport de l'US EPA 600/3-77-048, juin 1977.
- (7) **J.P. KILLUS et G.Z. WHITTEN**, Rapport de l'US EPA 600/3-83-041, 1982.
- (8) **AIRPARIF**, Edition annuelle des résultats de mesure de la pollution atmosphérique Paris, année 1985.
- (9) **P. CODDEVILLE, J.C. DECHAUX, H. MEINL, B. SCHERER, C. VELDT et V. ZIMMERMANN**, Modeling study of photochemical oxidants and precursors CEC report n° 84-B-6642-11-014-11-N, DG XI, 1984.

- (10) **J.C. DECHAUX, V. ZIMMERMANN et P. CODDEVILLE**, Extension d'une étude sur modèle de l'influence de l'heure d'été sur la pollution photo-oxydante, influence de la chimie nocture, Rapport Agence pour la Qualité de l'Air, 55QA-86-704, 1987.
- (11) **M.W. GERY, G.Z. WHITTEN, J.P. KILLUS et M.C. DODGE**, "A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling" J. Geophys. Res., 94, 12925 (1989).
- (12) **J.C. DECHAUX, V. ZIMMERMANN et P. CODDEVILLE**, "Effect of clouds on photolysis rates at the surface, a practical method of estimation and its application to a simulation study with a lagrangian model", Atmos. Envir., 24A, 7 : 1705 (1990).
- (13) **A.M. HOUGH**, The production of photochemical pollution in Southern England and the effects of vehicle exhaust emission control strategies, rapport AERE R-12069 HARWELL, Janvier 1986.

\*\*\*\*\*

## Conclusion générale du travail

Le travail que nous avons présenté s'inscrit dans un cadre en plein développement au niveau international, à savoir les problèmes liés à la formation de l'ozone troposphérique et des oxydants photochimiques associés. De façon croissante les préoccupations des scientifiques et aussi des pouvoirs publics de nombreux pays s'y intéressent.

Une étude bibliographique préliminaire a servi à positionner le travail et il est clair que la démarche modélisation/simulation est l'outil privilégié accepté par la Communauté Scientifique, outil qui est le fil directeur de tout notre travail.

La première phase de notre travail a consisté en une nouvelle exploitation d'une banque de données issue de trois campagnes antérieures de mesures sur le terrain, campagnes spécialement conçues dans ce but. Le modèle lagrangien trajectorien que nous avons ainsi utilisé est alors dans un état déjà amélioré par rapport à son état initial, qui était celui correspondant au moment où l'US.EPA nous l'a procuré. Une prise en compte plus fine et schématique des paramètres de flux solaire U.V., de traitement des molécules hydrocarbonées selon leur famille de réactivité structurale, et surtout l'introduction de deux nouveaux mécanismes réactualisés, à savoir le mécanisme LLA-C et le mécanisme carbon-bond expansé, nous a permis de montrer un accord satisfaisant entre les résultats expérimentaux de terrain et les valeurs calculées par modélisation/simulation sur ordinateur, pour un groupe de 5 jours.

Nous avons d'ailleurs constaté que le mécanisme CBM-expansé se révélait le plus fiable, le mécanisme LLA-C conduisant souvent à une surprédiction. L'ozone a d'ailleurs été en général mieux estimé que le PAN.

Malgré ce résultat satisfaisant pour l'esprit, un rejet d'une routine soupçonnée nous a conduit à poser un certain nombre de questions concernant : la ou les causes possibles de divergence mesures/calculs et donc les façons possibles d'y remédier. Nous avons donc entrepris une vaste étude de sensibilité pour cerner ces causes et étudier ainsi les facteurs validants les plus importants de notre modélisation.

Un travail pour définir les causes d'incertitude cinétique conduisant à ces écarts a été fait, sur les mêmes bases qu'un travail antérieur, mais très élargi. Et il a été frappant de constater que des résultats identiques ont été obtenus en utilisant deux nouveaux mécanismes. Nous avons montré que ce procédé devrait être à la base d'un critère de choix de travail pour ceux qui déterminent des constantes de vitesse d'intérêt atmosphérique.

Ensuite un travail très notable a été consacré au problème du traitement mécanistique du mélange hydrocarboné réel du terrain et nous avons proposé une méthode de calcul permettant de définir la responsabilité réactionnelle des divers hydrocarbures en ce qui concerne la formation de l'ozone. C'est la famille de réactivité structurale dite XYL qui s'est placée en tête.

Ensuite nous avons cherché à savoir si une modification possible de la structure thermique du modèle était profitable, à savoir l'impact sur les calculs de la prise en compte détaillée du profil vertical de température mesuré sur le terrain. Ceci a été assimilé à une tendance à transformer notre modèle monoboite en modèle polyboite. Nous avons constaté

que si cette paramétrisation n'avait qu'un effet faible sur l'ozone, le PAN y était fort sensible et en sortait mieux représenté ; quant à HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> malgré une absence de données personnelles, leur comportement est apparu comme amélioré.

Ayant ouvert trois portes sur des améliorations intéressantes, nous avons néanmoins pensé que le travail initialement réalisé était bon vis-à-vis de l'accord mesures/calculs pour en permettre son exploitation dans la mise au point de stratégies de contrôle des oxydants photochimiques. Et ce sont deux nouveaux procédés qui ont retenu notre attention.

D'une part nos calculs réalisés dans des conditions très réalistes, confrontés à des travaux antérieurs plus académiques déjà effectués dans l'équipe, et surtout confrontés à des travaux réalisés par une équipe américaine sans modélisation, mais uniquement basés sur une analyse statistique de 7 ans de mesures sur le terrain nous conduisent à dire que : l'adoption actuelle du système de l'heure d'été est une option manifestement très mauvaise car aggravant beaucoup la formation des oxydants photochimiques.

De plus elle réduit à néant d'énormes efforts parallèles en cours basés sur une réduction des émissions des précurseurs hydrocarbonés de l'ozone. Et il est clair que ce serait l'adoption du système de l'heure solaire qui serait de loin le plus bénéfique : des réductions de 22 % pour l'ozone, et de 53 % pour le peroxyde d'hydrogène seraient à attendre. C'est le tracé des fameux diagrammes isopleths qui nous a permis de l'affirmer.

Ces chiffres vertigineux ne nous ont pas empêché de chercher à savoir si un autre type de stratégie était à poursuivre. C'est la partie concernant le calcul des responsabilités réactionnelles des hydrocarbures qui nous l'a inspiré. Nous nous sommes donc orienté vers l'étude d'une stratégie de contrôle consistant non pas à réduire la quantité totale des hydrocarbures rejetés dans l'atmosphère, mais à modifier la répartition qualitative de ces hydrocarbures dans le mélange global. Cette possibilité s'est révélée très encourageante car nous avons montré que par exemple en remplaçant la famille des xylènes (XYL) intégralement par la famille des paraffines (PAR) une réduction de 40 % de l'ozone pouvait s'attendre.

Une combinaison de ces deux nouvelles stratégies semble donc vertigineusement prometteuse et contribuera, nous l'espérons, à la solution du grand problème qui nous a tant préoccupé.

# **ANNEXE I**

**AI-1 à AI-3 : Mécanisme de Dodge (1977).**

**AI-4 à AI-6 : Mécanisme CB-III (1982).**

**AI-7 à AI-9 : Mécanisme ALW (1981).**

**AI-10 à AI-12 : Mécanisme LLA-C (1986).**

**AI-13 à AI-18 : Mécanisme CBM-expansé (1989).**

## MÉCANISME DE DODGE (1977)

Numéro	Réactions	Constante de vitesse*
1	$\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}({}^3\text{P})$	$k_{\text{vary}}$
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	$\text{NO}_2 + \text{O}({}^3\text{P}) \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	$1.3 \times 10^4$
6	$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2\text{NO}_2$	$1.3 \times 10^4$
7	$\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	$5.6 \times 10^3$
8	$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	$22.0 \text{ min}^{-1}$
9	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HONO}$	$2.5 \times 10^{-6}$
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	$2\text{HONO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^{-3}$
12	$\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$k_{\text{vary}}$
13	$\text{OH} + \text{NO}_2 \xrightarrow{\text{M}} \text{HNO}_3$	$8.0 \times 10^3$
14	$\text{OH} + \text{NO} \xrightarrow{\text{M}} \text{HONO}$	$3.0 \times 10^3$
15	$\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}$	$1.2 \times 10^3$
16	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{HOOH} + \text{O}_2$	$8.4 \times 10^3$
17	$\text{HOOH} + h\nu \rightarrow 2\text{OH}$	$k_{\text{vary}}$
18	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}({}^1\text{D})$	$k_{\text{vary}}$
19	$\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}({}^3\text{P})$	$k_{\text{vary}}$
20	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{M} \rightarrow \text{O}({}^3\text{P}) + \text{M}$	$8.7 \times 10^4$
21	$\text{O}({}^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}$	$5.1 \times 10^5$
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	$\text{PROP} + \text{OH} \rightarrow \text{ADD}$	$2.5 \times 10^4$
25	$\text{ADD} + \text{NO} \rightarrow \text{X} + \text{NO}_2$	$1.0 \times 10^3$
26	$\text{ADD} + \text{ADD} \rightarrow 2\text{X}$	$1.2 \times 10^4$
27	$\text{ADD} + \text{MeO}_2 \rightarrow \text{X} + \text{MeO}$	$1.0 \times 10^3$
28	$\text{ADD} + \text{C}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{X} + \text{C}_2\text{O}$	$1.0 \times 10^3$
29	$\text{ADD} + \text{C}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{X} + \text{C}_3\text{O}$	$1.0 \times 10^3$
30	$\text{ADD} + \text{C}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{X} + \text{C}_4\text{O}$	$1.0 \times 10^3$
31	$\text{ADD} + \text{ScO}_2 \rightarrow \text{X} + \text{ScO}$	$1.0 \times 10^3$
32	$\text{X} \rightarrow \text{HCHO} + \text{ALD}_2 + \text{HO}_2$	$1.0 \times 10^5 \text{ min}^{-1}$
33	$\text{PROP} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{ALD}_2$	$8.0 \times 10^{-3}$
34	$\text{PROP} + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH} + \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HCHO}$	$8.0 \times 10^{-3}$
35	$\text{BUT} + \text{OH} \rightarrow \text{ScO}_2$	$1.8 \times 10^3$
36	$\text{BUT} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_4\text{O}_2$	$1.8 \times 10^3$
37	$\text{NO} + \text{C}_4\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{C}_4\text{O}$	$1.8 \times 10^3$
38	$\text{NO} + \text{ScO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{ScO}$	$1.8 \times 10^3$
39	$\text{NO} + \text{C}_3\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{C}_3\text{O}$	$1.8 \times 10^3$
40	$\text{NO} + \text{C}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{C}_2\text{O}$	$1.8 \times 10^3$
41	$\text{NO} + \text{MeO}_2 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{MeO}$	$1.8 \times 10^3$

(suite → )

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	$HCHO + hv \rightarrow \text{Stable Products}$	$k_{\text{vary}}$
52	$HCHO + hv \rightarrow 2HO_2$	$k_{\text{vary}}$
53	$HCHO + OH \rightarrow HO_2$	$1.5 \times 10^4$
54	$ALD2 + hv \rightarrow \text{Stable Products}$	$k_{\text{vary}}$
55	$ALD2 + hv \rightarrow MeO_2 + HO_2$	$k_{\text{vary}}$
56	$ALD2 + OH \rightarrow C_2O_3$	$1.5 \times 10^4$
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	$ALD3 + OH \rightarrow C_3O_3$	$4.5 \times 10^4$
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	$ALD4 + OH \rightarrow C_4O_3$	$4.5 \times 10^4$
63	$C_4O_3 + NO \rightarrow C_3O_2 + NO_2$	$8.0 \times 10^2$
64	$C_3O_3 + NO \rightarrow C_2O_3 + NO_2$	$8.0 \times 10^2$
65	$C_2O_3 + NO \rightarrow MeO_2 + NO_2$	$8.0 \times 10^2$
66	$C_4O_3 + NO_2 \rightarrow PAN$	$1.0 \times 10^2$
67	$C_3O_3 + NO_2 \rightarrow PAN$	$1.0 \times 10^2$
68	$C_2O_3 + NO_2 \rightarrow PAN$	$1.0 \times 10^2$
69	$C_4O_2 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	$4.0 \times 10^3$
70	$C_3O_2 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	$4.0 \times 10^3$
71	$ScO_2 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	$4.0 \times 10^3$
72	$C_2O_2 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	$4.0 \times 10^3$
73	$MeO_2 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	$4.0 \times 10^3$
74	$C_4O_3 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	$4.0 \times 10^3$
75	$C_3O_3 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	$4.0 \times 10^3$
76	$C_2O_3 + HO_2 \rightarrow \text{Stable Products}$	$4.0 \times 10^3$

\* 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 <sub>2</sub>	$CH_3O_2$
C <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	$CH_3CH_2O_2$
C <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$CH_3CH_2CH_2O_2$
C <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	$CH_3CH_2CH_2CH_2O_2$
SCO <sub>2</sub>	$CH_3CH(O_2)CH_2CH_3$
ALD <sub>2</sub>	$CH_3CHO$
ALD <sub>3</sub>	$CH_3CH_2CHO$
ALD <sub>4</sub>	$CH_3CH_2CH_2CHO$
C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$CH_3CO_3$
C <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	$CH_3CH_2CO_3$
C <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	$CH_3CH_2CH_2CO_3$

