

50376
1995
71



N° d'ordre :

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR en CHIMIE

Spécialité : Spectrochimie, molécules, solides et réactivité

par

Christine BUGAJNY

QUANTIFICATION DES EMISSIONS POLLUANTES D'ORIGINE AUTOMOBILE ET MODELISATION DES PROCESSUS DE FORMATION DE L'OZONE DANS LA VILLE DE MEXICO.

Soutenue le 27 janvier 1995 devant la Commission d'Examen

Membres du jury :

MM. L. LECLERCQ

Président du Jury

R. JOUMARD
V. PARAMO

Rapporteurs

F. CAZIER
J.C. DECHAUX
R. GUILLERMO

Examineurs

REMERCIEMENTS

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

Je remercie **Messieurs DEFRANCE** et **COTTE**, ancien et actuel Directeurs de l'Ecole des Mines, pour m'avoir accueillie dans leur établissement et m'avoir ainsi donné la possibilité de réaliser le travail présenté dans ce mémoire.

J'adresse également tous mes remerciements à **Monsieur SOCHET**, Directeur du laboratoire de Cinétique et de Chimie de la Combustion de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, pour m'avoir acceptée au sein de son équipe de recherche.

Je prie **Monsieur LECLERCQ**, Professeur au Laboratoire de Catalyse Hétérogène et Homogène de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, qui me fait l'honneur de présider le jury de thèse, d'accepter mes plus vifs remerciements pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude.

Monsieur PARAMO, Directeur de l'Administration de la Qualité de l'Air à l'Institut National de l'Ecologie au Mexique, a accepté de juger ce travail en tant que rapporteur. Je souhaite qu'il trouve ici, l'expression de mes sincères remerciements ainsi que toute ma gratitude pour sa collaboration constante au cours des travaux réalisés. Son aide et ses conseils se sont avérés très précieux, notamment pendant la campagne de mesures que nous avons effectuée à Mexico.

J'adresse les mêmes remerciements à **Monsieur JOURDARD**, Directeur de recherche au Laboratoire d'Energies et de Nuisances de l'Institut National sur les Transports et leur Sécurité (INRETS) de Lyon-Bron, pour me faire l'honneur de participer au jury de cette thèse, en tant que rapporteur et pour m'avoir fait bénéficier de sa collaboration scientifique et de ses conseils avisés.

Je remercie très sincèrement **Monsieur CAZIER** du Centre de Recherches sur l'Environnement Industriel de Dunkerque, pour avoir accepté également de juger ce travail.

Je souhaite que **Monsieur DECHAUX**, Professeur à l'Université des Sciences et Technologies de Lille et directeur de ce travail, trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude pour avoir initié et suivi les travaux effectués, avec une constante disponibilité.

J'exprime également tous mes remerciements à **Monsieur GUILLERMO**, Professeur au Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, pour l'intérêt qu'il a porté à cette étude et les conseils dont il m'a fait bénéficier.

J'associe à ces remerciements **Monsieur CODDEVILLE**, qui a participé activement à la campagne de mesures à Mexico, **Madame LOCOGE et Monsieur CORNILLE**, pour leur participation technique à cette étude, ainsi que tous les ingénieurs du Département Chimie et Environnement qui ont manifesté de l'intérêt pour cette étude.

Je tiens à exprimer parallèlement toute mon amitié aux membres de l'équipe du Laboratoire de Cinétique et de Chimie de la Combustion de Lille, chercheurs et techniciens, pour leur sympathie et leur perpétuelle bonne humeur.

J'adresse tous mes remerciements aux membres de l'Institut Mexicain du Pétrole, pour leur aide technique et scientifique au cours de notre campagne à Mexico; leur grande compétence et leur disponibilité nous ont permis d'atteindre les objectifs fixés pour cette étude.

J'exprime également toute ma gratitude aux représentants de la Commission Métropolitaine pour la Prévention et le Contrôle de la Pollution Atmosphérique à Mexico et de la Société Radian, chargée de la gestion du réseau de mesures à Mexico, pour leur contribution aux études menées.

Je remercie également **Monsieur BRUNEL** de l'Ambassade de France à Mexico, pour son aide dans les différentes démarches en rapport avec nos partenaires mexicains et l'intérêt qu'il a manifesté aux recherches menées dans le cadre de cette thèse.

Je tiens à remercier **Madame VAN RUYMBECKE**, pour m'avoir suivie et m'avoir fait bénéficier de ses connaissances, au cours de mon séjour à l'INRETS.

Je ne terminerai pas cette rubrique sans adresser toute ma gratitude à **Mademoiselle MEUNIER**, pour m'avoir aidée dans la frappe de ce mémoire avec toute la compétence qui la caractérise, ainsi que **Madame SAINLEGER** pour avoir contribué à l'impression et à la mise en forme du rapport.

Enfin, un grand merci à **Dominique** pour son aide constante et appliquée, de l'exploitation des résultats de la campagne de mesures jusqu'à la préparation de ce mémoire.

SOMMAIRE

	Pages
<u>Introduction</u>	I-1 à I-2
<u>Chapitre 1</u> : Présentation de la pollution photo-oxydante par l'ozone	1
1 - Les accidents historiques de la pollution photo-oxydante	1
2 - Les mécanismes chimiques de formation des photo-oxydants	4
2.1 - Initiation des réactions photochimiques	4
2.2 - Mécanisme d'oxydation des Composés Organiques Volatils (COV) et formation de photo-oxydants	8
2.2.1 - Définition des COV	8
2.2.2 - Réactions d'oxydation des COV	9
2.2.3 - Réactivité des COV	13
2.3 - Chimie des aldéhydes dans la troposphère	18
2.3.1 - Formation des aldéhydes	21
2.3.2 - Photolyse des aldéhydes	31
2.3.3 - Réactions des aldéhydes	34
2.4 - Rôle du monoxyde de carbone dans la formation du smog photo-oxydant	40
2.5 - Synthèse des mécanismes d'oxydation dans la troposphère	42

3 - Les facteurs intervenant dans la formation des photo-oxydants	45
3.1 - Les polluants précurseurs	45
3.1.1 - Les oxydes d'azote	47
3.1.2 - Les Composés Organiques Volatils	50
3.2 - Les vents	55
3.3 - Les conditions topographiques	59
3.3.1 - Influence des vallées	59
3.3.2 - Influence des montagnes	61
3.4 - Le profil vertical de température	61
3.4.1 - L'inversion de température	61
3.4.2 - Définition des classes de stabilité de l'atmosphère	63
3.4.3 - Conséquences des classes de stabilité sur le niveau des polluants	67
3.5 - L'ensoleillement	69
3.6 - Intervention de paramètres physiques	71
3.6.1 - Intrusion d'ozone stratosphérique	71
3.6.2 - Dépôts des polluants au sol	71
3.6.3 - Contribution des différents phénomènes physiques	73
4 - Les effets de la pollution atmosphérique par l'ozone	75
4.1 - Effets sur les êtres humains	75
4.1.1 - Les méthodologies d'investigation	75
4.1.2 - Effets de l'ozone sur la santé humaine	77
4.2 - Effets sur les végétaux	79
4.3 - Effets sur les matériaux	82
4.4 - Effets sur la visibilité	84
4.5 - Effets sur l'acidification du milieu terrestre: les pluies acides	86
4.5.1 - Formation d'acide nitrique	86
4.5.2 - Formation d'acide sulfurique	87
4.5.3 - Influence des pluies acides sur l'environnement	88
4.6 - Effets sur le climat terrestre	88

5 - Evolutions de la pollution par l'ozone dans la troposphère	90
5.1 - Evolution temporelle	90
5.1.1 - Evolution annuelle	90
5.1.2 - Evolution saisonnière	99
5.1.3 - Evolution journalière	100
5.2 - Distribution géographique	104
5.2.1 - A l'échelle planétaire	104
5.2.2 - A l'échelle régionale	106
5.2.3 - A l'échelle locale	110
5.2.3.1 - Distribution horizontale	110
5.2.3.2 - Distribution verticale	114
6 - Les actions de contrôle de la pollution par l'ozone	116
6.1 - Etablissement de normes	116
6.2 - Etablissement de stratégies de lutte	117
6.3 - Choix des mesures à prendre: l'exemple français	118
6.3.1 - Réductions des émissions de COV	119
6.3.2 - Réductions des émissions d'oxydes d'azote	121
6.4 - Conclusions sur les actions actuelles de contrôle de la pollution photo-oxydante	122
7 - Les moyens d'études de la pollution photo-oxydante	123
7.1 - Les modèles mathématiques	123
7.1.1 - Objectifs de la modélisation	123
7.1.2 - Les différentes approches	124
7.1.2.1 - Les classes de modèles	124
7.1.2.2 - Les mécanismes chimiques	127
7.1.3 - Synthèse des principaux modèles existant	129
7.1.4 - Le modèle dont nous disposons: EKMA	137
7.1.4.1 - Principe du modèle	139
7.1.4.2 - Les données d'entrées	141
7.1.4.3 - Formulation mathématique du modèle	152
7.1.4.4 - Les études déjà réalisées	152
7.2 - Les mesures expérimentales	154
7.2.1 - Les données fournies par les réseaux	154
7.2.2 - Utilisation d'un véhicule-laboratoire	157
7.3 - Les chambres de simulation	158
7.3.1 - Rôle des chambres de simulation	158
7.3.2 - Les différents types de chambres	158

<u>Chapitre 2</u> : Présentation de la problématique de la ville de Mexico	159
1 - Les facteurs spécifiques à cette agglomération	159
1.1 - La géographie et la topographie	159
1.2 - Les facteurs météorologiques	161
1.2.1 - Les vents	161
1.2.2 - Les inversions thermiques	162
1.3 - Les facteurs humains	164
1.3.1 - La population de Mexico	164
1.3.2 - L'utilisation des combustibles	168
1.3.2.1 - Les secteurs consommateurs	168
1.3.2.2 - Les différents combustibles	172
2 - Inventaire des émissions de polluants	173
2.1 - Les sources anthropiques	174
2.1.1 - Les sources mobiles	174
2.1.2 - Les sources fixes	179
2.2 - Les sources naturelles	183
3 - La surveillance de la qualité de l'air à Mexico	184
3.1 - Présentation du Réseau Automatique de Mesure de la pollution Atmosphérique (RAMA)	184
3.2 - Les polluants mesurés	187
3.3 - Définition d'un indice de la qualité de l'air (IMECA)	188
3.3.1 - Les normes de la qualité de l'air	188
3.3.2 - Calcul de l'IMECA	191
4 - Examen général des niveaux en ozone mesurés dans la ville de Mexico	193
4.1 - Tendances générales	193
4.2 - Analyse de l'épisode de smog photo-oxydant de mars 1992	195
4.3 - Comparaison avec le cas de Los Angeles	198

5 - Les mesures prises pour le contrôle de la pollution photo-oxydante à Mexico depuis 1990	200
5.1 - Les mesures permanentes	201
5.1.1 - L'industrie pétrolière	201
5.1.2 - Les transports	205
5.1.3 - Les industries privées et établissements de services	210
5.1.4 - Les centrales thermoélectriques	212
5.1.5 - Les autres secteurs concernés	213
5.2 - Les mesures hivernales	213
5.3 - Les mesures d'urgence	217
5.4 - Influence de l'application des mesures sur les émissions des polluants précurseurs de l'ozone	223

Chapitre 3 : Quantification des émissions d'origine automobile dans la ville de Mexico **224**

1 - Caractéristiques du réseau routier	224
1.1 - Classement des voies	224
1.2 - Détermination des vitesses moyennes de circulation sur chaque type de voie	226
2 - Caractéristiques du parc automobile mexicain	228
3 - Détermination des émissions unitaires de polluants provenant des véhicules mexicains	233
3.1 - Mesure des émissions unitaires de polluants par l'Agence Internationale de Coopération Japonaise (JICA)	233
3.1.1 - Principe de l'étude	234
3.1.2 - Exploitation des résultats	239
3.2 - Mesure des émissions unitaires de polluants par l'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité (INRETS)	244
3.2.1 - Déroulement de la campagne de mesures	245
3.2.2 - Exploitation des résultats	249
3.3 - Application du modèle MOBILE 4 à la ville de Mexico	251
3.3.1 - Principe du modèle	251
3.3.2 - Résultats obtenus	253
3.4 - Comparaison des émissions unitaires de polluants calculées à partir des différentes études	254
3.5 - Comparaison des émissions unitaires de polluants à Mexico avec les normes à l'émission	258

4 - Mise au point d'un logiciel de calcul des émissions automobiles appliqué à Mexico	259
4.1 - Méthodologie suivie	259
4.1.1 - Détermination du nombre de kilomètres parcourus par jour	259
4.1.1.1 - Cas des voies rapides privilégiées et primaires	259
4.1.1.2 - Cas des voies secondaires	266
4.1.2 - Détermination du nombre de kilomètres parcourus par tranche horaire	271
4.1.2.1 - Cas des voies rapides privilégiées et primaires	273
4.1.2.2 - Cas des voies secondaires	274
4.1.3 - Densité totale des émissions de polluants d'origine automobile	275
4.2 - Réalisation de cartes horaires des émissions de polluants d'origine automobile	276
4.3 - Examen critique du logiciel créé	277

<u>Chapitre 4</u> : Exploitation des résultats d'une campagne de mesures à Mexico	296
1 - Objectifs de la campagne	296
1.1 - Obtention de données sur les concentrations en hydrocarbures spécifiques	296
1.2 - Obtention de données sur les concentrations en composés carbonylés	297
1.3 - Mesure du rayonnement solaire	298
1.4 - Connaissance de l'environnement des régions étudiées	298
2 - Organisation stratégique de la campagne	298
2.1 - Choix des sites de mesures	298
2.2 - Chronologie des mesures	299

3 - Détermination des concentrations en hydrocarbures	303
3.1 - Les techniques de prélèvement	303
3.1.1 - Prélèvement sur cartouche	303
3.1.2 - Prélèvement sur canister	306
3.1.3 - Comparaison des deux techniques	309
3.2 - Les conditions d'analyse	310
3.3 - Etude des concentrations en hydrocarbures à Mexico	310
3.3.1 - Les hydrocarbures totaux	312
3.3.1.1 - Résultats des prélèvements sur canisters	312
3.3.1.2 - Résultats des prélèvements sur cartouches	313
3.3.1.3 - Comparaison canisters-cartouches	315
3.3.2 - Les hydrocarbures légers spécifiques	319
3.3.2.1 - Résultats des prélèvements sur canisters	319
3.3.2.2 - Résultats des prélèvements sur cartouches	323
3.3.2.3 - Comparaison canisters-cartouches	326
3.3.3 - Les hydrocarbures lourds spécifiques	328
3.3.3.1 - Résultats des prélèvements sur canisters	328
3.3.3.2 - Résultats des prélèvements sur cartouches	331
3.3.3.3 - Comparaison canisters-cartouches	350
3.3.4 - Conclusions	354
4 - Détermination des concentrations en composés carbonylés	356
4.1 - Description de la technique et des conditions de prélèvement	356
4.1.1 - Synthèse des différentes techniques de prélèvement	356
4.1.2 - Conditions de prélèvement utilisées à Mexico	358
4.1.3 - Conditions d'analyse	360
4.2 - Prise en compte des éventuelles interférences avec d'autres molécules présentes dans l'air ambiant	363
4.2.1 - Interférence avec la molécule d'ozone	363
4.2.2 - Interférence avec la molécule de dioxyde d'azote	366
4.3 - Résultats des mesures effectuées à Mexico	372
4.3.1 - Comparaison entre les différents sites de mesures	373
4.3.2 - Evolution des composés carbonylés sur un site au cours d'une journée	375
4.3.3 - Influence de l'utilisation d'un filtre à ozone	381

5 - Mesure de la radiation solaire à Mexico	384
5.1 - Distribution spectrale du rayonnement solaire dans la troposphère	384
5.1.1 - Définitions du flux solaire	385
5.1.2 - Rôle des différents phénomènes physiques	385
5.2 - Description du spectroradiomètre LICOR	394
5.2.1 - Principe	394
5.2.2 - Calibration	396
5.3 - Résultats des mesures à Mexico	398
5.3.1 - Détermination de l'heure de démarrage de l'activité photochimique	398
5.3.2 - Evolution de l'irradiance spectrale au cours d'une journée	401
<u>Chapitre 5</u> : Modélisation du processus de formation de l'ozone à Mexico	403
1 - Exploitation des données du Réseau Automatique de Mesure de la Pollution Atmosphérique à Mexico	403
5.1 - Distribution géographique des concentrations maximales des polluants	403
5.1.1 - Concentrations en ozone	403
5.1.2 - Concentrations en oxydes d'azote	406
5.1.3 - Concentrations en Composés Organiques Volatils	409
5.1.4 - Concentrations en monoxyde de carbone	411
5.2 - Distribution journalière des concentrations maximales des polluants	412
5.3 - Profil journalier des concentrations de l'ozone et de ses précurseurs	413
2 - Application du modèle EKMA à la ville de Mexico	415
2.1 - Calcul de la constante de photolyse de NO₂	416
2.1.1 - Détermination des sections efficaces d'absorption et des rendements quantiques	416
2.1.2 - Détermination des valeurs du flux énergétique	417
2.1.3 - Méthodologie de calcul à partir des différentes données	420
2.2 - Présentation des résultats obtenus	420
2.2.1 - Constantes de photolyse de NO ₂	420
2.2.2 - Constantes de photolyse des espèces autres que NO ₂	424

3 - Modélisation des processus de formation de l'ozone dans la ville de Mexico	426
3.1 - Obtention des données d'entrées principales	426
3.1.1 - Les températures (option TEMP)	426
3.1.2 - Les hauteurs de mélange (option DILU)	428
3.1.3 - Les émissions des polluants précurseurs (option MASS)	428
3.1.4 - Les concentrations initiales des polluants	428
3.1.4.1 - Dans la colonne d'air (options CALC et INIT)	428
3.1.4.2 - Au dessus de la colonne d'air (option TRAN)	428
3.1.5 - La réactivité initiale des mélanges hydrocarbonés	429
3.1.5.1 - Dans la colonne d'air (option REAC)	429
3.1.5.2 - Au dessus de la colonne d'air (option TRAN)	430
3.2 - Création d'un modèle simple de détermination des champs de vent à Mexico	431
3.2.1 - Principe du programme de détermination des champs de vent	432
3.2.2 - Méthode de détermination d'une trajectoire des masses d'air	433
3.3 - Résultats de la modélisation des processus de formation de l'ozone à Mexico	435
3.3.1 - Stagnation des masses d'air au dessus d'une station du réseau	435
3.3.1.1 - Station Xalostoc	435
3.3.1.2 - Station Merced	439
3.3.1.3 - Station Pedregal	444
3.3.2 - Stagnation des masses d'air au dessus de l'ensemble de l'agglomération de Mexico	446
3.3.2.1 - Journée du 25 mars 1993	447
3.3.2.2 - Journée du 29 mars 1993	449
3.4 - Origine des écarts observés entre les résultats des différents mécanismes	451

4 - Proposition d'une stratégie de contrôle de l'ozone à Mexico	454
4.1 - Méthodologie appliquée	454
4.2 - Interprétations de diagrammes isopleths spécifiques à Mexico	458
4.3 - Importance de la prise en compte de la réactivité des COV sur la détermination d'une stratégie efficace de contrôle de l'ozone	466

<u>CONCLUSION</u>	C-1 à C-3
--------------------------	------------------

<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	B-1 à B-21
-----------------------------	-------------------

<u>ANNEXE 1</u>	A1-1
<u>ANNEXE 2</u>	A2-1 à A2-5
<u>ANNEXE 3</u>	A3-1 à A3-3
<u>ANNEXE 4</u>	A4-1 à A4-6
<u>ANNEXE 5</u>	A5-1 à A5-2
<u>ANNEXE 6</u>	A6-1 à A6-3
<u>ANNEXE 7</u>	A7-1 à A7-4

INTRODUCTION

Parmi les atteintes de l'homme à l'environnement, la formation de l'ozone et des oxydants photochimiques dans la troposphère, à partir de polluants primaires provenant des activités humaines, constitue aujourd'hui l'un des problèmes urgents à résoudre.

Cette pollution apparaît particulièrement aiguë dans les agglomérations urbaines importantes, ainsi que sur certains sites industriels. De par ses conditions géographiques, topographiques, climatiques et démographiques, la ville de Mexico constitue un site privilégié pour l'apparition d'épisodes de pollution intense. Depuis quelques années, les nuisances provoquées par les concentrations élevées des polluants photo-oxydants engendrent une situation devenue alarmante.

Parmi les paramètres favorisant la formation de l'ozone, l'homme ne peut intervenir que sur les émissions des principaux polluants précurseurs que sont les oxydes d'azote (NO_x) et les Composés Organiques Volatils (COV), pour diminuer la pollution photo-oxydante dans la troposphère en général.

Compte tenu de la dimension de la ville de Mexico et du nombre important de paramètres qui interviennent, seule l'utilisation d'un modèle mathématique peut permettre aux scientifiques d'orienter les autorités mexicaines sur le type de réduction à envisager concernant les composés émis par les gaz d'échappement des véhicules à moteur, mais également par certaines industries (industries utilisatrices de solvants ou imprimeries...).

Les diagrammes isopleths, constitués de courbes d'isoconcentrations en ozone formées à partir de concentrations différentes en COV et NO_x , apparaissent comme un outil intéressant pour atteindre ces objectifs.

Le modèle EKMA, que nous avons utilisé pour l'étude, possède l'avantage de pouvoir fournir, dans une phase ultime, ces courbes que l'on peut qualifier de "prédictives". La première partie de notre travail a consisté en la recherche de données d'entrées de bonne qualité, afin d'obtenir une modélisation fiable des processus de formation de l'ozone à Mexico. En effet, la validation du modèle ne peut être obtenue sans une corrélation acceptable entre les résultats obtenus et les mesures réelles sur le terrain.

Un paramètre essentiel du modèle utilisé est l'estimation des émissions de polluants "injectés" dans la masse d'air étudiée au cours de la journée. A Mexico, ces émissions proviennent surtout de la circulation automobile très dense. Il est donc indispensable, pour nos travaux, de quantifier le plus précisément possible les quantités des principaux précurseurs de l'ozone, d'origine automobile, dans les différentes zones de Mexico. Dans un premier temps, notre objectif s'est porté sur la mise au point d'un logiciel qui puisse nous fournir ces données pour chaque kilomètre carré de Mexico, et ceci pour chaque heure de la journée.

D'autre part, les mécanismes chimiques utilisés dans le modèle tiennent compte de la réactivité de chaque famille de COV ; or ceux-ci ne sont mesurés que sous la forme des hydrocarbures non-méthaniques sur quelques sites du réseau de mesure de la pollution atmosphérique à Mexico.

Afin de compléter ces données, il s'est avéré nécessaire, dans un deuxième temps, d'organiser une campagne de mesures des composés organiques volatils, incluant les hydrocarbures et les composés carbonylés. Parallèlement, la mesure du rayonnement solaire sur une journée est une donnée essentielle pour le calcul des constantes de vitesse des réactions photolytiques, dont le rôle est important dans l'initiation des mécanismes de formation des photo-oxydants qui seront utilisés pour représenter les processus de formation de l'ozone à Mexico..

A partir de ces données de meilleure qualité possible, l'exploitation des résultats du modèle fournit des informations essentielles concernant le type de réduction des émissions à envisager pour obtenir une diminution des niveaux en ozone dans la troposphère. La prise en compte de la forte réactivité de certaines classes de COV mesurés à Mexico permet alors de préciser les principaux composés qui devront être obligatoirement impliqués dans une stratégie de réduction de la pollution par l'ozone à Mexico.

CHAPITRE 1

PRESENTATION DE LA POLLUTION PHOTO-OXYDANTE PAR L'OZONE

1 - Les accidents historiques de la pollution photo-oxydante

Les épisodes graves de pollution survenus dans le passé sont à l'origine des études approfondies relatives à la pollution photo-oxydante dans les basses couches de l'atmosphère, et notamment la troposphère située jusqu'à 12 kilomètres d'altitude par rapport au niveau du sol.

Jusqu'en 1950, les accidents importants de pollution connus ont surtout eu lieu au cours des saisons hivernales et ont été attribués à une augmentation des concentrations du dioxyde de soufre, SO₂, et des particules en suspension présents dans l'atmosphère. En particulier, la vallée de la Meuse, en Belgique, fut touchée par un brouillard polluant au cours de l'année 1930, de même que la ville de Donora, aux Etats-Unis, en 1948.

De façon identique, la ville de Londres subit, au cours de plusieurs hivers (1952, 1956, 1957 et 1962), l'apparition de ce brouillard polluant dense durant plusieurs jours, au cours desquels une augmentation du nombre de décès et de maladies a pu être relevée.

Ce brouillard a rapidement pris le nom de **smog**, qui provient de la combinaison des termes "*smoke*" (fumée) et "*fog*" (brouillard).

En 1944, Los Angeles fut la première ville où un épisode de smog a été observé en période estivale. Depuis cette date, les habitants ont pu remarquer, régulièrement, la formation d'un smog en été ou au début de l'automne, accompagné de symptômes nocifs pour les êtres vivants, notamment une irritation des yeux et des difficultés respiratoires, mais aussi pour les végétaux.

Ces épisodes de pollution intense, devenus typiques, qui apparaissent par des temps chauds et ensoleillés, se manifestent par la présence d'un brouillard fortement concentré en oxydants, et particulièrement en ozone, d'où son nom de "smog photo-oxydant".

Le tableau 1.1 résume les différences de caractéristiques entre les épisodes de pollution photo-oxydante (cas de Los Angeles) et les smogs dits "sulfureux" (cas de Londres) (1).

TABLEAU 1.1

Comparaisons des caractéristiques générales des smogs de type sulfureux et photochimique (1)

CARACTERISTIQUES	SMOG SULFUREUX (Londres)	SMOG PHOTOCHIMIQUE (Los Angeles)
Premières identifications	18ième siècle	Milieu des années 1940
Polluants primaires	SO ₂ , particules	COV, NO _x
Polluants secondaires	H ₂ SO ₄ , aérosols, sulfates, acides sulfoniques, etc...	O ₃ , PAN, HNO ₃ , aldéhydes, nitrates, sulfates, etc...
Température	Froide (< 2°C)	Chaude (> 24°C)
Humidité relative	Importante, généralement temps brumeux	Faible, généralement temps chaud et sec
Type d'inversion	Radiative (au sol)	Subsidente (au-dessus du sol)
Heure des pointes de pollution	Tôt le matin	Entre midi et la soirée

Dès 1952, HAAGEN-SMIT (2) établit que le polluant majoritairement formé lors des épisodes de pollution photochimique est l'ozone, produit par la réaction entre les Composés Organiques Volatils (COV) et les oxydes d'azote (NO_x), en présence de radiation solaire, d'où le terme de "pollution photochimique" également attribué au smog photo-oxydant .

Les véhicules à moteur, circulant de façon dense dans les grandes agglomérations, ont été désignés comme étant la source majoritaire des COV et des oxydes d'azote, qui sont considérés comme les principaux polluants précurseurs de l'ozone (3).

D'autres paramètres favorisent également la formation de smogs photo-oxydants dans certaines grandes villes.

Ainsi, l'agglomération de Los Angeles, située dans la partie sud de la Californie, est une région relativement ensoleillée ; ses caractéristiques météorologiques et géographiques, associées à certains critères topographiques, notamment la présence de collines et de montagnes dans les directions nord, sud et est, qui forment une poche dans laquelle l'air se déplace assez lentement, en font un site privilégié pour l'apparition d'épisodes de pollution photochimique intenses.

De nos jours, l'apparition du smog photochimique s'étend à de nombreuses grandes agglomérations mondiales, avec une fréquence beaucoup plus importante que les années précédentes.

Depuis quelques années, la ville de Mexico est connue à travers le monde pour ses épisodes de pollution particulièrement intense ; en fait, elle réunit la plupart des conditions nécessaires à la formation des polluants photo-oxydants de façon relativement importante, ce qui en fait un site d'étude privilégié et particulièrement intéressant pour la prise en compte et la compréhension des processus de formation des polluants secondaires.

2 - Les mécanismes chimiques de formation des photo-oxydants

2.1 - Initiation des réactions photochimiques

L'oxygène moléculaire est l'un des composés majoritaires permanents de l'atmosphère terrestre.

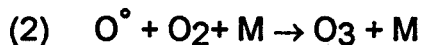
Dans les hautes couches de l'atmosphère, et notamment la stratosphère (située entre 12 et 50 kilomètres en altitude) représentée sur la figure 1.1, le rayonnement solaire est très énergétique puisqu'il n'a pas encore été absorbé.

L'oxygène peut y subir une photodissociation permettant la production d'oxygène atomique extrêmement réactif selon :



Cette réaction constitue la source principale de l'oxygène atomique à une altitude supérieure à 20 kilomètres.

L'oxygène atomique formé se combine à l'oxygène moléculaire pour former de l'ozone, O_3 , selon la réaction suivante:



(M est un corps quelconque de l'atmosphère qui permet de dissiper l'énergie dégagée par la réaction).

L'ozone absorbe fortement les radiations solaires de longueur d'onde comprises entre 210 et 290 nm, il peut alors être dissocié selon la réaction (3) :



Il s'établit ainsi naturellement un équilibre entre production et destruction de l'ozone, maintenant sa concentration sensiblement constante dans la stratosphère.

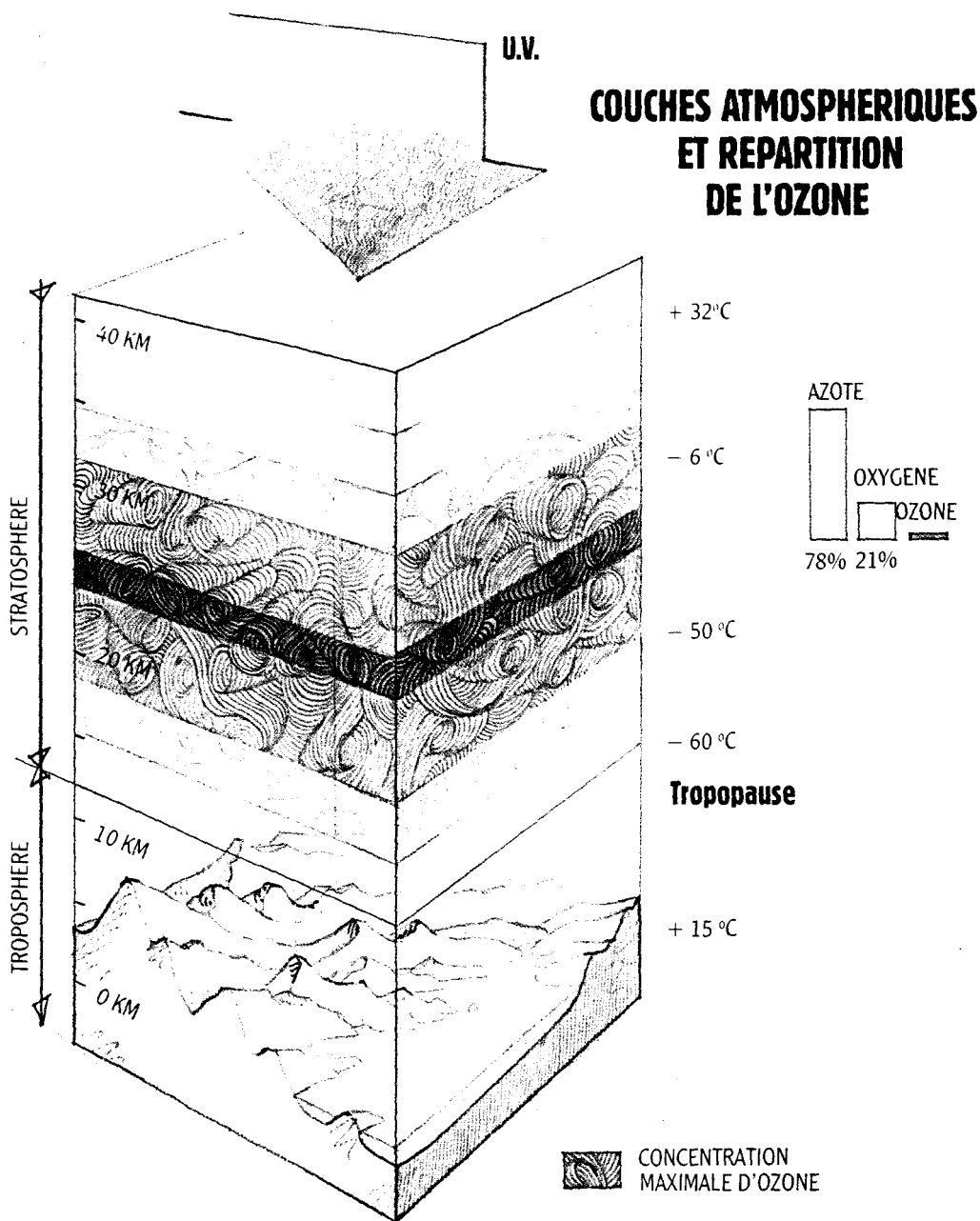


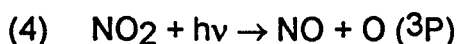
Figure 1.1 : Les différentes régions de l'atmosphère

En absorbant le rayonnement ultra-violet de longueur d'onde inférieure à 290 nm, l'ozone présent dans les hautes couches atmosphériques, joue le rôle de "filtre" qui empêche ces radiations d'atteindre la troposphère.

Les longueurs d'onde parvenant au niveau de la troposphère sont donc toutes supérieures à 290 nm.

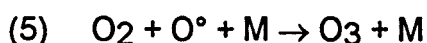
En conséquence, seules les réactions photochimiques mettant en jeu des molécules absorbant à des longueurs d'onde supérieures à 290 nm auront une incidence sur la chimie troposphérique.

Parmi ces molécules, le dioxyde d'azote, NO_2 , exposé à des radiations de longueurs d'ondes comprises entre 290 et 420 nm, se dissocie facilement, produisant du monoxyde d'azote, NO , et de l'oxygène atomique, O° , dans son état fondamental :



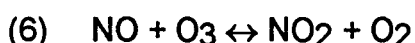
L'oxygène moléculaire présent dans la troposphère réagit avec l'oxygène atomique issu principalement de sa propre photodissociation, dans l'hypothèse où la troposphère ne subit aucune pollution.

La réaction est la suivante :



(M est un composé quelconque de l'atmosphère).

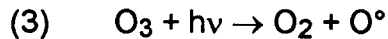
De l'ozone est ainsi formé et un équilibre peut s'établir, représenté par la réaction (6) :



Les réactions (4), (5) et (6) forment, dans la troposphère non polluée, un cycle faisant intervenir les espèces NO , NO_2 et O_3 ; il s'agit du **cycle de Chapman**.

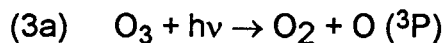
★ Photolyse de l'ozone

L'ozone présent dans la couche troposphérique, peut subir une photolyse par le rayonnement solaire; il est ainsi consommé, comme le décrit la réaction (3):

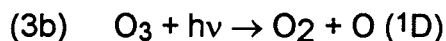


Selon la longueur d'onde du rayonnement considéré, l'oxygène atomique formé peut se trouver à l'état fondamental ou dans un état excité.

Si $\lambda > 320 \text{ nm}$, l'oxygène formé est à l'état fondamental :

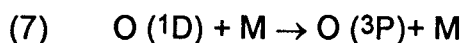


Si $300 < \lambda < 320 \text{ nm}$, l'oxygène formé se trouve alors dans un état excité :

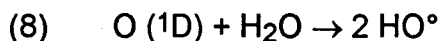


L'oxygène atomique, dans sa forme excitée O(1D), peut réagir selon deux modes différents :

(a) *Il peut perdre son excès d'énergie en subissant un choc avec une autre molécule quelconque M :*



(b) *O (1D) peut également réagir avec de la vapeur d'eau selon la réaction :*



Le radical hydroxyle HO[°] ainsi formé est **l'un des radicaux les plus réactifs de la chimie de la troposphère.**

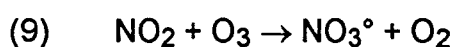
Il peut également être formé, dans la troposphère polluée, par la photolyse de nombreuses autres espèces.

Etant donné que sa formation provient de réactions photochimiques nécessitant donc le rayonnement solaire pour être initiées, le radical HO[°] est considéré comme étant à la base de la chimie troposphérique diurne.

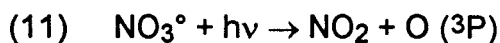
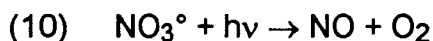
★ Réactions de l'ozone

D'autre part, l'ozone peut réagir avec le dioxyde d'azote, ceci souvent en fin de soirée, quand le rayonnement solaire est quasiment nul (les réactions (3) et (6) ne sont alors plus en concurrence) et que les teneurs en O₃ et NO₂ sont encore importantes.

La réaction mise en jeu est la suivante :



Notons que le radical NO₃[°] peut subir une photodissociation sous l'action du rayonnement ultra-violet selon les réactions (10) et (11) :



Compte tenu de sa grande photolysabilité, le radical NO₃[°] ne peut exister le jour ; en revanche, il est à la base de la chimie troposphérique nocturne.

2.2 - Mécanisme d'oxydation des Composés Organiques Volatils (COV) et formation de photo-oxydants

2.2.1 - Définition des COV

Il est important de définir, avant tout, le terme de "Composés Organiques Volatils" ou "COV".

La définition que nous retiendrons a été donnée par l'Agence Américaine pour la Protection de l'Environnement (U.S. EPA) (4) : "un COV est un composé organique qui, lorsqu'il est présent dans l'atmosphère, peut y séjourner assez longtemps pour participer aux réactions photochimiques. Alors qu'il n'y a pas de limite précise entre les composés organiques volatils et non-volatils, la fraction prédominante de COV représente les composés qui s'évaporent rapidement à température ambiante.

Presque tous les composés organiques qui peuvent être considérés comme des COV ont des pressions de vapeur supérieures à 0,1 mm Hg dans les conditions standards."

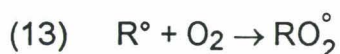
Les hydrocarbures sont des composés binaires de carbone et d'hydrogène dont certains sont des COV, c'est-à-dire qu'ils répondent à la définition précédente. Parallèlement, il faut préciser que tous les COV, selon les atomes qui les constituent, ne sont pas forcément des hydrocarbures. Parmi cette dernière classe de composés, le méthane (CH₄) est souvent exclu du terme de COV puisqu'il ne participe pas aux réactions photochimiques à faible échelle de temps.

2.2.2 - Réactions d'oxydation des COV

Les Composés Organiques Volatils (COV) jouent un rôle important dans la chimie des basses couches de l'atmosphère en s'insérant dans le cycle de Chapman décrit précédemment. Leur contribution à la formation des photo-oxydants dépend de la vitesse avec laquelle ils réagissent dans l'atmosphère et de la nature des produits formés. Le maillon décisif de la réactivité de chaque COV est leur attaque par le radical HO° selon la réaction (12) :



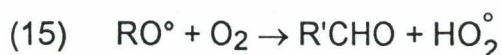
Le radical alkyle R° ainsi formé réagit alors avec l'oxygène moléculaire O₂ pour former le radical peroxy RO₂° :



Ce dernier radical est susceptible d'oxyder NO en NO₂ selon la réaction (14) :



Le radical RO° formé réagit alors avec l'oxygène moléculaire, ce qui conduit à la formation d'un **aldéhyde** de formule chimique R'CHO considéré comme un oxydant photochimique de la troposphère, et d'un radical hydroxyle HO₂°, comme l'indique la réaction (15) :



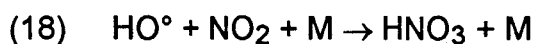
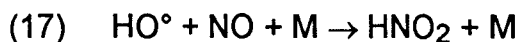
Le radical HO_2° oxyde à son tour NO en NO_2 :



Le radical HO° est régénéré, ce qui permet à la chaîne de réactions (12) à (16) de se produire plusieurs fois.