Stable Products = Produits Stables

---

## MÉCANISME CB III (1982)

Réactions	Constante de vitesse à 298°K ppm <sup>-1</sup> mn <sup>-1</sup>	Rapport ΔE/R °K
1 NO <sub>2</sub> → NO + O	*	0
2 NO + (O <sub>2</sub> ) + (M) → O <sub>3</sub>	4.40 x 10 <sup>6†</sup>	0
3 NO + O <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	26.6	1450
4 NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → NO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	0.048	2450
5 NO <sub>2</sub> + O → NO + O <sub>2</sub>	1.3 x 10 <sup>4</sup>	0
6 OH + O <sub>3</sub> → HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	100	1000
7 HO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> → OH + 2O <sub>2</sub>	2.40	1525
8 OH + NO <sub>2</sub> → HNO <sub>3</sub>	1.60 x 10 <sup>4</sup>	0
9 OH + CO $\xrightarrow{O_2}$ HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	440	0
10 NO + NO + (O <sub>2</sub> ) → NO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	1.50 x 10 <sup>-4†</sup>	0
11 NO + NO <sub>3</sub> → NO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	2.80 x 10 <sup>4</sup>	0
12 NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O → 2HNO <sub>3</sub>	§	-1.06 x 10 <sup>4</sup>
13 NO + HO <sub>2</sub> → NO <sub>2</sub> + OH	1.20 x 10 <sup>4</sup>	0
14 HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.50 x 10 <sup>4</sup>	0
15 X + PAR →	10 <sup>5</sup>	0
16 OH + PAR $\xrightarrow{O_2}$ MEO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1300	560
17 O + OLE $\xrightarrow{O_2}$ MEO <sub>2</sub> + ACO <sub>3</sub> + X	2700	325
18 O + OLE → CARB + PAR	2700	325
19 OH + OLE $\xrightarrow{O_2}$ RAO <sub>2</sub>	3.70 x 10 <sup>4</sup>	-540
20 O <sub>3</sub> + OLE → CARB + CRIG	0.008	1900
21 O <sub>3</sub> + OLE → CARB + MCRG + X	0.008	1900
22 O + ETH $\xrightarrow{O_2}$ MEO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	600	800
23 O + ETH → CARB + PAR	600	800
24 OH + ETH $\xrightarrow{O_2}$ RBO <sub>2</sub>	1.20 x 10 <sup>4</sup>	-382
25 O <sub>3</sub> + ETH → CARB + CRIG	0.0024	2560
26 NO + ACO <sub>3</sub> $\xrightarrow{O_2}$ NO <sub>2</sub> + MEO <sub>2</sub>	1.04 x 10 <sup>4</sup>	0
27 NO + RBO <sub>2</sub> $\xrightarrow{O_2}$ NO <sub>2</sub> + CARB + HO <sub>2</sub> + CARB	1.20 x 10 <sup>4</sup>	0
28 NO + RAO <sub>2</sub> $\xrightarrow{O_2}$ NO <sub>2</sub> + CARB + HO <sub>2</sub> + CARB	1.20 x 10 <sup>4</sup>	0
29 NO + MEO <sub>2</sub> $\xrightarrow{O_2}$ NO <sub>2</sub> + CARB + MEO <sub>2</sub> + X	3800	0
30 NO + MEO <sub>2</sub> $\xrightarrow{O_2}$ NO <sub>2</sub> + CARB + HO <sub>2</sub>	7700	0
31 NO + MEO <sub>2</sub> → NRAT	500	0
32 O <sub>3</sub> + RBO <sub>2</sub> → CARB + CARB + HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	5.0	0
33 O <sub>3</sub> + RAO <sub>2</sub> → CARB + CARB + HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	200	0
34 OH + CARB → CRO <sub>2</sub> + X	500	0
35 OH + CARB $\xrightarrow{O_2}$ HO <sub>2</sub> + CO	7000	0
36 OH + CARB $\xrightarrow{O_2}$ ACO <sub>3</sub> + X	6000	0
37 CARB + CO + H <sub>2</sub>	(=0.001 K <sub>1</sub> ) <sup>*</sup>	0
38 CARB + (O <sub>2</sub> ) $\xrightarrow{O_2}$ 2/3 (2HO <sub>2</sub> + CO)	(=0.002 K <sub>1</sub> ) <sup>*</sup>	0
1/3 (2MEO <sub>2</sub> + CO + 2X)		
39 NO <sub>2</sub> + ACO <sub>3</sub> → PAN	7000	0

(suite →)

40	PAN + ACO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	0.022	1.35 x 10 <sup>4</sup>
41	HO <sub>2</sub> + ACO <sub>3</sub> + Stable products	1.50 x 10 <sup>4</sup>	0
42	HO <sub>2</sub> + MEO <sub>2</sub> + Stable products	9000	0
43	NO + CRIG + NO <sub>2</sub> + CARB	1.20 x 10 <sup>4</sup>	0
44	NO <sub>2</sub> + CRIG + NO <sub>3</sub> + CARB	8000	0
45	CARB + CRIG + Ozonide	2000	0
46	NO + MCRG + NO <sub>2</sub> + CARB + PAR	1.20 x 10 <sup>4</sup>	0
47	NO <sub>2</sub> + MCRG + NO <sub>3</sub> + CARB + PAR	8000	0
48	CARB + MCRG + Ozonide	2000	0
49	CRIG + CO + H <sub>2</sub> O	670**	0
50	CRIG + Stable products	240**	0
51	CRIG $\xrightarrow{O_2}$ HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	90**	0
52	MCRG + Stable products	150**	0
53	MCRG $\xrightarrow{O_2}$ MEO <sub>2</sub> + OH + CO	340**	0
54	MCRG $\xrightarrow{O_2}$ MEO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	425**	0
55	MCRG $\xrightarrow{O_2}$ CARB + HO <sub>2</sub> + CO + HO <sub>2</sub>	85**	0
56	OH + ARO $\xrightarrow{O_2}$ RARO + H <sub>2</sub> O	8000	600
57	OH + ARO $\xrightarrow{O_2}$ HO <sub>2</sub> + OPEN	1.45 x 10 <sup>4</sup>	400
58	NO + RARO $\xrightarrow{O_2}$ NO <sub>2</sub> + PHEN + HO <sub>2</sub>	4000	0
59	OPEN + NO $\xrightarrow{O_2}$ NO <sub>2</sub> + DCRB + X + APRC	6000	0
60	APRC $\xrightarrow{O_2}$ DCRB + CARB + CO	10 <sup>4</sup> **	0
61	APRC $\xrightarrow{O_2}$ CARB + CARB + CO + CO	10 <sup>4</sup> **	0
62	PHEN + NO <sub>3</sub> + PHO + HNO <sub>3</sub>	5000	0
63	PHO + NO <sub>2</sub> + NPHN	4000	0
64	PHO + HO <sub>2</sub> + PHEN	5.00 x 10 <sup>4</sup>	0
65	OPEN + O <sub>3</sub> + DCRB + X + APRC	40	0
66	OH + PHEN $\xrightarrow{O_2}$ HO <sub>2</sub> + APRC + PAR + CARB	3.00 x 10 <sup>4</sup>	0
67	DCRB $\xrightarrow{O_2}$ 1/2 (HO <sub>2</sub> + ACO <sub>3</sub> + CO) 1/2 (MEO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + 2CO)	(≈0.04 K <sub>1</sub> )*	0
68	PHEN + OH + PHO	10 <sup>4</sup>	0
69	CRO <sub>2</sub> + NO $\xrightarrow{O_2}$ NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + DCRB	1.20 x 10 <sup>4</sup>	0
70	DCRB + OH + ACO <sub>3</sub>	7000	0
71	HONO + OH + NO	(≈0.06 K <sub>1</sub> )*	0
72	OH + NO + HONO	9770	0
73	O <sub>3</sub> + O <sup>1</sup> D	(≈10 <sup>-3</sup> K <sub>1</sub> )*	0
74	O <sup>1</sup> D $\xrightarrow{(M)}$ O	4.44 x 10 <sup>10</sup>	0
75	O <sup>1</sup> D + H <sub>2</sub> O + OH + OH	3.4 x 10 <sup>5</sup>	0

\* Dépendant de la lumière solaire ; unité = mn<sup>-1</sup>.

† Unité = ppm<sup>-2</sup>mn<sup>-1</sup>.

‡ Hétérogène. Égale à 591 x N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O.

\*\* Unités = mn<sup>-1</sup>.

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 ( $\Phi$ )
ALD <sub>2</sub>	$CH_3CHO$
MEO <sub>2</sub>	$CH_3O_2$
ACO <sub>3</sub>	$CH_3CO_3$
RAO <sub>2</sub>	hydroxyperoxyl formé à partir de la réaction OH + OLE
RBO <sub>2</sub>	hydroxyperoxyl formé à partir de la réaction OH + ETH
CRO <sub>2</sub>	carbonyl peroxydé qui va donner ALD <sub>2</sub>
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 $\Phi O$

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)
<i>Inorganics</i>	
1. $\text{NO}_2 + \text{h}\nu \xrightarrow{Q_1} \text{NO} + \text{O}_3$	$k_1$ variable
2. $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	$k_2 = 1.0 \times 10^6 \text{T}^{-1} \text{e}^{-1450/\text{T}}$
3. $\text{O}_3 + \text{h}\nu \rightarrow 2\text{OH}$	$k_3 = \beta_1 k_1 \times 7.5 \times 10^{-6} [\text{H}_2\text{O}]$
4. $\text{OH} + \text{NO} \xrightarrow{M} \text{HONO}$	$k_4 = 8.7 \times 10^8 \text{T}^{-2}$
5. $\text{OH} + \text{NO}_2 \xrightarrow{M} \text{HONO}_2$	$k_5 = 1.5 \times 10^9 \text{T}^{-2}$
6. $\text{HONO} + \text{h}\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$	$k_6 = \beta_2 k_1$
7. $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	$k_7 = 3.7 \times 10^6 \text{T}^{-1}$
8. $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \xrightarrow{M} \text{HO}_2\text{NO}_2$	$k_8 = 1.5 \times 10^8 \text{T}^{-2}$
9. $\text{HO}_2\text{NO}_2 \xrightarrow{M} \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$k_9 = 7.8 \times 10^{13} \text{e}^{-10420/\text{T}}$
10. $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2$	$k_{10} = 3.4 \times 10^4 \text{T}^{-1} \text{e}^{1100/\text{T}} + 5.8 \times 10^{-3} \text{T}^{-2} \text{e}^{3100/\text{T}} [\text{H}_2\text{O}]$
11. $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{h}\nu \rightarrow 2\text{OH}$	$k_{11} = \beta_3 k_1$
12. $\text{OH} + \text{CO} \xrightarrow{Q_2} \text{HO}_2$	$k_{12} = 1.3 \times 10^3 \text{T}^{-1}$
13. $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3$	$k_{13} = 5.3 \times 10^4 \text{T}^{-1} \text{e}^{-2450/\text{T}}$
14. $\text{NO} + \text{NO}_3 \rightarrow 2\text{NO}_2$	$k_{14} = 8.4 \times 10^6 \text{T}^{-1}$
15. $\text{NO}_2 + \text{NO}_3 \xrightarrow{M} \text{N}_2\text{O}_5$	$k_{15} = 3.1 \times 10^7 \text{T}^{-2} \text{e}^{-1100/\text{T}}$
16. $\text{N}_2\text{O}_5 \xrightarrow{M} \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	$k_{16} = 3.5 \times 10^{18} \text{e}^{-12250/\text{T}}$
17. $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	$k_{17} = 1.33 \times 10^{-3} \text{T}^{-1}$
18. $\text{NO}_3 + \text{h}\nu \rightarrow 0.3\text{NO} + 0.7\text{NO}_2 + 0.7\text{O}_2$	$k_{18} = \beta_4 k_1$
19. $\text{OH} + \text{O}_3 \rightarrow \text{HO}_2$	$k_{19} = 7.0 \times 10^5 \text{T}^{-1} \text{e}^{-940/\text{T}}$
20. $\text{HO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{OH}$	$k_{20} = 4.8 \times 10^3 \text{T}^{-1} \text{e}^{-510/\text{T}}$
<i>Formaldehyde</i>	
21. $\text{HCHO} + \text{h}\nu \xrightarrow{Q_3} \text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	$k_{21} = \beta_5 k_1$
22. $\text{HCHO} + \text{h}\nu \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	$k_{22} = \beta_6 k_1$
23. $\text{OH} + \text{HCHO} \xrightarrow{Q_4} \text{HO}_2 + \text{CO}$	$k_{23} = 4.4 \times 10^6 \text{T}^{-1}$
<i>Acetaldehyde</i>	
24. $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{h}\nu \xrightarrow{Q_5} \text{CH}_3\text{O}_2 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	$k_{24} = \beta_7 k_1$
25. $\text{OH} + \text{CH}_3\text{CHO} \xrightarrow{Q_6} \text{CH}_3\text{CO}_2$	$k_{25} = 3.0 \times 10^6 \text{T}^{-1} \text{e}^{250/\text{T}}$
26. $\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	$k_{26} = 2.1 \times 10^6 \text{T}^{-1}$
27. $\text{PAN} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{27} = 1.2 \times 10^{18} \text{e}^{-13543/\text{T}}$
28. $\text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{NO} \xrightarrow{Q_7} \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$k_{28} = 3.1 \times 10^6 \text{T}^{-1}$
29. $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HCHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{29} = 3.1 \times 10^6 \text{T}^{-1}$
<i>Propane</i>	
30. $\text{OH} + \text{PROPANE} \rightarrow \text{PO}_2$	$k_{30} = 6.6 \times 10^6 \text{T}^{-1} \text{e}^{-650/\text{T}}$
31. $\text{PO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{COCH}_3$	$k_{31} = 3.1 \times 10^6 \text{T}^{-1}$
<i>Alkanes</i>	
32. $\text{OH} + \text{Alkane} \rightarrow \text{AO}_2$	$k_{32} = 8.0 \times 10^6 \text{T}^{-1} \text{e}^{-389/\text{T}}$ for explicit n-butane $k_{32} = 6.6 \times 10^6 \text{T}^{-1} \text{e}^{-463/\text{T}}$ for lumped $\geq \text{C}_4$ alkane
33. $\text{AO}_2 + \text{NO} \rightarrow 1.3\text{NO}_2 + 0.4\text{NO} + 0.9\text{HO}_2 + 0.6\text{CH}_3\text{CHO} + 0.1\text{RCHO} + 0.5\text{MEK} - 1.7\text{NO}_2 - 0.8\text{NO} + 0.9\text{HO}_2 + 0.15\text{HCHO} + 0.3\text{CH}_3\text{CHO} + 0.1\text{RCHO} + 0.3\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 0.45\text{MEK}$	Explicit n-butane $k_{33} = 3.1 \times 10^6 \text{T}^{-1}$ for both systems Lumped $\geq \text{C}_4$ alkane mechanism
<i>Higher aldehydes</i>	
34. $\text{OH} + \text{RCHO} \xrightarrow{Q_8} \text{RCO}_2$	$k_{34} = 9.2 \times 10^6 \text{T}^{-1}$
35. $\text{RCO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PPN}$	$k_{35} = 2.1 \times 10^6 \text{T}^{-1}$
36. $\text{PPN} \rightarrow \text{RCO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{36} = 1.2 \times 10^{18} \text{e}^{-13543/\text{T}}$
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. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{NO} \xrightarrow{Q_9} \text{CH}_3\text{CHO} + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	$k_{38} = 3.1 \times 10^6 \text{T}^{-1}$
39. $\text{RCHO} + \text{h}\nu \xrightarrow{Q_{10}} \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2 + \text{CO} + \text{HO}_2$	$k_{39} = \beta_8 k_1$
<i>Ketones</i>	
40. $\text{OH} + \text{MEK} \xrightarrow{Q_{11}} \text{XO}_2$	$k_{40} = 4.4 \times 10^6 \text{T}^{-1} \text{e}^{-349/\text{T}}$
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. $\text{MEK} + \text{h}\nu \xrightarrow{Q_{12}} \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2$	$k_{42} = \beta_9 k_1$
43. $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{h}\nu \xrightarrow{Q_{13}} \text{CH}_3\text{CO}_2 + \text{CH}_3\text{O}_2$	$k_{43} = \beta_{10} k_1$