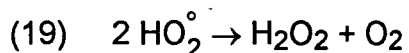
En revanche, la chaîne se termine si les espèces radicalaires HO° et HO_2° réagissent pour former des composés relativement stables.

- ★ Le radical HO° peut réagir avec les oxydes d'azote NO et NO_2 pour former respectivement l'acide nitreux HNO_2 [équation (17)] et l'acide nitrique HNO_3 [équation (18)].



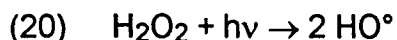
Rappelons que M est une molécule quelconque de l'atmosphère.

- ★ Le radical HO_2° peut former du peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , qui est un composé relativement stable, par recombinaison moléculaire :



Les trois produits issus de ces réactions (17) à (19) soit les acides nitreux et nitrique, ainsi que le peroxyde d'hydrogène, se retrouvent parfois dans les gouttes d'eau des nuages ou des précipitations et sont à l'origine du problème des pluies acides.

Le peroxyde d'hydrogène peut, par photolyse, devenir une source supplémentaire de radicaux HO° :



Cependant, cette réaction est de faible incidence, étant donné que la photolyse se produit assez loin du domaine de l'ultra-violet, pour des longueurs d'onde inférieures à 360 nm.

L'influence des COV sur la formation et l'équilibre de la concentration en ozone peut être résumée à l'aide de la figure 1.2.

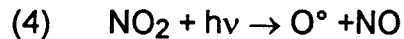
Cas A : En l'absence de COV, l'ozone est produit à partir de l'oxygène moléculaire et de l'oxygène atomique (formé par photolyse de NO₂) et il est décomposé par réaction avec NO.

La concentration en ozone, O₃, atteint ainsi un état d'équilibre.

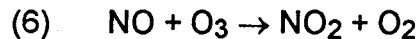
En effet,

$$[O_3] = \frac{k_4 [NO_2]}{k_6 [NO]}$$

avec : k₄ = constante d'équilibre de la réaction 4 rappelée ci-dessous,



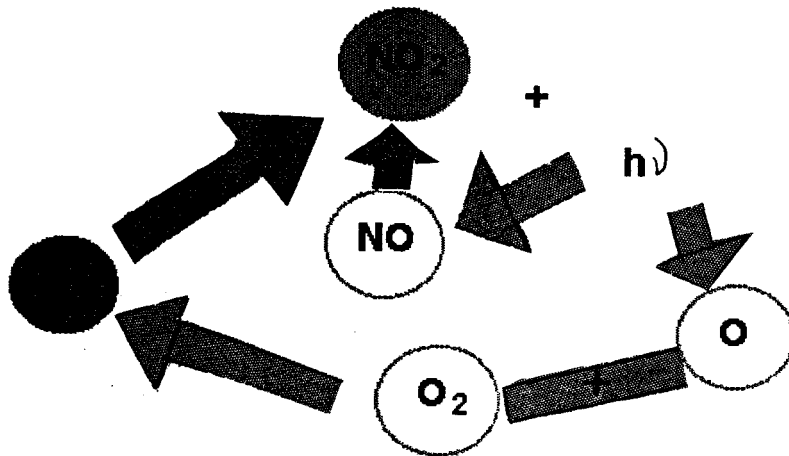
k₆ = constante d'équilibre de la réaction 6 rappelée ci-dessous,



Cas B : En présence des COV, la décomposition de l'ozone par NO est fortement réduite, à cause de la transformation de NO en NO₂, catalysée par des radicaux RO₂[°].

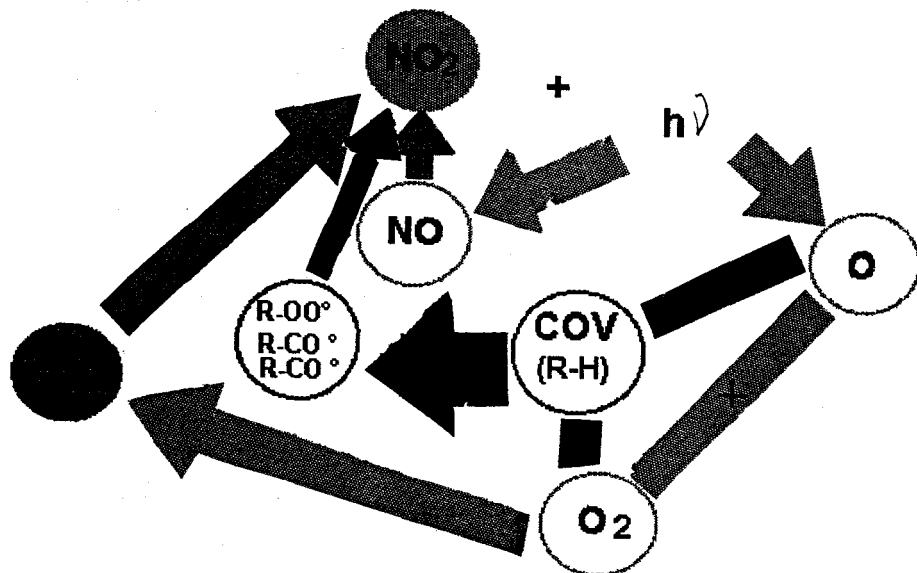
Ces radicaux RO₂[°] proviennent, entre autres, de la réaction des COV avec les radicaux hydroxyles HO[°].

Le monoxyde d'azote, NO, n'est donc plus disponible pour la réaction de décomposition de l'ozone, qui, donc, s'accumule.



Cas A : en absence de COV :

équilibre entre la production et la décomposition de l'ozone,
(cycle de Chapman)



Cas B : en présence de COV :

les COV empêchent la décomposition de l'ozone en réagissant avec NO

Figure 1.2 : Schématisation de l'intervention des COV dans le cycle photolytique du dioxyde d'azote

2.2.3 - Réactivité des COV

★ Les différentes approches

La réactivité d'un COV définit son importance dans la formation des polluants secondaires tels que l'ozone et le PAN.

En effet, chaque composé hydrocarboné diffère dans sa vitesse de réaction dans l'atmosphère et dans sa capacité à promouvoir ou inhiber la formation des photo-oxydants.

La définition de la réactivité d'un COV et les différentes techniques de détermination de celle-ci ont été l'objet de nombreux débats scientifiques.

La réactivité a été définie, dans les premières études, comme étant la vitesse à laquelle un composé organique réagit avec le radical HO°.

Ce critère est basé sur la reconnaissance de l'importance des réactions primaires des COV avec HO° dans la chimie troposphérique, bien que certains composés réagissent de façon non négligeable par d'autres processus, tels que les réactions avec l'ozone O₃ ou le radical NO₃°.

DARNALL (5) a ainsi proposé une échelle basée sur la réactivité relative de chaque COV au méthane et représentée par le tableau 1.2. Cette échelle montre que les hydrocarbures les plus réactifs sont les oléfines, ainsi que les aromatiques ; cependant on peut relever le cas du benzène qui reste peu réactif.

CARTER (6) a effectué une approche alternative, en définissant la réactivité d'un COV en termes d'effets incrémentés, dus à l'addition, dans une chambre de simulation, de petites quantités du composé à un mélange d'air contenant quatre autres COV et des oxydes d'azote.

TABLEAU 1.2**Réactivité de différents composés basés sur la réaction avec le radical HO° (5)**

COV	Réactivité relative au méthane
méthane	1
monoxyde de carbone	18
acétylène	23
éthane	33
benzène	180
propane	270
n-butane	375
isopentane	420
méthyléthylcétone	440
2-méthylpentane	670
toluène	750
n-propylbenzène	770
isopropylbenzène	770
éthylène	790
n-hexane	790
3-méthylpentane	900
éthylbenzène	1000
p-xylène	1530
p-éthyltoluène	1625
o-éthyltoluène	1710
o-xylène	1750
méthylisobutylcétone	1920
m-éthyltoluène	2420
m-xylène	2920
1,2,3-triméthylbenzène	3100
propène	3150
1,2,4-triméthylbenzène	4170
1,3,5-triméthylbenzène	6190
cis-2-butène	6730
alpha-pinène	8750
1,3-butadiène	9670
d-limonène	18800

Le mélange de COV, constitué de n-butane, de propène, de m-xylène et de trans-2-butène, a été choisi pour être représentatif, à la fois en terme de quantité de carbone et de réactivité par rapport au radical HO°, des émissions de COV du bassin de la côte sud de la Californie. Par exemple, les aldéhydes sont "représentés" par le trans-2-butène, qui réagit rapidement, dans les conditions expérimentales, pour former de l'acétaldéhyde. Il est difficile, en effet, d'effectuer des injections reproductibles d'aldéhydes dans une chambre de simulation.

Cette approche permet de prendre en compte tous les aspects des mécanismes de réaction des composés organiques et non seulement la réaction avec le radical HO°.

En effet, la notion de réactivité incrémentée, notée pour le cas d'un COV quelconque, $IR_t (\Delta [\text{COV}])$ pour un temps donné t, peut être définie par la formule suivante :

$$IR_t (\Delta [\text{COV}]) = \frac{R_t (\Delta [\text{COV}]) - R_0}{\Delta [\text{COV}]}$$

$R_t (\Delta [\text{COV}])$ correspond à la réactivité du COV étudié, au temps t, définie comme suit :

$$R_t (\Delta [\text{COV}]) = \Delta ([\text{O}_3] - [\text{NO}])_t = ([\text{O}_3]_t - [\text{O}_3]_0) - ([\text{NO}]_t - [\text{NO}]_0),$$

R_0 représente la réactivité observée dans les conditions initiales, c'est-à-dire lorsque $\Delta [\text{COV}] = 0$

Les expériences effectuées par CARTER et ATKINSON ont montré principalement l'importance de la réactivité du toluène sur la formation de l'ozone, comparé aux autres composés non-aromatiques étudiés.

D'autre part, HOUGH (7) a étudié la contribution de chaque famille de COV à la formation de l'ozone pour la ville de Londres, à partir d'un modèle mathématique (modèle AERE), et ceci pour différentes heures de la journée. Dans ce cas, la réactivité d'un COV revient à déterminer le nombre de molécules d'ozone formées pour chaque molécule de composé initialement présente dans l'atmosphère.

Les résultats obtenus lors de cette étude, et représentés sur la figure 1.3, montrent clairement que les COV aromatiques peuvent être considérés comme une source majoritaire vis-à-vis de la formation de l'ozone, de même que les alcènes dans une moindre mesure. Notons ainsi que l'éthylène est responsable de plus de 10 % de l'ozone formé, à 18 heures, dans le panache étudié.

D'après ces mêmes résultats, le méthane, CH₄, et le monoxyde de carbone, CO, ont contribué, à eux deux, à plus de 25 % de l'ozone qui s'est formé à 18 heures. Ce phénomène est important à signaler, puisque les deux composés initiaux cités précédemment sont souvent considérés comme peu réactifs vis-à-vis de la formation des photo-oxydants. Quand au dioxyde de soufre, SO₂, sa contribution à la formation de l'ozone varie entre 2 et 4 %, selon les heures considérées.

En 1991, DERWENT et JENKIN (8) ont défini, pour la première fois, un indice qui peut être formulé pour chaque COV et dont l'objectif est de traduire, de façon la plus simple possible, son potentiel de formation de l'ozone par unité de masse émise. Il s'agit du "potentiel de formation photochimique de l'ozone", noté POCP ("Photochemical Ozone Creating Potential") et défini par la formule suivante, pour un COV quelconque noté i :

$$\text{POCP}_i = \frac{\frac{\text{diminution de } [O_3] \text{ sans le COV } i, \text{ en milieu d'après - midi}}{\text{émissions en COV intégrées, en milieu d'après - midi}}}{\frac{\text{diminution de } [O_3] \text{ sans l'éthylène, au temps } t}{\text{émissions en éthylène intégrées, au temps } t}} \times 100$$

L'éthylène est le composé choisi pour normaliser les valeurs de POCP, d'une part pour son importante participation aux réactions de formation de l'ozone, mais aussi parce qu'il est fréquemment mesuré dans l'atmosphère.

Un indice analogue au POCP a été défini pour la formation du PAN et a pris le nom de PPCP ("Photochemical PAN Creating Potential").

Dans l'étude de DERWENT et JENKIN, les auteurs ont estimé le POCP de plusieurs COV, en omettant volontairement, lors des calculs effectués à l'aide d'un modèle mathématique (modèle de Harwell à approche lagrangienne), la contribution des émissions du COV à étudier parmi un mélange de 69 composés organiques présents initialement dans l'atmosphère.

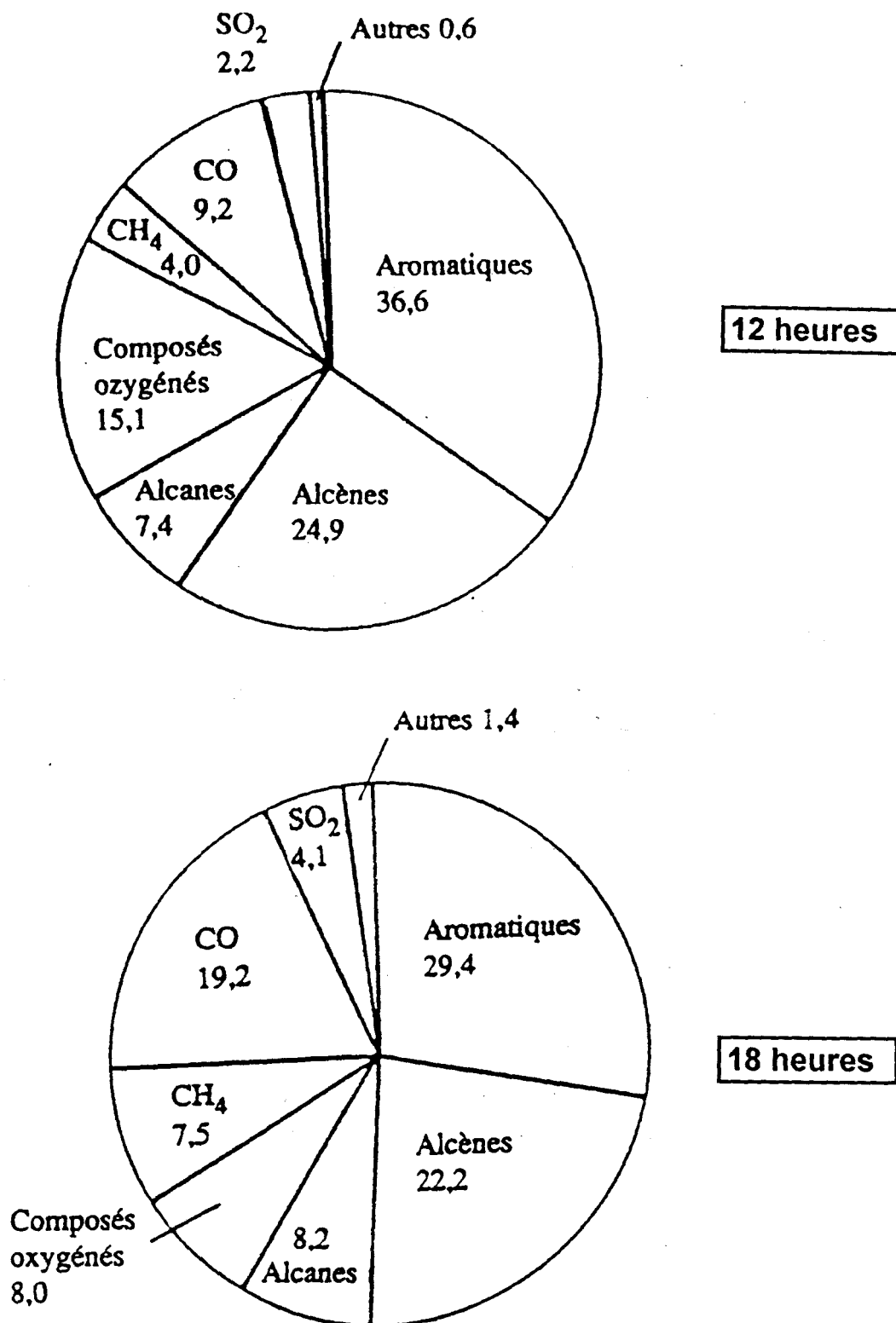


Figure 1.3 : Pourcentage d'ozone présent dans le panache de Londres à 12 heures et 18 heures, qui peut être attribué aux différentes classes de composés précurseurs (7)

La figure 1.4 indique les valeurs moyennes de POCP, ainsi que les écarts-types correspondant, pour quelques COV. Les plus forts potentiels (supérieurs à 100) correspondent à certains alcènes relativement légers et notamment et à des COV aromatiques, tels que les xylènes et les triméthylbenzènes.

★ Synthèse des différentes études

Les différentes études que nous venons de citer ont permis de démontrer de façon générale, l'importance de la contribution des COV de type oléfiniques et aromatiques pour la formation de l'ozone troposphérique.

Des recherches ont été effectuées dans ce domaine par notre équipe, pour tenter de cerner la réactivité des différentes familles de COV mises en jeu dans les mécanismes chimiques insérées dans le modèle mathématique avec lequel nous travaillons (modèle EKMA) et dont le principe sera décrit ultérieurement (9, 10). Les résultats obtenus, représentés sur la figure 1.5, ont permis de mettre en évidence, de façon générale, que les espèces les plus réactives vis-à-vis de la formation de l'ozone sont celles appartenant à la famille des xylènes, du formaldéhyde et des oléfines.

Dans le cas d'une telle étude effectuée par modélisation, ce qui est également le cas pour les travaux de HOUGH, les conclusions ne portent que sur des familles de COV puisque les mécanismes chimiques utilisés sont souvent condensés et ne prennent pas en compte la réactivité spécifique de chaque COV, comme on peut le faire plus facilement par des études à l'aide de chambres de simulation.

2.3 - Chimie des aldéhydes dans la troposphère

Comme nous l'avons noté dans les réactions décrites précédemment, les aldéhydes sont obligatoirement formés dans la chaîne de réactions issue de l'attaque d'un COV par le radical hydroxyle HO°.

Ces composés, appartenant à la famille des oxydants photochimiques, jouent un rôle-clé dans la chimie troposphérique.

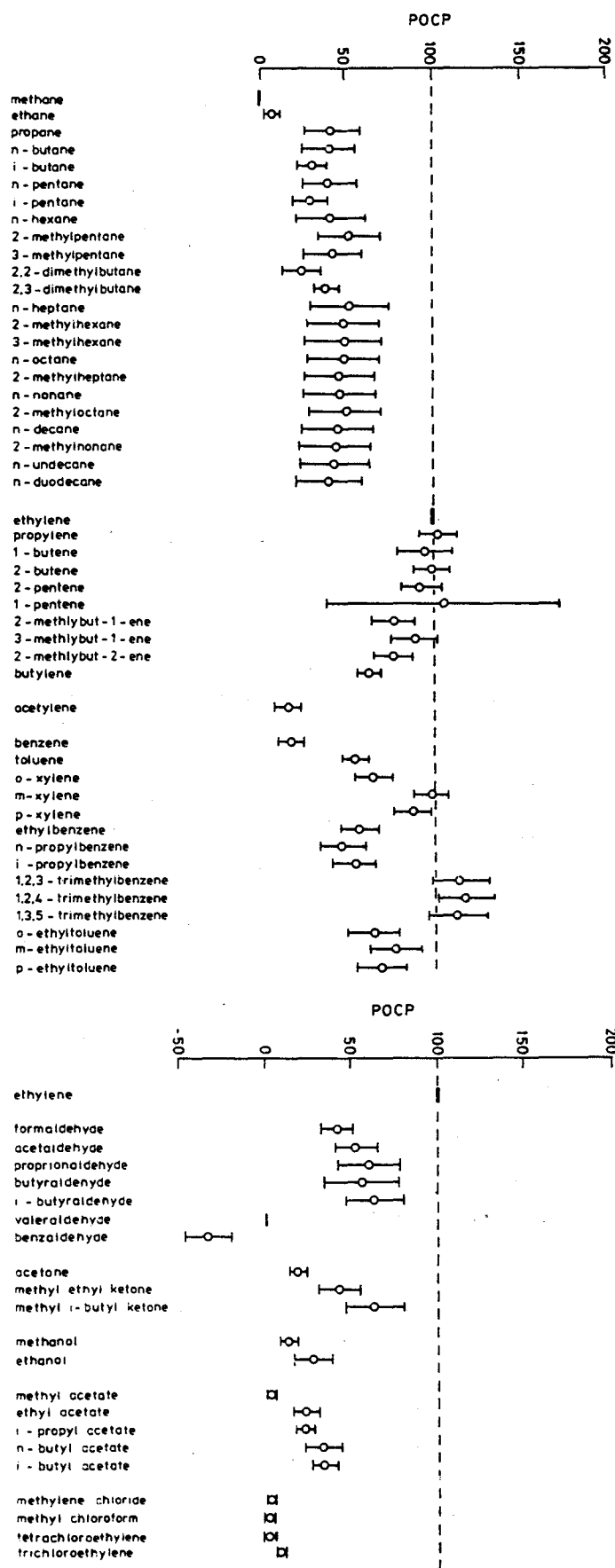
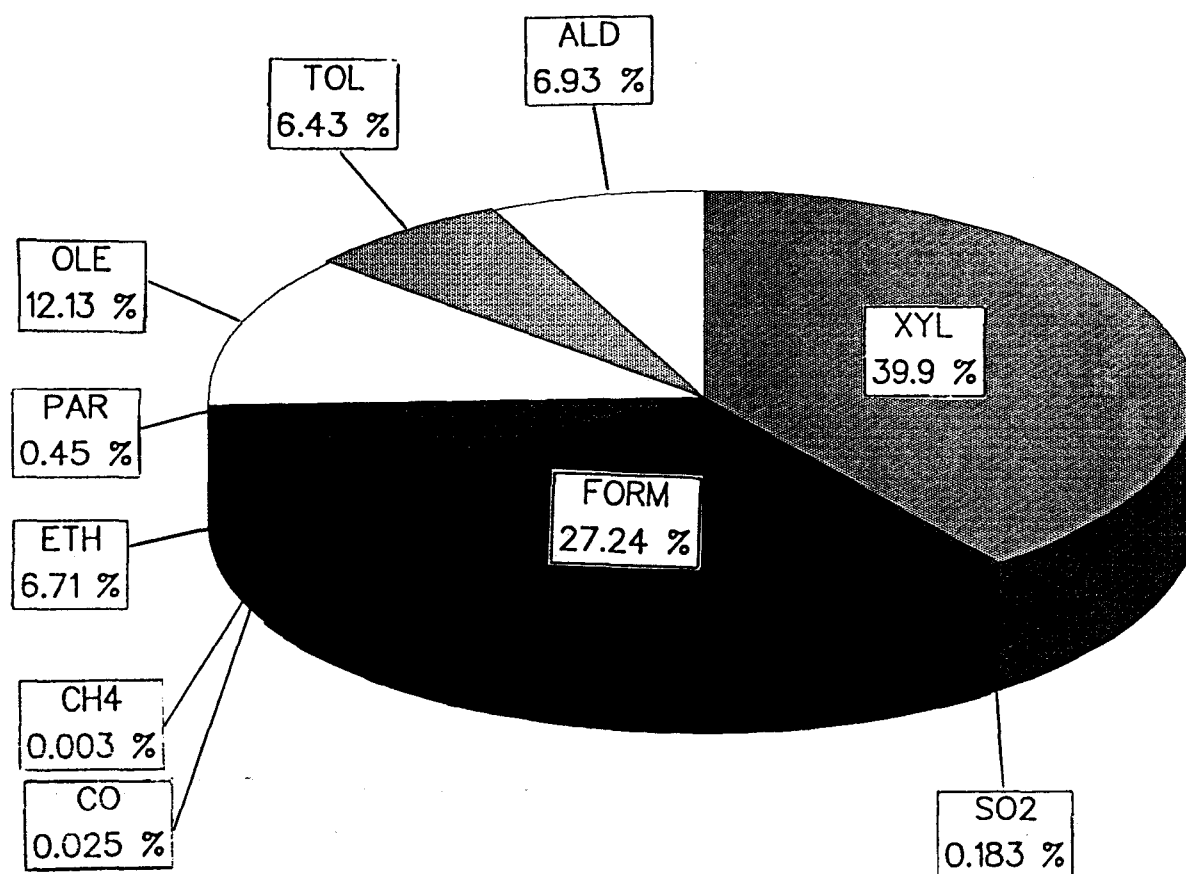


Figure 1.4 : Valeurs moyennes et écarts-types de POCP déterminés pour quelques COV (8)



Signification des abréviations :

PAR : famille des paraffines

OLE : famille des oléfines

ETH : famille de l'éthylène

FORM : famille du formaldéhyde et des carbonyles

ALD2 : famille de l'acétaldéhyde et des dicarbonyles

TOL : famille du toluène

XYL : famille des xylènes

Figure 1.5 : Représentation de la réactivité des familles structurales d'hydrocarbures sur la formation de l'ozone (10)

En effet, les composés carbonylés sont une source essentielle de radicaux libres dans la troposphère, et même la source la plus importante dans les atmosphères moyennement et fortement polluées.

2.3.1 - Formation des aldéhydes

Les aldéhydes sont principalement des produits de la combustion incomplète des différents types d'hydrocarbures.

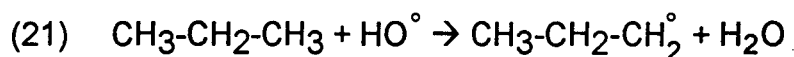
★ Les alcanes

Le temps de résidence des alcanes dans la troposphère est très long, puisque ceux-ci réagissent lentement avec le radical HO° , et pratiquement pas avec les autres oxydants HO_2° , NO_3° et O_3 .

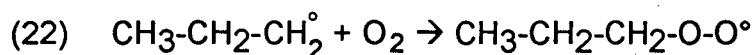
- Réaction avec HO°

Le tableau 1.3 donne les constantes de vitesse relatives à la réaction de quelques alcanes avec le radical HO° , selon les travaux d'ATKINSON (11).

Si on prend le cas du propane, les réactions qui se produisent sont les suivantes :



Le radical alkyl formé réagit avec l'oxygène pour former un autre radical de type alkylperoxy qui réagira lui-même avec le monoxyde d'azote selon les équations (22) et (23) :



Le radical alkoxy réagit alors avec l'oxygène pour former un aldéhyde selon l'équation :

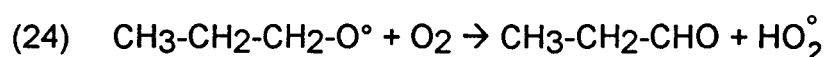


TABLEAU 1.3

Constantes de vitesse k à 298 K et paramètres C et D de l'équation $k = C \times T^2 \times e^{-D/T}$ pour la réaction de quelques alcanes avec HO° (11)

ALCANE	$k \cdot E+12$ (cm ³ . molécule ⁻¹ . s ⁻¹)	$C \cdot E+08$ (cm ³ . molécule ⁻¹ . s ⁻¹)	D (K)
méthane	0,00836	6,95	1282
éthane	0,268	14,2	462
propane	1,15	15	44
n-butane	2,54	15,1	-190
2-méthylpropane	2,34	10,4	-277
n-pentane	3,94	21	-223
2-méthylbutane	3,9		
2,2-diméthylpropane	0,849	17,9	-187
n-hexane	5,61		
2-méthylpentane	5,6		
3-méthylpentane	5,7		
2,2-diméthylbutane	2,32	*	*
2,3-diméthylbutane	6,3	+	+
n-heptane	7,15		
2,2-diméthylpentane	3,4		
2,4-diméthylpentane	5,1		
2,2,3-triméthylbutane	4,23	9,04	-495
n-octane	8,68	++	++
2,2,4-triméthylpentane	3,68	\$	\$
2,3,4-triméthylpentane	7		
2,2,3,3-tétraméthylbutane	1,08	16,3	-86
n-nonane	10,2		
n-décane	11,6		
n-undécane	13,2		
n-dodécane	14,2		
n-tridécane	16		
n-tétradécane	19		
n-pentadécane	22		
n-hexadécane	25		
cyclopropane	0,07		
cyclobutane	1,2		
cyclopentane	5,16	21,3	-299
cyclohexane	7,49	26,6	-344
cycloheptane	12,5		
méthylcyclohexane	10,4		
cis- et trans- bicyclo [4,4,0] décane	20		

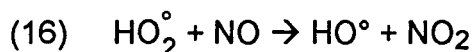
* Expression d'Arrhénius recommandée (245 - 330 K) : $k = 2,84 \times 10^{-11} \cdot e^{-747/T}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹

+ Indépendante de la température dans le domaine ~ 250-500 K

++ Expression d'Arrhénius recommandée (300 - 500 K) : $k = 3,15 \times 10^{-11} \cdot e^{-384/T}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹

\$ Expression d'Arrhénius recommandée (300 - 500 K) : $k = 1,61 \times 10^{-11} \cdot e^{-440/T}$ cm³.molécule⁻¹.s⁻¹

Le radical HO° est régénéré selon la réaction (16) déjà citée :

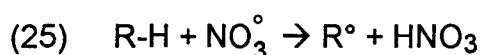


Nous noterons également que certains radicaux alkoxy peuvent subir des isomérisations ou des décompositions.

- Réaction avec NO₃°

Le radical NO₃° réagit peu avec les alcanes, étant donné que l'oxydation de ces derniers se fait principalement par l'intermédiaire du radical hydroxyle.

La réaction avec le radical NO₃°, qui a lieu principalement la nuit, forme un radical alkyl, ainsi que l'acide nitrique HNO₃ selon :



Le radical R° peut évoluer, comme nous l'avons déjà décrit précédemment, et fournir des aldéhydes.

Le tableau 1.4 indique les valeurs des constantes de vitesse des principaux alcanes avec le radical NO₃° (11).

TABLEAU 1.4

Constantes de vitesse k pour la réaction de quelques alcanes avec le radical NO₃°, à la température de (296 ± 2) K (11)

ALCANE	$k \cdot E+17$ (cm ³ . molécule ⁻¹ . s ⁻¹)
n-butane	6,5
n-pentane	8
n-hexane	10,5
n-heptane	13,6
n-octane	18,1
n-nonane	23,9
2-méthylpropane	9,7
2,3-diméthylbutane	40,6
cyclohexane	13,4

★ Les alcènes

Les alcènes sont beaucoup plus réactifs que les alcanes. Ils réagissent avec HO° , O_3 et NO_3° principalement.

- Réaction avec HO°

Le radical hydroxyle peut réagir sur les alcènes selon deux mécanismes :

- par addition sur la double liaison : le radical intermédiaire se fragmente, ce qui fournit deux composés carbonylés,
- par transfert d'hydrogène : on obtient dans ce cas un aldéhyde insaturé.

La figure 1.6 illustre le cas de la réaction du propène avec le radical HO° .

Le rendement des deux mécanismes concurrents dépend de l'alcène de départ et des conditions expérimentales (température, pression...). Il faut noter cependant que la voie qui consiste en une addition est toujours prépondérante.

Le tableau 1.5 indique les constantes de vitesse concernant la réaction de quelques alcènes avec le radical hydroxyle (11).

- Réaction avec O_3

L'addition de l'ozone sur un alcène conduit, en premier lieu, à la formation d'un isoozonide qui se réarrange en ozonide (figure 1.7). Ce dernier, thermiquement stable, peut former un aldéhyde et un biradical qui porte le nom

d' "intermédiaire de CRIEGEE", de formule $\text{R} - \text{CH}_2 \begin{array}{l} \diagup \text{O}^\circ \\ \diagdown \text{O}^\circ \end{array}$, R étant un groupement

alkyle.

En réagissant avec NO , l'ozonide formé peut, dans certains cas, fournir un deuxième aldéhyde. Cette formation est concurrencée par un réarrangement des intermédiaires de CRIEGEE en acides carboxyliques, comme l'indique la figure 1.8 pour le cas du propène.

TABLEAU 1.5

Constantes de vitesse k à la température de 298 K et à la pression de 760 torr, et paramètres d'Arrhénius ($k = A \cdot e^{-B/T}$; $T < 425$ K) concernant la réaction de quelques alcènes avec le radical HO^\bullet (11)

ALCÈNE	k (298 K) . E+12 (cm ³ . molécule ⁻¹ . s ⁻¹)	A . E+12 (cm ³ . molécule ⁻¹ . s ⁻¹)	B (K)
éthène*	8,52	1,96	-438
propène**	26,3	4,85	-504
1-butène	31,4	6,55	-467
1-pentène	31,4		
3-méthyl-1-butène	31,8	5,32	-533
1-hexane	37		
3,3-diméthyl-1-butène	28		
1-heptène	40		
2-méthylpropène	51,4	9,47	-504
2-méthyl-1-butène	61		
cis-2-butène	56,4	11	-487
cis-2-pentène	65		
trans-2-butène	64	10,1	-550
trans-2-pentène	67		
2-méthyl-2-butène	68,9	19,2	-450
2,3-diméthyl-2-butène	110		
cyclopentène	67		
cyclohexène	67,7		
cycloheptène	74		
1-méthylcyclohexène	94		
alpha-pinène	53,7	12,1	-444
béta-pinène	78,9	23,8	-357
delta3-carène	88		
d-limonène	170		
1,3-butadiène	66,6	14,8	-448
2-méthyl-1,3-butadiène	101	25,4	-410

* $k = 9,0 \times 10^{-12} (T / 298)^{-1,1} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

** $k = 2,8 \times 10^{-11} (T / 298)^{-1,3} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

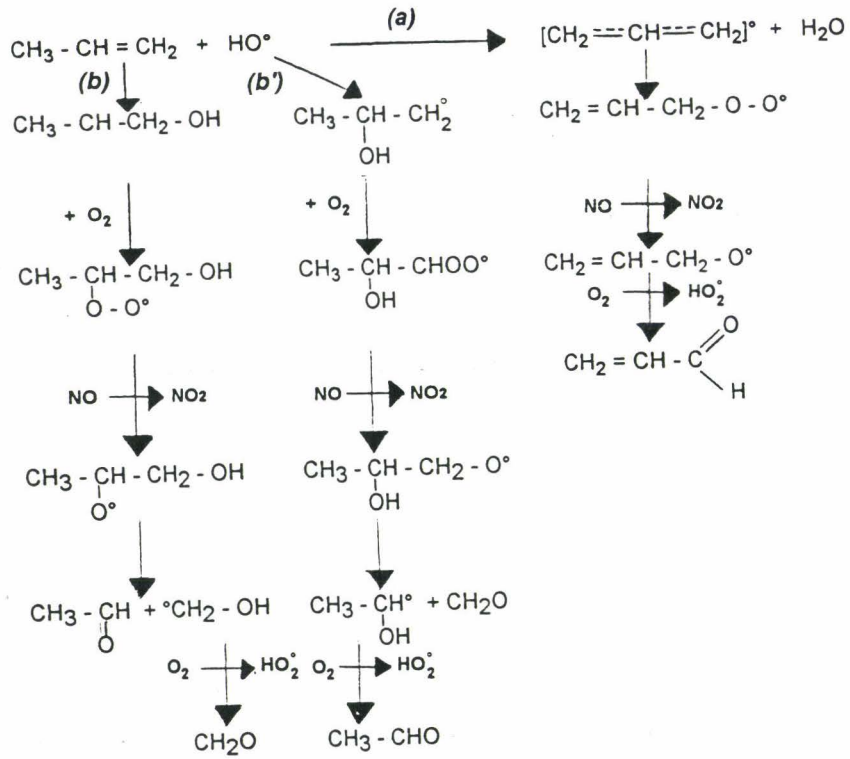


Figure 1.6 : Mécanisme de photo-oxydation troposphérique du propène induit par le radical HO°

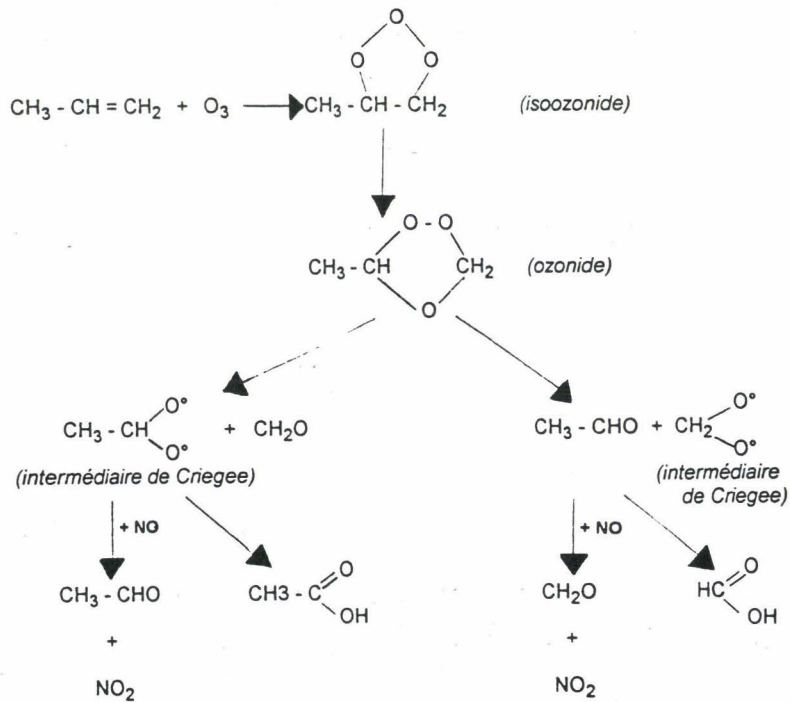


Figure 1.7 : Mécanisme de photo-oxydation troposphérique du propène induit par l'ozone

- Réaction avec NO_3°

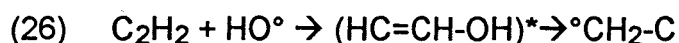
Le mécanisme de réaction d'un alcène avec le radical NO_3° est décrit sur la figure 1.8 pour le cas du propène.

On peut noter que le processus d'addition du radical NO_3° sur l'alcène est suivi de plusieurs étapes donnant naissance à deux aldéhydes.

★ Les alcynes

Leur réaction avec le radical HO° est lente par rapport au cas des alcènes.

L'acétylène est l'alcyne que l'on trouve le plus fréquemment dans l'atmosphère. SCHMIDT (12), en 1985, a proposé le mécanisme suivant pour ce composé :



Le radical formé réagit alors avec l'oxygène pour former le glyoxal $(\text{CHO})_2$ et régénérer le radical HO° selon l'équation :



Le tableau 1.6 indique les constantes de vitesse de quelques alcynes avec le radical HO° (11).

TABLEAU 1.6

Constantes de vitesse k , à 298 K et paramètres d'Arrhénius ($k = A \cdot e^{-B/T}$) pour la réaction de quelques alcynes avec le radical HO° (11)

ALCYNE	$k \cdot E+12$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	$A \cdot E+12$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	B (K)
acétylène	0,9	9,4	700
propyne	5,9		
1-butyne	8	8	0
2-butyne	27	10	-300

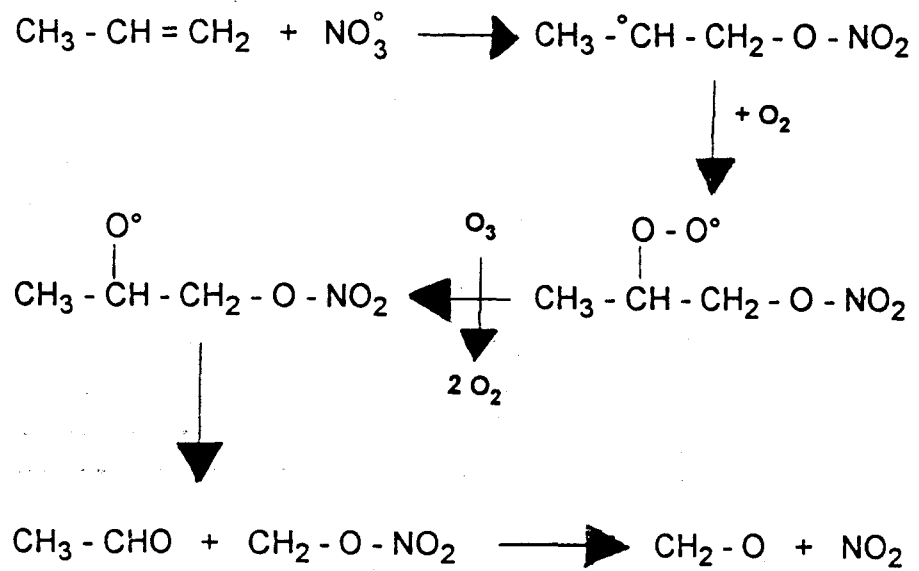


Figure 1.8 : Mécanisme de photo-oxydation troposphérique du propène induit par le radical NO_3°

★ Les composés aromatiques

La formation d'un aldéhyde peut se réaliser par attaque du radical HO° sur un aromatique, mais ce n'est pas le produit principal de la réaction.