Reaction	Rate constant (ppm min units)
<i>Alkenes</i>	
44. OH + Ethene $\xrightarrow{Q}$ 2HCHO + NO <sub>2</sub> - NO + HO <sub>2</sub>	$k_{44} = 9.7 \times 10^3 T^{-1} e^{-100/T}$
45. OH + Propene $\xrightarrow{Q}$ HCHO + CH <sub>3</sub> CHO + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> - NO	$k_{45} = 1.8 \times 10^6 T^{-1} e^{-140/T}$
46. OH + Butene $\xrightarrow{Q}$ 1.8 CH <sub>3</sub> CHO + 0.9NO <sub>2</sub> + 0.9HO <sub>2</sub> - NO	$k_{46} = 5.0 \times 10^6 T^{-1} e^{-140/T}$
47. O <sub>3</sub> + Ethene - HCHO + 0.4CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.4CO + 0.12HO <sub>2</sub>	$k_{47} = 4.2 \times 10^3 T^{-1} e^{-2360/T}$
48. O <sub>3</sub> + Propene - 0.5HCHO + 0.5CH <sub>3</sub> CHO + 0.2CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + 0.2CH <sub>3</sub> CHO + 0.3CO + 0.2HO <sub>2</sub> + 0.1OH + 0.2CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	$k_{48} = 3.1 \times 10^3 T^{-1} e^{-1900/T}$
49. O <sub>3</sub> + Butene - CH <sub>3</sub> CHO + 0.4CH <sub>3</sub> CHO + 0.3HO <sub>2</sub> + 0.2OH + 0.45CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + 0.2CO	$k_{49} = 3.3 \times 10^3 T^{-1} e^{-1020/T}$
50. CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NO - HCHO + NO <sub>2</sub>	$k_{50} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
51. CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> - HCHO + NO <sub>2</sub>	$k_{51} = 3.1 \times 10^3 T^{-1}$
52. CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + SO <sub>2</sub> - HCHO + SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$k_{52} = 3.0 \times 10^6 T^{-1}$
53. CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O - Product	$k_{53} = 1.5 T^{-1}$
54. CH <sub>3</sub> CHO + NO - CH <sub>3</sub> CHO + NO <sub>2</sub>	$k_{54} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
55. CH <sub>3</sub> CHO + NO <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> CHO + NO <sub>2</sub>	$k_{55} = 3.1 \times 10^3 T^{-1}$
56. CH <sub>3</sub> CHO + SO <sub>2</sub> - CH <sub>3</sub> CHO + SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$k_{56} = 3.0 \times 10^6 T^{-1}$
57. CH <sub>3</sub> CHO + H <sub>2</sub> O - Product	$k_{57} = 1.5 T^{-1}$
<i>Aromatics</i>	
58. OH + Benzene - 0.25 Cresol + 0.25 HO <sub>2</sub> + 0.75 ADD	$k_{58} = 5.3 \times 10^3 T^{-1}$
59. OH + Toluene - 0.15 ARO <sub>2</sub> + 0.20 Cresol + 0.20 HO <sub>2</sub> + 0.65 ADD	$k_{59} = 2.7 \times 10^6 T^{-1}$
60. OH + Xylene - 0.25 Cresol + 0.25 HO <sub>2</sub> + 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 - 0.75 NO <sub>2</sub> + 0.75 HO <sub>2</sub> + 0.75 DIAL + α <sub>1</sub> (CHO) <sub>2</sub> + α <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> COCHO	$k_{61} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
62. OH + DIAL - EI	$k_{62} = 1.3 \times 10^7 T^{-1}$
63. EI + NO <sub>2</sub> - EI NO <sub>2</sub>	$k_{63} = 2.1 \times 10^6 T^{-1}$
64. EI NO <sub>2</sub> - EI + NO <sub>2</sub>	$k_{64} = 1.2 \times 10^{18} e^{-13200/T}$
65. EI + NO - 3 NO <sub>2</sub> - 2 NO + α <sub>3</sub> HO <sub>2</sub> + α <sub>4</sub> (CHO) <sub>2</sub> + α <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> + α <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COCHO + α <sub>4</sub> CO	$k_{65} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
66. OH + (CHO) <sub>2</sub> $\xrightarrow{Q}$ HO <sub>2</sub> + CO	$k_{66} = 8.8 \times 10^6 T^{-1}$
67. (CHO) <sub>2</sub> + hv - HCHO + CO	$k_{67} = \beta_{11} k_1$
68. OH + CH <sub>3</sub> COCHO $\xrightarrow{Q}$ CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> + CO	$k_{68} = 6.6 \times 10^6 T^{-1}$
69. CH <sub>3</sub> COCHO + hv $\xrightarrow{Q}$ CH <sub>3</sub> CO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	$k_{69} = \beta_{12} k_1$
70. OH + Cresol - ADD2	$k_{70} = 1.9 \times 10^7 T^{-1}$
71. ADD2 + NO - 0.75 NO <sub>2</sub> + 0.75 HO <sub>2</sub> + 0.75 DIAL	$k_{71} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
72. NO <sub>2</sub> + Cresol - HNO <sub>2</sub> + Phenoxy	$k_{72} = 6.6 \times 10^6 T^{-1}$
73. Phenoxy + NO <sub>2</sub> - Products ( <i>o</i> -, <i>p</i> -nitrophenols)	$k_{73} = 6.6 \times 10^6 T^{-1}$
74. ARO <sub>2</sub> + NO - 0.75 NO <sub>2</sub> + 0.75 HO <sub>2</sub> + 0.75 ARCHO	$k_{74} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
75. ARCHO + hv - Products	$k_{75} = \beta_{13} k_1$
76. OH + ARCHO $\xrightarrow{Q}$ ARCO <sub>2</sub>	$k_{76} = 5.7 \times 10^6 T^{-1}$
77. ARCO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> - PBZN	$k_{77} = 2.1 \times 10^6 T^{-1}$
78. PBZN - ARCO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	$k_{78} = 1 \times 10^{17} e^{-18025/T}$
79. ARCO <sub>2</sub> + NO - PhO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	$k_{79} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
80. PhO <sub>2</sub> + NO - Phenoxy + NO <sub>2</sub>	$k_{80} = 3.1 \times 10^6 T^{-1}$
<i>SO<sub>2</sub></i>	
81. OH + SO <sub>2</sub> $\xrightarrow{M}$ SO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	$k_{81} = 1.5 \times 10^{13} T^{-1}$
<i>Chamber dependent reactions</i>	
82. ? - OH	$k_{82} = \sim 1.5 \times 10^{-4}$
83. O <sub>3</sub> - 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 <sub>2</sub>	$\text{CH}_3\text{C}(\text{O}_2)\text{CHCOCH}_3$
ADD, ADD <sub>2</sub>	produits d'addition
DIAL	$\text{CHO}-\text{CH}=\text{CH}-\text{CHO}$
EI	$\text{RC}(\text{O})\text{CH}=\text{CR}'\text{CO}_3$
AR	noyau aromatique
Phenoxy	radical $\Phi\text{O}$
PhO <sub>2</sub>	radical $\Phi\text{O}_2$

## MECANISME LLA-C (1986)

Numéro	Réactions	Constantes de vitesse
1	NO <sub>2</sub> + hν ----> NO + O(3p)	k varie min-1
2	NO + O <sub>3</sub> ----> NO <sub>2</sub>	2.680E+01
3	NO <sub>2</sub> + O <sub>3</sub> ----> NO <sub>3</sub>	4.769E-02
4	NO + NO <sub>3</sub> ----> 2.0 NO <sub>2</sub>	2.736E+04
5	NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> ----> N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	1.325E-03
6	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ----> NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	2.774E+00 min-1
7	NO <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> ----> NO + NO <sub>2</sub>	5.957E-01
8	NO <sub>3</sub> + hν ----> 0.15 NO + 0.85 NO <sub>2</sub> + 0.85 O <sub>3</sub>	3.39.k1 min-1
9	NO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> ----> HNO <sub>3</sub>	3.695E+03
10	O <sub>3</sub> + hν ----> O(1d)	k varie min-1
11	O(1d) ----> 2.0 OH	6.50E+09 min-1
12	NO + OH ----> HNO <sub>2</sub>	9.755E+03
13	HNO <sub>2</sub> + hν ----> NO + OH	0.205.k1 min-1
14	NO <sub>2</sub> + OH ----> HNO <sub>3</sub>	1.626E+04
15	HNO <sub>3</sub> + hν ----> NO <sub>2</sub> + OH	k varie min-1
16	HNO <sub>3</sub> + OH ----> NO <sub>3</sub>	1.900E-02
17	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ----> 2.0 HNO <sub>3</sub>	3.642E-02 min-1
18	CO + OH ----> HO <sub>2</sub>	3.222E+02
19	O <sub>3</sub> + OH ----> HO <sub>2</sub>	1.1E+02
20	NO + HO <sub>2</sub> ----> NO <sub>2</sub> + OH	1.224E+04
21	NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> ----> HNO <sub>4</sub>	1.626E+03
22	HNO <sub>4</sub> ----> NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	5.12 min-1
23	O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> ----> OH	2.956
24	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> ----> H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	4.135E+03
25	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + hν ----> 2.0 OH	k varie min-1
26	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + OH ----> HO <sub>2</sub>	2.446E+03
27	NO <sub>2</sub> ----> -1.0 NO <sub>2</sub> + HNO <sub>2</sub> + HNO <sub>3</sub>	1.18E-04 min-1
28	HNO <sub>4</sub> + hν ----> NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1.0E-4.k1 min-1
29	HNO <sub>4</sub> + OH ----> NO <sub>2</sub>	5.912E+03
30	FORM + hν ----> 2.0 HO <sub>2</sub> + CO	k varie min-1
31	FORM + hν ----> CO	k varie min-1
32	FORM + OH ----> HO <sub>2</sub> + CO	1.5E+04
33	FORM + HO <sub>2</sub> ----> AHO <sub>2</sub>	1.5E+01
34	AHO <sub>2</sub> + NO ----> ACO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	1.04E+04
35	AHO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> ----> ACO <sub>2</sub>	2.956E+03
36	AHO <sub>2</sub> + AHO <sub>2</sub> ----> 2.0 ACO <sub>2</sub> + 2.0 HO <sub>2</sub>	1.478E+02
37	ACO <sub>2</sub> + OH ----> HO <sub>2</sub>	4.729E+02
38	NO <sub>3</sub> + FORM ----> HNO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	4.770E-01
39	ALD <sub>2</sub> + OH ----> MCO <sub>3</sub>	2.400E+04
40	ALD <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub> ----> HNO <sub>3</sub> + MCO <sub>3</sub>	2.069
41	ALD <sub>2</sub> + hν ----> MO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	k varie min-1
42	ALD <sub>2</sub> + hν ----> CH <sub>4</sub> + CO	k varie min-1
43	MCO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> ----> PAN	6.946E+03
44	PAN ----> MCO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	2.143E-02 min-1
45	MCO <sub>3</sub> + NO ----> MO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	1.136E+04
46	MO <sub>2</sub> + NO ----> FORM + NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1.136E+04
47	CH <sub>4</sub> + OH ----> MO <sub>2</sub>	1.142E+01
48	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> + OH ----> ETO <sub>2</sub>	4.024E+02
49	ETO <sub>2</sub> + NO ----> ALD <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	1.136E+04
50	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> + OH ----> R <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	2.261E+03
51	R <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + NO ----> 0.03 R <sub>3</sub> N <sub>2</sub> + 0.46 ALD <sub>2</sub> + 0.97 NO <sub>2</sub> + 0.97 HO <sub>2</sub> + 0.49 KET	1.136E+04
52	ALKA + OH ----> RAC <sub>2</sub>	2.261E+03
53	RAC <sub>2</sub> + NO ----> 1.07 NO <sub>2</sub> - 0.23 NO + 0.15 RAN <sub>2</sub> + 1.2 ALD <sub>2</sub> + 0.33 KET + 0.2 ETO <sub>2</sub> + 0.12 MEO <sub>2</sub> + 0.35 HO <sub>2</sub> + 0.11 R <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	1.136E+04
54	ALKA + NO <sub>3</sub> ----> HNO <sub>3</sub> + RAC <sub>2</sub>	5.948E-02
55	RAN <sub>2</sub> + OH ----> RAN <sub>1</sub>	2.956E+03
56	RAN <sub>1</sub> + NO ----> 2.5 NO <sub>2</sub> - 0.5 NO + 0.8 FORM + 2.1 ALD <sub>2</sub>	1.136E+04
57	MO <sub>2</sub> + MO <sub>2</sub> ----> 1.4 FORM + 0.8 HO <sub>2</sub>	4.667E+02
58	ETO <sub>2</sub> + ETO <sub>2</sub> ----> 1.6 ALD <sub>2</sub> + 1.2 HO <sub>2</sub>	7.39E+01
59	R <sub>3</sub> O <sub>2</sub> + R <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ----> 1.9 ALD <sub>2</sub> + 0.28 KET + 0.37 HO <sub>2</sub>	7.39E+01
60	HO <sub>2</sub> + MO <sub>2</sub> ----> ROOH	4.434E+03
61	HO <sub>2</sub> + ETO <sub>2</sub> ----> ROOH	4.434E+03
62	HO <sub>2</sub> + R <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ----> ROOH	4.434E+03
63	HO <sub>2</sub> + RAO <sub>2</sub> ----> ROOH	4.434E+03
64	HO <sub>2</sub> + MCO <sub>3</sub> ----> ROOH	4.434E+03
65	KET + OH ----> KO <sub>2</sub>	1.300E+03
66	KO <sub>2</sub> + NO ----> 0.05 RAN <sub>2</sub> + 0.95 NO <sub>2</sub> + 0.94 ALD <sub>2</sub> + 0.94 MCO <sub>3</sub>	1.135E+04
67	KET + hν ----> MCO <sub>3</sub> + ETO <sub>2</sub>	2.6E-4.k1 min-1
68	KET + NO <sub>3</sub> ----> HNO <sub>3</sub> + KO <sub>2</sub>	1.034
69	KO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> ----> MGLY + MO <sub>2</sub>	4.434E+03
70	ETHE + OH ----> EO <sub>2</sub>	1.204E+04
71	EO <sub>2</sub> + NO ----> NO <sub>2</sub> + 2.0 FORM + HO <sub>2</sub>	1.136E+04
72	ALKE + OH ----> PO <sub>2</sub>	3.761E+04
73	PO <sub>2</sub> + NO ----> NO <sub>2</sub> + ALD <sub>2</sub> + FORM + HO <sub>2</sub>	1.136E+04
74	ETHE + O <sub>3</sub> ----> FORM + 0.4 CHO <sub>2</sub> + 0.12 HO <sub>2</sub> + 0.42 CO + 0.06 CH <sub>4</sub>	2.581E-03
75	ALKE + O <sub>3</sub> ----> 0.525 FORM + 0.5 ALD <sub>2</sub> + 0.2 CHO <sub>2</sub> + 0.2 CRO <sub>2</sub> + 0.23 HO <sub>2</sub> + 0.215 MO <sub>2</sub> + 0.095 OH + 0.33 CO	9.863E-02
76	CH <sub>2</sub> + NO ----> FORM + HO <sub>2</sub>	1.035E+04
77	CH <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> ----> FORM + NO <sub>3</sub>	1.035E+03
78	CH <sub>2</sub> ----> ACU <sub>2</sub>	1.007E+02 min-1
79	CRO <sub>2</sub> + NO ----> ALD <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub>	1.035E+04
80	CRO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> ----> ALD <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	1.035E+03