Le mécanisme est décrit sur la figure 1.9 pour le cas du toluène.

Le tableau 1.7 indique les constantes de vitesse pour la réaction de quelques composés aromatiques avec le radical HO° (11).

TABLEAU 1.7

Constantes de vitesse k à 298 K et à la pression atmosphérique, pour la réaction de quelques composés aromatiques avec le radical HO° (11)

COMPOSE AROMATIQUE	k (298 K) . E+12 (cm ³ . molécule ⁻¹ . s ⁻¹)	$k_a / (k_a + k_b)$ (298 K)
benzène	1,23*	0,05
toluène	5,96**	0,12
éthylbenzène	7,1	
n-propylbenzène	6	
isopropylbenzène	6,5	
t-butylbenzène	4,6	
o-xylène	13,7	0,1
m-xylène	23,6	0,04
p-xylène	14,3	0,08
o-éthyltoluène	12,3	
m-éthyltoluène	19,2	
p-éthyltoluène	12,1	
1,2,3-triméthylbenzène	32,7	0,06
1,2,4-triméthylbenzène	32,5	0,06
1,3,5-triméthylbenzène	57,5	0,03
tétraline	34,3	
naphtalène	21,6	0,0018
1-méthylnaphtalène	53	
2-méthylnaphtalène	52	
2,3-diméthylnaphtalène	77	
benzaldéhyde	12,9	> 0,9
phénol	26,3	0,09
o-crésol	42	0,07
m-crésol	64	
p-crésol	47	

* $k = 2,47 \times 10^{-12} e^{-207/T} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (234 - 354 K) à ~100 torr

** $k = 1,81 \times 10^{-12} e^{355/T} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ (213 - 324 K)

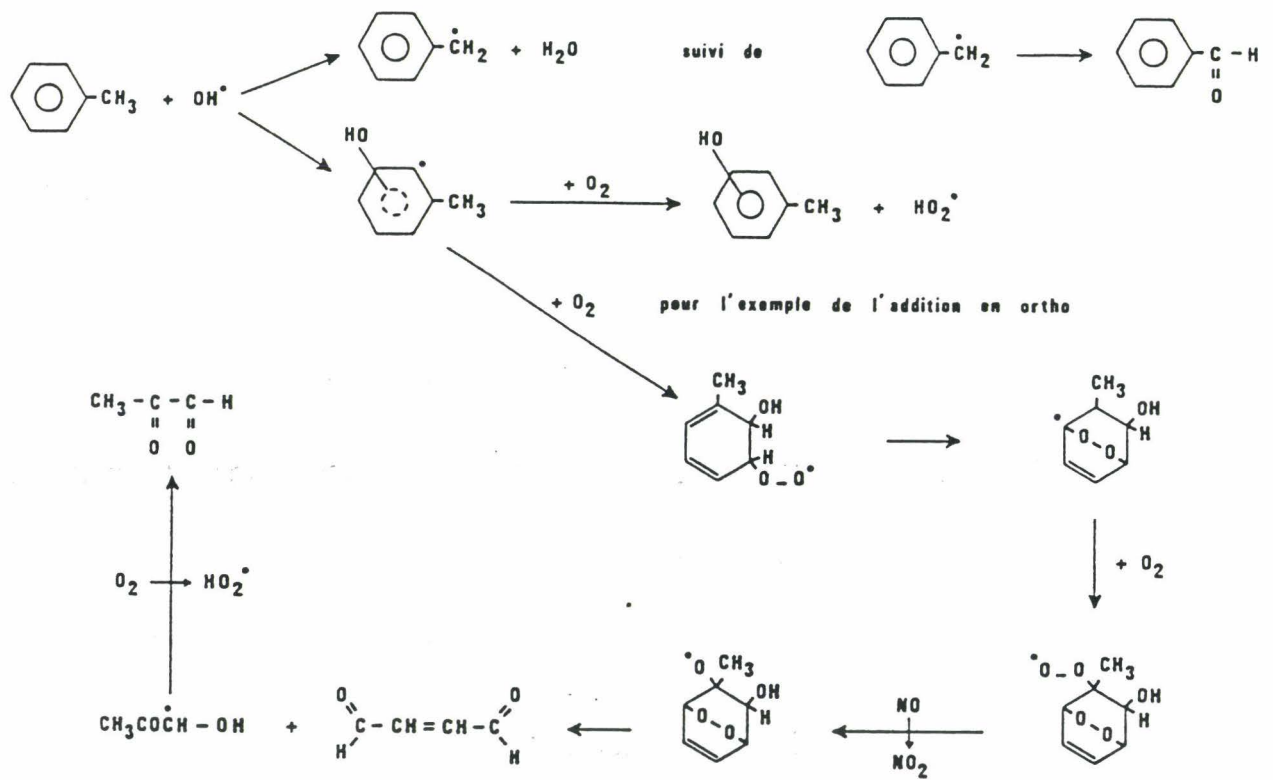


Figure 1.9 : Mécanisme de photo-oxydation troposphérique du toluène induit par le radical hydroxyle

Nous relèverons, en particulier, que les plus fortes réactivités, à la température de 298 K, concernent les méthyl et diméthyl substitués naphthalènes, le crésol, ainsi que les triméthylbenzènes.

Le rendement pour la formation du benzaldéhyde à partir de l'attaque de HO° sur le toluène est compris entre 7 et 10 %, d'après les études les plus récentes (13, 14).

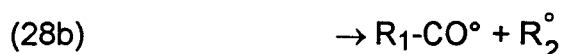
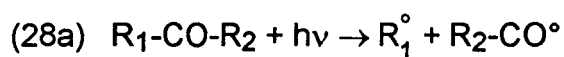
2.3.2 - Photolyse des aldéhydes

Les composés carbonylés subissent facilement une photolyse.

★ Mécanismes généraux de photolyse

Quatre mécanismes sont, à ce jour, proposés :

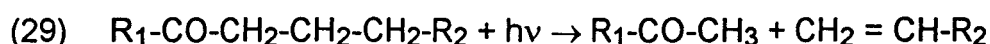
★ Le mécanisme de NORRISH I qui aboutit à la formation de deux radicaux :



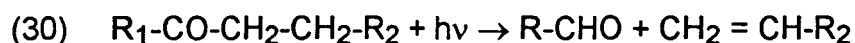
R₁ et R₂ étant des groupements alkyles.

Les radicaux formés sont rapidement convertis en radicaux HO° et HO₂° très réactifs, d'où l'importance de ce mécanisme pour la chimie troposphérique.

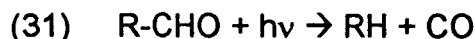
★ Le mécanisme de NORRISH II fournit un composé carbonylé et un alcène :



★ Le mécanisme de NORRISH III permet la formation d'un aldéhyde et d'un alcène :



★ Le mécanisme de perte de la molécule CO, produit également un hydrocarbure :

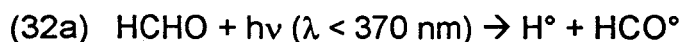


★ Exemples des aldéhydes les plus fréquents dans l'atmosphère

Les spectres d'absorption du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et du propionaldéhyde sont représentés sur la figure 1.10 (15).

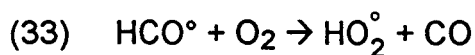
Le spectre du formaldéhyde, formé d'une série de pics distincts, diffère de ceux des aldéhydes supérieurs, formés d'une unique bande large continue. De plus, le formaldéhyde absorbe jusqu'à une longueur d'onde proche de 370 nm, alors que l'absorption des autres aldéhydes devient nulle pour les longueurs d'onde supérieures à 345 nm.

- Le formaldéhyde ne peut se photolyser que selon deux voies (16, 17, 18) :



La figure 1.11 donne les rendements quantiques de la photolyse de HCHO pour les deux mécanismes (19).

La réaction (32a) est la plus importante pour la chimie troposphérique, étant donné la formation de radicaux qui peuvent réagir pour former HO_2° et HO° .



La source de HO° peut être la réaction de HO_2° avec NO, déjà citée par ailleurs :



- L'acétaldéhyde est, avec le formaldéhyde, l'un des composés carbonylés les plus importants de la chimie troposphérique. Nous verrons, en effet, qu'il est à la base de la formation du nitrate de peroxyacétyle, noté PAN.

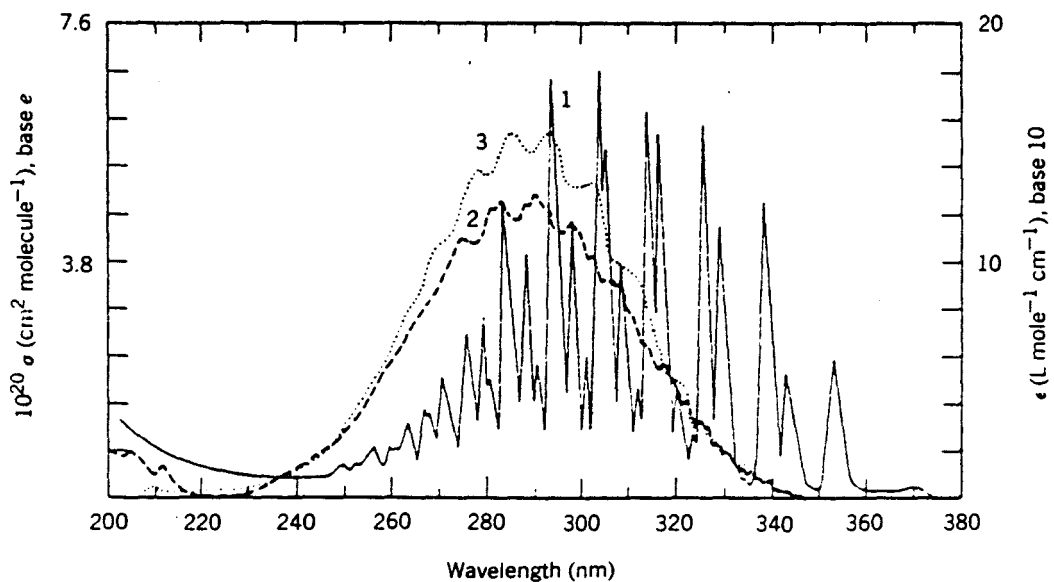


Figure 1.10 : Spectres d'absorption en phase gazeuse pour (1) le formaldéhyde, (2) l'acétaldéhyde et (3) le propionaldéhyde (15)

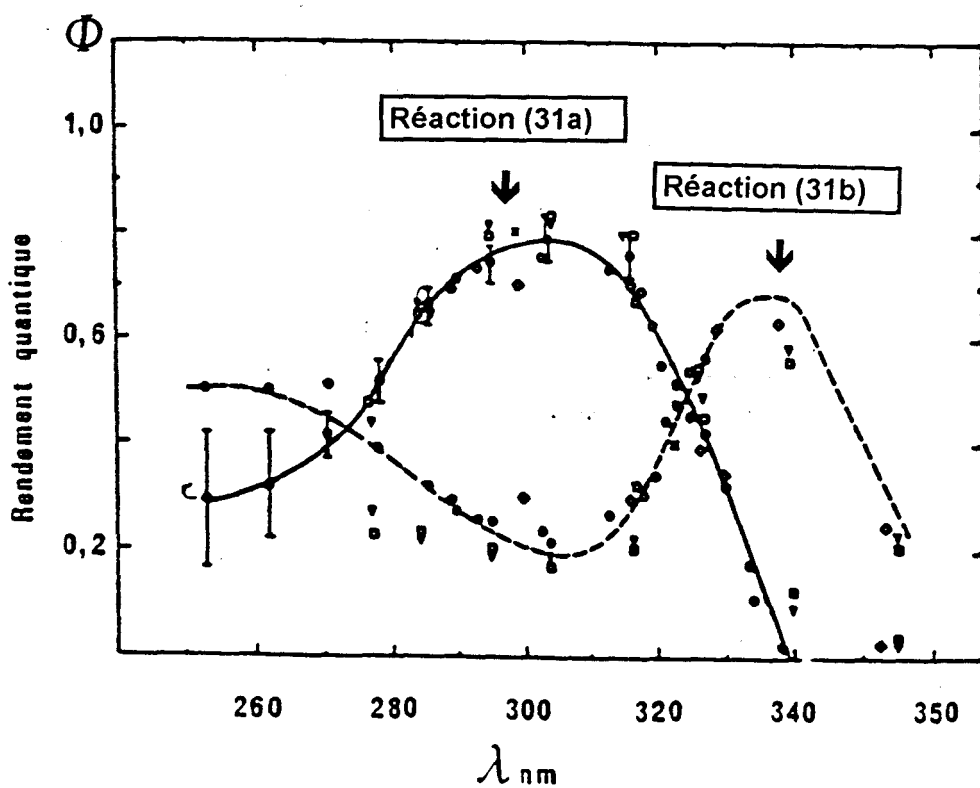
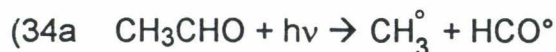


Figure 1.11 : Rendements quantiques des processus photochimiques primaires lors de la photo-oxydation du formaldéhyde, selon les réactions (31a) $\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H}^\circ + \text{HCO}^\circ$ et (31b) $\text{HCHO} + h\nu \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$ (19)

Cet aldéhyde présente quatre voies possibles de décomposition par photolyse :

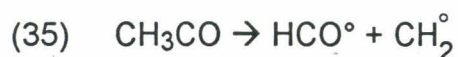


Les réactions prépondérantes sont représentées par les deux premières voies (34a) et (34b).

La figure 1.12 représente la variation des rendements quantiques primaires en fonction de la longueur d'onde pour les mécanismes (34a) et (34b) de la photolyse de l'acétaldéhyde (20).

D'après HOROWITZ et CALVERT (21), le mécanisme (34c) serait négligeable pour le domaine spectral étudié. Néanmoins, GILL et coll. (22) ont émis l'hypothèse que la faible constante de vitesse de photolyse de l'acétaldéhyde selon le processus (34a) ne peut être uniquement à l'origine des teneurs observées en radical HCO° .

Une partie proviendrait de la réaction thermique de CH_3CO formé par photolyse de l'acétaldéhyde selon la voie :



2.3.3 - Réactions des aldéhydes

Les aldéhydes réagissent avec les agresseurs classiques de la troposphère définis précédemment.

★ Réaction avec HO°

La réaction principale d'attaque d'un aldéhyde par le radical HO° fournit un radical du type RCO° et de l'eau H_2O (23) :



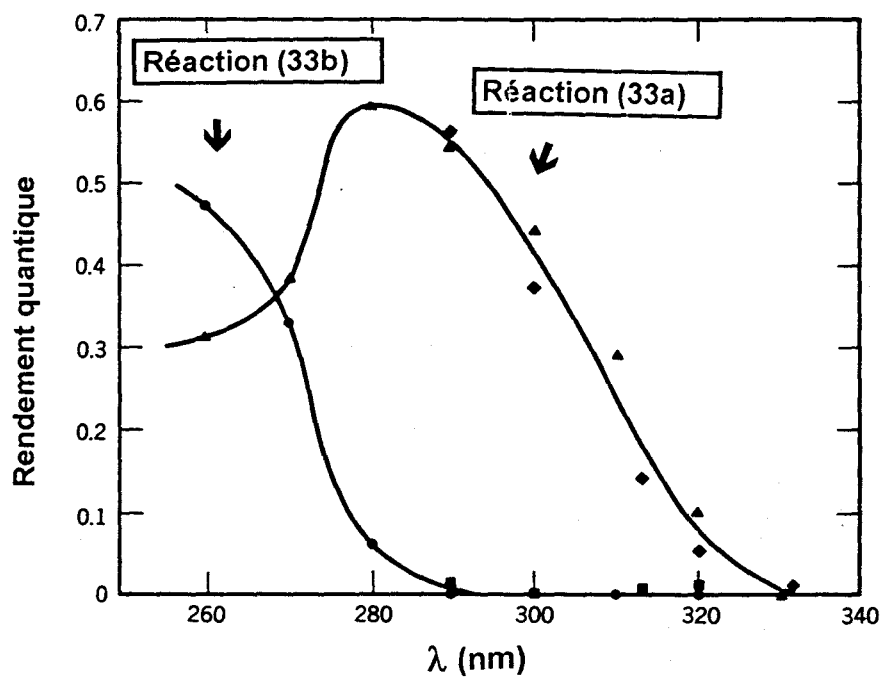
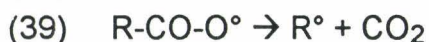
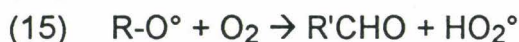


Figure 1.12 : Rendements quantiques primaires pour la photodissociation de l'acétaldéhyde selon les réactions (33a) $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_3^\circ + \text{HCO}^\circ$ et (33b) $\text{CH}_3\text{CHO} + h\nu \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO}$ (20)

Le radical RCO° produit peut réagir de nouveau avec les molécules O_2 et NO selon les réactions (37) à (39) :



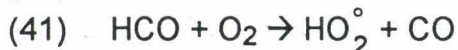
Le radical R° peut ensuite conduire à la formation d'un aldéhyde selon les équations (13) à (15), déjà décrites précédemment :



R'CHO est un aldéhyde ayant un atome de carbone de moins que l'aldéhyde de départ, RCHO , et va réagir de la même façon que celui-ci.

Cette chaîne de réaction qui conduit à chaque étape à la perte d'un atome de carbone provenant de l'aldéhyde de départ, aboutira à la formation du formaldéhyde.

Dans le cas du formaldéhyde, l'attaque par HO° fournit le radical HCO° ; ce dernier, en réagissant avec NO , régénère le radical HO° d'après les réactions (40), (41) et (16).



Dans le cas de faibles concentrations en monoxyde de carbone NO , le radical peroxyacyle R-CO-OO° peut également réagir avec NO_2 pour former des nitrates de peroxyacyle :



Si R est un groupement CH_3 , c'est-à-dire que le radical peroxyacyle formé provient de l'acétaldéhyde, le composé obtenu par la réaction (42) est le PAN ou nitrate de peroxyacétyle.

La figure 1.13 indique les schémas d'oxydation troposphérique du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde.

Le tableau 1.8 résume les constantes de vitesse de réaction de quelques aldéhydes avec le radical HO° (24, 25).

TABLEAU 1.8

Constantes de vitesse pour la réaction de quelques aldéhydes avec le radical HO° (25)

k (OH) · E+12 (cm ³ · molécule ⁻¹ · s ⁻¹)	Auteur	Année	Technique
HCHO + HO° : k1			
< 7	Herron et Penzhorn	1969	ED - SM
14 + 3,5	Morris et Niki	1971	ED - SM
9,4 + 1,0	Atkinson et Pitts	1978	PE - FR
14,4 + 0,8	Niki et coll.	1978	MR
6,5 + 1,5	Smith	1978	ED - SM
9,9 + 1,1	Stief et coll.	1980	PE - FR
10,43 + 0,92	Carlier et coll.	1986	MR
CH3CHO + HO° : k2			
15 + 3,8	Morris et coll.	1971	ED - SM
< 20	Cox et coll.	1976	MR
16 + 1,6	Atkinson et Pitts	1978	PE - FR
15,2 + 1,6	Niki et coll.	1978	MR
12 + 0,4	Kerr et Sheppard	1981	MR
12,2 + 0,25	Semmes et coll.	1985	MR
15,94 + 1,64	Carlier et coll.	1986	MR
CH2=CHCHO + HO° : k3			
19 + 2	Kerr et Shepard	1981	MR
28,22 + 0,78	Carlier et coll.	1986	MR
C6H5CHO + HO° : k4			
12,8 + 0,8	Niki et coll.	1978	MR
11 + 2	Kerr et Sheppard	1981	MR
6,70 + 0,22	Carlier et coll.	1986	MR
CH3(CH2)4 CHO + HO° : k5			
19,60 + 0,79	Carlier et coll.	1986	MR

ED = réacteur à écoulement et à décharge

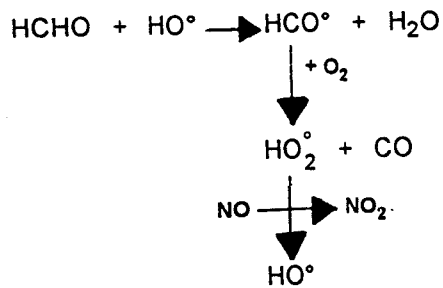
SM = spectroscopie de masse

PE = photolyse éclair

FR = fluorescence résonante

MR = mesure relative

★ Cas du formaldéhyde



★ Cas de l'acétaldéhyde

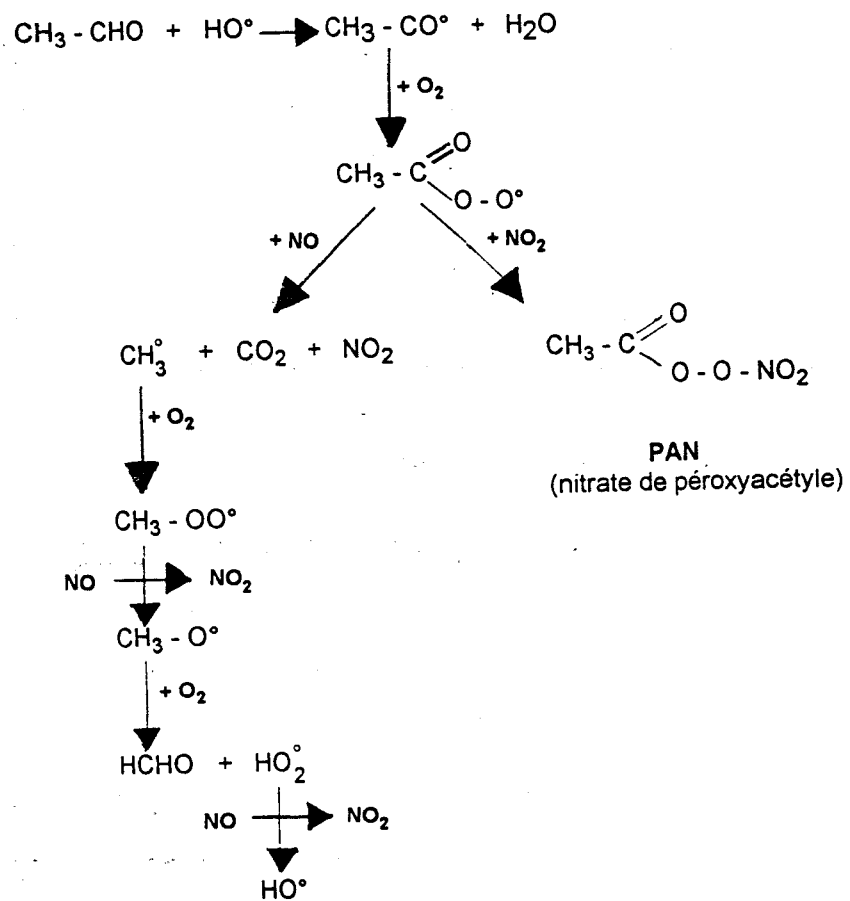


Figure 1.13 : Mécanisme d'oxydation troposphérique du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde par le radical HO[•]

On peut remarquer la dispersion des valeurs des constantes de vitesse qui peuvent être relevées dans les différents travaux. L'origine exacte des écarts est difficile à cerner, étant donné la diversité des techniques employées et les conditions opératoires différentes (concentration, pression, température...).

Le formaldéhyde possède la constante de vitesse la plus forte vis-à-vis de la réaction avec HO° . Pour les aldéhydes aliphatiques, la réactivité avec HO° semble diminuer avec le nombre d'atomes de carbone.

Le benzaldéhyde, par contre, est beaucoup plus réactif.

★ Réaction avec HO_2°

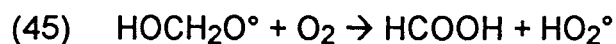
La réaction des aldéhydes avec le radical HO_2° a surtout été étudiée pour le cas du formaldéhyde (26); celle-ci est suffisamment rapide pour devenir parfois compétitive avec l'attaque par HO° (27).

Le mécanisme chimique consiste en une addition du radical HO_2° sur la double liaison carbonylée, avec formation d'un radical alkoxy, qui peut subir une isomérisation en radical peroxy relativement stable (28).

La réaction est la suivante :



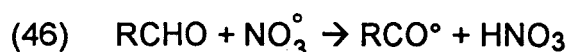
A son tour, le radical peroxy peut réagir avec NO puis O_2 pour former finalement de l'acide formique .



Le radical HO_2° est ainsi régénéré.

★ Réaction avec NO_3°

Rappelons que le radical NO_3° est l'oxydant photochimique principal intervenant dans la chimie troposphérique nocturne. Le mécanisme le plus probable mène à la formation d'un radical acyle RCO° et de l'acide nitrique, selon la réaction:



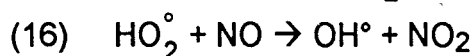
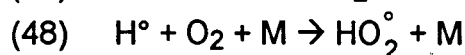
Les constantes de vitesse correspondantes, déterminées par CARLIER et coll. (24), qui confirment en général les valeurs trouvées par d'autres équipes, indiquent que le formaldéhyde semble être le composé qui réagit le plus rapidement avec le radical NO_3° .

Nous noterons cependant que les constantes de vitesse pour la réaction des aldéhydes avec le radical NO_3° ont été déterminées, dès les premières estimations, à partir de la constante d'équilibre de la réaction $\text{NO}_2 + \text{NO}_3^\circ \leftrightarrow \text{N}_2\text{O}_5$, dont la valeur présente des incertitudes relativement importantes (29). Ainsi, les constantes de vitesse déterminées en 1984 par ATKINSON (20) sont sous-estimées d'un facteur 1,8, d'après les travaux effectués plus récemment par CANTRELL (30).

2.4 - Rôle du monoxyde de carbone dans la formation du smog photo-oxydant.

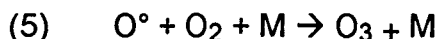
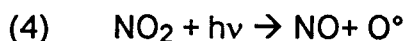
Pendant longtemps, le monoxyde de carbone était considéré comme trop peu réactif pour jouer un rôle déterminant dans l'accélération de la vitesse d'oxydation du NO en NO_2 , caractéristique du brouillard photochimique oxydant.

La molécule de CO peut subir une oxydation par le radical HO° , de la même façon que les COV :

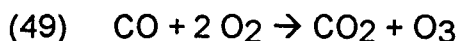


M représentant une molécule d'oxygène ou d'azote.

Si on considère les réactions déjà citées :



la synthèse des réactions (47), (48), (16), (4) et (5) donne l'équation stoéchiométrique suivante :

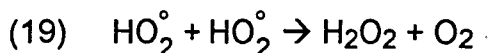


Une molécule d'ozone est donc produite pour chaque molécule de monoxyde de carbone oxydée.

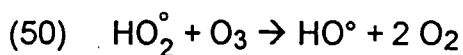
WESTBERG, COHEN et WILSON (31) ont apporté des preuves expérimentales du rôle de CO dans la formation du smog photochimique.

En irradiant un mélange d'isobutène, de NO ou de NO₂, en présence ou en absence de CO, et en suivant les variations des concentrations en ozone, entre autres, les auteurs ont montré que le monoxyde de carbone accélérât la disparition de l'isobutène et du NO, et accélérât la formation du NO₂ et de l'ozone.

Néanmoins, si la concentration en monoxyde d'azote NO est faible, la réaction (16) ne se produira pas de façon instantanée. Deux radicaux HO₂[°] pourront alors réagir ensemble pour former du peroxyde d'hydrogène selon la réaction (19) déjà décrite :



Le radical HO₂[°] peut également réagir avec une molécule d'ozone et concurrencer la réaction (16) :



L'ozone est ainsi consommé, quand le monoxyde d'azote est en concentration trop faible.

En 1983, FISHMAN et SEILER (32) ont montré que les profils en altitude de l'ozone, O_3 , et du monoxyde de carbone, CO, peuvent être corrélés.

Ainsi, la figure 1.14 montre un profil des teneurs en O_3 et CO en fonction de l'altitude, pour un site situé au-dessus de l'océan Pacifique, sur la côte californienne.

On remarque que les fluctuations des deux polluants sont similaires.

Les auteurs ont attribué les corrélations positives entre CO et O_3 à la production photochimique de l'ozone dans la troposphère, puisque l'oxydation de CO mène à la formation de l'ozone si la concentration en NO est suffisante.

Les corrélations négatives ont été attribuées à des injections stratosphériques d'ozone, que nous étudierons par la suite.

La figure 1.15 résume les résultats de l'étude précédente sur les deux hémisphères nord et sud.

Les meilleures corrélations ont été obtenues pour les latitudes situées entre 20° et 45° , dans l'hémisphère nord. Ceci prouve que, dans ces régions, les sources des précurseurs de l'ozone, c'est-à-dire les oxydes d'azote, NO_x , les COV et le monoxyde de carbone, CO, sont plus importantes que dans l'hémisphère sud.

2.5 - Synthèse des mécanismes d'oxydation dans la troposphère

La figure 1.16 constitue une synthèse des mécanismes troposphériques d'oxydation en phase gazeuse homogène (33).

Celle-ci permet de cerner la réelle complexité des réactions chimiques impliquées dans la formation des photo-oxydants en général, et que nous avons tenté de décrire de la façon la plus simple possible dans ce chapitre.

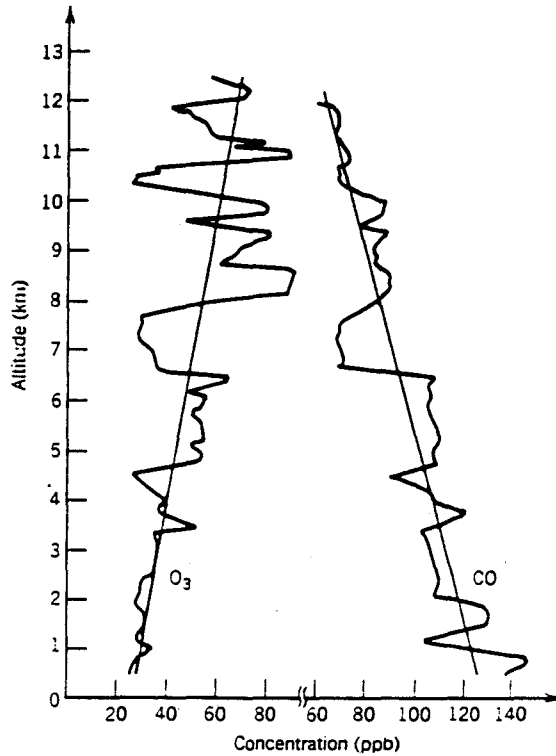


Figure 1.14 : Profil des concentrations en O_3 et CO en fonction de l'altitude, pour un site situé au-dessus de l'océan Pacifique ($41^\circ N$, $126^\circ W$), sur la côte californienne (32)

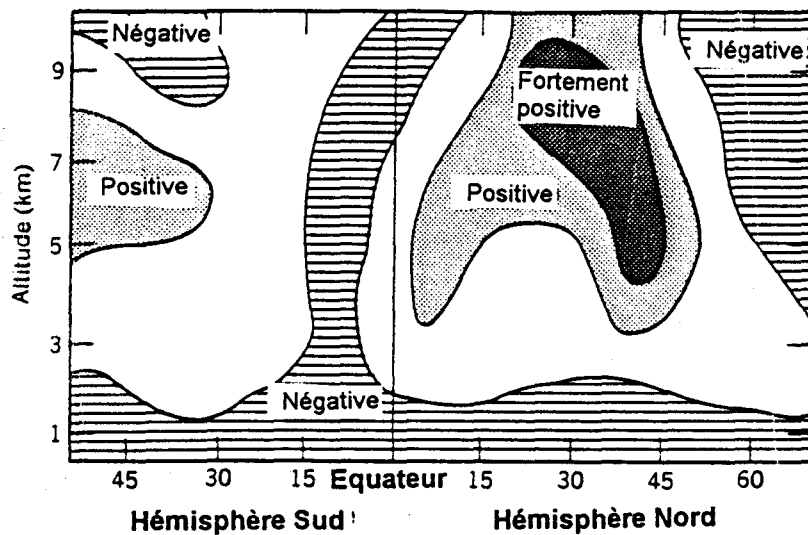


Figure 1.15 : Corrélation entre les teneurs en O_3 et en CO , pour différentes régions, en fonction de la latitude et de l'altitude (32)

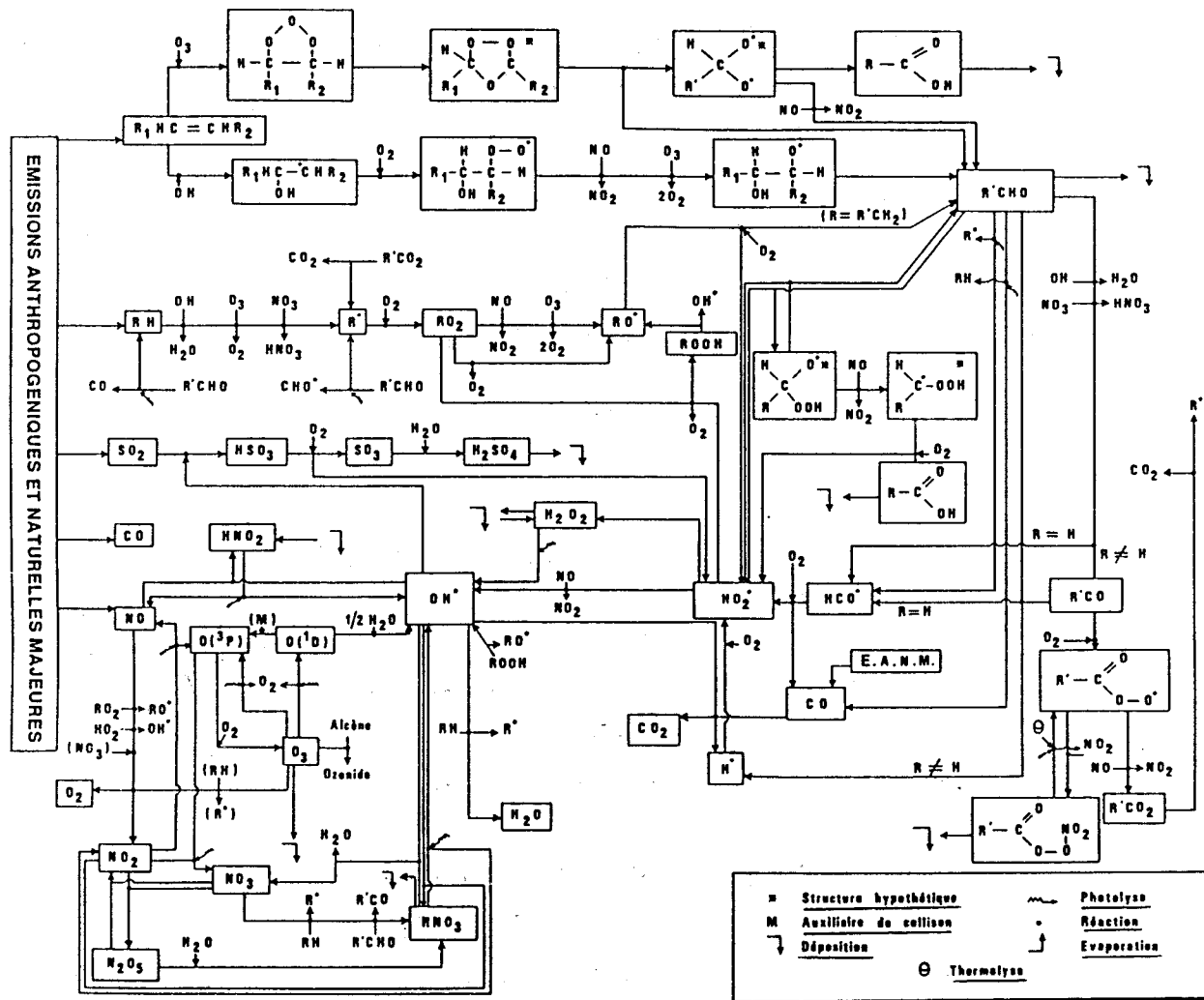


Figure 1.16 : Schéma simplifié des mécanismes troposphériques d'oxydation en phase gazeuse homogène (33)

3 - Les facteurs intervenant dans la formation des photo-oxydants

3.1 - Les polluants précurseurs

Lors d'une pollution d'origine photochimique, les espèces photo-oxydantes formées sont des polluants dits secondaires à caractère oxydant, qui proviennent des transformations physico-chimiques des polluants précurseurs, lors de leur dispersion et de leur transport dans l'atmosphère. D'après les mécanismes chimiques décrits précédemment, les principaux composés qui répondent à ces critères sont :

- l'ozone (O_3),
- le nitrate de peroxyacétyle (PAN),
- les aldéhydes (de formule générale $R-CHO$; R étant un groupement alkyle),
- le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2),
- les acides nitreux (HNO_2) et nitrique (HNO_3).

L'ozone est le photo-oxydant le plus étudié puisqu'il atteint souvent les concentrations les plus élevées lors d'une pollution photochimique intense. Avant de relever l'ordre de grandeur des teneurs des principaux polluants impliqués dans ce type de pollution, il est nécessaire de se référer à l'annexe 1, qui constitue une synthèse des principales unités de concentration utilisées dans le domaine de la chimie atmosphérique.

Le tableau 1.9 indique les teneurs maximales en ozone relevées dans différents pays (34, 35, 36, 37, 9). Ces teneurs sont supérieures à 100 ppb, alors que la concentration moyenne d'une atmosphère moyennement polluée n'excède pas 50 ppb.

Les précurseurs des oxydants photochimiques sont des polluants primaires émis directement dans l'atmosphère par des sources fixes, d'origine industrielle ou urbaine, et mobiles. Les principaux polluants primaires qui interviennent dans la formation de l'ozone sont :

- les oxydes d'azote (NO_x),
- les Composés Organiques Volatils (COV).

TABLEAU 1.9

*Concentrations maximales en ozone relevées dans différents pays
(34, 35, 36, 37, 9)*

PAYS	SITE	Période étudiée	Concentration maximale horaire en ozone
FRANCE	Fos-Berre	11-22 septembre 1987	240 ppb
	Rognac	1986	183 ppb
	Mardyck	1986	183 ppb
MEXIQUE	Mexico	Mars 1989	281 ppb
		1992	438 ppb
GRECE	Athènes	1989	188 ppb
ALLEMAGNE	Frankfort	1976-1982	205 ppb
	Köln-Godorf	1976-1986	272 ppb
PAYS-BAS	Delft	1976	200 ppb
	Toutes stations	1984-1985	166 ppb
GRANDE- BRETAGNE	Londres centre-ville	1972-1985	163 ppb
	Londres	1976	206 ppb
	banlieue	1984	160 ppb
AUTRICHE	Illmitz	1985	223 ppb

Le monoxyde de carbone (CO) intervient également dans les processus chimiques, mais dans une moindre mesure.

3.1.1 - Les oxydes d'azote

★ Définition

Comme nous l'avons vu précédemment dans l'étude des mécanismes, le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO₂), jouent un rôle essentiel dans la formation de la pollution photochimique.