## Mecanisme LLAC (suite)

81	CRO2	----	ACTA						1.007E+02 min-1
82	EO2 + EO2	----	2.4	FORM + 1.2	HO2 + 0.4	ALD2			7.39E+01
83	PO2 + PO2	----	2.2	ALD2 + 1.2	HO2				7.39E+01
84	HO2 + EO2	----	ROOH						4.434E+03
85	HO2 + PO2	----	ROOH						4.434E+03
86	ALME + NO3	----	PRN1						1.862E+02
87	PRN1 + NO2	----	PRN2						1.005E+04
88	PRN1 + HO2	----	PRPN						4.434E+03
89	PRN1 + NO	----	2.0	NO2 + FORM		+ ALD2			1.135E+04
90	CHO2 + FORM	----	OZ1D						2.010E+01
91	CHO2 + ALD2	----	OZ1D						2.010E+01
92	CRO2 + FORM	----	OZ1D						2.010E+01
93	CRO2 + ALD2	----	OZ1D						2.010E+01
94	AROM + OH	----	0.84	TO2 + 0.16	CRES				2.246E+04
95	TO2 + NO	----	NO2	HO2	+ 0.72	MGLY			1.136E+04
			* 0.18	GLYX + DIAL					
96	GLYX + hv	----	PROD						8.0E-3.k1 min-1
97	GLYX + OH	----	HO2	+ 2.0	CO				1.699E+04
98	MGLY + hv	----	MCO3	+ HO2	+ CO				1.9E-2.k1 min-1
99	MGLY + OH	----	MCO3	+ CO					2.557E+04
100	CRES + OH	----	0.7	HO2 + 0.9	ZO2 + 0.9	TCO3			6.281E+04
			- 0.9	OH - 0.1	NO2				
101	NO3 + CRES	----	HNO3	- 0.96	NO2 - 0.04	OH			1.478E+04
102	OH + DIAL	----	TCO3						4.138E+04
103	TCO3 + NO2	----	TPAN						6.946E+03
104	TPAN	----	TCO3	+ NO2					2.143E-02 min-1
105	TCO3 + NO	----	NO2	+ 0.92	HO2 + 0.89	GLYX			1.136E+04
			+ 0.11	MGLY - 0.05	MCO3 + 0.95	CO			
			+ 0.79	CO2 + 2.0	ZO2				
106	ZO2 + NO	----	NO2						1.136E+04
107	DIAL + hv	----	0.98	HO2 + 0.02	MCO3 + TCO3				1.0E-2.k1 min-1
108	HO2 + TO2	----	ROOH						5.912E+03
109	HO2 + TCO3	----	ROOH						5.912E+03
110	HO2 + ZO2	----	ROOH						1.478E+03
111	O(3p)	----	O3						4.46E-6 min-1

\* Unites = ppm-1.min-1 sauf autre indication

## Représentations abrégées des espèces chimiques présentes dans le mécanisme LLA-C

---

Sulfur dioxide	SO <sub>2</sub>
Particulate sulfate	SO <sub>4</sub>
Nitric oxide	NO
Nitrogen dioxide	NO <sub>2</sub>
Ozone	O <sub>3</sub>
Hydrogen peroxide	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Organic peroxides	ROOH
Formic acid (HCOOH)	ACO <sub>2</sub>
Acetic acid	ACTA
Nitric acid	HNO <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	PAN
CHOCH=CHCO <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	TPAN
Methane	CH <sub>4</sub>
Ethane	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>
Propane and benzene	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>
Lumped ≥ C <sub>4</sub> alkanes	ALKA
Ethene	ETHE
≥ C <sub>3</sub> alkenes	ALKE
Alkylbenzenes	AROM
Formaldehyde	HCHO
≥ C <sub>2</sub> aldehydes	ALD2
Lumped ketones	KET
NO <sub>3</sub> radical	NO <sub>3</sub>
Dinitrogen pentoxide	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
Nitrous acid	HONO
Pernitric acid	HNO <sub>4</sub>
Hydroxyl radical	OH
Hydroperoxyl radical	HO <sub>2</sub>
HOCH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	AHO <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> CO <sub>3</sub>	MCO <sub>3</sub>
CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	MO <sub>2</sub>
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub>	ETO <sub>2</sub>
Ketone RO <sub>2</sub> radical	KO <sub>2</sub>
Propane RO <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> O <sub>2</sub>
Propane RONO <sub>2</sub>	R <sub>3</sub> N <sub>2</sub>
≥ C <sub>4</sub> alkane RO <sub>2</sub>	RAO <sub>2</sub>
≥ C <sub>2</sub> alkane RONO <sub>2</sub>	RAN <sub>2</sub>
≥ C <sub>4</sub> alkane RNO <sub>2</sub>	RAN <sub>1</sub>
Ethene RO <sub>2</sub>	EO <sub>2</sub>
Higher alkenes RO <sub>2</sub>	PO <sub>2</sub>
CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub> Criegee biradical	CHO <sub>2</sub>
CH <sub>3</sub> CHO <sub>2</sub> Criegee biradical	CRO <sub>2</sub>
Alkene + NO <sub>3</sub> radical	PRN <sub>1</sub>
Aromatic RO <sub>2</sub>	TO <sub>2</sub>
Cresol	CRÉS
Unsaturated dicarbonyl	DIAL
(CHO) <sub>2</sub> (glyoxal)	GLYX
CH <sub>3</sub> COCHO (methylglyoxal)	MGLY
CHOCH=CHCO <sub>3</sub>	TCO <sub>3</sub>
Aromatic RO <sub>2</sub>	ZO <sub>2</sub>
Carbon monoxide	CO
H <sub>2</sub> O vapor	H <sub>2</sub> O
Ozonide or rearrangement product	OZID

---

## MECANISME CBM-EXPANSE (1989)

Reaction No.	Reaction	Rate Constant (k), cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<u>Inorganic Reactions</u>		
(A1)	NO <sub>2</sub> + hv → NO + O	radiation dependent
(A2)	O $\xrightarrow{O_2, M}$ O <sub>3</sub>	1.4 x 10 <sup>3</sup> e <sup>1175/T</sup>
(A3)	O <sub>3</sub> + NO → NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.8 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>-1370/T</sup>
(A4)	O + NO <sub>2</sub> → NO + O <sub>2</sub>	9.3 x 10 <sup>-12</sup>
(A5)	O + NO <sub>2</sub> $\xrightarrow{M}$ NO <sub>3</sub>	1.6 x 10 <sup>-13</sup> e <sup>687/T</sup>
(A6)	O + NO $\xrightarrow{M}$ NO <sub>2</sub>	2.2 x 10 <sup>-13</sup> e <sup>602/T</sup>
(A7)	O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> → NO <sub>3</sub> + O <sub>2</sub>	1.2 x 10 <sup>-13</sup> e <sup>-2450/T</sup>
(A8)	O <sub>3</sub> + hv → O + O <sub>2</sub>	radiation dependent
(A9)	O <sub>3</sub> + hv → O <sup>1</sup> D + O <sub>2</sub>	radiation dependent
(A10)	O <sup>1</sup> D $\xrightarrow{M}$ O	1.9 x 10 <sup>8</sup> e <sup>390/T</sup>
(A11)	O <sup>1</sup> D + H <sub>2</sub> O → 2 OH	2.2 x 10 <sup>-10</sup>
(A12)	O <sub>3</sub> + OH → HO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	1.6 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>-940/T</sup>
(A13)	O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> → OH + 2 O <sub>2</sub>	1.4 x 10 <sup>-14</sup> e <sup>-580/T</sup>
(A14)	NO <sub>3</sub> + hv → 0.89 NO <sub>2</sub> + 0.89 O + 0.11 NO + 0.11 O <sub>2</sub>	radiation dependent
(A15)	NO <sub>3</sub> + NO → 2 NO <sub>2</sub>	1.3 x 10 <sup>-11</sup> e <sup>250/T</sup>
(A16)	NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> → NO + NO <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	2.5 x 10 <sup>-14</sup> e <sup>-1230/T</sup>
(A17)	NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> $\xrightarrow{M}$ N <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	5.3 x 10 <sup>-13</sup> e <sup>256/T</sup>
(A18)	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> + H <sub>2</sub> O → 2 HNO <sub>3</sub>	1.3 x 10 <sup>-21</sup>
(A19)	N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> $\xrightarrow{M}$ NO <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	3.5 x 10 <sup>14</sup> e <sup>-10897/T</sup>
(A20)	NO + NO $\xrightarrow{O_2}$ 2 NO <sub>2</sub>	1.8 x 10 <sup>-20</sup> e <sup>530/T</sup>
(A21)	NO + NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → 2 HONO	4.4 x 10 <sup>-40</sup>
(A22)	OH + NO $\xrightarrow{M}$ HONO	4.5 x 10 <sup>-13</sup> e <sup>806/T</sup>
(A23)	HONO + hv → OH + NO	radiation dependent
(A24)	OH + HONO → NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	6.6 x 10 <sup>-12</sup>
(A25)	HONO + HONO → NO + NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	1.0 x 10 <sup>-20</sup>
(A26)	OH + NO <sub>2</sub> $\xrightarrow{M}$ HNO <sub>3</sub>	1.0 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>713/T</sup>
(A27)	OH + HNO <sub>3</sub> $\xrightarrow{M}$ NO <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	5.1 x 10 <sup>-15</sup> e <sup>1000/T</sup>
(A28)	HO <sub>2</sub> + NO → OH + NO <sub>2</sub>	3.7 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>240/T</sup>
(A29)	HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub> $\xrightarrow{M}$ PNA	1.2 x 10 <sup>-13</sup> e <sup>749/T</sup>
(A30)	PNA $\xrightarrow{M}$ HO <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	4.8 x 10 <sup>13</sup> e <sup>-10121/T</sup>
(A31)	OH + PNA → NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + O <sub>2</sub>	1.3 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>380/T</sup>
(A32)	HO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub>	5.9 x 10 <sup>-14</sup> e <sup>1150/T</sup>
(A33)	O <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	2.2 x 10 <sup>-38</sup> e <sup>5800/T</sup>
(A34)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + hv → 2 OH	radiation dependent
(A35)	OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> → HO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	3.1 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>-187/T</sup>
(A36)	OH + CO $\xrightarrow{O_2}$ HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	2.2 x 10 <sup>-13</sup>
<u>Formaldehyde Reactions</u>		
(A37)	FORM + OH $\xrightarrow{O_2}$ HO <sub>2</sub> + CO + H <sub>2</sub> O	1.0 x 10 <sup>-11</sup>
(A38)	FORM + hv $\xrightarrow{2O_2}$ 2 HO <sub>2</sub> + CO	radiation dependent
(A39)	FORM + hv → CO + H <sub>2</sub>	radiation dependent
(A40)	FORM + O → OH + HO <sub>2</sub> + CO	3.0 x 10 <sup>-11</sup> e <sup>-1550/T</sup>
(A41)	FORM + NO <sub>3</sub> $\xrightarrow{O_2}$ HNO <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	6.3 x 10 <sup>-16</sup>
(A42)	FORM + HO <sub>2</sub> → FROX	1.0 x 10 <sup>-14</sup>
(A43)	FROX + HO <sub>2</sub> → FORM	1.5
(A44)	FROX + HO <sub>2</sub> → PROX	6.5 x 10 <sup>-12</sup>
(A45)	FROX + NO → NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + FACD	7.0 x 10 <sup>-12</sup>

(suite →)

Reaction No.	Reaction	Rate Constant (k), cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<u>Higher Molecular Weight Aldehyde Reactions</u>		
(A46)	ALD2 + O $\xrightarrow{O_2}$ C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + OH	1.2 x 10 <sup>-11</sup> e <sup>-986/T</sup>
(A47)	ALD2 + OH → C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O	7.0 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>250/T</sup>
(A48)	ALD2 + NO <sub>3</sub> $\xrightarrow{O_2}$ C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HNO <sub>3</sub>	2.5 x 10 <sup>-15</sup>
(A49)	ALD2 + hν $\xrightarrow{2O_2}$ MEO2 + HO <sub>2</sub> + CO	radiation dependent
(A50)	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NO $\xrightarrow{O_2}$ NO <sub>2</sub> + MEO2 + CO <sub>2</sub>	5.4 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>250/T</sup>
(A51)	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> → PAN	8.0 x 10 <sup>-20</sup> e <sup>5500/T</sup>
(A52)	PAN → C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub>	9.4 x 10 <sup>16</sup> e <sup>-14000/T</sup>
(A53)	MEO2 + NO <sub>2</sub> → MPNA	2.6 x 10 <sup>-13</sup> e <sup>821/T</sup>
(A54)	MPNA → MEO2 + NO <sub>2</sub>	2.0 x 10 <sup>15</sup> e <sup>-10371/T</sup>
(A55)	MEO2 + NO → MEO + NO <sub>2</sub>	4.2 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>180/T</sup>
(A56)	MEO + NO → MNIT	1.5 x 10 <sup>-11</sup> e <sup>200/T</sup>
(A57)	MEO + NO $\xrightarrow{O_2}$ FORM + HO <sub>2</sub> + NO	1.3 x 10 <sup>-12</sup>
(A58)	MEO + NO <sub>2</sub> → MEN3	1.5 x 10 <sup>-11</sup>
(A59)	MEO $\xrightarrow{O_2}$ FORM + HO <sub>2</sub>	8.4 x 10 <sup>-14</sup> e <sup>-1200/T</sup>
(A60)	MEN3 + OH → FORM + NO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O	3.0 x 10 <sup>-13</sup>
(A61)	MNIT + OH → FORM + NO + H <sub>2</sub> O	2.0 x 10 <sup>-13</sup>
(A62)	MNIT + hν → MEO + NO	0.3 x k <sub>1</sub>
(A63)	MEO2 + MEO2 → 2 MEO + O <sub>2</sub>	1.3 x 10 <sup>-13</sup>
(A64)	MEO2 + MEO2 → FORM + MEOH + O <sub>2</sub>	2.4 x 10 <sup>-13</sup>
(A65)	MEO2 + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → MEO2 + MEO + O <sub>2</sub>	3.0 x 10 <sup>-12</sup>
(A66)	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → 2 MEO2 + O <sub>2</sub>	2.5 x 10 <sup>-12</sup>
(A67)	MEO2 + HO <sub>2</sub> → PROX + O <sub>2</sub>	1.7 x 10 <sup>-14</sup> e <sup>1300/T</sup>
(A68)	MEO2 + HO <sub>2</sub> → MEO + OH + O <sub>2</sub>	5.8 x 10 <sup>-14</sup> e <sup>1300/T</sup>
(A69)	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> → PROX + O <sub>2</sub>	1.4 x 10 <sup>-12</sup>
(A70)	C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> → MEO2 + OH + O <sub>2</sub>	5.1 x 10 <sup>-12</sup>
(A71)	AONE + hν $\xrightarrow{2O_2}$ MEO2 + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.0 x 10 <sup>-5</sup> x k <sub>1</sub>
(A72)	AONE + OH → ANO2	3.9 x 10 <sup>-13</sup>
(A73)	ANO2 + NO → C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FORM + NO <sub>2</sub>	8.1 x 10 <sup>-12</sup>

Alkane Reactions

(A74)	OH → MEO2	1.1 x 10 <sup>2</sup> e <sup>-1710/T</sup>
(A75)	PAR + OH → RO2	9.2 x 10 <sup>-14</sup>
(A76)	PAR + OH → RO2R	7.2 x 10 <sup>-13</sup>
(A77)	RO2 + NO → NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + ALD2 + X	7.7 x 10 <sup>-12</sup>
(A78)	RO <sub>2</sub> + NO → NTR	4.4 x 10 <sup>-11</sup> e <sup>-1400/T</sup>
(A79)	RO2R + NO → NO <sub>2</sub> + ROR	7.0 x 10 <sup>-12</sup>
(A80)	RO2R + NO → NTR	1.2 x 10 <sup>-10</sup> e <sup>-1400/T</sup>
(A81)	ROR + NO <sub>2</sub> → NTR	1.5 x 10 <sup>-11</sup>
(A82)	ROR → KET + HO <sub>2</sub>	1.6 x 10 <sup>3</sup>
(A83)	ROR → KET + D	2.1 x 10 <sup>14</sup> e <sup>-8000/T</sup>
(A84)	ROR → ALD2 + D + X	4.0 x 10 <sup>14</sup> e <sup>-8000/T</sup>
(A85)	ROR → AONE + D + 2 X	4.4 x 10 <sup>14</sup> e <sup>-8000/T</sup>
(A86)	X + PAR →	6.8 x 10 <sup>-12</sup>
(A87)	D + PAR → RO2	5.1 x 10 <sup>-12</sup>
(A88)	D + PAR → AO2 + 2 X	1.5 x 10 <sup>-12</sup>
(A89)	D + PAR → RO2R	1.7 x 10 <sup>-13</sup>
(A90)	D + KET → C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + X	6.8 x 10 <sup>-12</sup>
(A91)	AO2 + NO → NO <sub>2</sub> + AONE + HO <sub>2</sub>	8.1 x 10 <sup>-12</sup>
(A92)	KET + hν → C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + RO2 + 2 X	3.0 x 10 <sup>-4</sup> x k <sub>1</sub>

Reaction No.	Reaction	Rate Constant (k), cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<u>Alkene Reactions</u>		
(A93)	O + OLE - 2 PAR	4.1 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>-324/T</sup>
(A94)	O + OLE - ALD2	4.1 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>-324/T</sup>
(A95)	O + OLE - HO <sub>2</sub> + CO + RO2	1.2 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>-324/T</sup>
(A96)	O + OLE - RO2 + X + CO + FORM + OH	2.4 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>-324/T</sup>
(A97)	OH + OLE - MEO2 + ALD2 + X	5.2 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>504/T</sup>
(A98)	O <sub>3</sub> + OLE - ALD2 + CRIG + X	2.8 x 10 <sup>-15</sup> e <sup>-2105/T</sup>
(A99)	O <sub>3</sub> + OLE - FORM + MCRG + X	2.8 x 10 <sup>-15</sup> e <sup>-2105/T</sup>
(A100)	O <sub>3</sub> + OLE - ALD2 + HOTA + X	4.3 x 10 <sup>-15</sup> e <sup>-2105/T</sup>
(A101)	O <sub>3</sub> + OLE - FORM + HTMA + X	4.3 x 10 <sup>-15</sup> e <sup>-2105/T</sup>
(A102)	NO <sub>3</sub> + OLE - PNO2	7.7 x 10 <sup>-15</sup>
(A103)	PNO2 + NO - DNIT	6.8 x 10 <sup>-13</sup>
(A104)	PNO2 + NO - FORM + ALD2 + X + 2 NO <sub>2</sub>	6.8 x 10 <sup>-12</sup>
(A105)	O + ETH - MEO2 + HO <sub>2</sub> + CO	7.3 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>-792/T</sup>
(A106)	O + ETH - FORM + HO <sub>2</sub> + CO + OH	3.1 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>-792/T</sup>
(A107)	OH + ETH - ETO2	2.0 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>411/T</sup>
(A108)	ETO2 + NO - NO <sub>2</sub> + 2 FORM + HO <sub>2</sub>	6.3 x 10 <sup>-12</sup>
(A109)	ETO2 + NO - NO <sub>2</sub> + ALD2 + HO <sub>2</sub>	1.8 x 10 <sup>-12</sup>
(A110)	O <sub>3</sub> + ETH - HCHO + CRIG	5.0 x 10 <sup>-15</sup> e <sup>-2633/T</sup>
(A111)	O <sub>3</sub> + ETH - HCHO + HOTA	7.5 x 10 <sup>-15</sup> e <sup>-2633/T</sup>
(A112)	HOTA - CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub>	0.20
(A113)	HOTA - CO + H <sub>2</sub> O	0.70
(A114)	HOTA - 2 HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	0.10
(A115)	HTMA - CH <sub>4</sub> + CO <sub>2</sub>	0.20
(A116)	HTMA - MEO2 + CO + OH	0.32
(A117)	HTMA - MEO2 + HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	0.32
(A118)	HTMA - FORM + CO + 2 HO <sub>2</sub>	0.08
(A119)	HTMA - MEO2 + HO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	0.08
(A120)	CRIG + NO - NO <sub>2</sub> + FORM	7.0 x 10 <sup>-12</sup>
(A121)	CRIG + H <sub>2</sub> O - FACD + H <sub>2</sub> O	4.0 x 10 <sup>-16</sup>
(A122)	CRIG + FORM - OZD	2.0 x 10 <sup>-12</sup>
(A123)	CRIG + ALD <sub>2</sub> - OZD	2.0 x 10 <sup>-12</sup>
(A124)	MCRG + NO - NO <sub>2</sub> + ALD2	7.0 x 10 <sup>-12</sup>
(A125)	MCRG + H <sub>2</sub> O - ACAC + H <sub>2</sub> O	4.0 x 10 <sup>-16</sup>
(A126)	MCRG + FORM - OZD	2.0 x 10 <sup>-12</sup>
(A127)	MCRG + ALD2 - OZD	2.0 x 10 <sup>-12</sup>
<u>Aromatic Reactions</u>		
(A128)	OH + TOL - BO2	1.7 x 10 <sup>-13</sup> e <sup>322/T</sup>
(A129)	OH + TOL - CRES + HO <sub>2</sub>	7.6 x 10 <sup>-13</sup> e <sup>322/T</sup>
(A130)	OH + TOL - TO2	1.2 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>322/T</sup>
(A131)	BO2 + NO - NO <sub>2</sub> + BZA + HO <sub>2</sub>	8.1 x 10 <sup>-12</sup>
(A132)	BZA + hv -	4.0 x 10 <sup>-3</sup> x k <sub>1</sub>
(A133)	OH + BZA - BZO2	1.3 x 10 <sup>-11</sup>
(A134)	BZO2 + NO - NO <sub>2</sub> + PHO2 + CO	2.5 x 10 <sup>-12</sup>
(A135)	BZO2 + NO <sub>2</sub> - PBZN	1.7 x 10 <sup>-12</sup>
(A136)	PBZN - BZO2 + NO <sub>2</sub>	9.4 x 10 <sup>16</sup> e <sup>-14000/T</sup>
(A137)	PHO2 + NO - NO <sub>2</sub> + PHO	8.1 x 10 <sup>-12</sup>
(A138)	PHO + NO <sub>2</sub> - NPHN	1.4 x 10 <sup>-11</sup>
(A139)	OH + CRES - CRO	1.6 x 10 <sup>-11</sup>
(A140)	OH + CRES - CRO2	2.5 x 10 <sup>-11</sup>
(A141)	NO <sub>3</sub> + CRES - CRO + HNO <sub>3</sub>	2.2 x 10 <sup>-11</sup>
(A142)	CRO + NO <sub>2</sub> - NCRE	1.4 x 10 <sup>-11</sup>

Reaction No.	Reaction	Rate Constant (k), cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
<u>Aromatic Reactions (continued)</u>		
(A143)	CRO2 + NO - NO <sub>2</sub> + OPEN + HO <sub>2</sub>	4.0 x 10 <sup>-12</sup>
(A144)	CRO2 + NO - NO <sub>2</sub> + ACID + HO <sub>2</sub>	4.0 x 10 <sup>-12</sup>
(A145)	TO2 + NO - NO <sub>2</sub> + OPEN + HO <sub>2</sub>	7.3 x 10 <sup>-12</sup>
(A146)	TO2 + NO - NTR	8.1 x 10 <sup>-13</sup>
(A147)	TO2 - HO <sub>2</sub> + CRES	4.2
(A148)	OH + XYL - XLO2	1.7 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>116/T</sup>
(A149)	OH + XYL - CRES + PAR + HO <sub>2</sub>	3.3 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>116/T</sup>
(A150)	OH + XYL - TO2	5.0 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>116/T</sup>
(A151)	OH + XYL - XINT	6.6 x 10 <sup>-12</sup> e <sup>116/T</sup>
(A152)	XLO2 + NO - NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + BZA + PAR	8.1 x 10 <sup>-12</sup>
(A153)	XINT + NO - NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + 2 MGLY + 2 PAR	8.1 x 10 <sup>-12</sup>
(A154)	OH + MGLY - MGPX	1.7 x 10 <sup>-11</sup>
(A155)	MGPX + NO - NO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8.1 x 10 <sup>-12</sup>
(A156)	MGLY + hv - C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CO + HO <sub>2</sub>	radiation dependent
(A157)	OH + OPEN - OPPX + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + HO <sub>2</sub> + CO	3.0 x 10 <sup>-11</sup>
(A158)	OPPX + NO - NO <sub>2</sub> + FORM + HO <sub>2</sub> + CO	8.1 x 10 <sup>-12</sup>
(A159)	OPEN + hv - C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + CO + HO <sub>2</sub>	radiation dependent
(A160)	O <sub>3</sub> + OPEN - ALD2 + MGPX + FORM + CO	1.6 x 10 <sup>-18</sup> e <sup>-500/T</sup>
(A161)	O <sub>3</sub> + OPEN - FORM + CO + OH + 2 HO <sub>2</sub>	4.3 x 10 <sup>-18</sup> e <sup>-500/T</sup>
(A162)	O <sub>3</sub> + OPEN - MGLY	1.1 x 10 <sup>-17</sup> e <sup>-500/T</sup>
(A163)	O <sub>3</sub> + OPEN - C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + FORM + HO <sub>2</sub> + CO	3.2 x 10 <sup>-17</sup> e <sup>-500/T</sup>
(A164)	O <sub>3</sub> + OPEN -	5.4 x 10 <sup>-18</sup> e <sup>-500/T</sup>
<u>Isoprene Reactions</u>		
(A165)	O + ISOP - EPOX	7.3 x 10 <sup>-12</sup>
(A166)	O + ISOP - OLE + ALD2 + PAR	5.5 x 10 <sup>-12</sup>
(A167)	O + ISOP - ISO1 + CO + HO <sub>2</sub>	2.7 x 10 <sup>-12</sup>
(A168)	O + ISOP - ISO2 + CO + HO <sub>2</sub>	1.8 x 10 <sup>-12</sup>
(A169)	O + ISOP - MEO2 + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + OLE	9.1 x 10 <sup>-13</sup>
(A170)	OH + ISOP - ISO3	6.4 x 10 <sup>-11</sup>
(A171)	OH + ISOP - ISO4	3.2 x 10 <sup>-11</sup>
(A172)	O <sub>3</sub> + ISOP - FORM + MACR	5.5 x 10 <sup>-18</sup>
(A173)	O <sub>3</sub> + ISOP - FORM + MVK	2.4 x 10 <sup>-18</sup>
(A174)	O <sub>3</sub> + ISOP - FORM + OZD + CO	7.3 x 10 <sup>-19</sup>
(A175)	O <sub>3</sub> + ISOP - FORM + OZD + CO	3.5 x 10 <sup>-18</sup>
(A176)	NO <sub>3</sub> + ISOP - ISNT	3.2 x 10 <sup>-13</sup>
(A177)	ISO1 + NO - NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + MVK	8.1 x 10 <sup>-12</sup>
(A178)	ISO2 + NO - NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + MACR	8.1 x 10 <sup>-12</sup>
(A179)	ISO3 + NO - NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + FORM + MVK	6.8 x 10 <sup>-12</sup>
(A180)	ISO3 + NO - ISN	1.0 x 10 <sup>-12</sup>
(A181)	ISO3 + HO <sub>2</sub> - PROX	5.4 x 10 <sup>-12</sup>
(A182)	ISO4 + NO - NO <sub>2</sub> + HO <sub>2</sub> + FORM + MACR	6.8 x 10 <sup>-12</sup>
(A183)	ISO4 + NO - ISN	1.0 x 10 <sup>-12</sup>
(A184)	ISO4 + HO <sub>2</sub> + PROX	5.4 x 10 <sup>-12</sup>
(A185)	ISNT + NO - DISN	5.4 x 10 <sup>-12</sup>
(A186)	O <sub>3</sub> + MVK - MGLY + FORM	2.4 x 10 <sup>-18</sup>
(A187)	O <sub>3</sub> + MVK -	2.4 x 10 <sup>-18</sup>