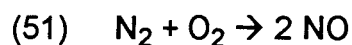
Les autres oxydes d'azote, tels que le protoxyde (N₂O), le sesquioxyde (N₂O₃) et le pentoxyde (N₂O₅) d'azote sont très peu réactifs vis-à-vis de la formation des oxydants photochimiques.

Aussi utilise-t-on souvent le terme NO_x pour désigner l'ensemble mixte NO + NO₂.

★ Origine

Les émissions anthropiques des oxydes d'azote NO_x sont principalement constituées du monoxyde d'azote NO.

Ce gaz est en effet le produit principal qui résulte de la combinaison de l'oxygène et de l'azote atmosphérique, lors des processus de combustion à haute température, selon la réaction endothermique suivante :



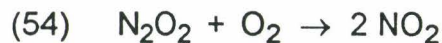
NO est présent dans les gaz d'échappement des véhicules à moteur, du cyclomoteur à l'avion.

Les sources fixes de production de NO sont les foyers de production thermiques, c'est-à-dire toutes les installations dans lesquelles on brûle aussi bien du charbon que du fuel-oil. De nombreuses mesures, effectuées sur différents types de foyers ont montré que les gros foyers produisent proportionnellement plus de NO que les petits foyers.

En ce qui concerne le dioxyde d'azote NO_2 , sa formation dans l'atmosphère résulte de l'oxydation directe du NO suivant la réaction :



La caractéristique de cette réaction est que le taux de réaction diminue quand la température augmente. La réaction doit être considérée comme composée de deux séquences distinctes :



La formation du dimère N_2O_2 est exothermique puisqu'une nouvelle liaison est formée. Un accroissement de température défavorise donc la formation de N_2O_2 , ce qui diminue le taux de réaction et la quantité de NO_2 formée.

Les gaz d'échappement des véhicules à moteur contiennent environ 1000 ppm de NO_x , dont 2 à 5 % de NO_2 .

★ Les sources d'émissions

Le tableau 1.10 indique le bilan des émissions d'oxydes d'azote en France, pour l'année 1989, selon le Ministère de l'Environnement (38).

La majorité des oxydes d'azote sont émis par les véhicules automobiles (76 %) et par les processus de combustion, en quantité moindre (18 %). Au total, les rejets annuels de NO_x sont de l'ordre de 1 700 000 tonnes.

La figure 1.17 donne l'évolution des émissions des oxydes d'azote, dans plusieurs pays, des années 1970 à 1990 (39). Les ordres de grandeur des émissions de NO_x de la plupart des pays industrialisés sont les mêmes.

La contribution des sources mobiles aux émissions totales des oxydes d'azote peut cependant varier de 30 à 80 %, d'un pays à l'autre (40).

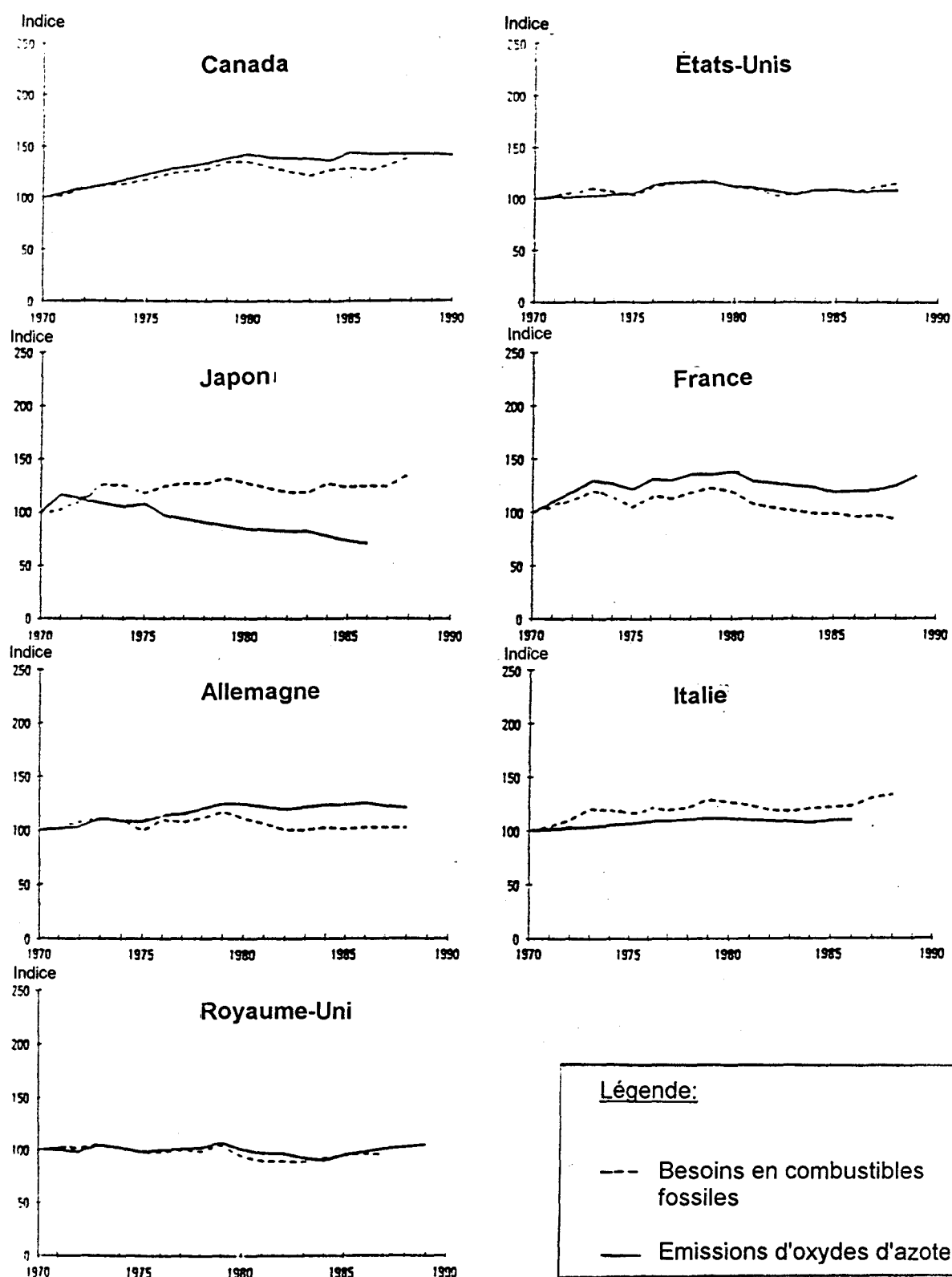


Figure 1.17 : Indice de variation des émissions anthropiques des oxydes d'azote en fonction du temps, pour différents pays industrialisés (l'indice 100 étant pris pour l'année 1970) (39)

TABLEAU 1.10***Inventaire des émissions d'oxydes d'azote en France, en 1989 (38)***

SECTEUR	QUANTITE EMISE EN 1989 (en kt)	%
Combustion :	312	18
<i>Résidentiel et tertiaire</i>	65	4
<i>Chauffage urbain</i>	12	1
<i>Industrie et agriculture</i>	97	5
<i>Centrales thermiques</i>	121	7
<i>Transformation d'énergie</i>	17	1
Procédés industriels	106	6
Transports	1342	76
TOTAL	1760	100

3.1.2 - Les Composés Organiques Volatils**★ Les sources d'émissions**

Les émissions mondiales de COV sont estimées à un milliard de tonnes par an. Elles sont d'origine naturelles (90 % des émissions totales) ou anthropiques (10 % des émissions totales).

Le tableau 1.11 indique les résultats de l'inventaire détaillé des émissions de COV en France, pour l'année 1985 (41).

• Emissions d'origine naturelle

Le méthane, de formule CH₄, constitue le composé hydrocarboné majoritairement émis par des sources naturelles (décomposition bactérienne de matières organiques sous conditions anaérobies, feux de végétation...); cependant, comme nous l'avons précisé lors de la définition de la notion de COV, il ne peut être raisonnablement pris en compte comme composé ayant un impact sur la formation photo-oxydante puisqu'il ne participe aux réactions de formation de l'ozone que sur une échelle de temps relativement importante.

TABLEAU 1.11**Inventaire des émissions de COV en France, en 1985 (41)**

ACTIVITES	EMISSIONS DE COV (en tonnes)		
	Impliquant des solvants	N'impliquant pas de solvants	Total
Combustions			
Production d'électricité		6	
Combustions industrielles		9 400	
Chauffage urbain		980	
Chauffage domestique		40 600	
TOTAL		50 980	50 980
Procédés Industriels			
Raffinage du pétrole, stockages et transferts de produits pétroliers		65 710	
Cokeries minières		1 050	
Sidérurgie		5 990	
Fonderie de fonte		3 490	
Chimie de base et chimie fine	73 600	6 500	
Parachimie	25 900		
Régénération des solvants	2 800		
Dégraissage des métaux	46 500		
Utilisation C.F.C (mousse, cryogénie)		48 000	
Application de la peinture	232 500		
Imprimerie	23 200		
Utilisation des colles et adhésifs	14 300		
Façonnage du caoutchouc	24 100		
Industrie textile	4 500		
Extraction huiles	3 000		
Production boissons alcoolisées		17 650	
Production de pain		18 800	
Élimination des déchets		1 070	
Nettoyage à sec	13 600		
TOTAL	464 000	165 510	632 150
Activités domestiques			
Application de la peinture	33 000		
Utilisation produits d'entretien	29 300		
Parfums et cosmétiques	32 000		
Lecture journaux et magazines	2 600		
Utilisation C.F.C. (propulsion)		32 000	
Tabac		10	
TOTAL	96 900	32 010	128 910
Agriculture			
Feux ouverts (écobuage)		1 100	
Utilisation de produits phytosanitaires	15 300		
Tracteurs et autres engins		23 000	
TOTAL	15 300	24 100	32 400
Transports			
Traffic véhicules particuliers (essence)		446 650	
Traffic véhicules utilitaires (essence)		138 340	
Traffic véhicules particuliers (diesel)		10 040	
Traffic véhicules utilitaires (diesel)		93 780	
Traffic deux-roues		151 150	
Remplissage réservoirs automobiles		33 750	
Evaporation de l'essence		139 170	
Navigation intérieure		1 930	
Transport aérien		5 820	
Transport ferroviaire		4 640	
TOTAL		1 025 270	1 025 270
Nature			
Forêts		982 000	
Feux de forêts		16 100	
TOTAL		998 100	998 100
TOTAL GENERAL	576 200	2 298 610	2 874 910

Les principaux COV d'origine naturelle émis dans l'atmosphère sont ceux provenant des plantes et de la végétation en général; en effet, certaines espèces végétales, telles que les conifères, émettent des terpènes et des isoprènes, qui sont deux classes de composés très réactifs dans l'atmosphère.

L'isoprène provient des espèces végétales à feuilles caduques, alors que les monoterpènes (α -pinène, β -pinène, limonène...) sont principalement émis par les conifères. Le tableau 1.12 indique les émissions de quelques COV observées à partir de plusieurs types d'arbres (42).

TABLEAU 1.12

Emissions de quelques COV par différents types d'arbres (42)

TYPE D'ARBRES	EMISSIONS DE COV (en microgrammes/ kg feuilles /heure)					
	Pin	Saule	Frêne	Orme	Cyprés	Erable
Isoprène	-	20 300	50	30	20	550
Sabinène	50	-	-	3 000	160	22 000
Alpha-pinène	4 650	80	-	1 300	5 700	5 300
d-limonène	3 000	-	-	1 600	100	900
Myrcène	1 880	-	10	220	720	1 100
Béta-pinène	4 000	-	-	510	380	4 500
Camphène	-	-	-	20	140	-

Les COV d'origine naturelle sont émis sur la totalité de la planète de façon hétérogène. Dans les zones industrielles ou urbaines, ces émissions deviennent négligeables face aux émissions des sources anthropiques qui, associées aux oxydes d'azote, sont à l'origine des épisodes de pollution photochimique.

• Emissions d'origine anthropique

Chaque année, en France, les activités humaines sont à l'origine du rejet de près de 2 000 000 de tonnes de COV. La contribution de ces émissions anthropiques aux émissions totales de COV en France, ainsi que les principaux secteurs concernés sont résumés sur le tableau 1.13.

TABLEAU 1.13***Récapitulatif des émissions totales de COV en France, en 1985 (41)***

SOURCES	EMISSIONS DE COV (en tonnes)	%
Sources anthropiques:	1 876 710	65
<i>Transports</i>	1 025 270	36
<i>Utilisation de solvants</i>	576 200	20
<i>Autres</i>	275 240	9
Sources naturelles	999 100	35
Total	2 874 810	100

- Les transports

Le secteur des transports est responsable de l'émission d'environ 1 000 000 tonnes de COV par an, en France, soit 55 % des émissions totales d'origine anthropique. Les sources sont principalement les gaz d'échappement (82 %), mais également les pertes par évaporation qu'il ne faut pas négliger (14 %).

- Les industries utilisatrices de solvants

Ce sont essentiellement les industries nécessitant l'utilisation des peintures et vernis ou chargées de leur fabrication, mais également les imprimeries.

Plus de 260 000 tonnes de COV sont émises par an par les industries qui fabriquent ou utilisent des peintures ou des solvants en France et par le bâtiment, ce qui correspond à 45 % des évaporations totales de solvants dans l'atmosphère.

A titre indicatif, le tableau 1.14 donne les pourcentages des évaporations de solvants pendant les différentes étapes nécessaires à l'application d'une peinture métallisée sur une voiture.

La totalité des solvants contenus dans les peintures et solvants subit donc une évaporation lors de son application.

TABLEAU 1.14***Evaporation de solvant lors de l'application d'une peinture métallisée (38)***

POSTE	% D'EVAPORATION DE SOLVANT
Cataphorèse	5
Mastic	7
Apprêts	8
Laque	60
Protection complémentaire	10
Solvant de nettoyage	10
TOTAL	100

Les imprimeries sont responsables de l'émission de près de 28 000 tonnes de COV dans l'atmosphère, dont 6 000 tonnes d'émissions diffuses.

- Les raffineries et dépôts de COV

Lors de la production et du traitement du pétrole brut comme pour le transport vers les raffineries, plusieurs sources majeures d'émissions des COV peuvent être relevées, notamment l'évaporation des réservoirs, la combustion incomplète et les fuites.

Les grands réservoirs de l'industrie pétrolière sont à l'origine de l'émission de plus de 45 000 tonnes de COV par an en France, dont près de 30 000 tonnes concernant les stockages dans les raffineries.

- Les autres secteurs

On relèvera notamment le cas du dégraissage des métaux, réalisés dans de diverses industries et qui permet l'émission de 46 000 tonnes de COV par an.

Les autres sources d'émissions concernent les procédés d'incinération, qui intéressent les industries chimiques en général, mais aussi les feux de forêts.

3.2 - Les vents

Le vent est l'un des facteurs météorologiques essentiels intervenant dans les phénomènes de dispersion des polluants.

L'origine des vents et, donc, de la circulation générale de l'atmosphère est due à la quantité de chaleur du soleil reçue par la terre, qui est très différente aux pôles et à l'équateur.

La notion de vent "calme", généralement favorable à la concentration des polluants, est souvent utilisée pour des vents ayant une vitesse inférieure à 2 m/s. En effet, lorsqu'il souffle à vitesse relativement faible sur une agglomération ou dans l'axe d'une vallée montagneuse, le vent se charge progressivement en polluants émis tout au long de sa trajectoire et les concentrations atteintes en fin de course peuvent être très élevées, parfois plus élevées qu'en l'absence totale de vent.

Des polluants qui ont pu s'accumuler au-dessus d'une ville ou d'un complexe industriel, en l'absence de vent, peuvent donc subir, par la suite, un phénomène de transport.

Celui-ci peut s'opérer à courte distance (cas des villes situées sous le vent de zones industrielles) ou à très longue distance : les pays scandinaves ont ainsi prétendu qu'ils "importaient" de la pollution en provenance de la Grande-Bretagne par delà la mer du Nord.

En 1991, DERWENT et JENKIN (8) ont étudié le potentiel de formation de l'ozone en fonction de trois trajectoires des vents à travers l'Europe.

Ces trajectoires sont représentatives des conditions météorologiques relevées à grande échelle lors des épisodes photochimiques observés sur le continent.

La figure 1.18, illustre, par exemple, le suivi des concentrations en ozone dans le cas d'une trajectoire des vents orientée de la France vers la Suisse.

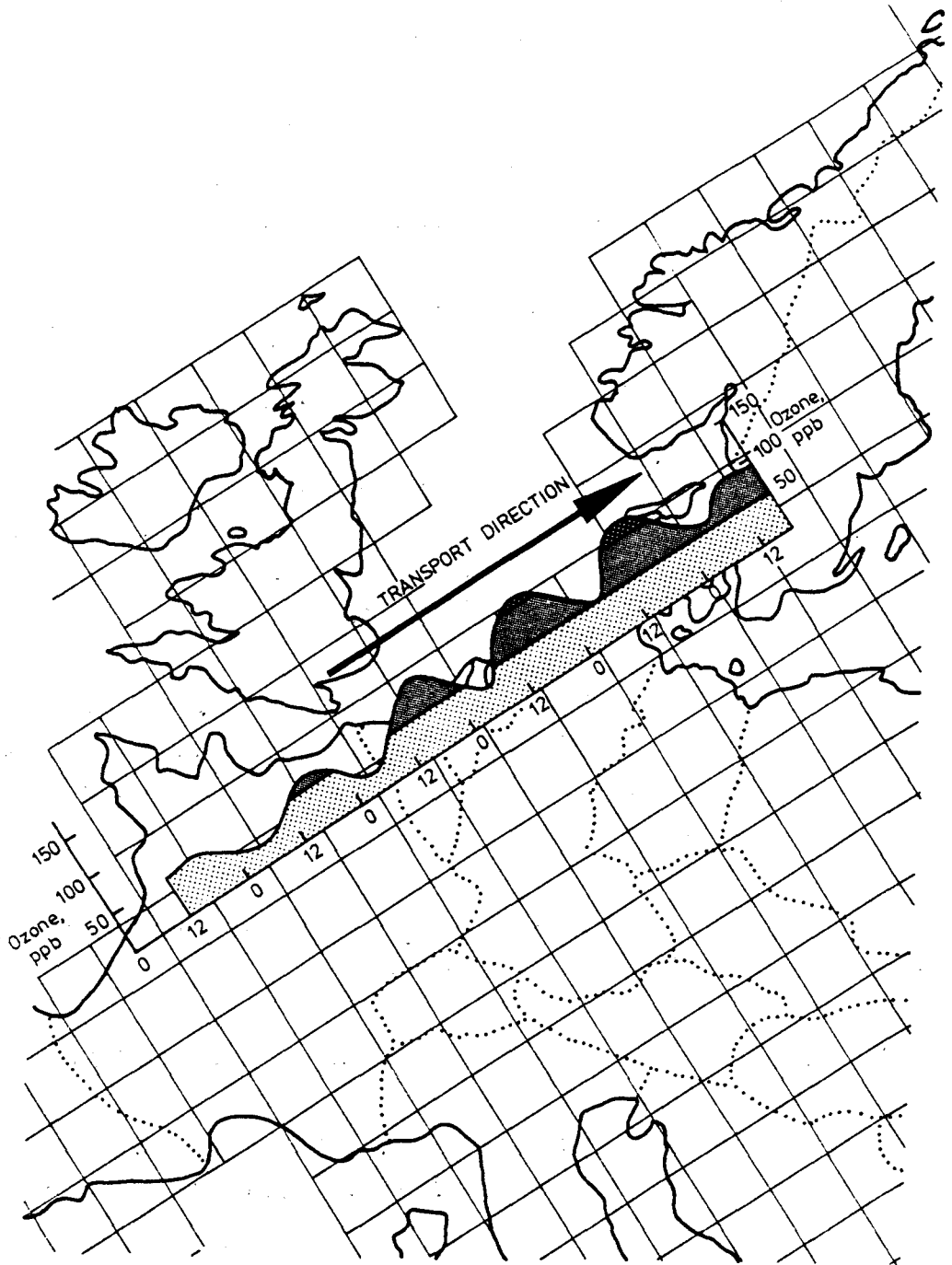


Figure 1.18 : Suivi spatio-temporel des concentrations en ozone, dans le cas d'une trajectoire des vents orientée de la France vers la Suisse (8)

L'étude de la direction des vents est un élément primordial pour comprendre l'origine de la formation de la pollution photo-oxydante.

Dans la région de Montréal, il a été constaté que les dépassements de la norme horaire en ozone étaient dépendants de la direction du vent, entre autres, ceci en plusieurs stations du réseau de surveillance de la qualité de l'air (43).

Par ailleurs, l'étude des teneurs en ozone sur le Québec méridional de 1989 à 1991 a permis de définir des coefficients de corrélation entre les concentrations en ozone, en oxydes d'azote et les variables météorologiques (44)

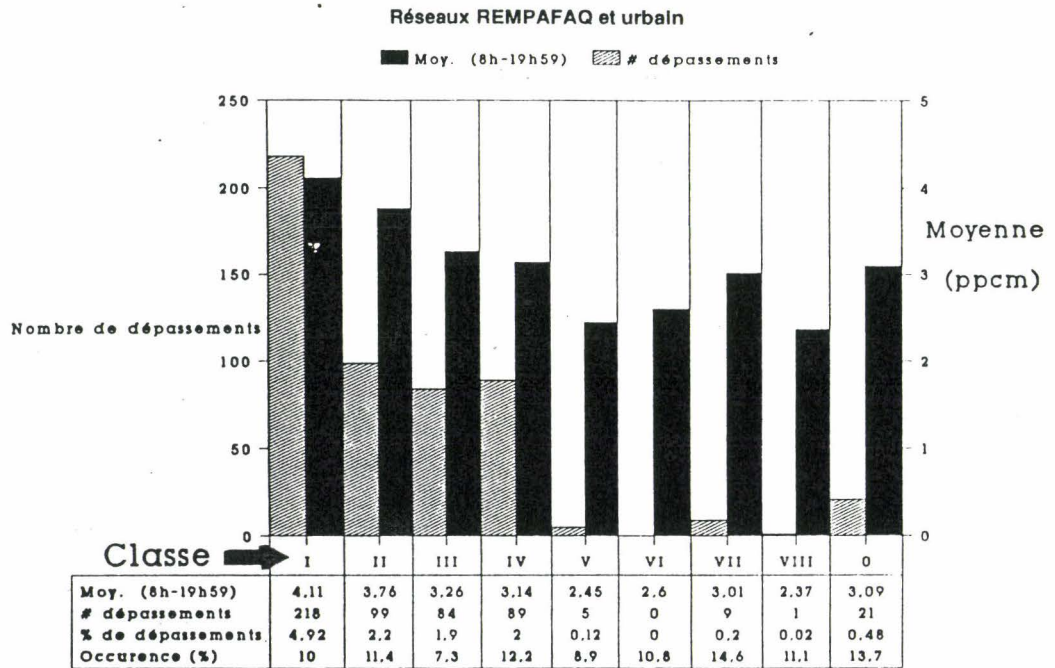
Une variation appréciable des niveaux d'ozone en fonction de certaines classes météorologiques a pu être notée (figure 1.19). Celles-ci sont reliées à la présence de masses d'air venant du sud et survolant des zones industrielles, autour des Grands-Lacs et du nord-est des Etats-Unis.

Durant ces conditions, les teneurs en ozone dépassent plus fréquemment la norme de la qualité de l'air. Il semble clair, dans ce cas, que l'intervention des masses d'air, entraînant les polluants de la zone industrielle, contribue fortement à la formation de la pollution photo-oxydante.

Des études similaires sur les régions de l'Ontario (Etats-Unis) (45) et sur le nord-est des Etats-Unis (46) confirment cette hypothèse.

Une étude récente a été réalisée sur la pollution photo-oxydante en Europe du nord-ouest, notamment pendant des épisodes de pollution survenus durant l'été 1989 (47). Ces travaux ont montré une corrélation entre l'augmentation des concentrations en ozone et les conditions météorologiques anticycloniques.

Rappelons que le centre d'un anticyclone est caractérisé par un vent léger ou nul, par suite d'un faible gradient de pressions. Dans le cas cité, la situation météorologique, qui ne peut cependant être mise en cause seule, a favorisé la faible dispersion des précurseurs des oxydants photochimiques et ceux-ci se sont accumulés au sein du système anticyclonique peu mobile.



Légende des types de classes météorologiques :

- I. Arrière d'une zone de haute pression situé sur la côte est des Etats-Unis.
- II. Cas de stagnation avec températures élevées.
- III. Secteur chaud d'une basse pression.
- IV. Passage d'un front froid.
- V. Arrière d'un front froid (vents du nord-ouest).
- VI. Avant d'une zone de haute pression (vents du nord-ouest).
- VII. Crête de haute pression.
- VIII. Centre de basse pression avec précipitation.
- 0. Cas non classifiés.

Figure 1.19 : Fréquence de dépassement de la norme horaire en ozone en fonction de la classe météorologique, dans le Québec méridional, pour les années 1989 - 1991 (44)

En région parisienne, une étude réalisée sur les épisodes aigus de pollution atmosphérique a montré que le paramètre primordial influençant l'apparition de ces smogs, du point de vue météorologique, est la vitesse du vent relativement faible dans ce cas (< 2 m/s) (48).

3.3 - Les conditions topographiques

3.3.1 - Influence des vallées

Les vallées ont une influence importante sur le climat local.

L'air froid s'accumule par gravité dans les basses couches de la vallée, provoquant des formations de brouillards qui empêchent le réchauffement du sol par les rayons solaires (figure 1.20).

Dans le cas d'une vallée encaissée, des gradients anormaux de température sont ainsi souvent mesurés ; ceux-ci entraînent une extrême stabilité des couches d'air jusqu'au niveau supérieur de la vallée et sont en partie responsables des fortes concentrations en polluants.

Deux régimes de vent sont souvent observés dans les vallées :

- La brise de pente

Elle est due à la différence de température entre le sol incliné de la vallée (ou d'un relief quelconque) et l'air présent au même niveau.

Durant le jour, sous l'influence du rayonnement solaire, le sol se réchauffe plus vite que l'atmosphère. L'air présent directement au contact du sol, a tendance à s'élever le long de la pente alors que l'air "libre" descend : c'est la brise montante.

La nuit, le sol refroidit l'air à son contact. Cet air, devenu plus lourd, s'écoule le long de la pente : c'est la brise descendante.

La brise de pente, caractérisée par ces deux mécanismes, est d'autant plus accentuée que la vallée est large et la pente exposée au soleil.

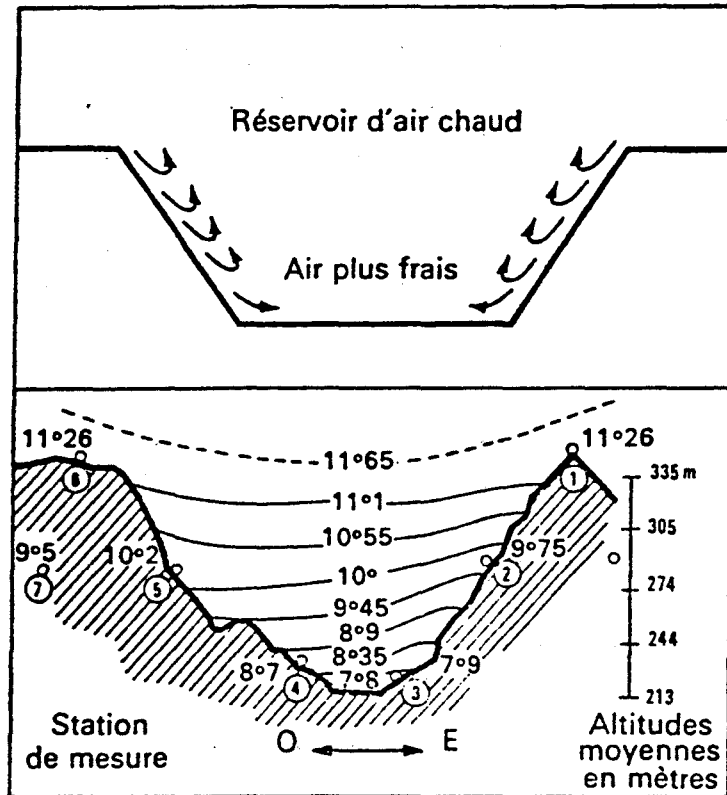


Figure 1.20 : Schéma de distribution des températures (en °C) dans une vallée, mettant en évidence l'écoulement et la stagnation de l'air froid

- La brise de vallée

Elle provient de la variation inégale des températures de l'air dans la vallée et au-dessus de la plaine.

Pendant la journée, l'air de la vallée se réchauffe plus vite que l'air de la plaine, étant donné son plus faible volume. Le vent sera donc dirigé de la plaine vers la vallée et portera le nom de "brise d'aval".

La nuit, le phénomène s'inverse ; l'air de la vallée se refroidissant plus vite, il se dirige d'un mouvement ascendant vers la plaine.

L'interaction de la brise de pente et de la brise de vallée provoque sur chaque flanc de la vallée une rotation du vent de 360 degrés.

3.3.2 - Influence des montagnes

En présence d'une montagne, les masses d'air subissent un effet de barrière représenté sur la figure 1.21.

Elles sont contraintes de s'élever le long de la montagne et se refroidissent lors de l'ascension, alors que leur humidité augmente. Si l'ascension est suffisante, l'air passe de l'autre côté de la montagne.

En descendant la pente située sur cet autre versant, il se réchauffe et s'assèche.

3.4 - Le profil vertical de température

3.4.1 - L'inversion de température

En règle générale, dans la troposphère, la température de l'air décroît quand l'altitude augmente, comme le montre la figure 1.22.

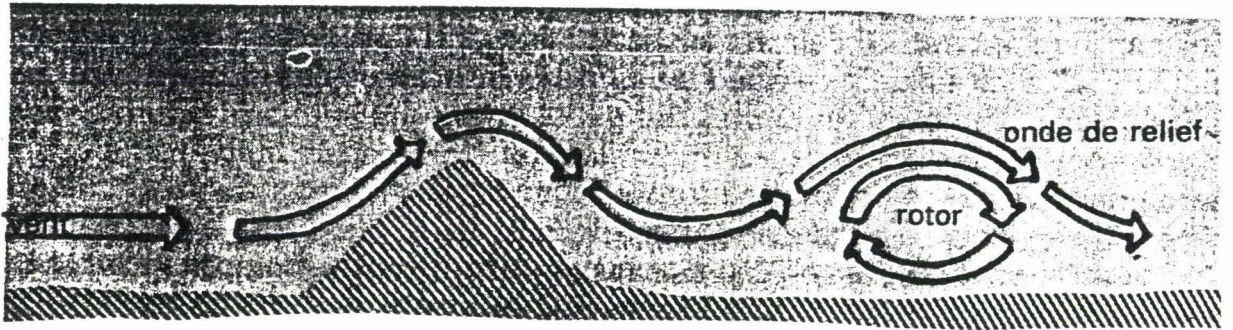


Figure 1.21 : Représentation de l'effet de barrière dû à la présence d'une montagne sur la trajectoire d'une masse d'air

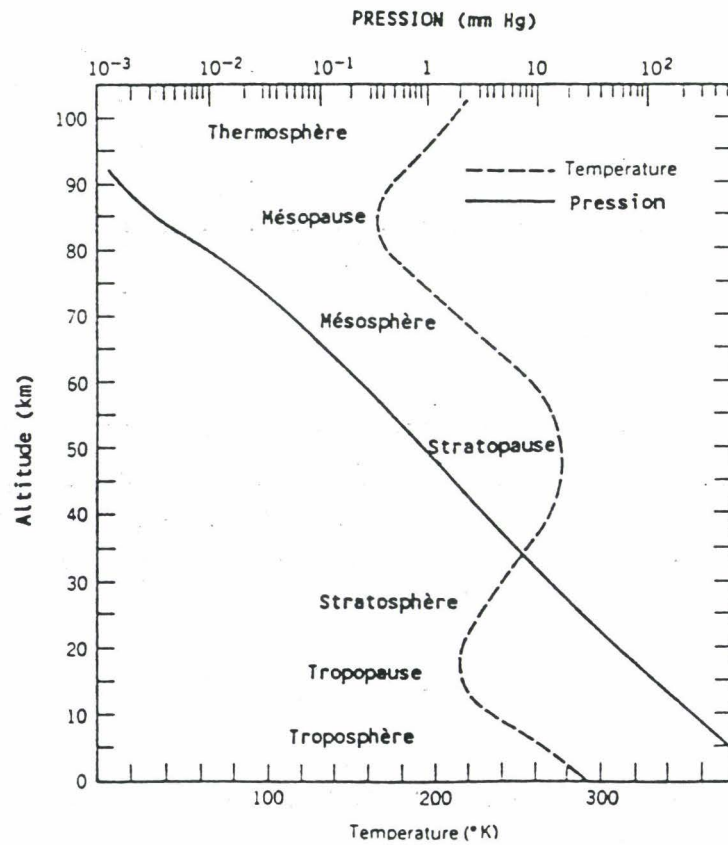


Figure 1.22 : Profil de la température de l'air en fonction de l'altitude, dans la troposphère

A partir d'une certaine altitude, on peut observer une augmentation de la température de l'air avec l'altitude, c'est-à-dire que l'air se réchauffe lorsqu'on s'élève sur une certaine épaisseur de l'atmosphère.

La couche dans laquelle le gradient de température est positif est appelée **la couche d'inversion de température**.

Celle-ci prend naissance près du sol et se produit généralement la nuit lorsque le ciel est clair et le vent faible ; le sol, et par conséquent l'atmosphère à son contact, se refroidissent plus vite que l'atmosphère située à une altitude plus élevée. Les premiers rayons du soleil, dès le matin, rétablissent une situation "normale" en augmentant l'épaisseur de la couche de mélange, c'est-à-dire en détruisant l'inversion.

Si le réchauffement est insuffisant (par temps couvert ou en présence de brouillards), l'inversion de température peut durer un jour entier, parfois même plusieurs jours consécutifs.

Parfois, les couches d'inversion peuvent survenir à des altitudes plus élevées. L'inversion de température est causée par le mouvement d'affaissement des masses d'air, lorsqu'elles passent sur un continent, ce qui provoque la compression et le réchauffement de l'air qui est juste en dessous. Une couche d'inversion, plus élevée que dans le cas cité précédemment, se forme dans ce cas.

La figure 1.23 donne l'évolution typique du profil vertical de température au cours de la journée (49). La dilution des polluants, à l'intérieur de la couche de mélange, est une conséquence de l'élévation de la hauteur de mélange qui atteint son maximum en milieu d'après-midi.

3.4.2 - Définition des classes de stabilité de l'atmosphère

Le taux de refroidissement d'une particule s'élevant adiabatiquement (c'est-à-dire sans échange de chaleur avec le milieu ambiant) dans l'atmosphère est le **gradient adiabatique sec**. Il est d'environ 1 degré pour 100 mètres.

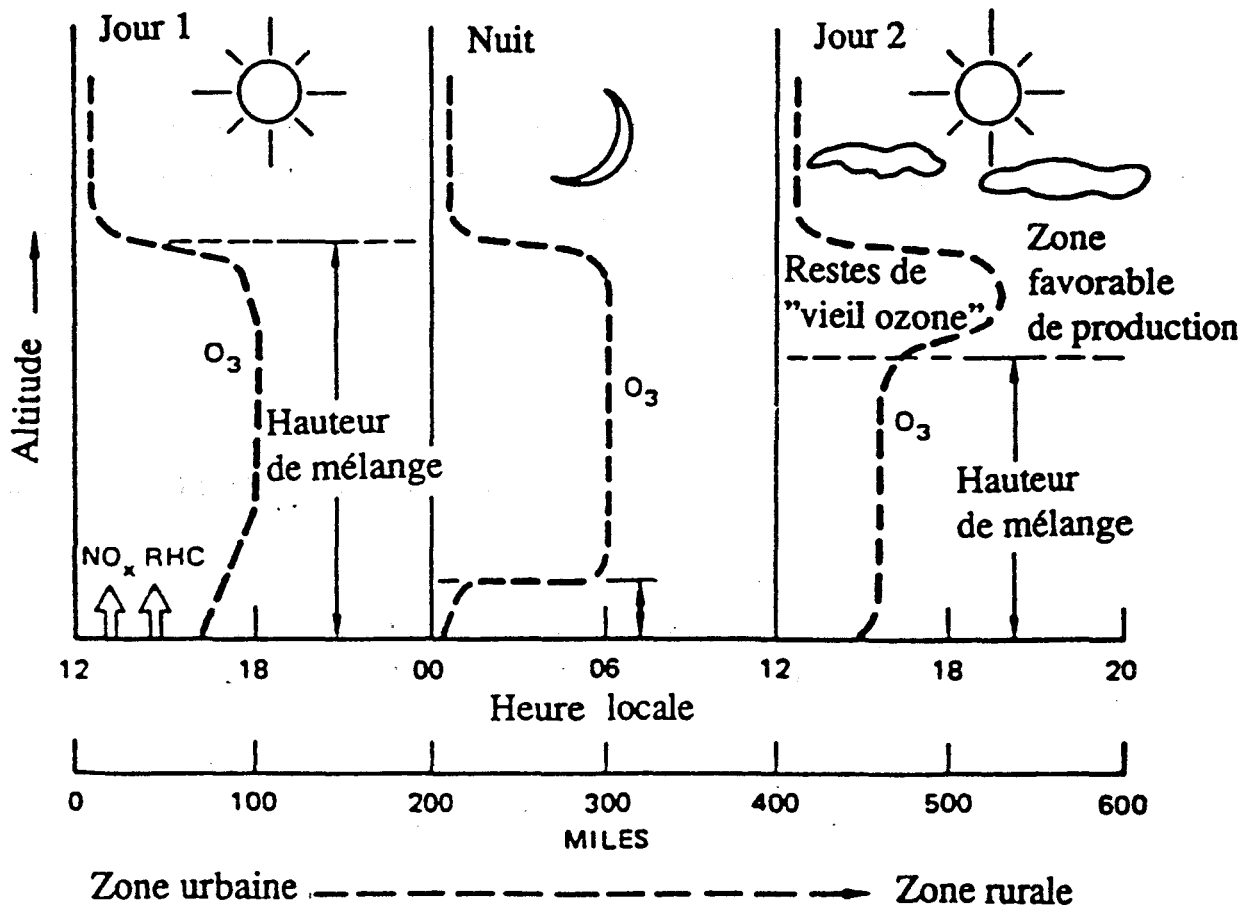


Figure 1.23 : Evolution typique diurne du profil vertical de température et conséquences sur le mélange vertical (pour les régions continentales en période estivale) (49)

En corrélant le gradient adiabatique sec et la décroissance verticale de la température avec l'altitude, trois types de conditions de stabilité de l'atmosphère peuvent être définis : l'indifférence, l'instabilité et la stabilité, qui sont schématisés sur la figure 1.24.

★ L'indifférence

La décroissance verticale de la température est égale au gradient adiabatique sec.

Quelle que soit la position de la particule dans la troposphère, elle est à la même température que l'air environnant et n'a aucune tendance à continuer son mouvement. Le niveau final occupé par la particule dépendra de ses seules conditions initiales de déplacement.

★ L'instabilité

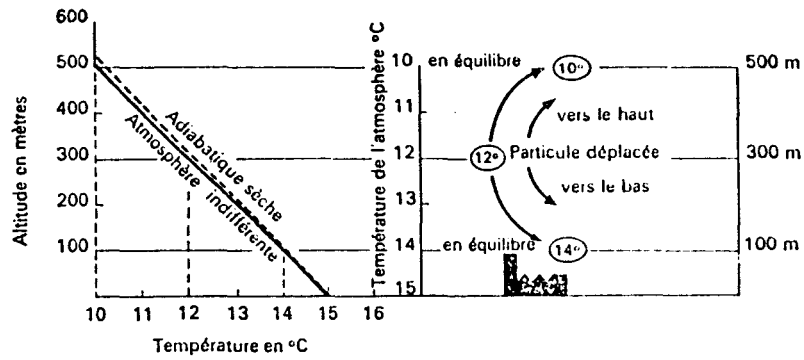
La décroissance de la température est supérieure au gradient adiabatique sec (conditions suradiabatiques).