Reaction No.	Reaction	Rate Constant (k), cm <sup>3</sup> molecule <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup>
--------------	----------	--

Isoprene Reactions (continued)

(A188)	OH + MVK → MV1	1.1 × 10 <sup>-12</sup> e <sup>514/T</sup>
(A189)	OH + MVK → MV2	2.2 × 10 <sup>-12</sup> e <sup>514/T</sup>
(A190)	MVK + hν → C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ETH + HO <sub>2</sub>	1.0 × 10 <sup>-4</sup> × k <sub>1</sub>
(A191)	O <sub>3</sub> + MACR → MGLY + FORM	5.6 × 10 <sup>-19</sup>
(A192)	O <sub>3</sub> + MACR →	5.6 × 10 <sup>-19</sup>
(A193)	OH + MACR → MAC1	1.5 × 10 <sup>-11</sup> e <sup>134/T</sup>
(A194)	OH + MACR → MAC2	4.9 × 10 <sup>-12</sup> e <sup>134/T</sup>
(A195)	MACR + hν → MEO <sub>2</sub> + ETH + HO <sub>2</sub> + CO	1.7 × 10 <sup>-4</sup> × k <sub>1</sub>
(A196)	MV1 + NO → NO <sub>2</sub> + FORM + MGLY + HO <sub>2</sub>	6.8 × 10 <sup>-12</sup>
(A197)	MV1 + NO → MVNT	1.0 × 10 <sup>-12</sup>
(A198)	MV1 + HO <sub>2</sub> → PROX	5.4 × 10 <sup>-12</sup>
(A199)	MV2 + NO → NO <sub>2</sub> + C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + ALD2	8.1 × 10 <sup>-12</sup>
(A200)	MV2 + HO <sub>2</sub> → PROX	5.4 × 10 <sup>-12</sup>
(A201)	MAC1 + NO → NO <sub>2</sub> + ETH + MEO <sub>2</sub> + CO <sub>2</sub>	8.1 × 10 <sup>-12</sup>
(A202)	MAC1 + HO <sub>2</sub> → PROX	5.4 × 10 <sup>-12</sup>
(A203)	MAC2 + NO → NO <sub>2</sub> + FORM + MGLY + HO <sub>2</sub>	8.1 × 10 <sup>-12</sup>
(A204)	MAC2 + HO <sub>2</sub> → PROX	5.4 × 10 <sup>-12</sup>

## Représentations abrégées des espèces chimiques présentes dans le mécanisme CBM-élargi

Species Name	Representation	Species Name	Representation
Nitric oxide	NO	Benzaldehyde	BZA
Nitrogen dioxide	NO2	Peroxybenzoyl radical	BZ02
Nitrogen trioxide (nitrate radical)	NO3	Peroxybenzoyl nitrate	PBZN
Dinitrogen pentoxide	N2O5	Phenylperoxy radical	PHO2
Nitrous acid	HONO	Phenoxy radical	PHO
Nitric acid	HNO3	Nitrophenol	NPHN
Peroxynitric acid (HO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> )	PNA	Methylphenylperoxy radical	CRO2
Oxygen atom (singlet)	O1D	Methylphenoxy radical	CRO
Oxygen atom (triplet)	O	Nitrocresol	NCRE
Hydroxyl radical	OH	High molecular weight aromatic oxidation ring fragment	OPEN
Water	H2O	Aromatic ring fragment acid	ACID
Ozone	O3	Xylene (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )	XYL
Hydroperoxy radical	HO2	Methylbenzylperoxy radical	XLO2
Hydrogen peroxide	H2O2	Xylene-Hydroxyl radical adduct	XINT
Carbon monoxide	CO	Methylglyoxal (CH <sub>3</sub> C(O)C(O)H)	MGLY
Formaldehyde (CH <sub>2</sub> =O)	FORM	Peroxide radical of MGLY (CH <sub>3</sub> C(O)C(O)OO·)	MGPX
Hydroxymethylperoxy radical (HOCH <sub>2</sub> OO·)	FROX	Peroxide radical of OPEN	OPPX
Organic peroxide (ROOH)	PROX	Isoprene	ISOP
Formic acid (HCOOH)	FACD	Isoprene epoxide product	EPOX
High Molecular weight aldehydes (RCHO, R>H)	ALD2	Isoprene O-adduct	ISO1
Peroxyacyl radical (CH <sub>3</sub> C(O)OO·)	C2O3	Isoprene O-adduct	ISO2
Peroxyacyl nitrate (CH <sub>3</sub> C(O)OONO <sub>2</sub> )	PAN	Isoprene OH-adduct	ISO3
Methylperoxy radical (CH <sub>3</sub> OO·)	MEO2	Dinitrate of isoprene	DISN
Methylperoxy nitric acid (CH <sub>3</sub> O <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> )	MPNA	Methylvinyl ketone OH-adduct	MV1
Methoxy radical (CH <sub>3</sub> O·)	MEO	Methylvinyl ketone OH-adduct	MV2
Methyl nitrite (CH <sub>3</sub> ONO)	MNIT	Methacrolein OH-adduct	MAC1
Methyl nitrate (CH <sub>3</sub> ONO <sub>2</sub> )	MEN3	Methacrolein OH-adduct	MAC2
Methanol (CH <sub>3</sub> OH)	MEOH	Methylvinyl ketone nitrate	MVNT
Acetone (CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>3</sub> )	AONE	Isoprene OH-adduct	ISO4
Acetylperoxy radical (CH <sub>3</sub> C(O)CH <sub>2</sub> OO·)	ANO2	Methacrolein	MACR
Paraffin carbon bond (C-C)	PAR	Methylvinyl ketone	MVK
Primary organic peroxy radical	RO2	Nitrate of isoprene	ISNT
Secondary organic peroxy radical	RO2R	Nitrate of isoprene	ISN
Organic nitrate	NTR	Paraffin loss operator (-PAR)	X
Secondary organic oxy radical	ROR	Paraffin-to-peroxy radical operator	D
Ketone carbonyl group (-C(O)-)	KET	Total	87
Dimethyl secondary organic peroxide radical	AO2		
Olefinic carbon bond (C=C)	OLE		
Criegee biradical (H <sub>2</sub> COO·)	CRIG		
Methyl criegee biradical (CH <sub>3</sub> (H)COO·)	MCRG		
"Excited" formic acid	HOTA		
"Excited" acetic acid	HTMA		
Nitrated organic peroxy radical (-CH(ONO <sub>2</sub> )-CH(OO·)-)	PNO2		
C <sub>2</sub> dinitrate group	DNIT		
Ethene (CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub> )	ETH		
Ethanol peroxide radical (CH <sub>2</sub> OH-CH <sub>2</sub> OO·)	ETO2		
Ozonide and further products	OZU		
Acetic acid (CH <sub>3</sub> COOH)	ACAC		
Toluene (C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub> )	TOL		
Benzylperoxy radical	BO2		
Cresol and higher molecular weight phenols	CRES		
Toluene-hydroxyl radical adduct	TO2		

## **ANNEXE II**

- AII-1 à AII-4 :** Fichier de répartition des composés organiques volatils identifiés au spectromètre de masse dans les familles de réactivité du mécanisme CBM-expansé.
- AII-5 à AII-8 :** Fichier résultat d'une répartition des composés organiques volatils dans les familles du CBM-expansé (cartouche prélevée à 9h00 le 21 Septembre 1986, Vosges)

Num	Iden	Nom	Masse	Carbone	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD	ETH	NR
1	167	Methane	16	1								
2	188	Ethane	30	2		0.20						0.80
3	243	Ethylene	28	2							1.00	
4	390	Propane	44	3		0.50						0.50
5	500	Propene	42	3	0.67	0.33						
6	537	Isobutane	58	4		1.00						
7	533	N_butane	58	4		1.00						
8	515	Freon	120.9	1								1.00
9	646	1_butene	56	4	0.50	0.50						
10	660	Trans_butene	56	4		0.50				0.50		
11	752	Cyclo_pentane	70	5		1.00						
12	672	Cis_butylene	56	4		0.50				0.50		
13	898	Isobutene	56	4		0.67				0.33		
14	782	Acethylene	26	2		0.50						0.50
15	988	Butadiene 1-3	54	4	0.50				0.50			
16	880	1_pentene	70	5	0.40	0.60						
17	0		0	0								
18	1012	Cyclohexane	84	6		1.00						
19	1015	Ethyl acethylene	56	4		1.00						
20	1068	Hexane	86	6		1.00						
21	1232	1_hexene	84	6	0.33	0.67						
22	1449	Methyl cyclohexane	99	7		1.00						
23	104	Acetaldehyde	44	2						1.00		
24	113	Oxyde d'ethylene	44	2		0.50						0.50
25	116	Pentane	72	5		1.00						
26	120	Ter_pentylamine	87	5		0.80						0.20
27	124	ChloroFluoroMethane	137.4	1								1.00
28	126	TrichloroFluoroMetha	137.4	1								1.00
29	132	Dichloromethane	84.9	1								1.00
30	141	Nitromethane	61	1								1.00
31	148	2_methyl pentane	86	6		1.00						
32	152	3_methyl pentane	86	6		1.00						
33	156	Di_methyl propane	72	5		1.00						
34	169	N_hexane	86	6		1.00						
35	185	Chloroforme	119.4	1								1.00
36	194	Hexene	84	6	0.33	0.67						
37	217	1_propanol_2_methyl	74	4		1.00						
38	220	1_trichloroethane	133.4	2								1.00
39	241	Benzene	78	6		0.20						0.80
40	250	Cyclohexane	84	6		1.00						
41	254	Oxathiolane propanol	162.1	7		1.00						
42	256	2_methyl hexane	100	7		1.00						
43	272	Heptane	100	7		1.00						
44	282	Cyclopentane dimethy	98	7		1.00						
45	293	Heptane dimethyl	128	9		1.00						
46	304	Pental	84	5	0.40	0.20				0.40		
47	310	2_butanone 3_methyl	86	5		1.00						
48	316	Trichlorethylene	131.4	2							1.00	
49	320	Hexane methyl	100	7		1.00						
50	330	Trimethyl Pentanol	130	8		1.00						
51	334	Pentanal	86	5		0.60				0.40		
52	338	3_pentanone	86	5		1.00						
53	350	2_heptene	98	7		0.43				0.57		
54	370	Cycloheptane	98	7		1.00						
55	383	Pentane trimethyl	114	8		1.00						
56	407	Cyclopentane ethyl	98	7		1.00						
57	412	Hexanal	98	6		0.67				0.33		
58	418	Hexane dimethyl	114	8		1.00						
59	429	Cyclopentane trimeth	112	8		1.00						
60	433	1_octene dimethyl	140	10	0.20	0.80						
61	453	Cyclooctane	112	8		1.00						
62	459	Hexane trimethyl	128	9		1.00						
63	462	Hexanone_2	100	6		1.00						
64	466	Pentane trimethyl	114	8		1.00						
65	478	Isobutyl acetate	116	6		1.00						
66	483	Cyclopentane trimeth	112	8		1.00						
67	520	Toluene	92	7			1.00					
68	814	Butane	58	4		1.00						
69	547	4_methyl heptane	114	8		1.00						
70	554	Dimethyl cyclohexane	112	8		1.00						
71	558	Dimethyl cyclohexane	112	8		1.00						
72	571	Dimethyl hexane	114	8		1.00						
73	593	Alcene C8	112	8	0.25	0.75						
74	600	Methyl ethyl cyclope	112	8		1.00						
75	603	Hexane 1_propoxy	144	9		1.00						
76	607	Pentene_4_methyl_4_o	98	6		0.67					0.33	
77	609	Cycloalcane	112	8		1.00						
78	614	Dimethyl cyclohexane	112	8		1.00						
79	621	Pentanone_2_methyl_3	100	6		1.00						

80	630	Octene_1	112	8	0.75					0.25
81	648	Dimethyl cyclohexane	112	8	1.00					
82	666	Tetrachloroethylene	165.8	2						1.00
83	678	Hexanal	100	6	0.67			0.33		
84	695	Hexanal	100	6	0.67			0.33		
85	721	Ethyl methyl cyclope	112	8	1.00					
86	739	Dimethyl cyclohexene	112	8	0.75	0.25				
87	765	Acetate n butyl	116	6	1.00					
88	780	Trimethyl cyclohexan	126	9	1.00					
89	788	Methyl octane	128	9	1.00					
90	810	Ethyl methyl hexane	128	9	1.00					
91	814	Chlorobenzene	112.5	6						1.00
92	822	Cyclotrisiloxane	222	6	1.00					
93	845	Trimethyl cyclohexan	126	9	1.00					
94	859	Hexane tetramethyl	142	10	1.00					
95	883	Butanal 2_ethyl	100	6	0.67			0.33		
96	904	Ethyl benzene	106	8	0.13	0.88				
97	921	Hexenal	98	6	0.67			0.33		
98	944	Xylene	106	8			1.00			
99	956	Trimethyl cyclohexan	126	9	1.00					
100	970	Dimethyl heptane	128	9	1.00					
101	976	Trimethyl cyclohexan	126	9	1.00					
102	984	Dimethyl heptane	128	9	1.00					
103	1016	Cyclohexane methyl e	126	9	1.00					
104	1023	Aldehyde aliphatique	102	6	0.67			0.33		
105	1044	Xylene	106	8			1.00			
106	1070	Cyclohexanone	98	6	1.00					
107	1081	Heptanone	114	7	1.00					
108	1088	1_nonene	126	9	0.78				0.22	
109	1097	Ethyl methyl cyclohe	126	9	1.00					
110	1103	Ethyl methyl cyclohe	126	9	1.00					
111	1123	Nonane	128	9	1.00					
112	1136	Heptanol	114	7	0.86			0.14		
113	1202	Methyl ethyl benzene	120	9	0.11		0.89			
114	1216	Cyclohexane n_propyl	126	9	1.00					
115	1232	Alfa pinene/3 carene	136	10	0.45	0.50		0.05		
116	1239	Dimethyl octane	142	10	1.00					
117	1247	Cyclopentane n_butyl	126	9	1.00					
118	1276	Nonene trimethyl	168	12	0.83	0.17				
119	1281	Decane trimethyl	184	13	1.00					
120	1290	Octane trimethyl	156	11	1.00					
121	1292	Hexanedione	114	6	0.33				0.67	
122	1300	Methylchlorobenzene	126.5	7			1.00			
123	1316	Methyl cyclohexanone	112	7	1.00					
124	1340	Propyl benzene	120	9	0.22	0.78				
125	1355	Diethyl cyclohexane	140	10	1.00					
126	1372	Benzaldehyde	106	7		0.78			0.22	
127	1384	Ethyl methyl benzene	120	9	0.11		0.89			
128	1401	N_decanal	156	10	0.80				0.20	
129	1413	Trimethyl benzene	120	9	0.11		0.89			
130	1434	Dimethyl octane	142	10	1.00					
131	1445	5_heptene 2_one 6_me	126	8	0.75	0.25				
132	1462	Ethyl methyl benzene	120	9	0.11		0.89			
133	1478	Cyclohexane methyl p	168	12	1.00					
134	1488	Cycloalcane C6 subst	194	14	1.00					
135	1527	Trimethyl benzene	120	9	0.11		0.89			
136	1535	Benzene methyl vinyl	118	9	0.20	0.20		0.80		
137	1557	Benzene methyl vinyl	118	9	0.20	0.20		0.80		
138	1564	5_heptene 2_one 6_me	126	8	0.75	0.25				
139	1575	2_octanone	128	8	1.00					
140	1598	Dichlorobenzene	146.9	6	0.83					0.17
141	1608	N_decane	142	10	1.00					
142	1654	Octanal	128	8	0.75				0.25	
143	1664	2_octanol	130	8	1.00					
144	1685	Trimethyl benzene	120	9	0.11		0.89			
145	1713	Methyl isopropyl ben	134	10	0.20		0.80			
146	1732	Allyle benzene	118	9	0.22		0.78			
147	1774	Aldehyde salicylique	122	7		0.78			0.22	
148	1784	Nonanol	142	9	0.89			0.11		
149	1812	Diethyl benzene	134	10	0.20		0.80			
150	1820	Benzene methyl propy	134	10	0.20		0.80			
151	1830	Benzene methyl propy	134	10	0.20		0.80			
152	1848	Benzene trimethyl	134	10	0.20		0.80			
153	1863	Benzene diethyl	134	10	0.20		0.80			
154	1879	Benzaldehyde methyl	120	8			0.80		0.20	
155	1892	Acetophenone	120	8	0.13	0.88				
156	1910	Decane methyl	156	11	1.00					
157	1940	Benzene dimethyl eth	134	10	0.20		0.80			
158	1945	Vinyl ethyl benzene	132	10	0.09		0.73			
159	1981	Benzene butenyl	132	10	0.10	0.70				
160	1991	Paracresol	108	7		0.78			0.22	
161	2007	Vinyl benzene ethyl	132	10	0.09		0.73			
162	2016	Benzene butenyl	132	10	0.10	0.70				
163	2042	Benzene methyl isopr	134	10	0.20		0.80			
164	2056	Toluene diehtyl	148	11	0.20		0.80			

165	2078	Undecane	156	11		1.00							
166	2098	Naphtalene dihydro	130	10		0.20			0.80				
167	2110	Styrene dimethyl	132	10	0.20				0.80				
168	2147	Divinyl benzene	130	10	0.20				0.80				
169	2196	Toluene diethyl	148	11		0.27			0.73				
170	2248	Benzene dimethyl eth	134	10		0.20			0.80				
171	2293	Benzene dipropyl	162	12		0.33			0.67				
172	2325	Benzene propanol 2_h	152	9		0.22	0.78						
173	2333	Benzene methyl butyl	148	11		0.27			0.73				
174	2344	Nonenal	140	9		0.78					0.22		
175	2357	Naphtalene tetrahydr	146	11		0.27			0.73				
176	2364	Azulene	128	10		0.20			0.80				
177	2383	Benzaldehyde ethyl	134	9		0.09			0.73			0.18	
178	2401	Benzofurranne methyl	132	9					0.89	0.11			
179	2426	Allyl benzene dimeth	146	11	0.18	0.09			0.73				
180	2435	Phenol 4-ethyl	122	8		0.10	0.70					0.20	
181	2461	Naphtalene tetrahydr	146	11		0.27			0.73				
182	2468	Phenyl propenal	132	9		0.10	0.70					0.20	
183	2480	Naphtalene dihydrome	144	11		0.27			0.73				
184	2496	Octatriene dimethyl	136	10	0.20	0.40				0.40			
185	2520	Decane dimethyl	170	12		1.00							
186	2531	Benzaldehyde dimethy	134	9					0.80			0.20	
187	2543	Decanal	156	10		0.80						0.20	
188	2548	Indane 1-methyl	132	10		0.20			0.80				
189	2556	Phenol dimethyl	122	8					1.00				
190	2570	Naphtalene tetrahydr	146	11		0.27			0.73				
191	2578	Decane methyl	156	11		1.00							
192	2605	Benzene dicarboxalde	134	8							0.50		0.50
193	2636	Benzene dicarboxalde	134	8							0.50		0.50
194	2756	Acetophenone ethyl	148	10		0.20			0.80				
195	2764	Acethophenone dimeth	148	10		0.20			0.80				
196	2803	Indene one dihydro	132	9		0.11			0.89				
197	2812	Acetophenone methyl	134	9		0.11			0.89				
198	2824	Acetophenone ethyl	148	10		0.20			0.80				
199	2837	Butene one phenyl	146	10	0.20	0.10	0.70						
200	2893	Naphtalene methyl	142	11		0.27			0.73				
201	2937	Butene one phenyl	146	10	0.20	0.10	0.70						
202	2962	Tridecane	184	13		1.00							
203	2988	Undecanal	170	11		0.82					0.18		
204	3002	Indane dimethyl	146	11		0.27			0.73				
205	3042	Acetophenone dimethy	148	10		0.20			0.80				
206	3072	Indecene(1H)dione(2H	156	9		0.11			0.89				
207	3217	Amyl ...Lactone	156	9		0.78					0.22		
208	3274	Biphenyl	154	12		0.17							0.83
209	3350	Dodecanal	184	12		0.83					0.17		
210	3361	Benzene triethyl	162	12		0.33			0.67				
211	3410	Indanone trimethyl	174	12		0.33			0.67				
212	3421	Acethylacetophenone	162	10		0.20			0.80				
213	3479	Benzene diacethyl	162	10		0.20			0.80				
214	3510	Undecadiene one meth	194	13	0.31	0.69							
215	3674	Dibenzofuranne	168	12		0.13	0.88						
216	3736	Tridecanal	198	13		1.00							
217	3752	Acetophenone isoprop	162	11		0.27			0.73				
218	3777	Phenyl phenol	170	12		0.42	0.58						
219	3785	Biphenylene	154	12		0.42	0.58						
220	3793	Benzene decyl	218	16		0.56	0.44						
221	3863	Tripropylene glycol	192	9		0.56				0.44			
222	4150	Naphtalene trimethyl	170	13		0.38			0.62				
223	4120	Tetradecanal	212	14		0.86					0.14		
224	4162	Benzene butyl heptyl	232	17		0.59	0.41						
225	4192	Benzene propyl octyl	232	17		0.59	0.41						
226	4207	Benzene methyl decyl	232	17		0.59	0.41						
227	4266	Naphtalene trimethyl	170	13		0.38			0.62				
228	4280	Biphenyl alcane	210	16		0.46	0.54						
229	4370	Tridecane	184	13		1.00							
230	4382	Biphenyl diethyl	210	16		0.46	0.54						
231	4396	Ditolylethane	210	16		0.13	0.88						
232	4436	Heptadecane	240	17		1.00							
233	4476	Benzene pentyl hepty	246	18		0.61	0.39						
234	4539	Dibenzothiophene	184	12		0.13	0.88						
235	4698	Benzene methyl undec	246	18		0.61	0.39						
236	4704	Phenantrene	178	14		0.43			0.57				
237	4734	Benzene butyl sulfon	213	10		0.30	0.70						
238	4788	Naphtalene phenyl	204	16		0.06	0.44		0.50				
239	4818	Phtalate di-isobutyl	278	16		0.50			0.50				
240	4830	O-terphenyl	230	18		0.22	0.78						
241	4841	Pentadecanone trimet	268	18		1.00							
242	4850	Dibenzothiophene met	198	13		0.18	0.82						
243	4869	Benzene methyl dodec	260	19		0.63	0.37						
244	4889	Phtalate di-isobutyl	278	16		0.50			0.50				
245	4921	Naphtalene phenyl	204	16		0.06	0.44		0.50				
246	4936	Phtalate dibutyl	278	16		0.50			0.50				
247	4950	Bicyclohexyl phenyl	242	18		0.61	0.39						
248	4979	Fluoranthene	202	16		0.50			0.50				
249	4992	Bicyclohexyl phenyl	242	18		0.61	0.39						

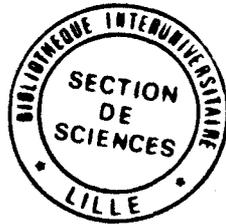
250	4997	Dimethyl anthraquino	236	16	0.50		0.50			
251	5016	Anthraquinone methyl	236	16	0.50		0.50			
252	5020	Naphtalene phenyl	204	16	0.06	0.44	0.50			
253	5033	Antraquinone methyl2	236	16	0.50		0.50			
254	5064	Antraquinone methyl2	236	16	0.50		0.50			
255	5089	Terphenyl	230	18	0.22	0.78				
256	5136	Propanone dichloro a	210.5	12	1.00					
257	5161	Diphenyl phenol	246	18	0.56		0.44			
258	5258	Aromatiques en C18	228	18	0.22		0.78			
259	909	Methyl propane	58	4	1.00					
260	922	Propine	40	3	0.67					0.33
261	975	Methyl butane	72	5	1.00					
262	1006	2-Pentene	70	5	0.60			0.40		
263	813	Butane	58	4	1.00					

IDEN	CONC µg/m <sup>3</sup>	CONC ppm	CONC ppbC	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD	ETH	NR
104	1.16E+01	6.45E-03	1.29E-02						1.29E-02		
116	1.10E+01	3.73E-03	1.87E-02		1.87E-02						
120	1.02E+01	2.85E-03	1.43E-02		1.14E-02						
126	7.98E-01	1.42E-04	1.42E-04								2.85E-03
132	1.61E+00	4.63E-04	4.63E-04								1.42E-04
141	7.02E-01	2.81E-04	2.81E-04								4.63E-04
148	8.56E+00	2.43E-03	1.46E-02		1.46E-02						2.81E-04
156	4.22E+00	1.43E-03	7.15E-03		7.15E-03						
163	8.33E-01										
169	8.76E+00	2.48E-03	1.49E-02		1.49E-02						
185	2.11E-01	4.31E-05	4.31E-05								4.31E-05
188	5.12E+00	4.16E-03	8.32E-03		1.66E-03						6.66E-03
191	1.97E-01										
194	3.66E+00	1.06E-03	6.37E-03	2.12E-03	4.25E-03						
220	1.22E+00	2.24E-04	4.47E-04								4.47E-04
230	3.79E-01										
241	1.04E+01	3.26E-03	1.95E-02		3.91E-03						1.56E-02
243	9.09E+00	7.92E-03	1.58E-02							1.58E-02	
254	3.80E-02	5.72E-06	4.00E-05		4.00E-05						
256	3.92E+00	9.56E-04	6.69E-03		6.69E-03						
272	3.04E+00	7.42E-04	5.19E-03		5.19E-03						
282	5.28E-01	1.31E-04	9.20E-04		9.20E-04						
288	4.06E-01										
293	1.95E+00	3.72E-04	3.35E-03		3.35E-03						
304	1.14E-01	3.31E-05	1.66E-04	6.62E-05	3.31E-05			6.62E-05			
310	2.64E-01	7.49E-05	3.75E-04		3.75E-04						
316	1.13E-01	2.10E-05	4.20E-05							4.20E-05	
320	2.37E+00	5.78E-04	4.05E-03		4.05E-03						
330	3.44E+00	6.45E-04	5.16E-03		5.16E-03						
343	3.20E-02										
350	1.40E-01	3.49E-05	2.44E-04		1.05E-04			1.39E-04			
361	3.70E-02										
370	1.89E+00	4.71E-04	3.30E-03		3.30E-03						
376	2.01E-01										
383	8.00E-02	1.71E-05	1.37E-04		1.37E-04						
390	4.57E+00	2.54E-03	7.61E-03		3.80E-03						3.80E-03
405	1.24E-01										
407	6.83E-01	1.70E-04	1.19E-03		1.19E-03						
418	1.03E+00	2.20E-04	1.76E-03		1.76E-03						
420	2.77E-01										
453	1.35E-01	2.94E-05	2.35E-04		2.35E-04						
462	4.80E-01	1.17E-04	7.03E-04		7.03E-04						
466	3.51E-01	7.51E-05	6.01E-04		6.01E-04						
500	3.16E+00	1.83E-03	5.50E-03	3.69E-03	1.82E-03						
515	4.04E+00	8.15E-04	8.15E-04								8.15E-04
520	4.56E+01	1.21E-02	8.47E-02			8.47E-02					
533	1.54E+00	6.50E-04	2.60E-03		2.60E-03						
537	6.00E+00	2.52E-03	1.01E-02		1.01E-02						
547	2.18E-01	4.67E-05	3.73E-04		3.73E-04						
554	2.61E-01	5.69E-05	4.55E-04		4.55E-04						
558	1.03E+00	2.24E-04	1.79E-03		1.79E-03						
571	6.30E-02	1.35E-05	1.08E-04		1.08E-04						
593	1.96E-01	4.27E-05	3.42E-04	8.54E-05	2.56E-04						
600	3.09E-01	6.73E-05	5.39E-04		5.39E-04						
614	1.74E-01	3.79E-05	3.03E-04		3.03E-04						
630	8.60E-02	1.87E-05	1.50E-04		1.12E-04					3.75E-05	
648	3.52E-01	7.67E-05	6.13E-04		6.13E-04						
666	2.83E+00	4.17E-04	8.33E-04							8.33E-04	
677	6.62E-01										
678	4.50E-01	1.10E-04	6.59E-04		4.39E-04			2.19E-04			
693	4.39E-01										
695	2.60E-02	6.34E-06	3.81E-05		2.54E-05			1.27E-05			
706	2.10E-02										
721	1.00E-01	2.18E-05	1.74E-04		1.74E-04						
724	1.73E-01										
730	2.20E-02										
739	1.25E-01	2.72E-05	2.18E-04	5.45E-05	1.63E-04						
760	8.70E-02										
765	8.92E-01	1.88E-04	1.13E-03		1.13E-03						
780	1.83E-01	3.54E-05	3.19E-04		3.19E-04						
782	5.65E+00	5.30E-03	1.06E-02		5.30E-03						
813	3.22E+00	1.35E-03	5.42E-03		5.42E-03						5.30E-03
814	4.09E-01	1.72E-04	6.88E-04		6.88E-04						
822	4.05E-01	4.45E-05	2.67E-04		2.67E-04						
823	8.22E-01										
839	2.10E-02										
845	2.72E-01	5.27E-05	4.74E-04		4.74E-04						
859	4.60E-02	7.90E-06	7.90E-05		7.90E-05						
871	3.70E-02										