Pour une altitude donnée, toute particule qui amorcera un mouvement de descente restera plus froide que l'air ambiant et donc plus lourde ; elle poursuivra donc son mouvement vers le bas. Inversement, si la particule subit un mouvement ascensionnel, elle sera à chaque niveau plus chaude que l'air ambiant, donc plus légère ; elle continuera son mouvement vers le haut.

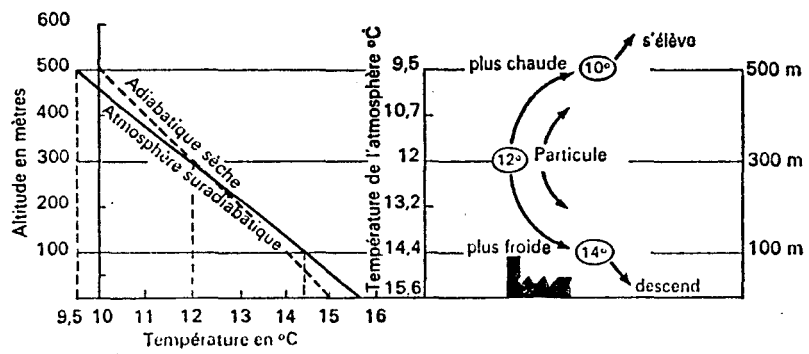
Ces deux effets sont d'autant plus intenses que la particule s'écarte de son niveau initial. Les conditions d'instabilité sont davantage favorables à la diffusion des polluants.

★ La stabilité

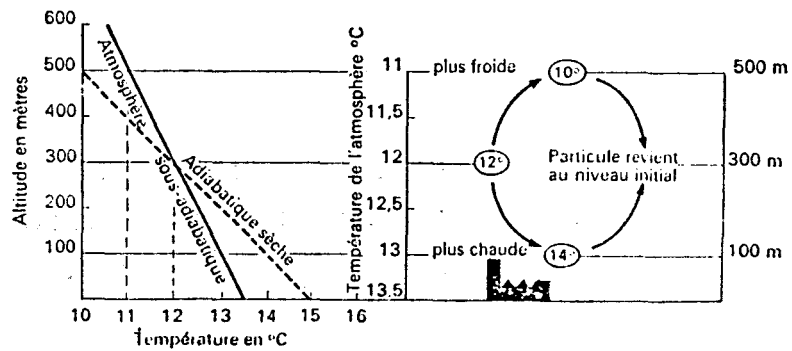
La décroissance verticale de la température est inférieure au gradient adiabatique sec (conditions sous-adiabatiques).



Indifférence



Instabilité



Stabilité

Figure 1.24 : Caractéristiques des trois classes de stabilité de l'atmosphère

Lorsque la particule d'air est soumise à un mouvement ascendant, elle est plus froide que l'air ambiant donc plus lourde et a tendance à redescendre. Si, inversement, cette particule subit un mouvement descendant, elle devient plus chaude que l'air ambiant et a tendance à remonter.

Dans les deux cas, la particule tend à rejoindre son niveau initial, ceci d'autant plus intensément qu'elle ne s'en écarte.

3.4.3 - Conséquences des classes de stabilité sur le niveau des polluants

L'allure des panaches des effluents à la sortie des cheminées industrielles dépend des conditions atmosphériques et notamment des classes de stabilité de l'atmosphère. Le type de dispersion rencontré aura alors une influence importante sur les niveaux de concentration des polluants gazeux dans l'atmosphère. Les différents cas de figure que l'on peut rencontrer sont représentés sur la figure 1.25.

★ Cas d'une atmosphère indifférente

Le panache obtenu à la sortie d'une cheminée est, dans ce cas, conique. La concentration des polluants est la même dans toutes les directions à partir du centre d'émission ; elle décroît régulièrement quand on s'éloigne de ce centre.

★ Cas d'une atmosphère instable

Les polluants sont dispersés vers le haut sous l'effet de mouvements convectifs ; le panache est dit "tourmenté". Si le gradient de température est fortement suradiabatique, on peut observer une situation de "looping".

★ Cas d'une atmosphère stable

Le panache pollué s'aplatit ; en fait, il est horizontal dans la direction du vent. Une atmosphère stable peut donc être à l'origine d'une pollution relativement importante.

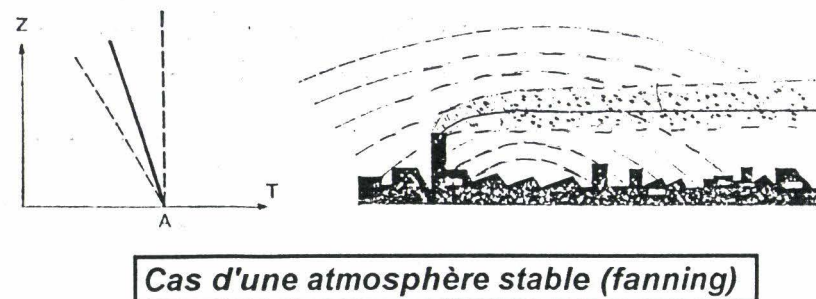
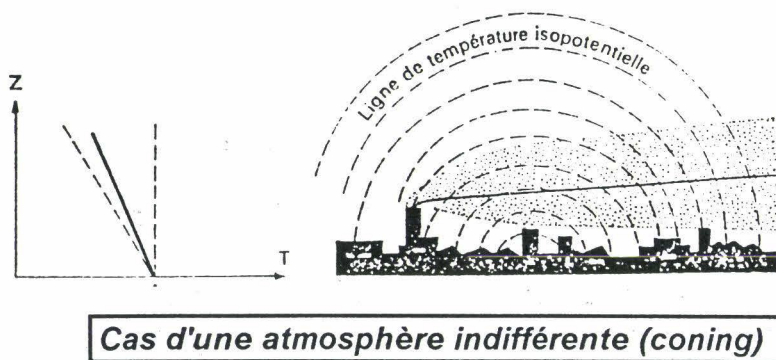
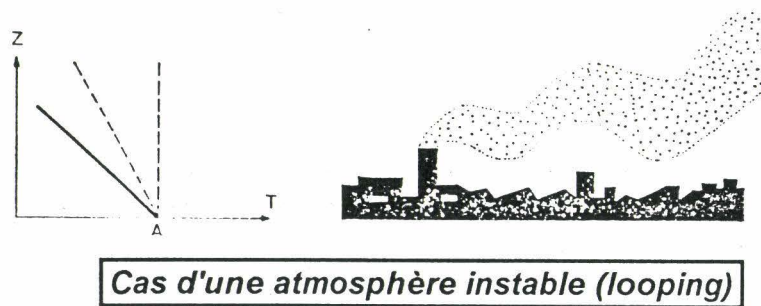
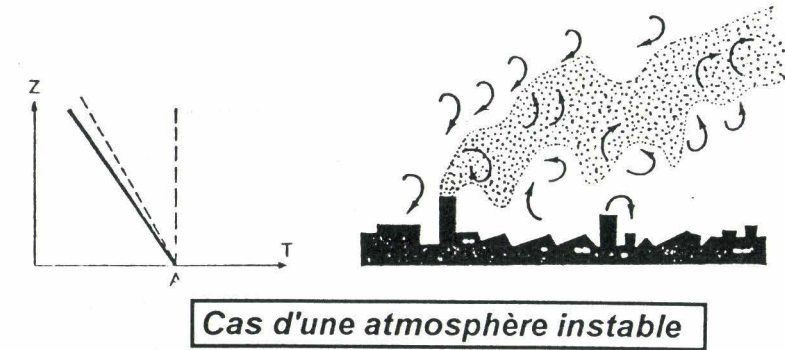


Figure 1.25 : Illustrations de l'allure des panaches d'effluents à la sortie d'une cheminée industrielle, en fonction des différentes conditions météorologiques

3.5 - L'ensoleillement

Rappelons que l'ozone et les oxydants photochimiques en général, se forment à partir de leurs précurseurs par l'intermédiaire de réactions photochimiques, c'est-à-dire initiées par le rayonnement solaire.

Une insolation suffisante est donc nécessaire au déclenchement des réactions, lorsque les polluants précurseurs sont présents en quantité suffisante. Ainsi, à Paris, la probabilité de formation d'un brouillard oxydant est beaucoup plus faible que dans une ville comme Mexico ou Los Angeles, toutes choses étant égales par ailleurs.

PASQUILL (50) a ainsi défini des catégories générales de stabilité de l'atmosphère qui tiennent compte à la fois de la vitesse du vent, de l'état du ciel, mais aussi de l'ensoleillement (tableau 1.15). 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.

TABLEAU 1.15

Catégories de stabilité de Pasquill (50)

VITESSE DU VENT DE SURFACE (à 10 mètres d'altitude) (en 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 à 3	A - B	B	C	E	F
3 à 5	B	B - C	C	D	E
5 à 6	C	C - D	D	D	D
6	C	D	D	D	D

Le "fort ensoleillement" correspond à celui existant à midi, un jour ensoleillé, au milieu de l'été, en Angleterre, et le faible ensoleillement, aux conditions semblables à la mi-hiver. La nuit englobe la période comprise entre une heure avant le coucher du soleil et une heure après le lever.

L'importance de l'insolation sur la formation de la pollution photo-oxydante a été démontrée lors de plusieurs études.

La figure 1.26 indique l'évolution du rayonnement solaire, parallèlement à la concentration en ozone, pour le site de Clairlieu, en France, durant les mois de juillet et août 1990 (51). On peut ainsi remarquer que les niveaux en ozone les plus élevés sont souvent associés à de fortes valeurs de radiation solaire globale. Ce dernier facteur n'est cependant pas suffisant pour obtenir des teneurs élevés en photo-oxydants dans l'atmosphère.

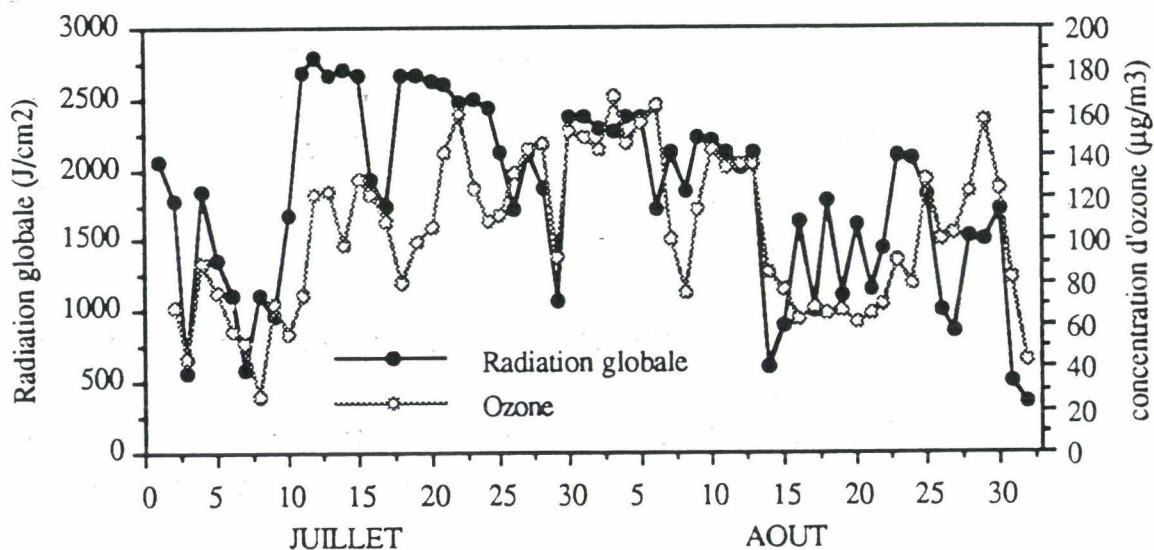


Figure 1.26 : Evolution quotidienne du rayonnement solaire et des concentrations en ozone pour le site de Clairlieu (en France), durant les mois de juillet et août 1990 (51)

3.6 - Intervention de paramètres physiques

3.6.1 - Intrusion d'ozone stratosphérique

Outre sa formation à partir des polluants primaires, l'ozone troposphérique peut provenir de transferts à partir de la stratosphère, qui se comporte alors comme un réservoir de ce polluant; le phénomène consiste en une intrusion d'air stratosphérique, liée à des perturbations de la structure thermique à la frontière entre les deux couches concernées, qui est appelée la tropopause.

VIEZEE et JOHNSON (52) ont réalisé des mesures aéroportées qui ont permis d'effectuer une cartographie des teneurs en ozone (figure 1.27); celle-ci met en évidence les intrusions d'ozone d'origine stratosphérique. Ces intrusions se produisent en général sur des surfaces de l'ordre de 100 à 300 kilomètres de côté et montrent des variations assez brutales des niveaux de l'ozone, superposées à un bruit de fond.

Par ailleurs, CHUNG et DANN (53) ont mis en évidence des apports d'ozone stratosphérique dans une région du Canada; ceux-ci se manifestent par de brusques augmentations des concentrations en ozone, qui sont souvent totalement incompatibles avec une production d'origine photochimique.

La contribution de ce phénomène physique à la présence de l'ozone dans les plus basses couches de l'atmosphère a pu être estimée à 20 % (54). Elle est maximale à la fin de l'hiver et au début du printemps, en fonction des phénomènes d'échanges à travers la tropopause.

3.6.2 - Dépôts des polluants au sol

Les dépôts des polluants au sol consistent en fait en des décompositions chimiques ou catalytiques de ceux-ci, par contact avec la surface du sol ou la végétation.

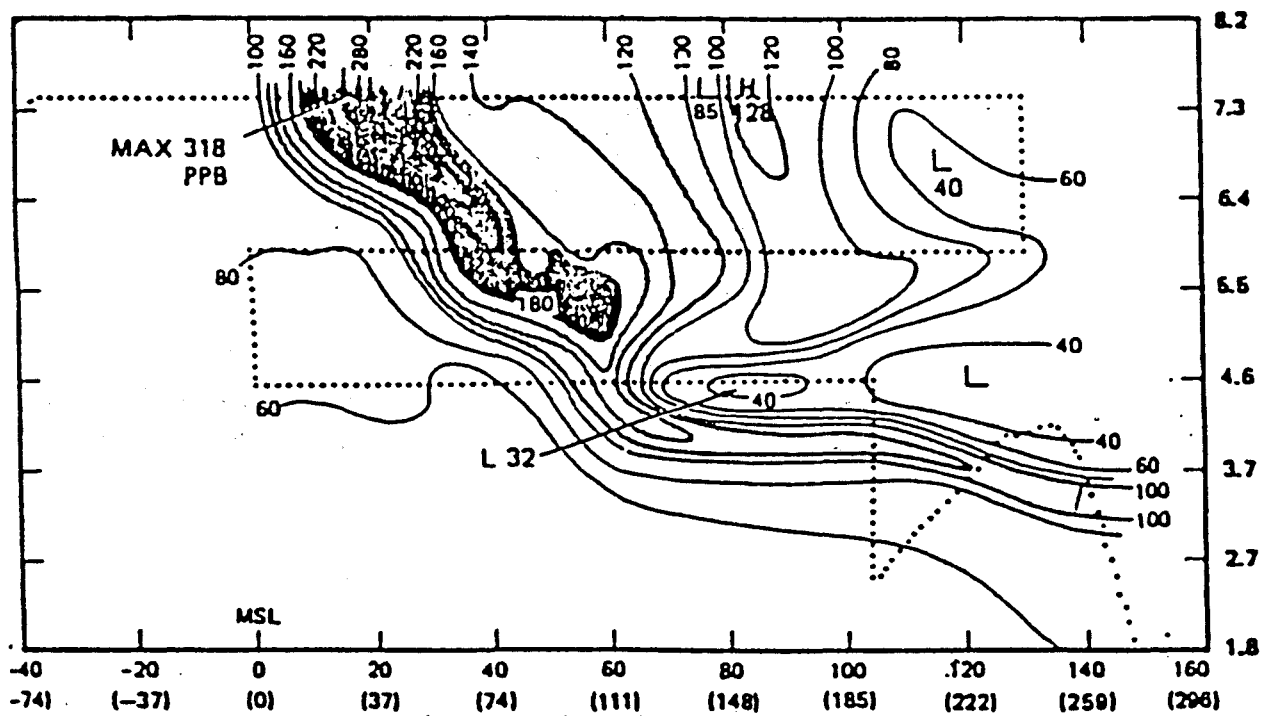


Figure 1.27 : Cartographies atmosphériques en deux dimensions représentant les lignes d'isoconcentrations en ozone (52)

Pour le cas de la molécule d'ozone, la vitesse de dépôt, notée $V_g(h)$, est définie comme étant le flux F de l'ozone à la surface, divisé par la concentration $[O_3]$ pour une hauteur de référence h :

$$V_g(h) = \frac{F}{[O_3]} (h)$$

3.6.3 - Contribution des différents phénomènes physiques

Plusieurs équipes de scientifiques se sont attachées à estimer la part des différents phénomènes physiques à la présence de l'ozone dans la troposphère, parmi les processus de formation et de disparition du polluant, résumés sur la figure 1.28

En 1986, MARENCO (54) a réalisé un bilan à partir de plusieurs travaux, qui montre que l'estimation de la source stratosphérique peut varier d'un facteur 1 à 2; de plus, sa contribution à la présence de l'ozone dans la troposphère est plus importante dans l'hémisphère Nord (tableau 1.16).

TABLEAU 1.16

Contribution des différences sources à l'ozone troposphérique (54)

SOURCES DE L'OZONE	HEMISPHERE NORD	HEMISPHERE SUD	MOYENNE
	(10E-10 mol . cm-2 . s-1)		
Source stratosphérique	5 à 8	2,5 à 4,4	6,5
Source photochimique	CO : 28,6	19,3	24
	CH4 : 5,2	6	5,5
Déposition au sol	8	5	7
Perte photochimique			17,5

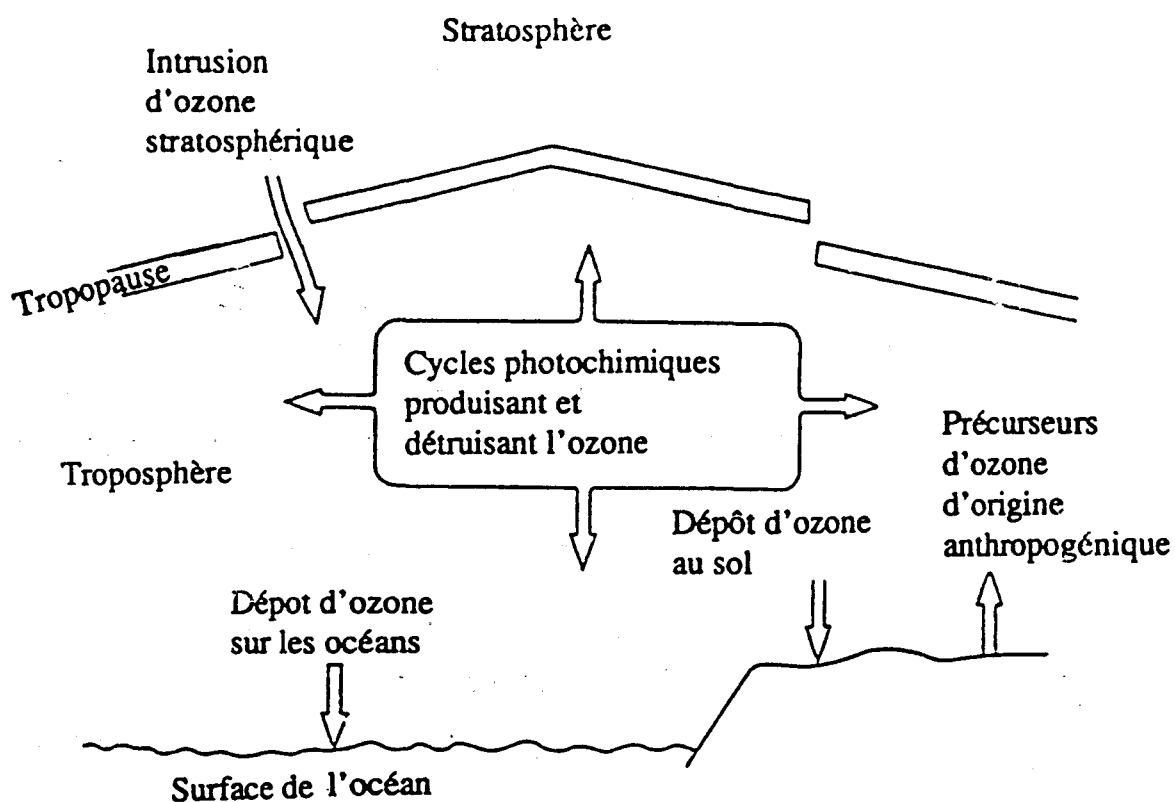


Figure 1.28 : Les différents processus de formation et de destruction de l'ozone dans la troposphère

4 - Les effets de la pollution atmosphérique par l'ozone

4.1 - Effets sur les êtres humains

4.1.1 - Les méthodologies d'investigation

Les effets des polluants photo-oxydants sur la santé des hommes ont été découverts au cours des nombreuses études relatives aux conséquences des premiers épisodes de smog photochimique. En dehors des accidents de pollution intense, il est cependant nécessaire de ne pas sous-estimer les effets nocifs des oxydants de la troposphère sur les êtres vivants.

Plusieurs moyens d'études ont été reconnus dans le but de certifier les relations cause-à-effet des différents polluants et le rôle spécifique de chacun d'entre eux sur l'espèce humaine qui est constamment exposée à un mélange complexe de molécules nocives.

★ Les expositions humaines contrôlées

Il s'agit de la méthode la plus rigoureuse d'expérimentation et la plus fine puisqu'il est possible de faire varier chacune des composantes et d'étudier isolément chacun des polluants pour réaliser ensuite une combinaison de plusieurs d'entre eux, afin de discerner d'éventuelles synergies.

L'étude de ces synergies entre polluants est capitale, étant donné que l'homme respire à chaque moment un mélange de polluants de la troposphère.

L'exposition de sujets volontaires sains ou malades (notamment les asthmatiques) à des atmosphères synthétiques polluées est éthiquement admissible à condition de respecter des doses d'exposition ne dépassant pas certaines valeurs, ceci afin d'éviter tout effet préjudiciable durable ou irréversible.

Les expositions se font pendant des périodes relativement courtes, ce qui restreint l'intérêt de la méthode sur le plan scientifique.

Durant "l'expérimentation", les symptômes inhérents à l'exposition au polluant étudié sont appréciés et on mesure les paramètres respiratoires fonctionnels après inhalation du gaz polluant chez le volontaire au repos, puis après un exercice entraînant une augmentation de la ventilation respiratoire par minute.

L'avantage primordial de cette méthode d'étude est que les expériences se font sur l'homme directement et non sur une autre espèce animale, ce qui évite le problème délicat de l'extrapolation des résultats à l'homme.

★ **Les travaux expérimentaux chez l'animal (et sur cellules in-vitro)**

Le choix de l'animal d'expérience est très important puisque chaque espèce animale n'a pas la même sensibilité vis-à-vis des polluants de l'atmosphère;

Les études ont été, jusqu'à présent, surtout réalisées sur des rongeurs (rats, hamsters...), mais également sur des singes.

Il est certain que la prédiction des effets d'un polluant sur l'homme à partir de données animales est sujette à un doute important, étant donné les différences anatomiques et métaboliques évidentes entre ces espèces.

Néanmoins, les résultats de tels travaux sont parfois nécessaires pour confirmer l'interprétation de données provenant d'autres méthodologies d'étude.

Il faut également noter que les études animales ont l'avantage considérable de permettre, après exposition à un polluant donné, une étude approfondie des mécanismes lésionnels mis en jeu, ceci par l'analyse systématique de diverses cellules.

★ **Les enquêtes épidémiologiques**

L'épidémiologie correspond à la partie de la biologie qui étudie les rapports des êtres vivants avec leur milieu.

L'objectif des enquêtes épidémiologiques est l'estimation aussi précise que possible de l'implantation d'un phénomène pathologique dans une collectivité déterminée.

L'avantage indiscutable des recherches menées dans ce domaine est que l'expérimentation est réalisée directement sur l'espèce humaine et elle est définie à partir des expositions "naturelles" de l'homme dans son milieu de vie.

L'inconvénient principal réside en l'impossibilité d'étudier un ou deux polluants isolément puisque l'être humain est continuellement exposé à un mélange complexe d'oxydants photochimiques en concentrations fluctuantes.

De plus, de nombreux facteurs extérieurs aussi variés que l'âge, le sexe, le tabagisme ou les conditions de travail, doivent être soigneusement référencés chez les populations étudiées. Il est nécessaire également de cerner les sujets dits "sensibles" qui sont généralement les enfants d'âge scolaire, les sujets âgés et les sujets asthmatiques ou souffrant d'affections respiratoires.

Tous ces paramètres étant difficiles à contrôler, il est souvent préférable de comparer les populations urbaines, provenant de deux villes différentes, l'une caractérisée par de fréquents épisodes de smog photochimique et l'autre moins polluée. Ainsi, LINN (55) a comparé, il y a quelques années, les populations de Los Angeles et de San Francisco.

Récemment, ZMIROU et DECHENAUX (56) ont effectué une synthèse des travaux publiés depuis 1980 et portant sur les effets de divers polluants sur les êtres vivants.

Cette étude a montré que les effets de l'ozone, en particulier, ont davantage été étudiés par des expositions en laboratoire. Les concentrations utilisées varient fortement en fonction de la méthodologie d'étude employée.

4.1.2 - Effets de l'ozone sur la santé humaine

L'ozone est un oxydant puissant qui réagit rapidement avec la plupart des composés organiques, tels que les acides gras, les acides aminés, ainsi que les protéines que l'on trouve dans les tissus humains en particulier.

Ses effets sur les êtres vivants sont principalement d'ordre respiratoire, mais également irritants.

Ainsi, l'ozone possède la propriété de pouvoir pénétrer jusqu'à la périphérie du poumon. Chez des volontaires sains, l'inhalation contrôlée d'ozone à des concentrations relativement élevées (0,20 à 1,00 ppm), pendant une à trois heures, entraîne chez certains sujets, des symptômes dose-dépendants tels que la toux sèche, l'irritation du nez et de la gorge, en plus des brûlures ou des oppressions thoraciques (57). Ces symptômes sont pratiquement constants et parfois inquiétants à partir de 0,50 ppm .

L'effet de ce gaz oxydant sur la fonction pulmonaire de l'homme se traduit, entre autres, par une diminution de la capacité vitale forcée (CPF) et du volume expiratoire maximal par seconde (VEMS), qui sont des caractéristiques respiratoires très caractéristiques, dans le milieu médical (58)

Récemment, BIGNON (59) a effectué une synthèse des travaux menés sur les effets de l'ozone et a conclu que des teneurs en ozone supérieures à 0,1 ppm pouvaient amener des conséquences graves sur la santé des êtres humains exposés.

Dans la ville de Mexico particulièrement réputée pour ses problèmes de pollution atmosphérique, une étude sur les effets de l'ozone sur les fonctions respiratoires de 143 enfants scolarisés a été menée récemment sur une période de six mois; les résultats ont montré que certains sujets se révèlent être beaucoup plus sensibles à la pollution photo-oxydante, selon l'historique de leur état de santé (maladies respiratoires) ou le tabagisme des parents (60).

Par ailleurs, des travaux de LARSEN (61) ont montré que la durée d'exposition à l'ozone est aussi importante que la concentration de celui-ci, pour les ordres de grandeur correspondant aux niveaux en ozone couramment mesurés dans l'atmosphère.

Lors de certaines études, des phénomènes de résistance et même d'adaptation à des teneurs modérées en ozone, comprises entre 0,20 et 0,50 ppm, ont pu être parfois observés chez les volontaires sains (62).

Il est important de noter qu'il existe des effets de synergie complexes entre l'ozone et d'autres polluants de l'atmosphère, quand à leurs effets combinés sur la santé des êtres vivants. Par exemple, LIPPMANN (63) a émis l'hypothèse selon laquelle les effets de l'ozone seraient amplifiés, lors de sa présence simultanée avec un aérosol acide.

4.2 - Effets sur les végétaux

Les premiers effets nuisibles de l'ozone sur la végétation ont été observés lors des épisodes de smog survenus à Los Angeles ; ils ont été étudiés dès 1950 par MIDDLETON (64) de l'Université de Californie .

En 1951, HAAGEN-SMIT (65) montre que ce polluant photo-oxydant peut provoquer sur les plantes des "symptômes" identiques à ceux causés par l'atmosphère de Los Angeles, ceci en exposant les feuilles à des mélanges atmosphériques synthétiques contenant, entre autres, de l'ozone, O₃, et du dioxyde d'azote, NO₂.

Parmi toutes les molécules oxydantes présentes dans un brouillard photochimique, l'ozone a, en effet, été identifié comme l'agent doté du pouvoir phytotoxique le plus élevé.

Sa toxicité provient de son fort pouvoir oxydant et de sa capacité à former des radicaux libres. Il pénètre dans les plantes par les stomates durant les échanges gazeux avec l'environnement immédiat. Les plantes exposées subissent généralement une baisse de leur photosynthèse, leur croissance ralentit et leur résistance au stress diminue.

Quatre types de lésions peuvent être généralement observés sur les végétaux, après exposition à de l'ozone (66) :

- des lésions pigmentaires,
- le blanchiment de la surface supérieure ou de chacune des surfaces de la feuille,
- des chloroses,
- des nécroses bifaciales.

La figure 1.29 représente un exemple de lésion sur la végétation due à l'ozone ; on notera notamment les effets de taches (ou mouchetures) et de pointillés apparus sur la feuille (67).

Les dommages causés aux plantes par l'ozone dépendent largement de la concentration de ce polluant et de la durée d'exposition des végétaux considérés.

Pour une meilleure compréhension du phénomène, il est souvent nécessaire d'étudier la sensibilité des diverses espèces végétales à l'ozone. Les différences relevées, parfois même sur différents cultivars d'une même espèce végétale, ne sont pas encore totalement expliquées. Cependant, des hypothèses admettent qu'elles seraient dues à la densité des stomates et à divers autres paramètres anatomiques.

L'absorption de l'ozone dépend également de divers facteurs environnementaux qui régulent l'exposition des végétaux. En effet, l'ozone pénètre davantage par les stomates quand ces dernières sont ouvertes c'est-à-dire dans les conditions préférentielles suivantes :

- température élevée (27°C à 32°C),
- humidité relative élevée (80 % à 90 %),
- intensité lumineuse faible,
- humidité du sol élevée,
- vent faible,
- statut nutritif élevée.

Aux Etats-Unis, le programme NCLAN (National Crop Loss Assessment Network) permet l'étude des régimes d'exposition en ozone qui peuvent provoquer des effets nocifs sur les feuilles, grâce à des chambres dans lesquelles des atmosphères concentrées en ozone sont synthétisées (68). Cependant, les régimes d'exposition des plantes ne simulent pas les expositions réelles à l'ozone car il n'est pas tenu compte des périodes de récupération des plantes, dont l'influence est importante dans les situations réelles. Néanmoins, les expériences réalisées dans ce cadre ont pu confirmer des études précédentes de GUDERIAN (69).

Notons que de nombreuses études font part des effets nocifs de l'ozone sur différents types de végétation (70, 71, 72).

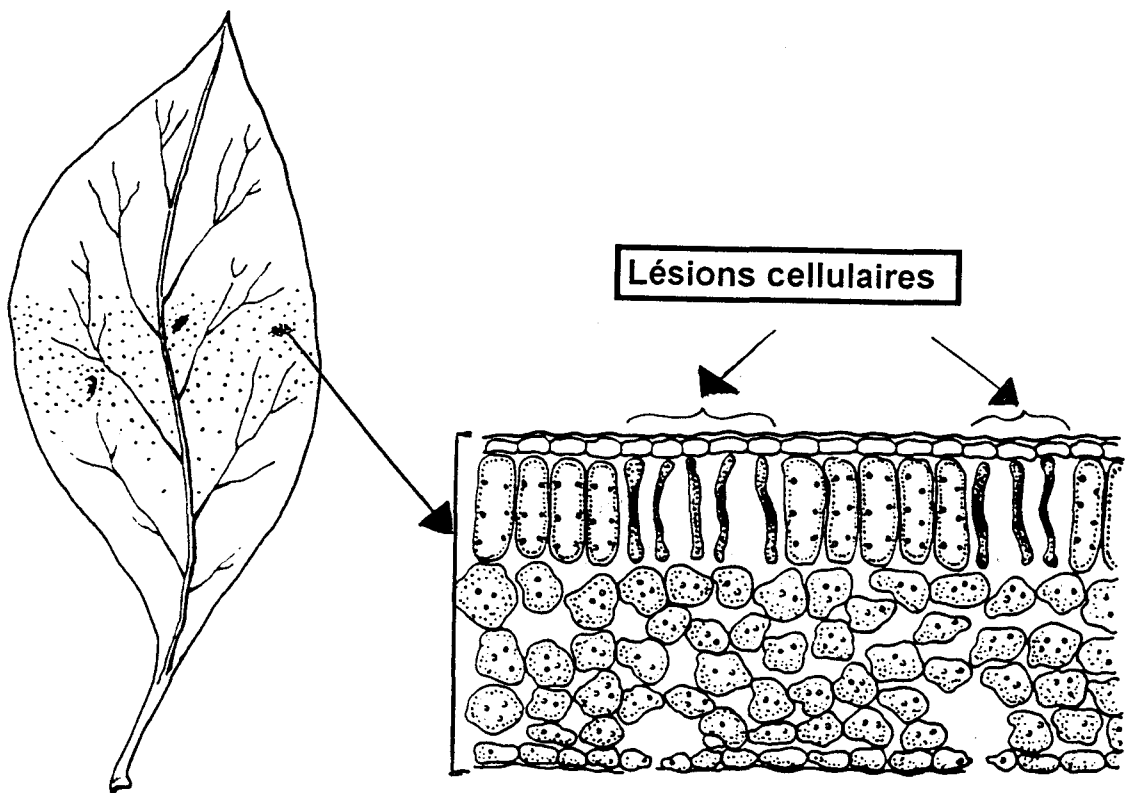


Figure 1.29 : Représentation schématique des effets de l'ozone sur les feuilles de végétation, sur les plans extérieur et cellulaire (67)

L'ozone, dès les années 1970, a été désigné comme le principal responsable du dépérissement forestier, d'abord en Allemagne, puis en France, vers les années 1980, quand le phénomène a été signalé dans les Vosges.

Récemment, le laboratoire d'Etude de la Pollution Atmosphérique de l'INRA (Institut National de la Recherche Agronomique) de Nancy, dans le cadre du programme de recherche national DEFORPA (DEpérissement des FORêts et Pollution Atmosphérique), a mis en évidence l'influence des niveaux locaux d'ozone sur la croissance des arbres, notamment des épicéas (figure 1.30) (73, 74).

Il convient cependant d'être prudent sur les conclusions qui peuvent être tirées d'une telle étude puisque d'autres facteurs, tels que les pluies acides, interviennent de façon à accroître les symptômes de dépérissement forestier

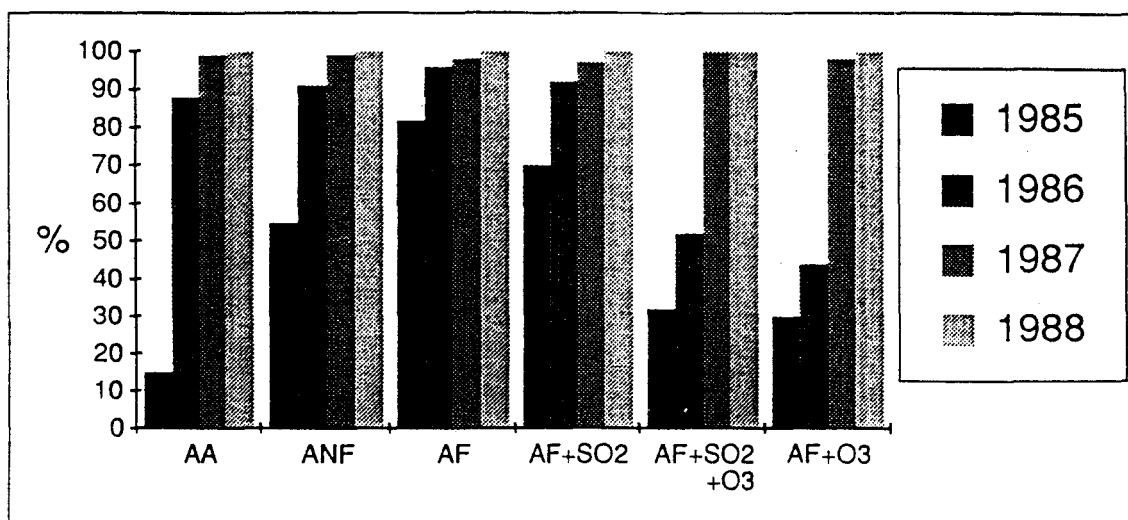
4.3 - Effets sur les matériaux

L'ozone est un gaz très nocif puisque chaque molécule de ce composé qui atteint la surface d'un matériau sensible y réagit.

De nombreux matériaux organiques sont particulièrement sensibles à l'ozone, en particulier ceux possédant une double liaison C = C et qui forment des peroxydes.

Ainsi, les élastomères (pneumatiques, revêtements protecteurs), peuvent subir, en présence d'ozone, des phénomènes de craquelages relativement importants. Des concentrations en ozone de 20 à 40 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ peuvent provoquer des ruptures lors de contraintes mécaniques. Par ailleurs, la température et la lumière aggravent de façon significative la dégradation des élastomères par l'ozone .

D'autre part, la dégradation observée sur certains monuments historiques peut être due, en partie, à la pollution photo-oxydante de façon directe ou indirecte (figure 1.31) (75).



AA = air ambient, ANF = air non filtré, AF = air filtré

Figure 1.30 : Pourcentage d'aiguilles fonctionnelles d'épicéa dans l'expérience en chambre à ciel ouvert de Montardon (Pyrénées-Atlantique) après trois années de fumigation (une chambre par traitement), pour des niveaux en SO_2 et O_3 , identiques à ceux mesurés au col du Donon (Vosges) (moyennes annuelles SO_2 : $10 \mu g / m^3$, O_3 : $65 \mu g / m^3$) (74)



Figure 1.31 : Figure ornementale de grès (en Allemagne), datant de 1702; photographies prises en (a) 1908 et (b) 1969 (75)

L'ozone affecte également le papier, le textile, le cuir et les peintures. Pour les musées et les archives, une teneur maximale de 1 ppb en ozone est d'ailleurs conseillée.

L'ozone a également des effets négatifs sur les colorants textiles, en provoquant leur décoloration par pénétration dans les fibres et diffusion à travers la surface.

4.4 - Effets sur la visibilité

La pollution photochimique s'accompagne souvent d'une perte de visibilité, due à l'apparition d'un brouillard ("fog") oxydant.

La visibilité est une notion qui peut être définie comme étant la distance maximale à laquelle un objet reste perçu ; elle est estimée par la mesure du coefficient d'extinction atmosphérique. La réduction de la visibilité est due à l'absorption et la diffusion de la lumière par les particules et les gaz. Cependant, la diffusion de la lumière par les gaz peut être négligée.

Parmi les polluants gazeux, seul le dioxyde d'azote, NO_2 , absorbe la lumière visible de façon significative et contribue à la réduction de la visibilité. De couleur orangée-marron, les molécules de NO_2 sont donc à l'origine de la coloration brunâtre de l'atmosphère de nombreuses zones urbaines polluées.

La figure 1.32 présente le pourcentage calculé de lumière visible transmise en fonction de la longueur d'onde pour différents teneurs en dioxyde d'azote NO_2 , ceci pour différentes distances d'observation, dans une atmosphère sans aérosols (76). Chaque courbe est caractérisée par le produit [concentration (en ppm) x distance (en miles)].

Il faut cependant noter que les particules en suspension dans l'air, dont la concentration augmente souvent lors d'une pollution photochimique élevée, sont souvent majoritairement responsables de la baisse de visibilité.

L'humidité relative est également un facteur important : en effet, une diminution significative de la visibilité peut être observée dès que l'humidité relative augmente de 50 à 90 %.

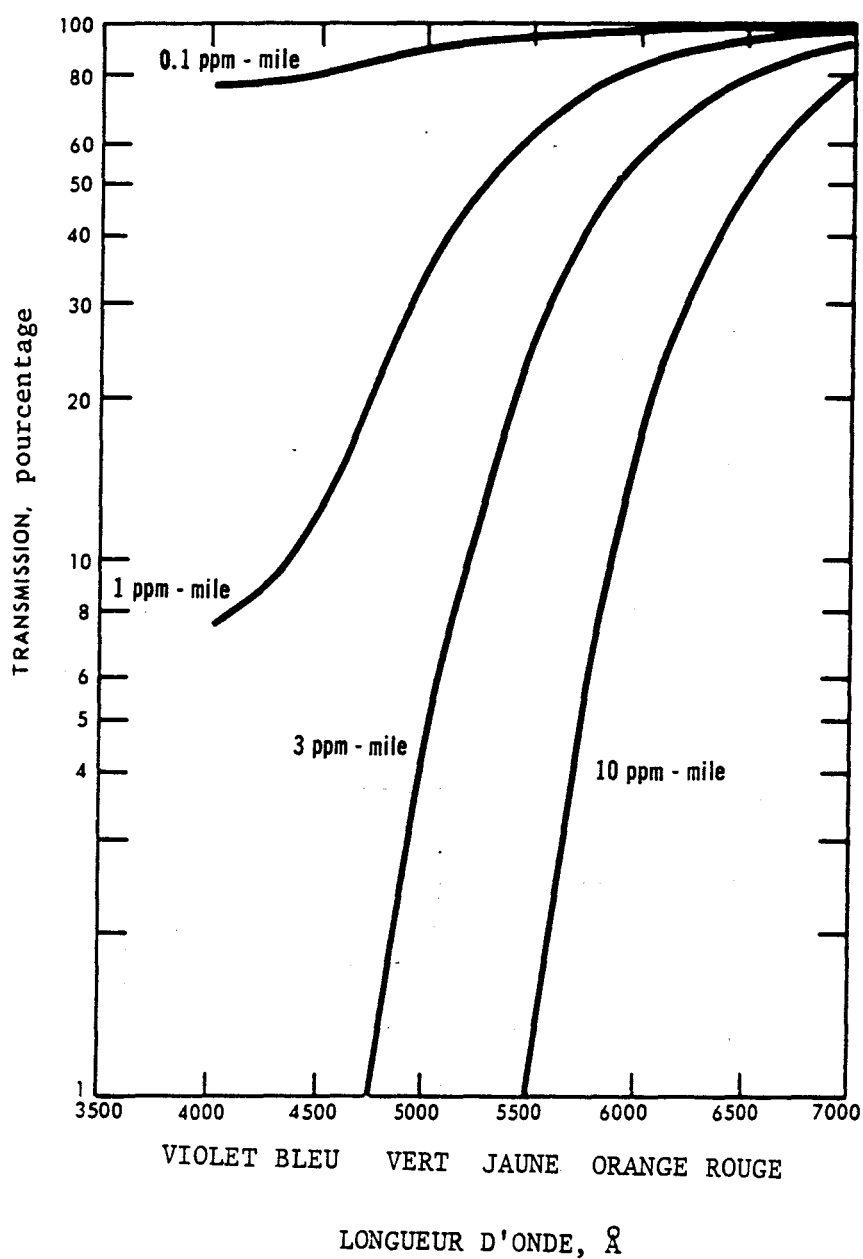


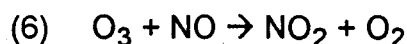
Figure 1.32 : Pourcentages calculés de lumière visible transmise dans l'atmosphère, pour plusieurs teneurs en NO₂ (en ppm) et pour différentes distances d'observation (en miles) (76) (1 mile = 1609 mètres)

4.5 - Effets sur l'acidification du milieu terrestre : les pluies acides

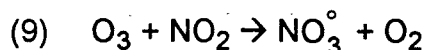
4.5.1 - Formation d'acide nitrique

A la tombée du jour, les réactions de photolyse qui conduisent à la formation de radicaux hydroxyles HO° ne se produisent plus.

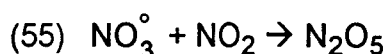
La concentration de l'ozone, formé par l'intermédiaire de réactions photochimiques, n'augmente plus. La réaction (6), déjà décrite précédemment, conduit alors à la disparition de l'ozone selon :



Si l'ozone est en excès, il peut réagir avec NO_2 présent ou formé par la réaction précédente selon l'équation (9) que nous rappelons :

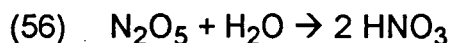


Les espèces NO_3° et NO_2 peuvent réagir ensemble et conduire à la formation de pentoxyde d'azote N_2O_5 , selon l'équation (55) :



Les composés NO_3° et N_2O_5 , formés par les réactions (9) et (55), sont des agents permettant la formation d'acide nitrique par les réactions principales suivantes :

★ Réaction entre N_2O_5 et l'eau H_2O



★ Réaction entre NO_3° et un aldéhyde RCHO



★ Réaction entre NO_3° et un hydrocarbure RH

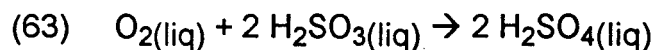
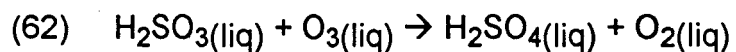
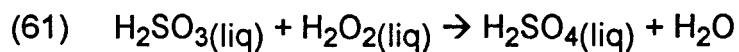
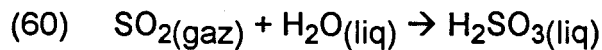
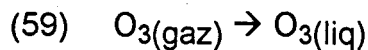
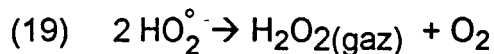


L'ozone et le dioxyde d'azote, agents de la pollution photochimique, jouent donc un rôle important sur l'acidification du milieu terrestre.

4.5.2 - Formation d'acide sulfurique

L'ozone, ainsi que d'autres composés formés lors des réactions photochimiques (peroxyde d'hydrogène, radical hydroperoxyde...) sont des oxydants très puissants en phase liquide, après solubilisation dans les gouttelettes nuageuses.

Le mécanisme conduisant à la formation d'acide sulfurique dans les précipitations est représenté par les réactions (19), (58) à (63) à partir du radical HO_2° , qui peut être formé lors de l'oxydation des COV (réaction (15) décrite précédemment) :



4.5.3 - Influence des pluies acides sur l'environnement

Sous le terme de "pluies acides" est regroupé l'ensemble des dépôts au sol d'espèces acides vis-à-vis des écosystèmes, qu'il s'agisse ou non de polluants incorporés dans les précipitations.

En Angleterre et en Suisse, la présence d'acides dans les pluies a été reconnue dès le 18^{ème} siècle. Un traité sur les pluies a été publié en 1872 en Angleterre par Robert ANGUS SMITH dans lequel l'auteur définit la notion de pluies acides et explique les phénomènes locaux observés, tels que le dépérissement des végétaux ou la corrosion rapide des métaux. Le phénomène a ensuite été observé dans les années 1950, notamment dans les lacs scandinaves et nord-américains pour s'étendre, de nos jours, à de nombreuses autres régions.

D'après les mécanismes chimiques décrits précédemment, l'ozone intervient dans la formation de la pollution acide due au dioxyde de soufre et aux oxydes d'azote. De plus, il s'avère que l'action combinée de l'ozone et des pluies acides puisse altérer la croissance de certains arbres (77). Dans ce cas, il a été clairement observé que la diminution du pH des pluies pouvait entraîner un accroissement de la hauteur et du diamètre des espèces végétales exposées.

De nos jours, la mise en place des réseaux européens EMEP (European Monitoring for Evaluation of Pollutants) et français MERA (MEsures des Retombées Atmosphériques) permet la surveillance de l'étendue et de l'intensité du phénomène des pluies acides.

4.6 - Effets sur le climat terrestre

La pollution photochimique a été reconnue comme ayant des répercussions sur le climat terrestre par effet de serre. En effet, l'ozone, comme d'autres gaz (dioxyde de carbone, méthane...), absorbe une partie du rayonnement émis par la terre et le réémet vers le sol ; il contribue donc au réchauffement de la surface terrestre, ce qui conduit, par la suite, à une modification des équilibres climatiques.

Le dioxyde de carbone, CO₂, devrait conduire, à lui seul, à une augmentation de température de 1,2°C entre les années 1950 et 2030, d'après les prévisions actuelles.

Il a été admis, cependant que l'effet cumulé des autres gaz concernés, sur la température terrestre, est du même ordre de grandeur que pour le CO₂ seul. Ces autres gaz, dont l'ozone, absorbent en effet le rayonnement infrarouge, à des longueurs d'onde où la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone, principaux responsables de l'effet de serre "naturel", sont transparents.

D'après RAMANATHAN (78), les températures à la surface du sol sont davantage sensibles aux variations de concentrations de l'ozone troposphérique, plutôt que stratosphérique, alors que la troposphère ne contribue qu'à 10 % de l'ozone total présent dans l'atmosphère.

A long terme, un gaz contribue d'autant plus à l'effet de serre si sa durée de vie est longue dans l'atmosphère, ce qui est loin d'être le cas pour l'ozone. Néanmoins, d'après des études réalisées à l'aide de modèles climatiques, la contribution de l'ozone au réchauffement additionnel du climat, induit par les activités humaines, aurait atteint 8 % pour les années 80 .

Les relations cause-à-effet n'étant pas toujours directes, le problème est, en fait, encore plus complexe.

Rappelons que le radical HO° a une importance essentielle sur les réactions conduisant à la formation de la pollution photochimique; il réagit avec de nombreuses espèces dont les principaux précurseurs de l'ozone que sont les Composés Organiques Volatils et les oxydes d'azote.

Or, en l'absence de précurseurs (COV et NO_x), le radical HO° réagit davantage avec le méthane CH₄, composant naturel de l'atmosphère. Lors d'une pollution photochimique, une accumulation de méthane peut donc être mesurée, alors que ce gaz est fortement impliqué dans le phénomène d'effet de serre.

5 - Evolutions de la pollution par l'ozone dans la troposphère

5.1 - Evolution temporelle

5.1.1 - Evolution annuelle

Depuis 1870, des mesures de la concentration en ozone ont été effectuées à l'Observatoire du Pic du Midi, entre 1886 et 1909, de 1982 à 1984, puis de 1990 à 1991 (figure 1.33). Cet observatoire est situé dans les Pyrénées, à une altitude de 3000 mètres. Par sa situation, cette station est certainement l'une des stations les moins polluées en Europe. En effet, elle est considérée comme un site représentatif de la troposphère "libre", c'est-à-dire de la partie de la troposphère située au-dessus de la couche de mélange.

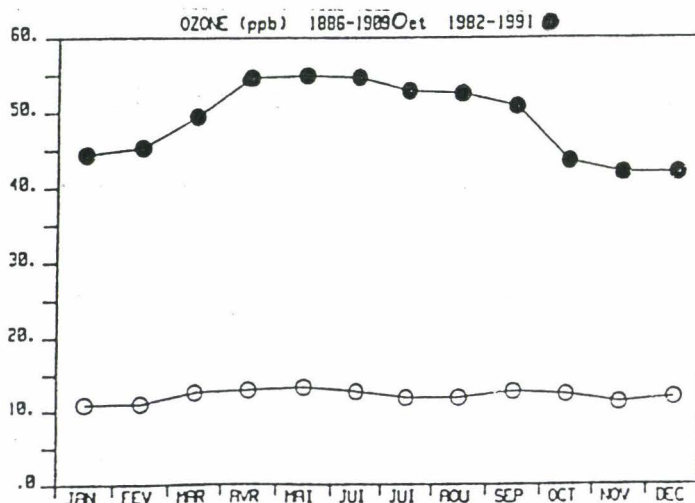


Figure 1.33 : Variations saisonnières de l'ozone au Pic du Midi.
Moyennes sur les périodes 1886-1909 et 1982-1991.

La figure 1.34 montre l'évolution de la teneur en ozone au Pic du Midi de 1886 à 1909. Dans les années proches de 1886, la concentration en ozone mesurée était proche de 10 ppb et a commencé à amorcer une augmentation significative dès 1890. Entre 1886 et 1991, le taux d'évolution des concentrations annuelles de l'ozone est estimé à 1,6 % par an (figure 1.35).

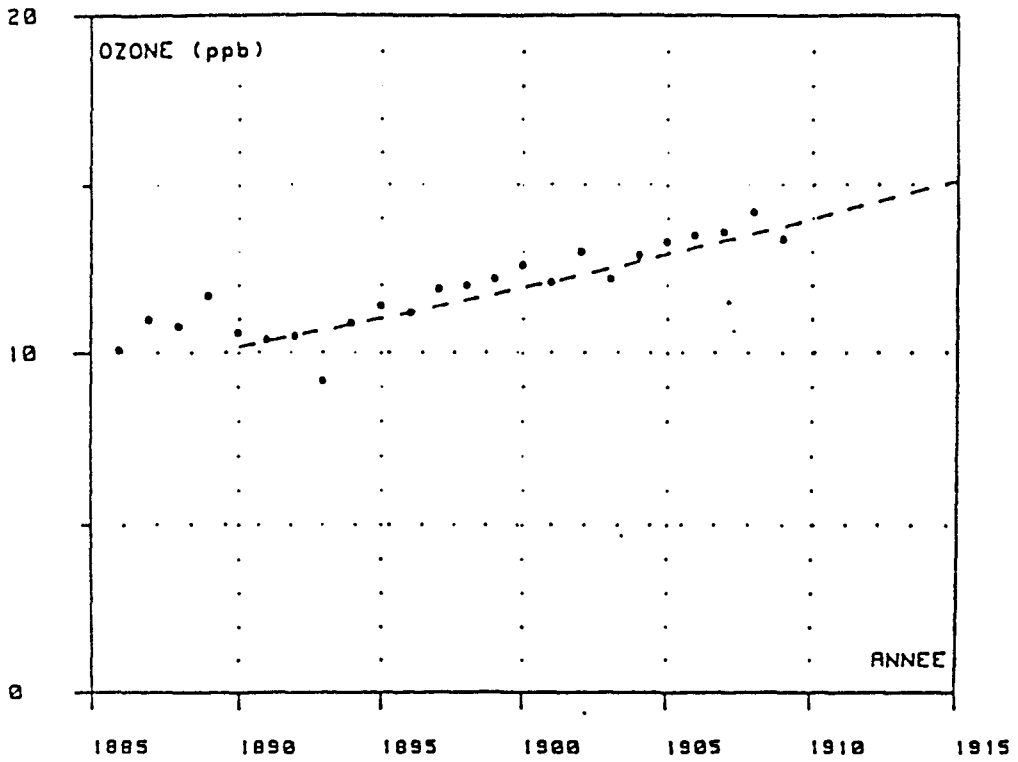


Figure 1.34 : Evolution de l'ozone au Pic du Midi entre 1886 et 1909

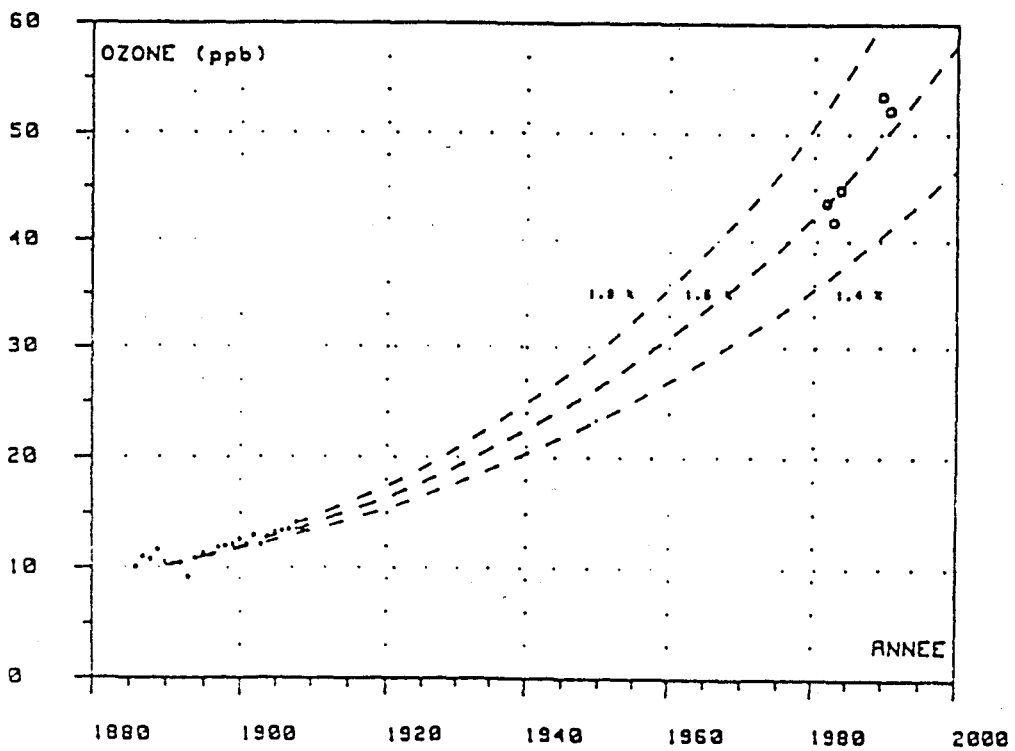


Figure 1.35 : Evolution de l'ozone au Pic du Midi entre 1886 et 1991

La prévision des concentrations en ozone pour les années 2000, en supposant une évolution identique à celle des années 1890-1991 fait apparaître que des teneurs globales en ozone supérieures à 100 ppb pourront être atteintes dès l'année 2020 en saison estivale, au pic du Midi, site pourtant peu touché par la pollution (figure 1.36).

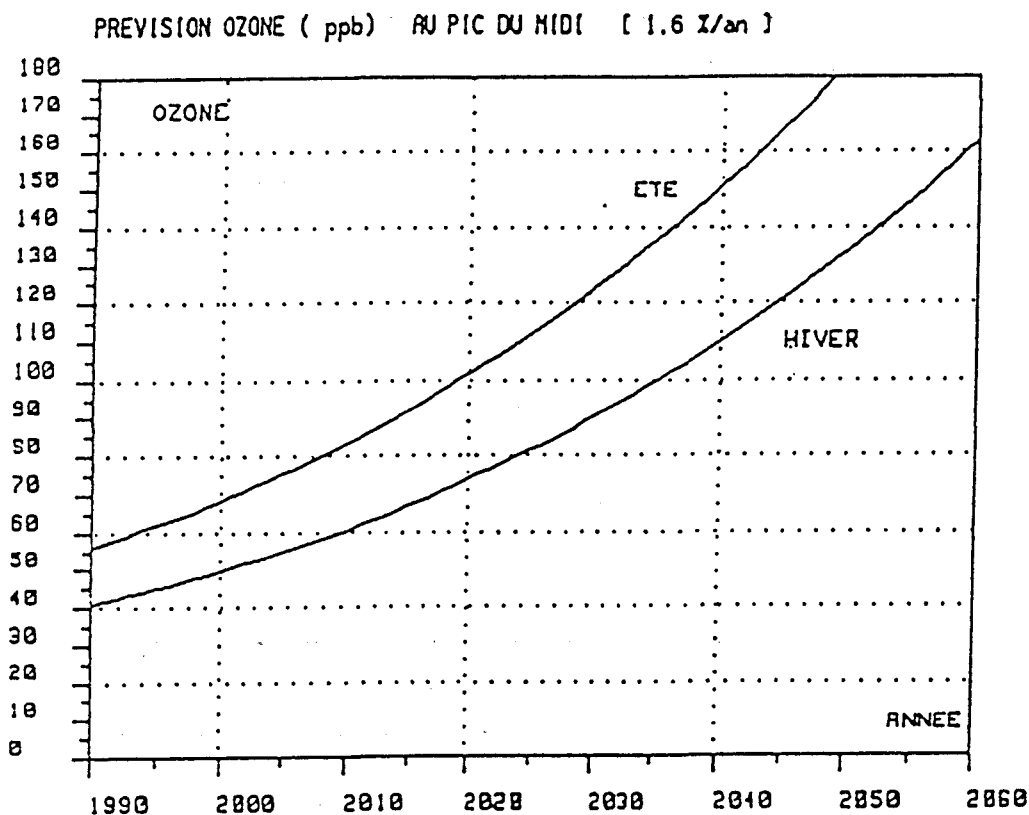


Figure 1.36 : Evolution future des concentrations en ozone au Pic du Midi pour un accroissement de 1,6 % par an (moyennes été et hiver)

En Italie, sur le site de Moncalieri, des mesures des teneurs en ozone ont été réalisées de 1868 à 1893 (79). Les résultats, comparés à des teneurs actuelles, montrent que le niveau de l'ozone en Europe a augmenté de plus de 200 % à la fois à la surface terrestre, mais aussi dans la troposphère libre.

De même, la comparaison des concentrations en ozone observées au niveau du sol au début du siècle (Parc Montsouris à Paris) de 1876 à 1905, et dans les trente dernières années (Arkona, République Démocratique d'Allemagne) de 1956 à 1984, montre une différence de l'ordre d'un facteur deux, de 10 à 20 ppb (figure 1.37) (80).

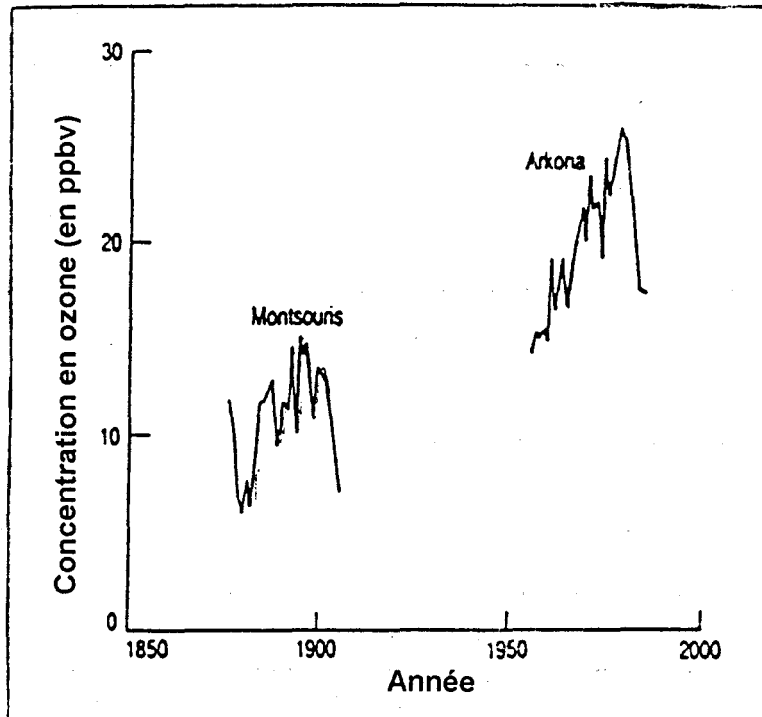


Figure 1.37 : Concentrations en ozone observées au niveau du sol entre 1900 (Parc Montsouris, France) et 1950 (Arkona, Allemagne) (80)

Les tendances à l'augmentation de la formation de l'ozone, se vérifient également sur les courbes de Montsouris et Arkona prises séparément.

De façon générale, l'ozone n'est mesuré de façon plus étendue, en zone périurbaine et rurale, que depuis le début des années 1980.

Récemment, une étude comparative des teneurs en ozone mesurées par différents réseaux de surveillance de la pollution atmosphérique à la fois en France, en Europe plus généralement, et en Amérique du Nord a été réalisée par l'ADEME (81).

Ces résultats, représentés sur la figure 1.38, ne portent que sur un maximum de dix ans, et montrent qu'il semble difficile d'isoler une tendance d'évolution nette des moyennes annuelles en ozone sur les stations d'agglomération à historique long (Pays-Bas, etc...).

Néanmoins, les teneurs en ozone ont tendance à augmenter depuis environ 1985, notamment dans les sites ruraux allemands.

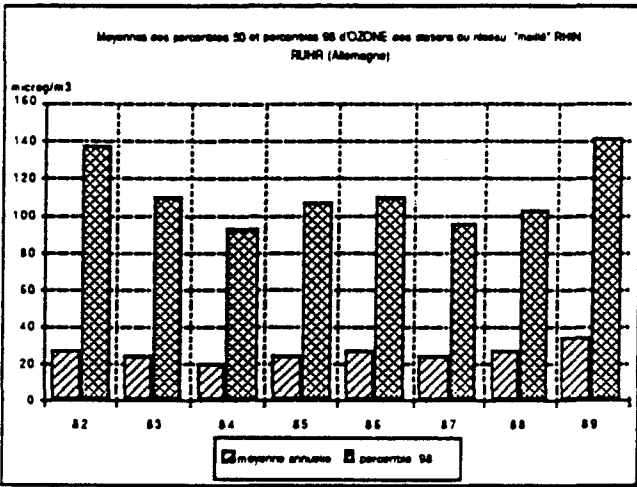
Notons cependant que les conditions climatiques exceptionnelles des années 1989 et 1990, en Europe du Nord, ont provoqué d'importants épisodes de smogs estivaux pendant cette période.

Aux Etats-Unis, l'Agence de Protection de l'Environnement a relevé une diminution de 14 % des moyennes des deuxièmes valeurs horaires maximales journalières d'ozone sur 431 sites différents entre 1980 et 1989. Ce résultat n'est pas à considérer de façon générale et doit être interprété avec précaution, étant donné l'étendue du territoire américain.

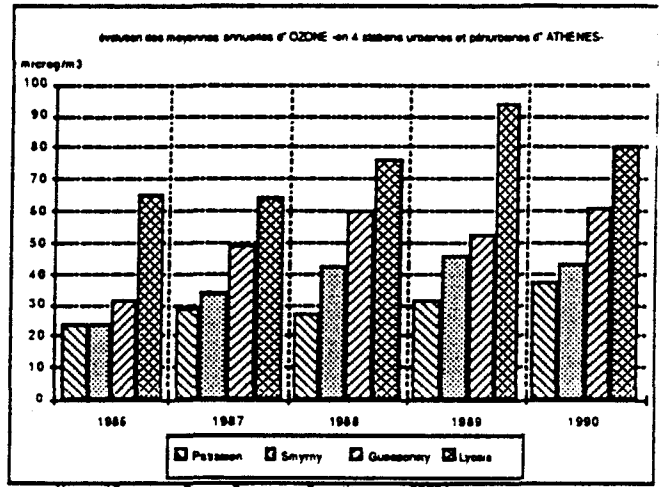
Il semble donc parfois prématuré d'annoncer une augmentation annuelle systématique des teneurs en ozone en zone urbaine ; parfois, le problème se situe davantage en l'augmentation de la fréquence d'apparition d'épisodes photochimiques de smogs plus ou moins intenses.

La figure 1.39 indique les concentrations en ozone enregistrées de 1978 à 1984 sur des stations de montagne, situées à des altitudes différentes : Zugspitze situé à 2 964 mètres, la station Bapmon de Wank peak à 1 780 mètres et la station Garmisch à 740 mètres d'altitude (82).

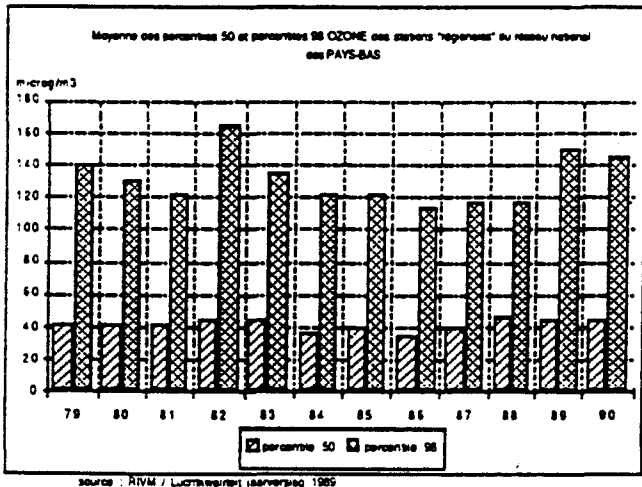
Rhin-Ruhr



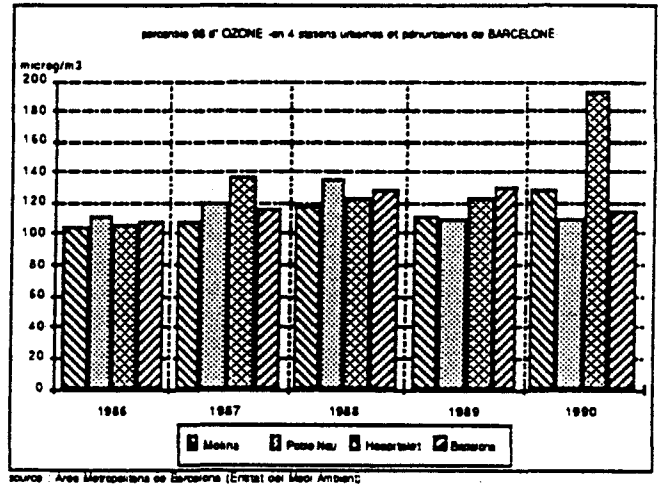
Athènes



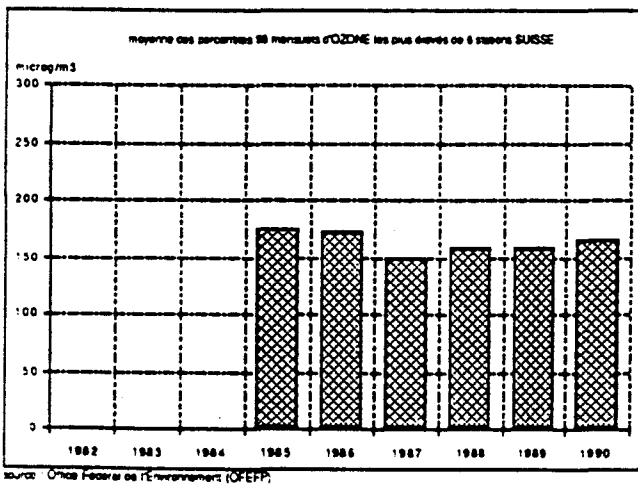
Pays-Bas



Barcelone



Suisse



USA

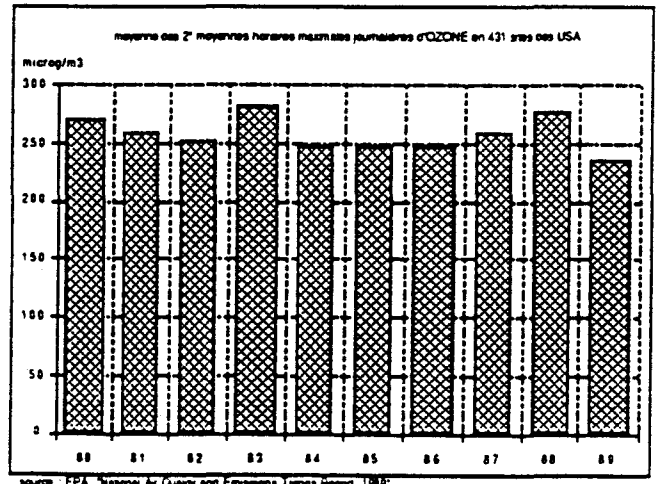


Figure 1.38 : Evolutions des concentrations en ozone mesurées dans différents réseaux de surveillance de la pollution atmosphérique (81)

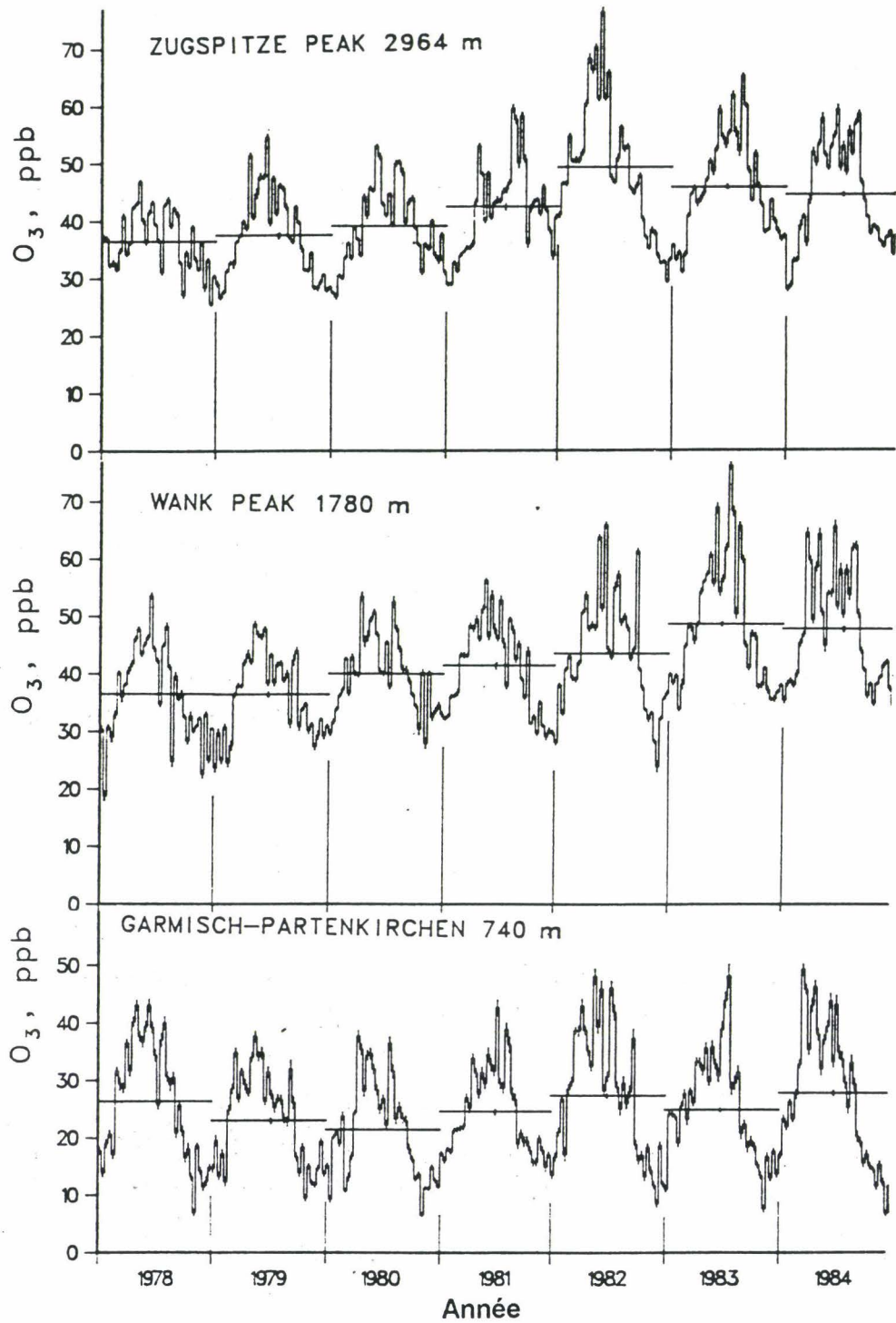


Figure 1.39 : Profil des concentrations annuelles en ozone de 1978 à 1984 sur trois stations de montagne (Zugspitze, 2 964 m ; Bapmon, 1 780 m ; Garmisch, 740 m) (82)

A 2 964 et 1 780 mètres d'altitude, les teneurs en ozone augmentent jusque 1982 et 1983 respectivement. A 740 mètres d'altitude, la tendance à une légère augmentation de la teneur en ozone reste vraie mais n'est pas nette d'année en année, tout au moins à court terme.

Une étude de la pollution atmosphérique en Belgique de 1979 à 1990 a permis de réaliser le bilan des concentrations en ozone, mesurées sur les stations de mesure du réseau automatique de mesure de la pollution atmosphérique dans ce pays (83).

La figure 1.40 présente le nombre de jours par an pendant lesquels un dépassement de plusieurs valeurs limites en ozone (150, 200 et 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) a été enregistré.

Outre le manque de plusieurs données, aucune tendance évidente d'évolution des teneurs en ozone, ne peut être affirmée avec certitude.

Cependant, le tableau 1.17, résumant le nombre d'épisodes enregistrés pendant la dernière décennie, fait apparaître des années critiques, soit 1984, 1989 et 1990.

TABLEAU 1.17

Nombre d'épisodes (au moins deux jours successifs) pendant lesquels ont été enregistrées, en Belgique, des valeurs de concentrations en ozone sur 8 heures supérieures à 160, 200 et 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (83)

ANNEE	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90
> 160 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0	1	2	3	2	4	2	0	1	1	7	9
> 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0	1	1	1	1	3	2	0	1	0	0	3
> 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$	0	1	0	0	0	1	0	0	1	0	0	2

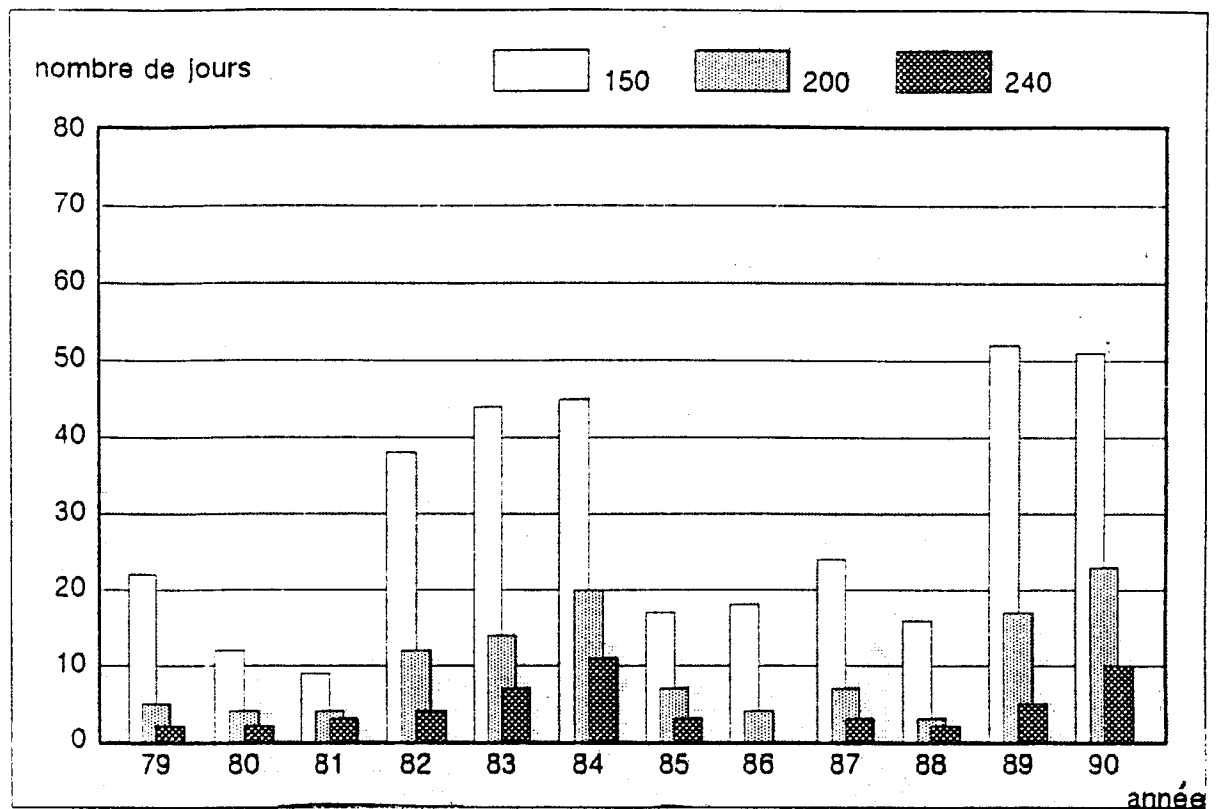


Figure 1.40 : Nombre de jours par an avec au moins un dépassement de la valeur limite de 150, 200 et 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ comme valeur horaire en Belgique depuis 1979 (83)

5.1.2 - Evolution saisonnière

Chaque année, les teneurs en oxydants photochimiques et notamment l'ozone varient naturellement avec les saisons, puisque leur formation dépend fortement de l'insolation, initiatrice des réactions photochimiques.