878	5.20E-02									
888	1.75E-01									
898	1.60E-01	6.97E-05	2.79E-04		1.87E-04				9.20E-05	
904	7.09E+00	1.63E-03	1.30E-02		1.63E-03	1.14E-02				
909	3.08E-01	1.30E-04	5.18E-04		5.18E-04					
922	8.90E-02	5.43E-05	1.63E-04		1.09E-04					5.37E-05
944	1.65E+01	3.81E-03	3.05E-02				3.05E-02			
956	5.40E-01	1.05E-04	9.41E-04		9.41E-04					
964	8.40E-02									
970	1.05E-01	2.00E-05	1.80E-04		1.80E-04					
975	6.50E-02	2.20E-05	1.10E-04		1.10E-04					
976	8.60E-02	1.67E-05	1.50E-04		1.50E-04					
984	6.98E-01	1.33E-04	1.20E-03		1.20E-03					
1016	4.14E-01	8.02E-05	7.22E-04		7.22E-04					
1023	2.01E-01	4.81E-05	2.88E-04		1.92E-04				9.61E-05	
1044	7.46E+00	1.72E-03	1.37E-02			1.37E-02				
1070	4.70E-02	1.17E-05	7.02E-05		7.02E-05					
1081	3.20E-02	6.85E-06	4.79E-05		4.79E-05					
1088	2.40E-02	4.65E-06	4.18E-05		3.25E-05				9.29E-06	
1097	1.69E-01	3.27E-05	2.95E-04		2.95E-04					
1103	1.59E-01	3.08E-05	2.77E-04		2.77E-04					
1123	1.68E+00	3.20E-04	2.88E-03		2.88E-03					
1136	9.00E-02	1.93E-05	1.35E-04		1.16E-04		1.93E-05			
1144	1.08E-01									
1164	8.90E-02									
1186	8.20E-02									
1202	5.82E-01	1.18E-04	1.07E-03		1.18E-04		9.47E-04			
1216	2.54E-01	4.92E-05	4.43E-04		4.43E-04					
1232	1.27E+00	3.70E-04	2.22E-03	7.32E-04	1.49E-03					
1239	1.13E-01	1.94E-05	1.94E-04		1.94E-04					
1247	4.60E-02	8.91E-06	8.02E-05		8.02E-05					
1265	2.77E-01									
1281	4.01E-01	5.32E-05	6.91E-04		6.91E-04					
1290	4.96E-01	7.76E-05	8.53E-04		8.53E-04					
1307	4.62E-01									
1316	1.62E-01	3.53E-05	2.47E-04		2.47E-04					
1340	1.10E+00	2.24E-04	2.02E-03		4.48E-04	1.57E-03				
1355	6.50E-02	1.13E-05	1.13E-04		1.13E-04					
1372	1.03E+00	2.38E-04	1.66E-03			1.29E-03				
1384	5.59E+00	1.14E-03	1.02E-02		1.14E-03		9.10E-03		3.69E-04	
1401	8.70E-02	1.36E-05	1.36E-04		1.09E-04				2.72E-05	
1413	1.52E+00	3.10E-04	2.79E-03		3.10E-04		2.48E-03			
1421	4.20E-01									
1428	5.86E-01									
1434	4.63E-01	7.96E-05	7.96E-04		7.96E-04					
1445	1.11E-01	2.15E-05	1.72E-04	4.30E-05	1.29E-04					
1462	1.89E+00	3.85E-04	3.47E-03		3.85E-04		3.08E-03			
1478	3.37E-01	4.89E-05	5.87E-04		5.87E-04					
1488	2.04E-01	2.57E-05	3.59E-04		3.59E-04					
1499	1.75E-01									
1527	5.13E+00	1.04E-03	9.40E-03		1.04E-03		8.35E-03			
1535	4.92E-01	1.02E-04	9.16E-04	1.83E-04			7.32E-04			
1551	2.40E-02									
1557	3.60E-02	7.44E-06	6.70E-05	1.34E-05			5.36E-05			
1579	8.90E-02									
1598	1.15E+00	1.91E-04	1.15E-03		9.56E-04					1.92E-04
1608	2.56E+00	4.39E-04	4.39E-03		4.39E-03					
1622	2.16E-01									
1654	1.17E+00	2.24E-04	1.79E-03		1.34E-03				4.47E-04	
1664	2.30E-02	4.32E-06	3.45E-05		3.45E-05					
1677	1.34E-01									
1685	4.10E-01	8.34E-05	7.50E-04		8.33E-05		6.67E-04			
1705	1.37E+00									
1713	6.15E-01	1.12E-04	1.12E-03		2.24E-04		8.96E-04			
1732	1.05E-01	2.17E-05	1.95E-04		4.34E-05	1.52E-04				
1739	5.90E-01									
1766	1.96E-01									
1774	1.25E-01	2.50E-05	1.75E-04			1.36E-04			3.88E-05	
1784	2.05E-01	3.52E-05	3.17E-04		2.82E-04		3.55E-05			
1804	5.24E-01									
1812	5.50E-01	1.00E-04	1.00E-03		2.00E-04		8.01E-04			
1830	4.18E-01	7.61E-05	7.61E-04		1.52E-04		6.09E-04			
1848	5.57E-01	1.01E-04	1.01E-03		2.03E-04		8.11E-04			
1863	2.20E-02	4.01E-06	4.01E-05		8.01E-06		3.20E-05			
1879	1.81E-01	3.68E-05	2.94E-04				2.36E-04		5.89E-05	
1910	1.95E-01	3.05E-05	3.35E-04		3.35E-04					
1920	5.17E-01									
1928	6.74E-01									
2016	3.10E-02	5.73E-06	5.73E-05	1.15E-05	5.73E-06	4.01E-05				
2042	7.30E-02	1.33E-05	1.33E-04		2.66E-05		1.06E-04			
2052	1.50E-01									
2067	1.02E-01									
2078	1.35E+00	2.10E-04	2.31E-03		2.31E-03					
2155	1.06E-01									
2209	3.50E-02									

2230	4.88E-01									
2248	4.98E-01	9.07E-05	9.07E-04		1.81E-04		7.25E-04			
2280	4.23E-01									
2293	2.90E-01	4.37E-05	5.24E-04		1.75E-04		3.50E-04			
2344	4.28E-01	7.46E-05	6.71E-04		5.22E-04				1.49E-04	
2364	1.27E+00	2.42E-04	2.42E-03		4.83E-04		1.93E-03			
2440	2.10E-02									
2453	4.40E-02									
2496	4.70E-02	8.43E-06	8.43E-05	1.69E-05	3.37E-05			3.37E-05		
2520	6.57E-01	9.43E-05	1.13E-03		1.13E-03					
2543	5.50E-02	8.60E-06	8.60E-05		6.88E-05				1.72E-05	
2556	3.30E-01	6.60E-05	5.28E-04				5.28E-04			
2570	6.40E-02	1.07E-05	1.18E-04		3.21E-05		8.55E-05			
2578	1.85E-01	2.89E-05	3.18E-04		3.18E-04					
2592	2.50E-02									
2595	1.63E-01									
2605	2.25E-01	4.10E-05	3.28E-04						1.64E-04	1.64E-04
2626	2.51E-01									
2636	2.38E-01	4.33E-05	3.47E-04						1.73E-04	1.73E-04
2649	4.81E-01									
2660	3.30E-02									
2668	2.00E-02									
2676	1.64E-01									
2694	4.70E-02									
2710	5.57E-01									
2723	3.15E-01									
2738	9.00E-02									
2782	8.67E-01									
2856	5.88E-01									
2883	7.80E-02									
2893	1.51E-01	2.59E-05	2.85E-04		7.71E-05		2.08E-04			
2937	3.45E-01	5.77E-05	5.77E-04	1.15E-04	5.77E-05	4.04E-04				
2948	8.80E-02									
2962	3.10E-02	4.11E-06	5.34E-05		5.34E-05					
2976	1.97E-01									
2988	8.90E-02	1.28E-05	1.41E-04		1.15E-04				2.56E-05	
2997	5.40E-02									
3002	3.40E-02	5.68E-06	6.25E-05		1.69E-05		4.56E-05			
3051	2.41E-01									
3082	1.01E-01									
3092	3.10E-02									
3108	1.46E-01									
3124	4.50E-02									
3145	8.31E-01									
3154	1.49E-01									
3226	5.70E-02									
3238	3.00E-02									
3260	3.20E-02									
3274	2.47E-01	3.91E-05	4.70E-04		7.84E-05					3.91E-04
3306	2.10E-02									
3320	3.10E-02									
3331	1.53E-01									
3339	2.00E-02									
3361	2.46E-01	3.71E-05	4.45E-04		1.48E-04		2.97E-04			
3384	2.40E-02									
3410	2.30E-02	3.23E-06	3.87E-05		1.29E-05		2.58E-05			
3479	1.92E-01	2.89E-05	2.89E-04		5.78E-05		2.31E-04			
3497	2.60E-02									
3568	3.00E-02									
3593	2.20E-02									
3614	1.13E-01									
3633	1.20E-01									
3662	7.20E-02									
3694	2.10E-02									
3704	2.30E-02									
3985	2.20E-02									
4110	4.10E-02									
4266	2.20E-02	3.16E-06	4.10E-05		1.58E-05		2.52E-05			
4274	8.30E-02									
4382	7.80E-02	9.06E-06	1.45E-04		6.70E-05	7.80E-05				
4396	6.10E-02	7.09E-06	1.13E-04		1.42E-05	9.92E-05				
4414	3.80E-02									
4422	2.50E-02									
4921	6.80E-02	8.13E-06	1.30E-04		8.20E-06	5.70E-05	6.51E-05			
4950	2.60E-02	2.62E-06	4.72E-05		2.88E-05	1.84E-05				
5016	2.20E-02	2.27E-06	3.64E-05		1.82E-05		1.82E-05			
5152	3.40E-02									
5169	7.80E-02									
5194	1.20E-01									
5220	2.30E-02									
5236	5.20E-02									
5248	6.20E-02									
5263	2.60E-02									
5291	8.90E-02									
5312	1.79E-01									

5329	2.10E-02										
5360	1.29E-01										
5374	2.20E-02										
5397	2.70E-02										
5457	3.30E-02										
5481	6.90E-02										
	2.83E+02	8.58E-02	4.35E-01	7.13E-03	1.81E-01	1.00E-01	7.77E-02	8.85E-05	1.50E-02	1.68E-02	3.74E-02
				1.64%	41.64%	22.97%	17.84%	0.02%	3.45%	3.85%	8.60%
Somme Des Inconnus : 2.052E+01 $\mu\text{g}/\text{m}^3$											



## RESUME

Indispensable en altitude dans la stratosphère, où il joue le rôle de filtre nous protégeant des rayons ultra-violet de forte énergie, l'ozone devient un polluant dans les basses couches de l'atmosphère en raison de son agressivité sur les organismes vivants et de son rôle dans la modification des équilibres physicochimiques. On sait maintenant que ce produit et d'autres l'accompagnant se forment par action du rayonnement solaire sur des précurseurs, oxydes d'azote et hydrocarbures, issus des zones urbaines et industrielles.

Un modèle prédictif de la NASA indique que d'ici 2035 une augmentation de 30 à 50 % est à attendre, tendance générale reconnue.

A la fois dans un but interprétatif et dans un but prédictif plus immédiat, un travail de modélisation/simulation numérique a été mis en oeuvre dans cette étude, utilisant une banque de données française provenant de campagnes de mesures sur le terrain.

Le modèle lagrangien utilisé ici est déjà une grande amélioration du modèle initial et conduit à une comparaison encore meilleure entre nos résultats de calculs et les résultats expérimentaux du terrain. Dans une première phase, il a été cherché, au moyen d'une étude de sensibilité des facteurs validants, à attribuer les écarts mesures/calculs à ceux des facteurs les plus sensibles : incertitudes cinétiques des mécanismes, impact d'une chimie trop simplifiée lié au manque de données analytiques précises tout particulièrement en ce qui concerne les précurseurs hydrocarbonés, prise en compte incomplète du gradient thermique vertical de l'atmosphère. Cette partie jette les bases d'un perfectionnement futur de la structure du modèle.

Ses performances déjà considérables sont alors dirigées pour répondre à la question suivante : que faut-il faire pour maîtriser la situation réelle de terrain ? et c'est par le biais d'une étude sur le décalage temporel : émissions de précurseurs polluants/cycle solaire (à savoir le système de l'heure d'été qui apparaît ainsi comme une véritable pénalité) et par celui d'une étude sur la modification de la nature des émissions hydrocarbonées, que ce travail aboutit à proposer deux nouvelles stratégies de contrôle de ces oxydants photochimiques dont les performances sont alors calculées être respectivement de 22 et 40 % de réduction, à court terme, des concentrations troposphériques de cet ozone agressif.

## MOTS-CLES

POLLUTION ATMOSPHERIQUE  
OXYDANTS PHOTOCHIMIQUES  
MODELISATION  
HEURE D'ETE

OZONE TROPOSPHERIQUE  
CAMPAGNES DE MESURES  
STRATEGIES DE CONTROLE  
COMPOSES ORGANIQUES VOLATILS