Généralement, les concentrations maximales et donc les épisodes de smog photochimique, seront observés préférentiellement pendant la saison estivale, avec un minimum en hiver.

La figure 1.41 montre les moyennes des variations diurnes en ozone, déterminées pour un site rural en Grande-Bretagne (84).

Pour chaque saison, le profil reste le même. Cependant, les teneurs les plus importantes sont mesurées en juillet et août, durant l'été, puis en septembre et octobre, durant l'automne.

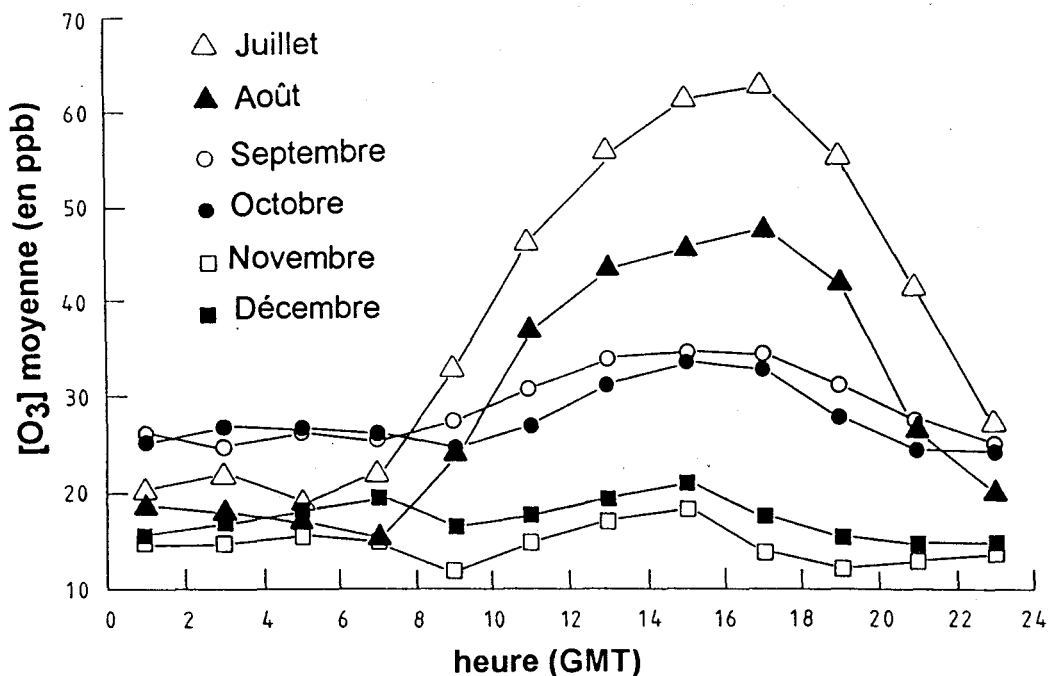


Figure 1.41 : Profil diurne moyen de l'ozone mesuré dans le site rural de Stodday près de Lancaster, en Grande-Bretagne, pour différents mois (84)

5.1.3 - Evolution journalière

Les oxydants photochimiques secondaires ont un comportement diurne relativement caractéristique. L'ozone est le composé le plus étudié puisqu'il est mesuré de façon très étendue.

La figure 1.42 montre la variation diurne des polluants mesurés pendant un épisode de smog photochimique à Los Angeles (85).

La superposition des évolutions des polluants primaires et secondaires confirme l'enchaînement de plusieurs réactions.

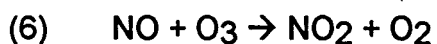
Le monoxyde d'azote, NO, émis majoritairement par les véhicules à moteur dès huit heures le matin, est converti en dioxyde d'azote NO₂.

Quand la totalité du NO a disparu, les oxydants photochimiques et notamment l'ozone, commencent à se former. En effet, les COV sont oxydés et leur teneur diminue fortement alors que la concentration de l'atmosphère en oxydants continue à augmenter pour atteindre son maximum dès douze heures, pour l'exemple présenté.

Les aldéhydes sont également formés en concentration cependant moins élevée.

Les radicaux peroxydes RO₂[°] et HO₂[°], provenant de l'oxydation des COV, oxydent rapidement NO en NO₂.

Dans ce cas, le monoxyde d'azote, NO, ne peut réagir avec l'ozone selon la réaction (6) déjà décrite par ailleurs :



l'ozone s'accumule donc.

Ces profils caractéristiques des polluants secondaires en fonction des polluants primaires sont confirmés par de nombreux exemples en des lieux très divers, comme l'indique de façon générale la figure 1.43 (86) .

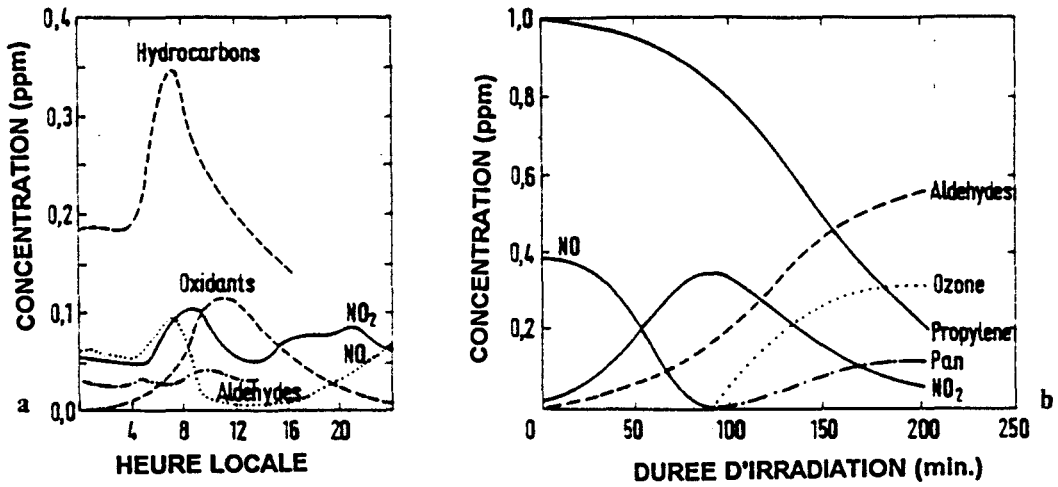


Figure 1.42 : a) Profil diurne des concentrations de polluants au cours d'un smog photochimique à Los Angeles
 b) Profil des concentrations de plusieurs composés dans un mélange d'oxydes d'azote (avec NO₂) et de propylène irradié par des rayons UV (85)

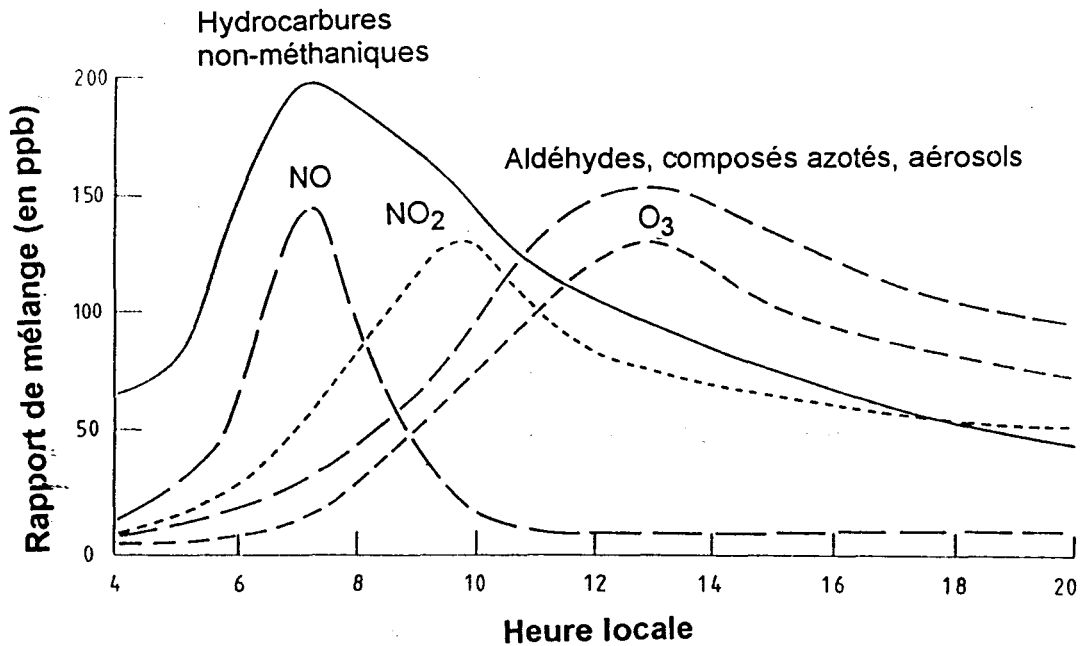


Figure 1.43 : Profil diurne typique des concentrations des polluants primaires et secondaires au cours d'un smog photochimique urbain (86)

L'heure à laquelle le maximum en ozone est détecté varie souvent entre douze et seize heures. Ainsi, à Los Angeles, la teneur en ozone devient généralement maximale vers douze heures, tandis qu'en Europe, elle est plus communément mesurée aux alentours de quinze heures.

L'une des hypothèses émises pour expliquer cet écart est la durée plus longue nécessaire pour maximiser le rapport NO_2 / NO , facteur important intervenant dans les réactions chimiques et qui est également fonction de l'ensoleillement.

Dès sa formation, l'ozone, qui est un oxydant à forte réactivité chimique, réagit avec les réducteurs présents à l'état gazeux dans l'atmosphère (ou fixés telle la biomasse). Notamment, il réagit avec le monoxyde d'azote, NO , si celui-ci est présent en quantité suffisante, d'après la réaction (6) rappelé précédemment ; cette réaction, très rapide est considérée comme instantanée à l'échelle du milieu ambiant :

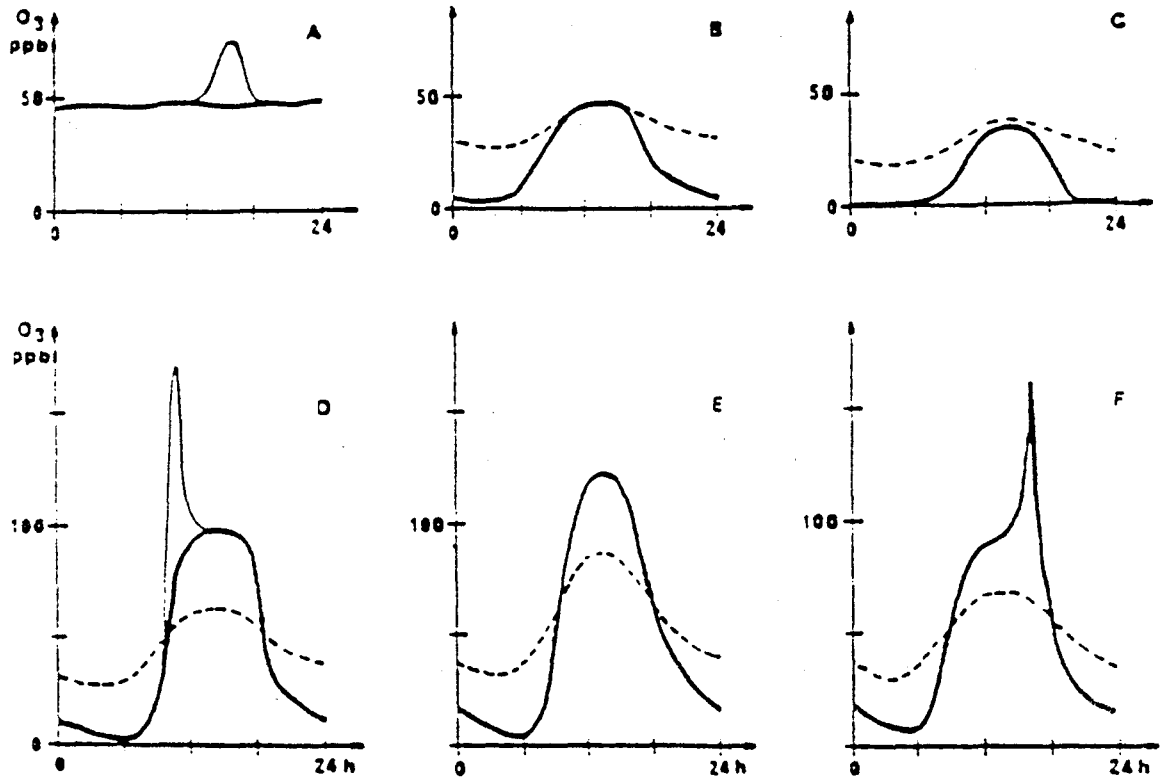
- si l'ozone est en excès par rapport à NO , NO est totalement oxydé en NO_2 et il reste un résidu d'ozone (le soir par exemple),
- si l'ozone est en défaut par rapport à NO , il est totalement consommé. Dans ce cas, NO_2 se forme mais il reste un résidu de NO .

Ce cas de figure est généralement observé la nuit en plaine et en général de nuit comme de jour en centre ville. Notons cependant que la diminution de la teneur en ozone l'après-midi est certes due aux réactions chimiques de ce composé, mais également à des phénomènes de transport.

La figure 1.44 indique les profils diurnes de l'ozone en milieu naturel (87).

Des concentrations relativement élevées peuvent être mesurées parfois, durant la nuit. L'apparition nocturne de niveaux notables en ozone, particulièrement dans les zones urbaines, a souvent pour origine une rafale de vent ou un vent constant fort. En effet, certaines conditions météorologiques favorisent le transport des polluants secondaires, parallèlement à leur formation. Il faut également noter qu'une diminution radicale de l'ozone, à une concentration proche ou égale à 0 ppb est souvent le signe de conditions météorologiques stables.

Pendant la nuit, la couche de mélange n'excède pas généralement une centaine de mètres de hauteur.



Trait gras : vent faible

Tirété : vent fort

A - Site naturel :

Sommet ou mesure à quelques centaines de mètres du sol.

Episode de transport (en trait fin).

B - Site naturel de plaine.

C - Centre ville.

D - Frange urbaine par situation stable et ensoleillée (trait gras).

Episode de smog âgé lors du développement de la couche de mélange (trait fin).

E - Site rural sous le vent d'une agglomération par période ensoleillée (site rural influencé).

F - Site rural influencé, en présence d'une rotation rapide de la direction du vent.

Figure 1.44 : Profils diurnes type des concentratione en ozone (87)

Au-dessus de celle-ci existe une couche isolée du sol qui a la même composition que la couche de mélange en fin d'après-midi de la journée précédente.

JOHNSON (88) a schématisé le phénomène par la figure 1.45. La couche isolée du sol, appelée couche intermédiaire, sera ramenée au niveau du sol le lendemain matin par la convection naissante, ce qui peut expliquer certains pics matinaux en ozone.

STEINBERGER (89) émet l'hypothèse de trois mécanismes possibles pouvant être à l'origine de niveaux élevés en ozone la nuit :

- une descente d'ozone d'origine stratosphérique,
- le transport d'ozone provenant de sites différents,
- l'ozone, piégé pendant la journée sous la couche d'inversion, est bloqué au niveau du sol la nuit, quand la hauteur de mélange est réduite à une centaine de mètres, ce qui explique l'augmentation de sa concentration.

Il est important de noter que les variations diurnes sont généralement peu marquées en altitude; elles sont souvent représentatives, dans ces régions, du bruit de fond planétaire. En effet, les stations en altitude sont situées, en général, au-dessus des couches d'inversion, elles sont donc peu touchées par les émissions des précurseurs de l'ozone.

5.2 - Distribution géographique

5.2.1 - A l'échelle planétaire

Les variations spatiales des teneurs en ozone, à l'échelle planétaire, dépendent fortement de la latitude des sites considérés.

De par la répartition géographique des émissions des polluants précurseurs, les teneurs en oxydants photochimiques, tels que l'ozone ou le PAN, sont plus élevées dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud.

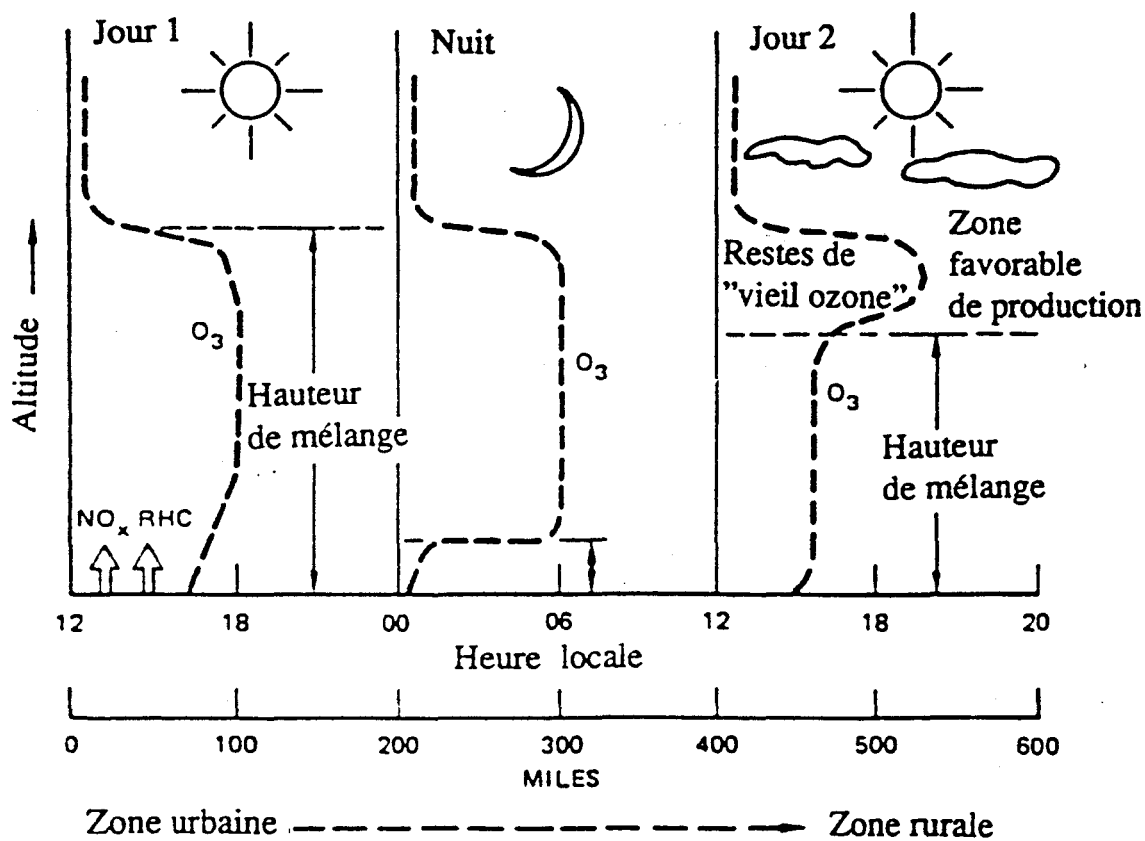


Figure 1.45 : Evolution typique diurne du profil vertical d'ozone lorsque la masse d'air se déplace d'une zone urbaine vers une zone rurale (88)

Les différences de concentrations sont davantage marquées dans l'hémisphère Nord durant la saison estivale, pendant laquelle le maximum de pollution photochimique est enregistré.

La figure 1.46 indique la distribution méridienne et verticale de l'ozone, d'après des mesures effectuées lors des campagnes de mesure de l'ozone, du nom de STRATOZ et TROPOZ (90).

Les teneurs en ozone dans la troposphère vont de 60 à 70 ppb au nord et de 20 à 30 ppb au sud, en moyenne pour toutes les longitudes.

5.2.2 - A l'échelle régionale

Les teneurs en ozone sont généralement supérieures dans les régions industrialisées de l'hémisphère nord (Europe, Canada, Etats-Unis...), par rapport aux zones maritimes ou non polluées.

Le tableau 1.18 fournit les concentrations maximales et moyennes annuelles en ozone pour quelques régions industrialisées (81).

Le dépassement des normes est relativement fréquent, c'est en particulier le cas de la Californie du Sud qui reste problématique.

Cependant, il existe des régions tropicales, telles que l'Afrique ou le Brésil, où la pratique généralisée du brûlage saisonnier de la biomasse donne des formations régionales en ozone très élevées (91). Lors de la combustion de la biomasse, des polluants (CO, NO, COV...) sont en effet libérés de façon dense dans l'atmosphère chaude tropicale où ils réagissent facilement pour former un smog photochimique.

En Afrique, la pratique des feux de brousse est très généralisée. Des teneurs de 120 à 150 ppb en ozone ont pu être mesurées sur des distances de plus de centaines ou de milliers de kilomètres (92).

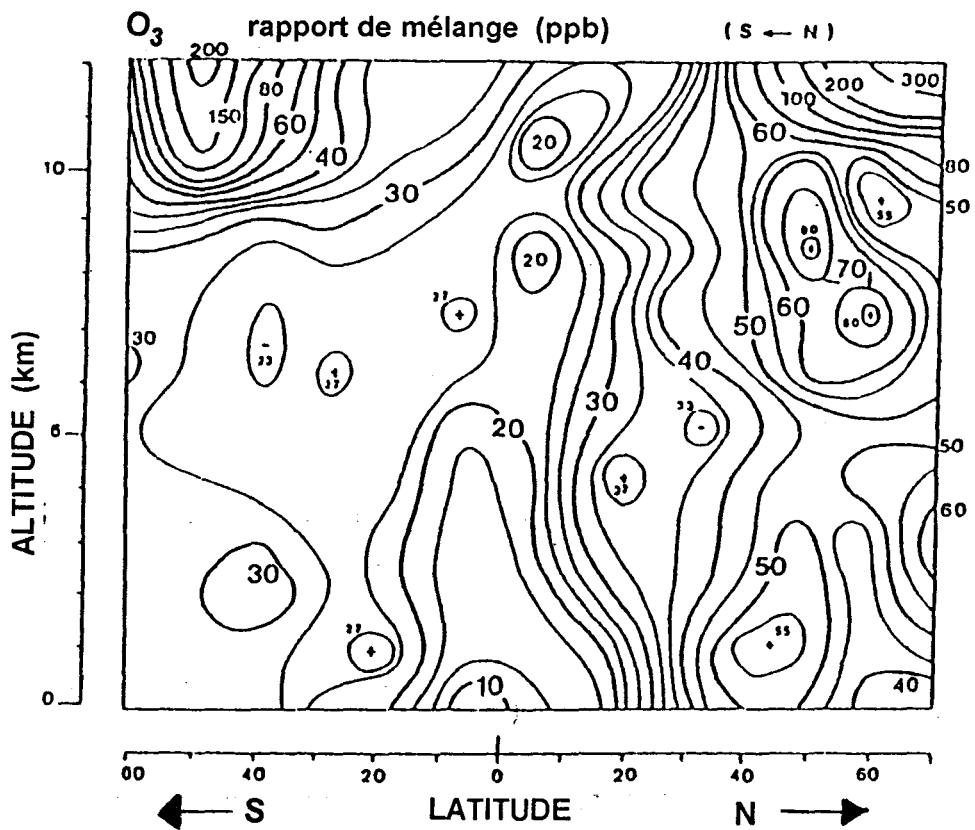


Figure 1.46 : Distribution méridienne et verticale de l'ozone, obtenue d'après les campagnes de mesure STRATOZ et TROPOZ (90)

TABLEAU 1.18

Concentrations en ozone mesurées dans plusieurs pays industrialisés, pour la période 1989-1990 (81)

PAYS ou ZONE	moy. annuelle O ₃ maxi. moy. annuelle O ₃ mini. (microgrammes / m ³)	percentile 98 O ₃ maxi. percentile 98 O ₃ mini. (microgrammes / m ³)
Pays - Bas 58 stations (1990)	58 20	168 * 86 *
Rhin - Ruhr (Allemagne) 22 stations (1989)	38 26	150 ** 127 **
Baden Württemberg 38 stations (1989)	62 21	163 ** 89 **
Berlin (ouest) 9 stations (1989)	54 24	176 ** 87 **
France 28 stations (1990)	68 10	161 * (368 : maxi 1h) 56 *
Milan 4 stations (1989 / 1990)	25 17	nd
Athènes 8 stations (1990)	80 37	(392 : maxi 1h) (156 : maxi 1h)
Barcelone 5 stations (1990)	nd	192 * 109 *
Californie du Sud 33 stations (1988)	nd	(700 : maxi 1h) (220 : maxi 1h)
Valeur seuil recommandée (en microgrammes / m³)	OMS	150 - 200 (sur 1 heure)

* percentile 98 des moyennes horaires

** percentile 98 des moyennes semi-horaires 1989/1990 (année tropique du 01/04/1989 au 31/03/90)

Le document 1.47 indique les profils d'ozone mesurés dans les latitudes tropicales selon qu'il y ait eu ou pas brûlage de la biomasse. Dans le cas positif, une modification importante du profil "normal" de concentration en ozone de la région peut être remarquée.

Au Brésil, on peut noter l'importance du brûlage occasionnel de la savane, de la canne à sucre et celui de la forêt amazonienne en continu. Les feux de forêts sont une source importante d'émissions de polluants atmosphériques, notamment dans des zones peu polluées, comme c'est le cas dans certaines régions du Canada.

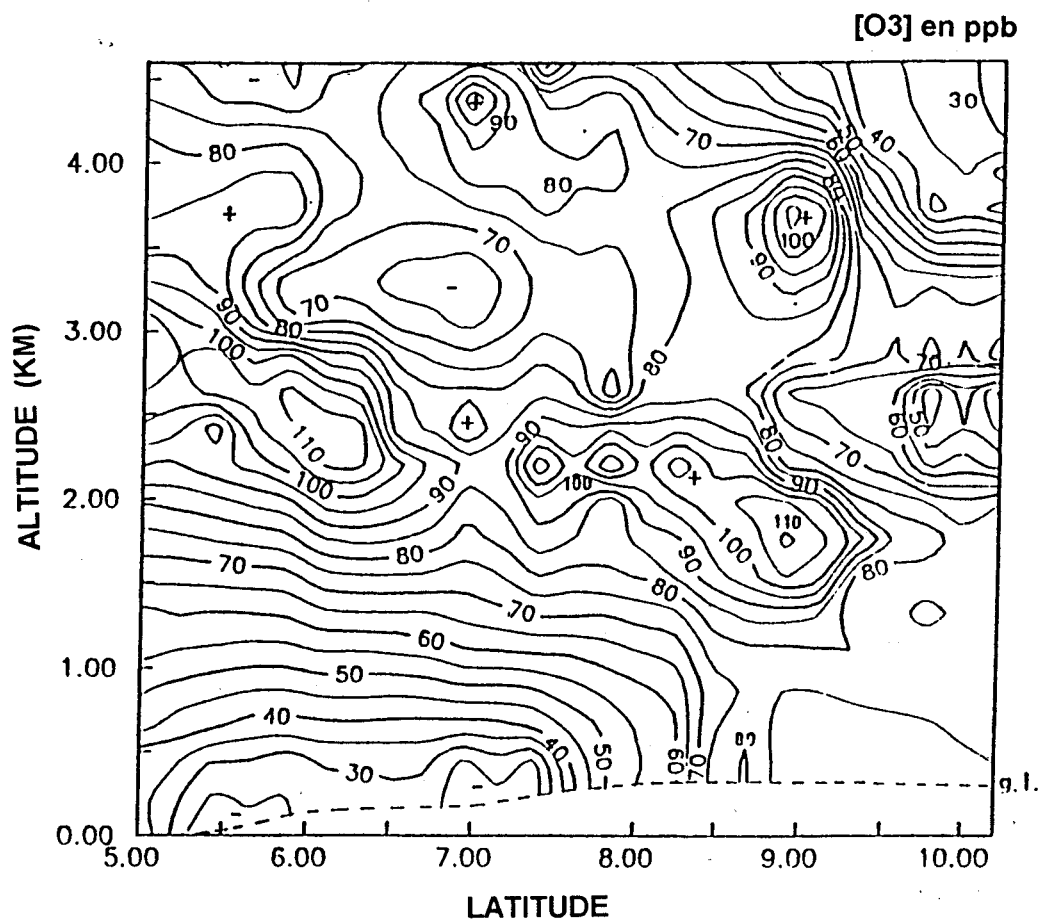


Figure 1.47 : Distribution méridienne et verticale de l'ozone, obtenue pendant des épisodes de feux de brousse en Afrique de l'Ouest, lors de la campagne de mesures TROPOZ I (92)

5.2.3 - A l'échelle locale

5.2.3.1 - Distribution horizontale

Les atmosphères urbaines contiennent souvent moins d'oxydants photochimiques que leurs environs.

A titre d'exemple, le tableau 1.19 donne les concentrations moyennes annuelles en ozone observées dans des régions diversement polluées en France (93).

TABLEAU 1.19

Concentrations moyennes annuelles en ozone, hydrocarbures non-méthaniques et dioxyde d'azote observées dans différents types de régions en France (93)

TYPE DE REGIONS	O ₃		HCT (en µg / m ³)	NO ₂ (en µg / m ³)
	Nord de la France (en µg / m ³)	Sud de la France (en µg / m ³)		
Campagne	40 à 65	50 à 70	50 à 100	15 à 30
Agglomération	30 à 40	35 à 60	1200 à 2000	30 à 50
Centre-ville, carrefours importants	20 à 30	40 à 50	2000 à 5000	50 à 80
Zones industrielles	30 à 45	45 à 60	1500 à 5000	50 à 80

Ainsi, il semblerait que les zones urbaines, émettrices des précurseurs des photo-oxydants sont à l'échelle locale des puits d'ozone, c'est-à-dire que l'ozone y est formé en quantité relativement peu importante, tandis qu'à l'échelle régionale, ces mêmes régions sont des sources importantes des photo-oxydants en général.

Ce phénomène est principalement dû à la destruction notable de l'ozone, par exemple, par réaction avec le monoxyde d'azote, produit de façon importante par les voitures.

Parallèlement, des teneurs importantes en oxydants photochimiques sont souvent mesurées à quelques kilomètres des centres urbains ou industriels. En effet, la formation des photo-oxydants s'effectue dans les panaches urbains au fur et à mesure de leur éloignement et de leur dilution.

Nous avons déjà évoqué le problème du transport des polluants dans le chapitre 3.2.

En 1986, TOUPANCE (94) a réalisé un suivi des concentrations en ozone dans le bassin parisien, en mesurant l'ozone en continu sur trois sites ruraux, situés à 50 kilomètres, respectivement au nord-est, au sud-est et au sud-ouest de Paris.

La figure 1.48 montre les niveaux en ozone enregistrés sur les trois sites pendant deux jours consécutifs au cours du mois de septembre 1985. Le résultat de la reconstitution de la trajectoire de la masse d'air, pour la journée du 28 septembre 1985, est également indiqué; cette trajectoire montre que le site de Pinceloup a été toute la journée alimenté en air qui avait transité sur l'agglomération parisienne. De plus, le profil spatial de l'ozone à quinze heures, le long de la trajectoire, illustre l'effet de puits en ozone de l'agglomération et la production intense de ce polluant en aval dans le panache.

En 1983, les teneurs en ozone ont été enregistrées sur quatre sites différents de la région de Fos-Berre parmi lesquels trois sites en zone industrielle et un site en zone urbaine (Marseille), comme l'indique la figure 1.49 (95).

Dans l'est du bassin (Vitrolles et Rognac), un pic intense d'ozone peut être observé en fin de matinée, qui peut même atteindre une valeur de 200 ppb. Il a été montré que ces pointes d'ozone correspondaient à un phénomène de smog "âgé" c'est-à-dire à une recirculation d'air pollué de la veille. L'air, d'origine marine, a transité sur le bassin la veille en cours de journée puis, après une boucle effectuée la nuit sur l'est du bassin, est revenu au-dessus de l'étang en début de matinée.

Dans ce cas, la formation des oxydants photochimiques s'est produite dans la masse d'air jusque dans la nuit. Ensuite, les composés ont été retenus toute la nuit dans une couche intermédiaire isolée du sol. Au lever du soleil, la masse d'air, chargée en polluants, est brusquement ramenée au sol par l'élévation de la couche de mélange, ce qui correspond à la formation d'une pointe de concentration en ozone.

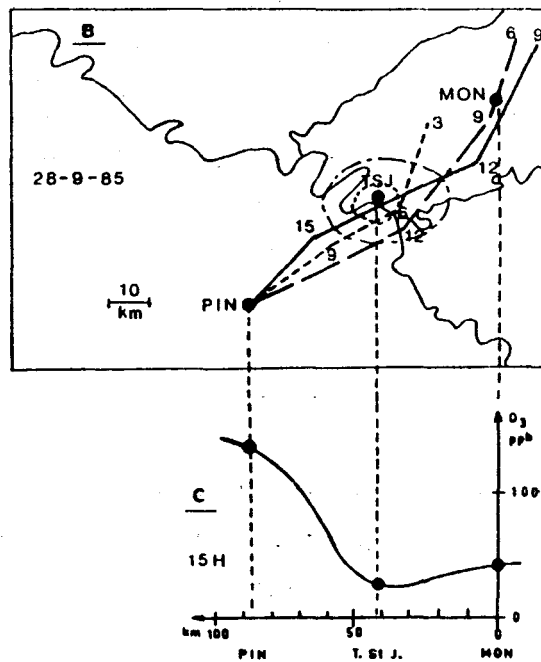
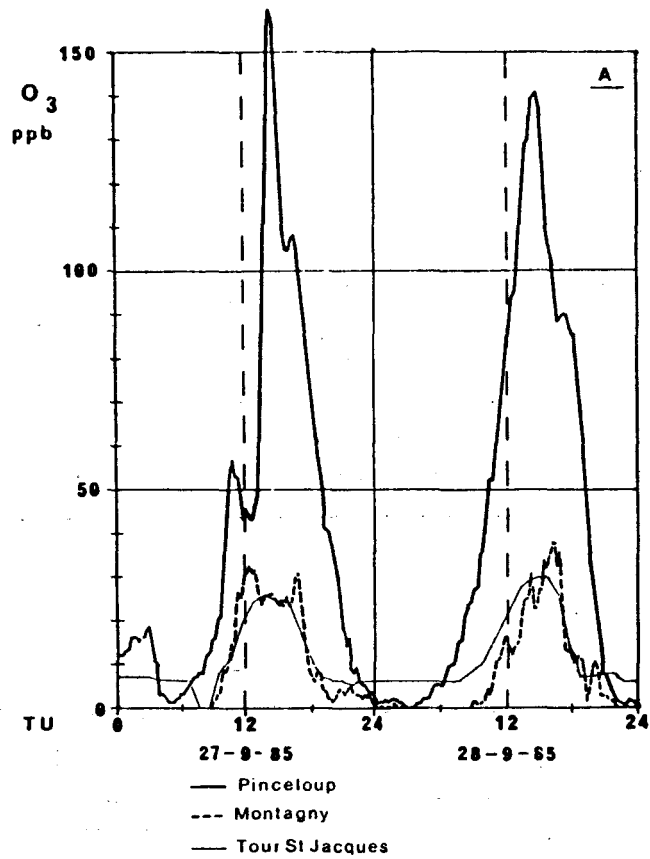
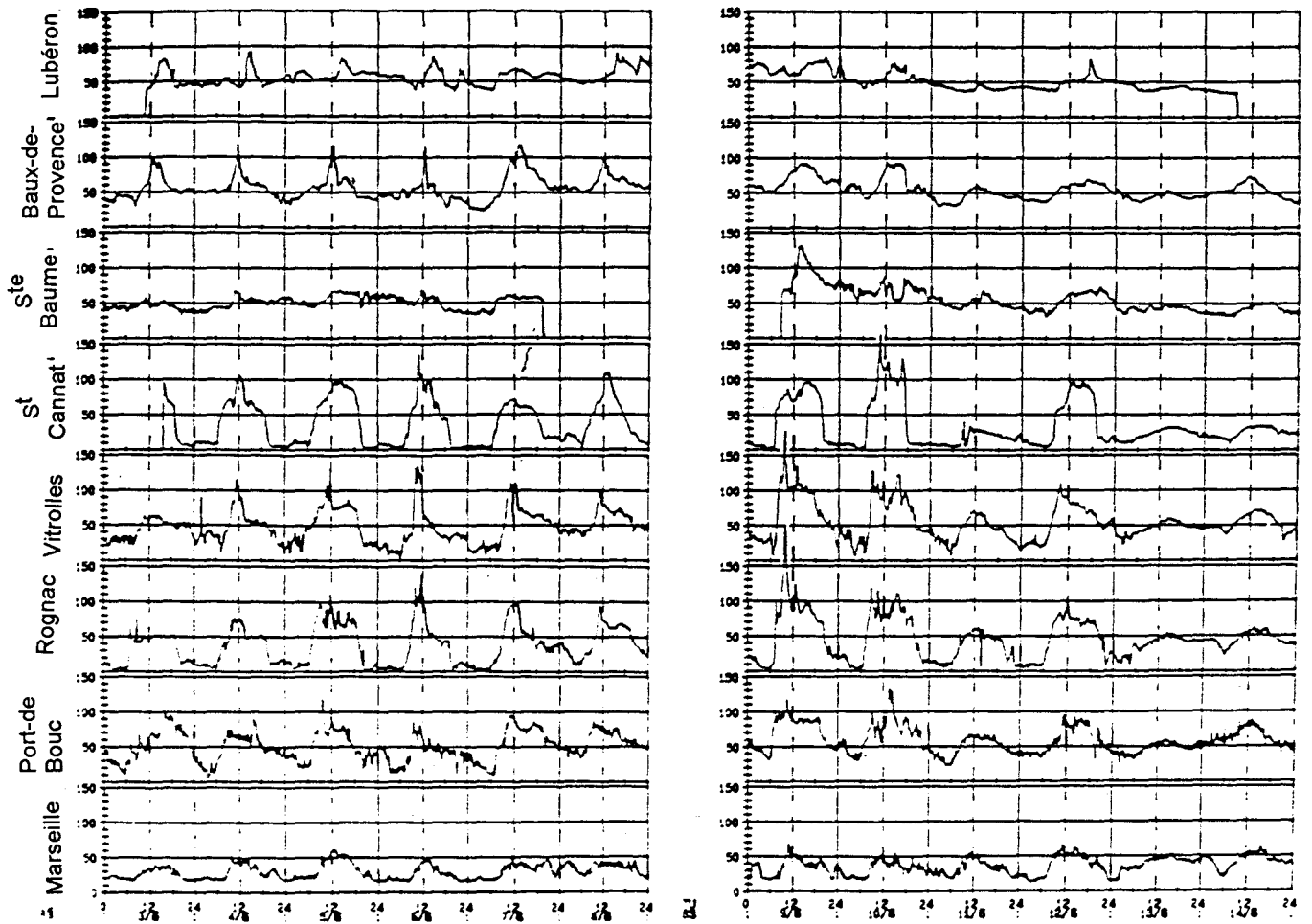


Figure 1.48 : Profil en ozone sur deux jours consécutifs, obtenu le long d'une trajectoire NE-SW par vent de secteur NE, dans la région parisienne et reconstitution de la trajectoire des vents pour la journée du 28 septembre 1985 (94)



De haut en bas :

- ★ *trois sites naturels en sommet ou en altitude (Lubéron, Baux-de-Provence, Ste Baume),*
- ★ *un site rural de plaine fortement influencé par le bassin industriel (St Cannat),*
- ★ *trois sites en zone industrielle (Vitrolles, Rognac, Port-de-Bouc),*
- ★ *un site en centre urbain (Marseille)*

Figure 1.49 : Profils diurnes de l'ozone dans la région de Fos-Berre, obtenus pendant la campagne européenne du 3 au 14 juin 1983 (95)

Des mesures des niveaux en ozone et en PAN ont été réalisées dans la vallée du Tibre, sur un site semi-rural, à 30 kilomètres à l'est de Rome et ceci sur une période de deux ans (96).

Le site sélectionné est connu pour être influencé par la pollution photochimique provenant de la ville.

Les variations journalières de l'ozone et du PAN ont suggéré que, durant l'été, la fin de l'hiver, et le début de l'automne, le transport local des polluants venant de la ville était responsable des niveaux de concentration élevés enregistrés.

5.2.3.2 - Distribution verticale

De nombreuses équipes de recherche ont tenté de déterminer le profil vertical des photo-oxydants et de l'ozone, en particulier, dans la troposphère.

En 1987 et 1988, des campagnes de mesure par hélicoptère ont été organisées en Belgique afin d'améliorer la connaissance de l'origine de l'ozone dans la couche de mélange et dans la troposphère libre (83).

Des mesures dynamiques ont été réalisées à différentes altitudes en amont et en aval des sources de pollution.

Il a été démontré que les concentrations en ozone augmentent avec l'altitude dans la couche de mélange, comme le montre la figure 1.50. Cette observation a été interprétée comme une conséquence des processus de destruction de l'ozone qui sont moins importants à des altitudes plus élevées. Au-dessus de la couche de mélange, subsistent des niveaux en ozone élevés, provenant de la troposphère libre qui intervient donc comme un réservoir de ce polluant. Le mécanisme mis en jeu concerne le processus de fumigation.

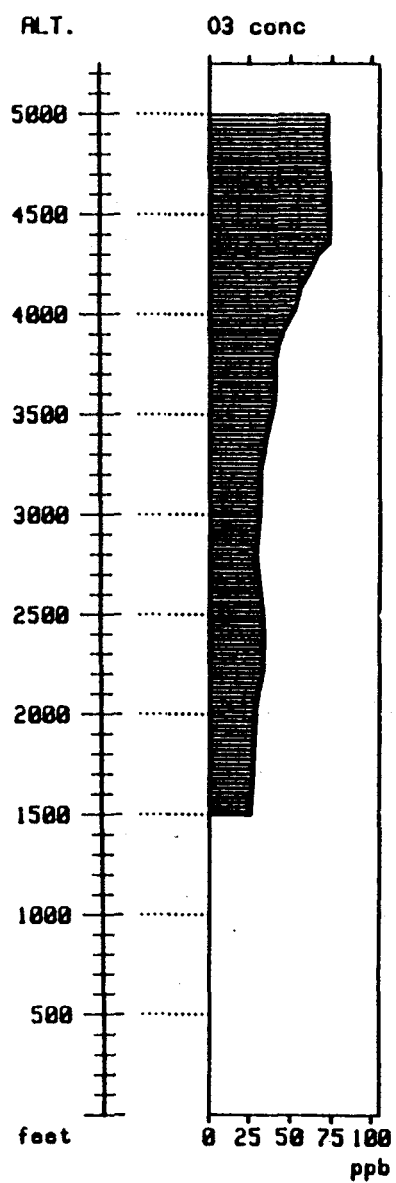


Figure 1.50 : Exemple de profil vertical de concentrations en ozone, obtenu par mesures en hélicoptère, sur le site de la Baraque Fraiture (Belgique), le 17 juin 1988 aux environs de 10 h 30 (83).

6 - Les actions de contrôle de la pollution par l'ozone

6.1 - Etablissement de normes

Les normes de la qualité de l'air sont des indices conseillés ou limites, adoptés par les gouvernements et autres autorités compétentes, pour garantir la santé humaine, mais aussi la protection de la végétation.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande une concentration en ozone limite de 150 à 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, soit 75 à 100 ppb d'ozone sur une heure, comme l'indique le tableau 1.20 .

Cette valeur correspond au percentile 98 des concentrations moyennées sur une heure. La définition de percentile 98, couramment utilisée pour l'élaboration des normes, correspond à la concentration dépassée pendant 2 % des heures de l'année, soit pendant 175 heures par année.

TABLEAU 1.20

Protection de la population générale contre la pollution atmosphérique : recommandations de valeurs guide par l'Organisation Mondiale de la Santé

INDICATEUR DE POLLUTION	UNITÉ	DURÉE DE LA MESURE					
		10 - 15 mn	30 mn	1 h	8 h	24 h	1 an
Dioxyde de soufre (SO ₂)	microg. / m ³	500		350			
Particules totales en suspension (PTS)	microg. / m ³					120	
Dioxyde de soufre (SO ₂)	microg. / m ³					125	50
et fumées noires (FN)	microg. / m ³					125	50
Monoxyde de carbone (CO)	microg. / m ³	115	57	29	11,5		
	ppmv	100	50	25	10		
Dioxyde d'azote (NO ₂)	microg. / m ³			400		150	
	ppmv			0,21		0,08	
Ozone (O ₃) et autres oxydants	microg. / m ³			150-200	100-120		
	ppmv			0,075-0,1	0,05-0,06		
Plomb (Pb)	microg. / m ³						0,5-1,0
Formaldéhyde (HCHO)	microg. / m ³		100				
Toluène (CH ₃ C ₆ H ₅)	microg. / m ³					8000	

Pour le dioxyde d'azote et le monoxyde de carbone, les valeurs limites ont été fixées à 0,21 ppm et 25 ppm respectivement. Enfin, on peut relever que, parmi les COV, seuls le formaldéhyde et le toluène font l'objet d'une réglementation, quant à leur effet sur la santé de la population exposée.

Au niveau européen, le tableau 1.21 indique la dernière directive relative aux concentrations en ozone dans l'air ambiant, définie en 1991 par la Commission de la CEE (97). La teneur de 110 µg / m³ en ozone, sur une durée de huit heures, est en accord avec la valeur guide définie par l'OMS pour ce même polluant.

TABLEAU 1.21

Directive du Conseil des Communautés Européennes concernant la pollution de l'air par l'ozone (97)

JOURNAL OFFICIEL DES COMMUNAUTÉS EUROPÉENNES	
Directive 91/C 192/05 du 2 juillet 1991	
1 - Seuil pour la protection de la santé <i>(durée d'exposition longue)</i>	110 microgrammes / m ³ pour la valeur moyenne sur 8 heures
2 - Seuils pour la protection de la végétation	200 microgrammes / m ³ pour la valeur moyenne sur 1 heure 65 microgrammes / m ³ pour la valeur moyenne sur 24 heures
3 - Valeur d'alerte pour la protection de la santé <i>(durée d'exposition courte)</i>	175 microgrammes / m ³ pour la valeur moyenne sur 1 heure

6.2 - Etablissement de stratégies de lutte

En 1988, ZIEROCK (98) a rappelé que les actions de contrôle de l'ozone peuvent varier selon les régions et qu'il est donc difficile d'élaborer une stratégie de réduction des émissions valable de façon uniforme sur toute la planète.

En effet, le comportement de l'ozone, par exemple, varie en particulier en fonction du rapport COV / NO_x.

Parmi tous les paramètres énoncés précédemment et jouant un rôle dans la formation de l'ozone, l'homme ne peut intervenir que sur les émissions des polluants précurseurs; c'est pourquoi il est essentiel de connaître les sources de ces composés et les quantités de ceux-ci rejetés dans l'atmosphère.

A partir de l'application de modèles de dispersion, ZIEROCK a apporté les conclusions suivantes :

- une diminution des COV aboutit, de façon générale, à une décroissance des teneurs en ozone,
- en revanche, la diminution de la concentration en NO_x provoquera une baisse du niveau de l'ozone formé dans la troposphère libre, mais peut avoir un effet contraire dans la couche de mélange, notamment dans les zones où la teneur en ozone est faible,
- la diminution des concentrations d'ozone n'est pas directement proportionnelle à la diminution des COV et/ou des NO_x; il faut souvent envisager une réduction de plus de 50 % des précurseurs pour éliminer l'ozone formé lors des épisodes de smog photochimique.

6.3 - Choix des mesures à prendre : l'exemple français

Depuis le début des années 1980, la prise de conscience des problèmes attribués à la pollution photo-oxydante et ses effets indirects divers a conduit la France à accentuer son effort en matière de prévention de la pollution atmosphérique.

Elle s'est ainsi engagée, dans le cadre de plusieurs programmes de lutte, à réduire de 30 % ses rejets de COV, entre les années 1985 et 2000, et d'au moins 30 % ses rejets d'oxydes d'azote entre 1980 et 1998 (Déclaration de Sofia, fin 1988) (99).

Dans l'atmosphère des zones urbaines, il existe généralement un surplus d'oxydes d'azote; les COV constituent alors la facteur conditionnant la formation de l'ozone et que l'on cherchera à réduire de façon prioritaire.

De plus, des études réalisées sur les coûts de la réduction des oxydes d'azote et des COV séparément, ont montré, de façon générale, que les scénarios de réduction des NO_x sont plus coûteux que ceux mettant en jeu les COV.

6.3.1 - Réductions des émissions de COV

En 1985, la France s'est fixée l'objectif de réduire de 30 % ses émissions de COV, d'ici l'an 2000. Dans ce but, diverses actions ont été décidées par le gouvernement.

★ Réduction des COV issus des transports

Rappelons que les émissions de COV proviennent essentiellement de la circulation automobile. La réduction des teneurs en polluants dans les gaz d'échappement, qui porte en particulier sur les COV, a été décidée en juin 1985 et appliquée en décembre 1987. A partir du 31 décembre 1992, les voitures neuves sont en pratique obligatoirement équipées d'un pot catalytique, afin de respecter les termes de la directive de juillet 1989.

Le Ministère de l'Environnement s'est intéressé également aux études réalisées sur les bio-carburants, encore appelés "carburants verts" (éthanol, diester...). Par ailleurs, le développement de la voiture électrique a été relancé au début des années 1990 à travers le Groupe Interministériel sur le Véhicule Electrique (GIVE).

Il est important, lors des mesures destinées à réduire les COV émis par les moyens de transport, de ne pas négliger le problème posé par les pertes par évaporation. dans cet objectif, des normes spécifiques ont été fixées en décembre 1992 et qui impliquent le recours à des filtres de charbon actif embarqués, portant le nom de "canisters".

Toutes les mesures entreprises devraient atteindre leur effet maximum vers la fin de la décennie 1990, lorsque l'essentiel du parc automobile correspondra aux nouvelles normes.

★ **Réduction des COV issus des industries**

- Les industries utilisatrices de solvants

L'évaporation des solvants utilisés dans les industries est une source relativement importante de COV, après le cas des transports. La France s'est fixée comme objectif de réduire ces rejets de solvants de 25 %, d'ici l'an 2000.

Les principales actions définies concernent la fabrication des peintures et des vernis, ainsi que leur application, puisque l'on peut considérer que la quasi-totalité des solvants présents dans les peintures ou vernis est évaporée lors de leur utilisation. En février 1986, une convention a été signée entre le gouvernement français et les fabricants de peintures et vernis, afin que ces derniers réduisent la teneur moyenne en solvants hydrocarbonés de leurs produits (développement de peintures à haut extrait sec, peintures hydrodiluable...).

Dans l'industrie automobile, une circulaire du 11 juin 1987 fixe comme objectif minimal à atteindre dans les cinq ans, le chiffre de 10,5 kg de solvants émis par véhicule de tourisme peint; ceci représente une réduction de 25 % par rapport aux valeurs relevées en 1987. En ce qui concerne l'application et le séchage, il est possible de recourir à des techniques d'épuration des rejets, telles que la rétention des COV sur charbon actif par exemple.

Pour les imprimeries, qui sont responsables de l'émission de 28 000 tonnes environ de COV, une instruction datant du mois d'avril 1988 prescrit la limitation des rejets principalement dans certaines unités soumises à autorisation.

6.3.2 - Réductions des émissions d'oxydes d'azote

En 1988, par la signature de la déclaration de Sofia, la France s'est engagée, en accord avec onze autres pays, à réduire de 30 % leurs émissions d'oxydes d'azote, entre 1980 et 1998.

★ Réduction des NOx issus des transports

Les mesures destinées à réduire les teneurs en polluants des gaz d'échappement, telles que l'installation de pots catalytiques sur les voitures, sont prévues pour avoir un effet sur les émissions des oxydes d'azote, parallèlement à celles des COV.

★ Réduction des NOx issus des industries

Une directive datant du mois de novembre 1988 fixe, pour les installations autorisées avant le 1^{er} juillet 1987, des quotas globaux d'émissions correspondant à des niveaux inférieurs à ceux de 1980.

Le respect des nouvelles normes ainsi fixées sera obtenu grâce à l'installation de nouvelles technologies de construction des brûleurs et chaudières (technique du lit fluidisé, grille mécanique, chaudière à chauffe tangentielle,...).

D'ici 1998, une diminution de 40% des émissions de NO_x est attendue.

★ Réduction des NOx issus des autres secteurs

D'autres secteurs, tels que la fabrication de l'acide nitrique, sont responsables d'émissions importantes de NO_x et doivent faire l'objet d'une prochaine réglementation.

6.4 - Conclusions sur les actions actuelles de contrôle de la pollution photo-oxydante

De nos jours, les décisions prises dans l'objectif de diminuer l'étendue de la pollution photochimique ne portent encore que sur des réductions globales des COV. Cependant, comme nous l'avons signalé au début de ce chapitre sur la présentation de la pollution par l'ozone, la réactivité de chacun des COV, parmi les 400 composés qui peuvent être analysés dans une atmosphère moyenne, diffère vis-à-vis de la formation des polluants photo-oxydants secondaires, et notamment l'ozone.

Il serait désormais beaucoup plus judicieux de mettre au point des stratégies de réduction des COV plus affinées, faisant intervenir principalement les composés les plus impliqués dans la formation de l'ozone.

La généralisation de telles études permettrait sûrement d'accroître l'efficacité des mesures visant à réduire la pollution photo-oxydante, mais servirait également à cibler davantage les secteurs qui devront être particulièrement concernées par les mesures de contrôle. Ces recherches s'avèrent possibles grâce aux différents moyens, dont disposent certains laboratoires, et qui sont explicités dans le chapitre suivant.

7 - Les moyens d'études de la pollution photo-oxydante

7.1 - Les modèles mathématiques

7.1.1 - Objectifs de la modélisation

La complexité de la chimie atmosphérique et le nombre important de paramètres physiques qui interviennent dans la formation de la pollution photo-oxydante expliquent la nécessité des modèles mathématiques qui peuvent décrire les relations entre les émissions des polluants primaires et la formation des polluants secondaires.

Ces modèles, mis au point par des équipes de chercheurs, doivent posséder une structure fiable, afin d'être le plus représentatif possible de la réalité et ne négliger aucun des facteurs déterminants mis en jeu lors de la formation des polluants secondaires.

Leur utilisation nécessite, en premier lieu, de **recueillir des données d'entrée de qualité optimale**, ce qui constitue une grande partie des travaux des chercheurs chargés de modéliser les processus de la formation du smog photochimique dans un lieu précis. La fiabilité des résultats finaux obtenus dépend essentiellement des efforts entrepris lors de cette première étape.

Lors des études effectuées sur plusieurs sites, le modèle doit subir une phase de validation spécifique à chacune des régions étudiées, ce qui constitue la **phase de validation du modèle pour le site étudié**. Cette étape est rendue possible par la comparaison des résultats obtenus par modélisation avec des valeurs de concentrations réelles en polluants mesurées sur le terrain. Il est souvent souhaitable que cette phase de validation soit entreprise pour un maximum de situations, les plus diverses possible.

Il faut insister sur le fait qu'un modèle validé lors de l'étude d'une région ne l'est pas forcément pour un autre endroit, même si les caractéristiques des deux sites sont semblables.

Au regard des résultats obtenus et dans le cas où le modèle est effectivement validé, celui-ci va permettre, grâce à des études de sensibilité aux différents paramètres, d'aboutir à une meilleure compréhension des processus intervenant dans la formation de la pollution photo-oxydante.

Enfin, par l'étude de l'influence des émissions de polluants précurseurs sur les concentrations des polluants secondaires, le modèle devient, dans une étape finale, un outil pour l'étude des scénarios de réductions des émissions de polluants primaires susceptibles d'être appliqués, dans la région étudiée, afin de diminuer les teneurs en photo-oxydants dans l'atmosphère. Le chercheur peut dès lors prévoir l'impact de ces différents scénarios envisageables sur la pollution photochimique.

Les conditions idéales pour l'étude d'un site déterminé seraient d'obtenir la validation de plusieurs modèles, aboutissant tous aux mêmes stratégies de réduction des polluants primaires.

7.1.2 - Les différentes approches

7.1.2.1 - Les classes de modèles

Les modèles mathématiques utilisés pour simuler les processus de formation du smog photochimique sont couramment classés en trois classes principales :

- les modèles eulériens,
- les modèles lagrangiens,
- les modèles hybrides.

La principale différence entre les deux premières classes peut se résumer par la figure 1.51 (100). Dans un modèle lagrangien, le système de coordonnées suit l'évolution de la masse d'air étudiée selon la direction principale des vents, alors qu'il reste fixe, c'est-à-dire en relation avec le système terrestre, dans le cas d'un modèle eulérien.

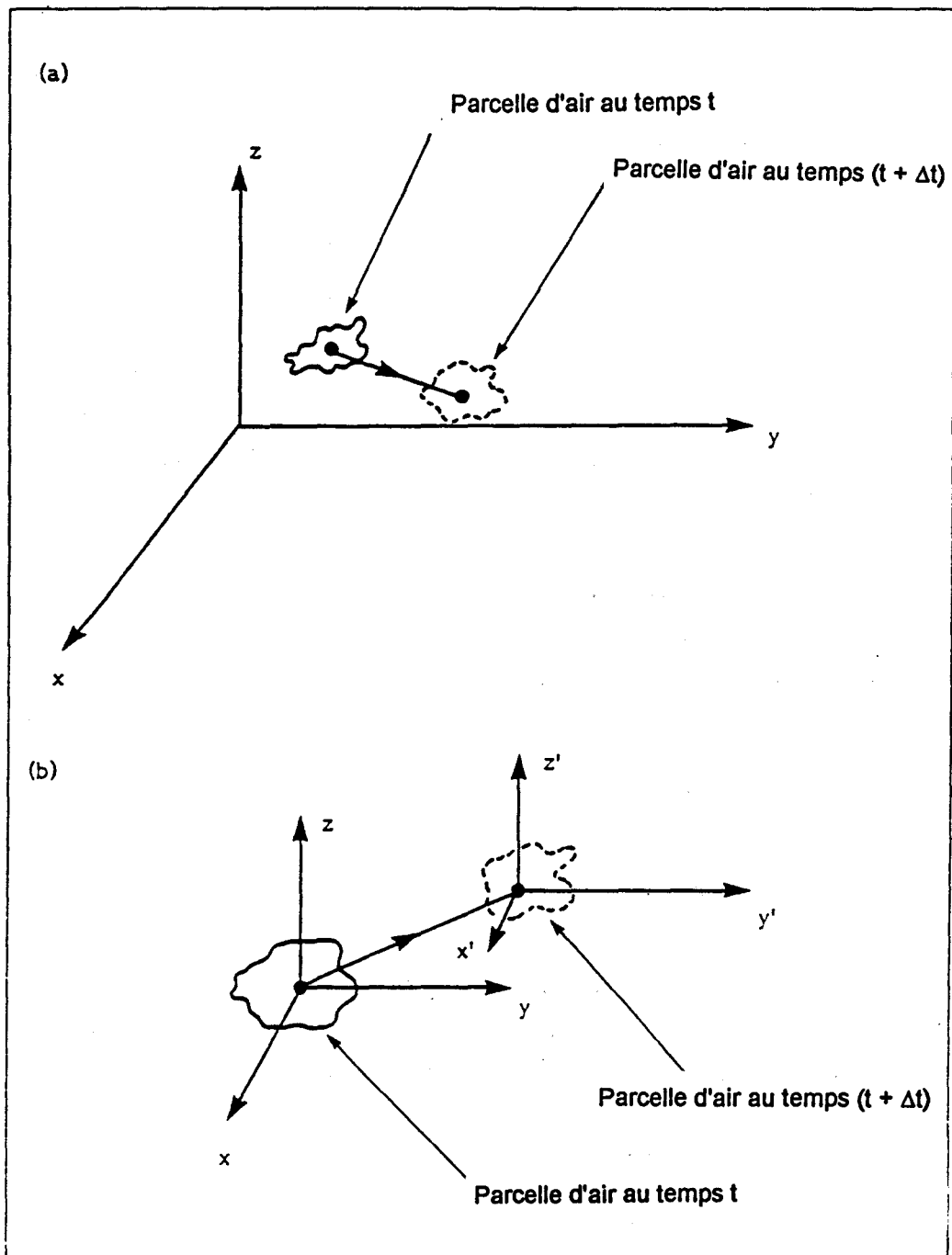


Figure 1.51 : Systèmes de référence spécifiques aux modèles de type eulérien (a) et lagrangien (b) (100)

★ Les modèles eulériens

Ce type de modèle nécessite la définition d'une grille, sur laquelle la région à étudier sera positionnée. La concentration de chacun des polluants est donc systématiquement calculée, sur chaque élément de grille ainsi défini et pour chaque intervalle de temps choisi, ceci à partir de la résolution d'un certain nombre d'équations fondamentales.

L'avantage principal de l'approche eulérienne consiste surtout à pouvoir prédire des concentrations de polluants en plusieurs endroits de la zone à étudier, mais également de pouvoir prendre en compte l'influence de sources diverses et dispersées.

★ Les modèles lagrangiens

Dans l'approche lagrangienne, on définit une parcelle d'air hypothétique, à l'intérieur de laquelle est déterminée la variation temporelle des concentrations en polluants sur plusieurs points de sa trajectoire, comme cela pourrait être le cas pour un ballon lâché dans l'atmosphère.

La trajectoire considérée peut être suivie à partir du positionnement de la parcelle d'air sur un site émetteur de polluants, ou, à l'opposé, être reconstituée pour une masse d'air arrivant sur un site récepteur.

★ Les modèles hybrides

Les modèles hybrides considèrent que chaque source de polluant placée dans la région étudiée lâche des bouffées d'air considérées comme des systèmes lagrangiens, sur un système de coordonnées fixes à grille.

Dans ce cas, la concentration d'un corps donné dans chacune des grilles est calculée en comptant le nombre de chaque bouffée présente, en fonction du temps.

Le principe de l'approche lagrangienne permet donc de simuler le transport horizontal des polluants, tandis que l'approche eulérienne permet de résoudre directement le problème de la diffusion verticale, en prenant également en compte le gradient de température.

7.1.2.2 - Les mécanismes chimiques

Les mécanismes chimiques utilisés dans les modèles mathématiques peuvent faire appel à différentes approches, dont le principe peut influencer fortement sur les résultats obtenus.

Le nombre important d'espèces présentes dans l'atmosphère, ainsi que la nécessité de connaître tous les paramètres chimiques des schémas réactionnels réellement en jeu dans l'atmosphère, expliquent que les mécanismes utilisés dans les modèles mathématiques font appel à des simplifications des processus chimiques conduisant à la formation des photo-oxydants.

Cependant, il est important de noter que les procédés de simplification les plus couramment utilisés dans les schémas réactionnels ne sont pas tous équivalents et fournissent des mécanismes chimiques à caractère différent, qui peuvent être classés selon trois classes distinctes décrites ci-dessous :

- les mécanismes comportant des espèces de remplacement, appelés encore "surrogate species mechanisms", dans lesquels un nombre très limité d'hydrocarbures est sensé les représenter tous. Ainsi, le mécanisme de DODGE (101) ne considère que quatre composés organiques dans les processus réactionnels de formation des photo-oxydants : le butane (C_4H_{10}), le propylène (C_3H_6), l'acétaldéhyde (CH_3CHO) et le formaldéhyde ($HCHO$), supposés être représentatifs de la réactivité moyenne des gaz d'échappement, lors d'études effectuées par l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (U.S. EPA).

Ce type de mécanisme présente l'inconvénient de ne pas rendre compte de façon suffisamment représentative de la réactivité de tous les COV présents dans certaines atmosphères.

- les mécanismes condensés en familles moléculaires, ou "lumped molecule mechanisms", dans lesquels des composés types ont été sélectionnés pour représenter la chimie de chaque classe de COV (alcanes, alcènes, aromatiques, carbonylés). Il faut noter que la condensation des COV en ces différentes classes peut être réalisée de deux façons différentes.

La première méthode consiste à attribuer une masse molaire moyenne à chaque famille pour obtenir les constantes de vitesse des réactions généralisées ; la contribution de chaque composé à une famille est obtenue à partir de sa concentration initiale et de la constante de vitesse spécifique au COV considéré.

La deuxième méthode utilise une technique de pondération de la réactivité selon laquelle la teneur d'une famille de COV est déterminée de façon que sa vitesse généralisée de réaction avec le radical HO° corresponde à la somme des vitesses de chaque COV constituant cette famille, avec le radical HO°.

Ainsi, le mécanisme de LURMANN, LLYOD et ATKINSON (102) répartit la totalité des COV présents dans l'atmosphère dans les sous-groupes suivants :

★ la famille des alcanes

- le propane, C₃H₈, est considéré en même temps que le benzène, à cause de leur faible vitesse de réaction avec le radical HO° ; ils sont tous deux regroupés dans le groupe C₃H₈,
- les alcanes à partir de quatre atomes de carbones sont considérés comme une espèce unique nommée **ALCA**,

★ la famille des alcènes

- l'éthylène est considéré séparément, dans le groupe **ETH**,
- les alcènes-1 et alcènes internes sont représentés sous le terme **ALKE**,

★ la famille des aromatiques

- les familles du toluène et des xylènes sont rassemblées à l'intérieur d'un seul groupe appelé **ARO**,

★ la famille des composés carbonylés

- le formaldéhyde constitue à lui seul un groupe portant comme nom **HCHO**,
- l'acétone et les cétones plus lourdes sont regroupés sous le nom **KET**,
- l'acétaldéhyde et les aldéhydes plus lourds constituent le groupe **ALD**.

- les mécanismes condensés en familles structurales, ou "lumped structure mechanisms", pour lesquels chaque molécule peut être répartie sous différentes familles, selon les types de liaisons carbone-carbone qu'elle possède.

On définit de cette manière les mécanismes du "carbon-bond" qui répartit les liaisons fonctionnelles d'une molécule dans les familles des paraffines (PAR), oléfines (OLE), éthyléniques (ETH), du toluène (TOL), des xylènes (XYL), du formaldéhyde (FORM), des aldéhydes supérieurs (ALD2) et des non-réactifs (NR).

Certains mécanismes du carbon-bond, notamment les plus anciens, ne prennent en compte qu'une seule famille de composés aromatiques notée ARO (103).

La figure 1.52 donne un exemple de répartition d'une molécule en familles structurales, comme nous venons de le définir.

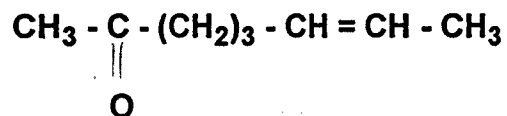
7.1.3 - Synthèse des principaux modèles existant

Notre objectif n'est pas d'établir une liste exhaustive des modèles utilisés à travers le monde, mais plutôt de faire le point sur les études de simulation du processus de formation du smog photochimique, effectuées selon des approches différentes.

Avant tout, rappelons que les modèles mathématiques peuvent utiliser des distances d'étude plus ou moins étendues. Nous retiendrons la nomenclature d'ORLANSKI qui permet de classifier l'échelle spatiale des modèles, en fonction de la distance caractéristique du phénomène

- de 0 à 25 km : micro-échelle
- de 25 à 2 500 km : méso-échelle
- plus de 2 500 km : macro-échelle

Formule chimique de l'octène-2-one-7 :



5 / 8ème des C dans la famille des paraffines (PAR), soit 62,5 %

2 / 8ème des C dans la famille des oléfines (OLE), soit 25,0 %

1 / 8ème des C dans la famille des aldéhydes supérieurs (ALD2), soit 12,5 %

Figure 1.52 : Exemple de répartition d'une molécule hydrocarbonée en familles structurales, définies pour les mécanismes de type "carbon-bond"

★ Le modèle UAM (Urban Airshed Model)

Il s'agit d'un modèle eulérien à grille tridimensionnelle, basé sur des équations de conservation des masses des différentes espèces chimiques (équation de la diffusion atmosphérique) (104), et couramment utilisé par l'U.S. EPA pour développer des stratégies de réduction de l'ozone dans les zones urbaines (105, 106).

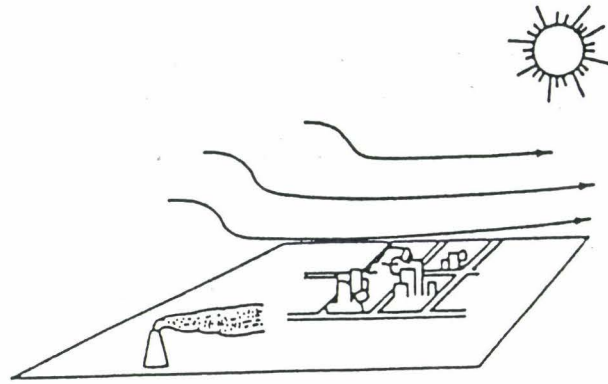
L'illustration schématique de la grille utilisée, ainsi que les processus atmosphériques pris en compte dans les calculs, sont représentés sur les figure 1.53 et 1.54.

Le modèle UAM permet ainsi de prendre en compte à la fois les émissions, l'advection, la dispersion des polluants primaires, ainsi que la formation et la déposition de l'ozone dans chacune des grilles de la zone étudiée (c'est-à-dire souvent une zone urbaine entière). Il est couramment utilisé pour modéliser la formation des photo-oxydants lors d'épisodes de smog d'une durée de deux ou trois jours. Dans ce cas, les mécanismes chimiques pris en compte sont souvent du type carbon-bond. On peut également calculer les concentrations en monoxyde de carbone présent dans l'atmosphère d'une ville durant la saison hivernale (ce qui n'implique aucune réaction chimique) (107).

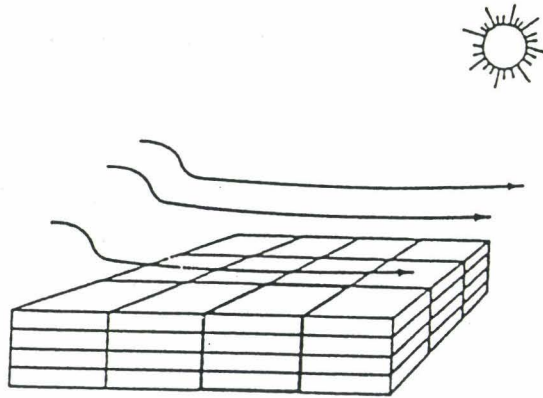
★ Le modèle AERE

Développé en Grande-Bretagne par DERWENT et HOV (108), le modèle AERE considère l'évolution lagrangienne d'un panache représenté par une boîte supposée homogène de dimensions 40 km x 40 km et dont la hauteur varie selon la valeur de la hauteur de mélange.

Peu complexe dans la prise en compte des phénomènes de transport, ce modèle est très développé au niveau de son module chimique, puisqu'il comporte 169 espèces chimiques et 320 réactions ; les phénomènes de dépôt sec sont également considérés pour 14 espèces.



(a) Région à modéliser



(b) Quadrillage du volume modélisé

Figure 1.53 : Illustration schématique de la région à modéliser et de la grille utilisée dans le modèle eulérien du type UAM (105)

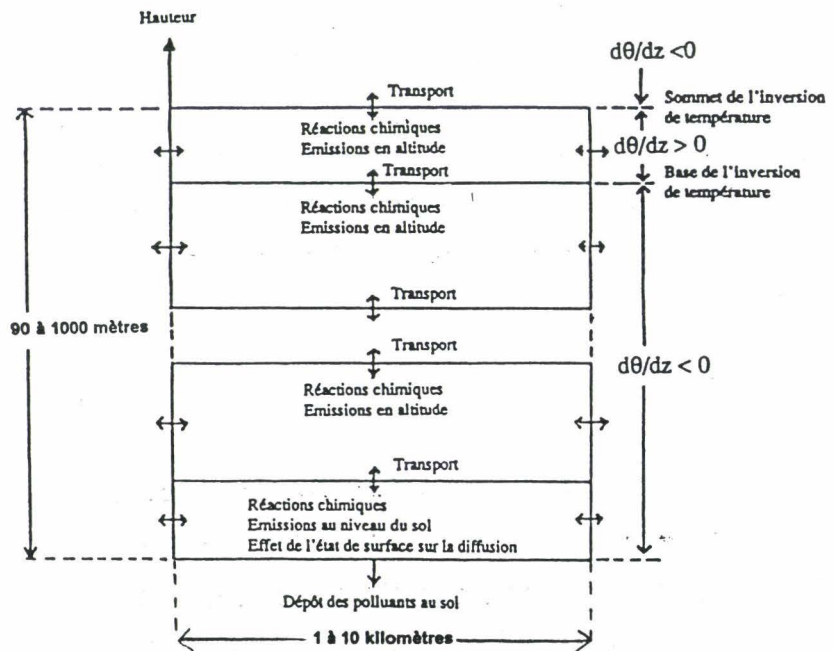


Figure 1.54 : Les processus atmosphériques pris en compte dans le modèle UAM (105)

Les données d'entrées comportent les émissions de NO, CO et SO₂ ainsi que celles de 37 composés hydrocarbonés différents. Celles-ci sont supposées être toujours proportionnelles à la densité de la population, au cours de la trajectoire du panache étudié.

Les différentes sources de polluants considérées sont au nombre de huit :

- **les sources mobiles** : moteurs à essence, moteurs diesel, émissions par évaporation du carburant au niveau du véhicule,
- **les sources fixes** : combustion, industrie pétrolière, diverses autres industries, solvants, fuites de gaz naturel.

Lors de son application à quelques sites, les données d'entrée du modèle ont consisté principalement en des moyennes statistiques correspondant à des situations intéressantes à étudier, ceci dans le but d'étudier l'impact de scénarios de réduction des émissions des polluants primaires concernés. Un exemple est présenté sur la figure 1.55 (108).

Cependant, on peut regretter qu'une telle méthodologie de travail ne permette pas de comparer les résultats des simulations avec des mesures sur le terrain, ce qui empêche la phase de validation du modèle, que nous considérons comme nécessaire à toute étude de site.

Par ailleurs, une étude de sensibilité appliquée au modèle AERE a permis de démontrer l'influence de certains paramètres d'entrée sur les résultats obtenus (109). Nous relèverons notamment l'importance de la quantification des émissions d'hydrocarbures sur la formation du PAN, ainsi que l'influence des émissions de NO_x sur les concentrations en acide nitrique, HNO₃, obtenues par simulation.

★ **Les modèles du CIT (California Institute of Technology)**

Ces modèles, développés par SEINFELD, considèrent un système lagrangien implanté sur une grille eulérienne : il s'agit donc de modèles hybrides (110, 111). Les données d'entrées sont diverses et prennent en compte de nombreux paramètres météorologiques ou topographiques tels que la nébulosité, l'humidité relative, la température, le flux solaire ou la rugosité du sol, entre autres.

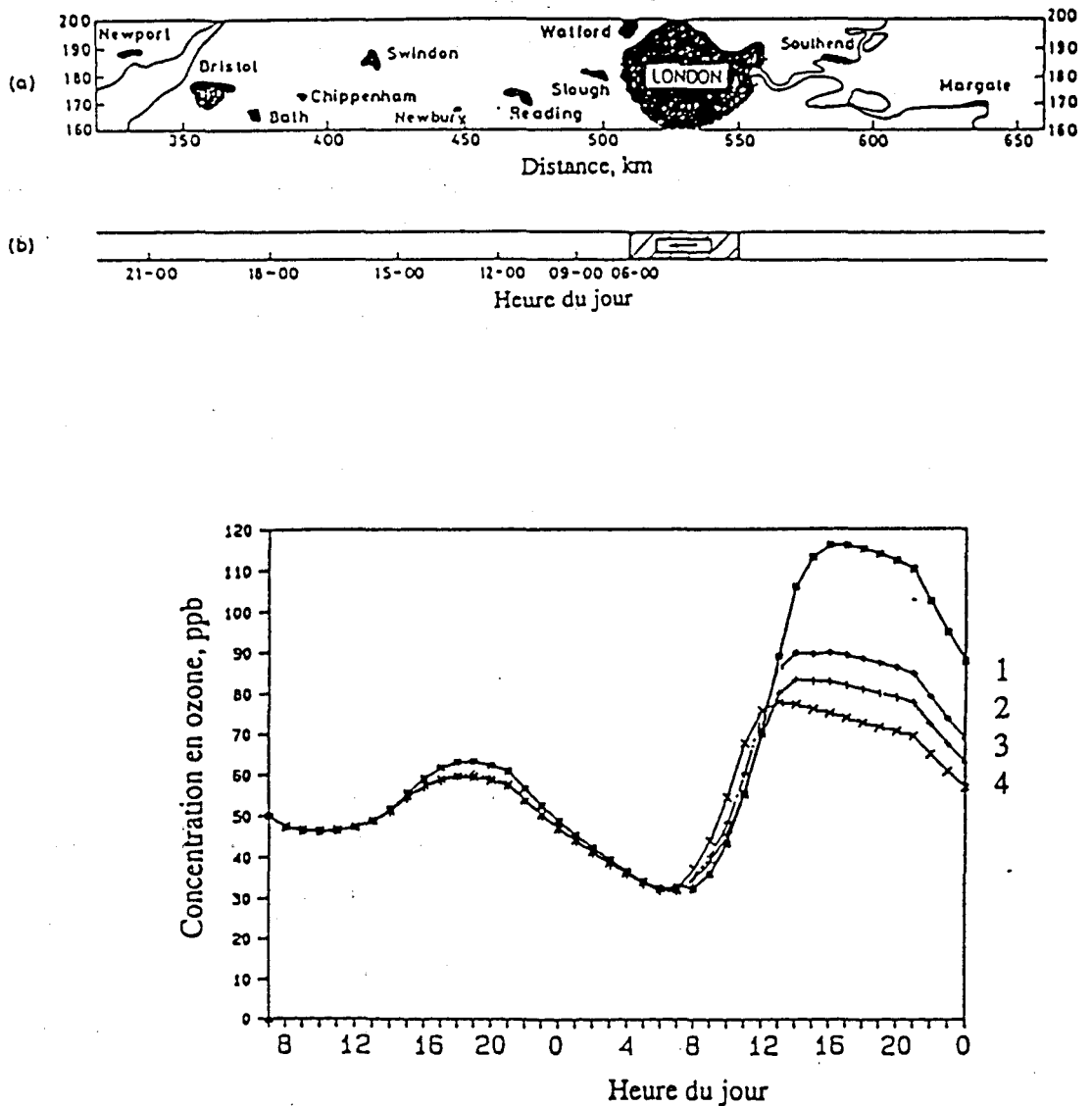


Figure 1.55 : Exemple de résultat de simulation obtenu avec le modèle AERE (108) :

- (a) trajectoire type utilisée pour l'étude de l'agglomération londonienne,
 (b) échelle de temps correspondante,
 (c) profil des concentrations en ozone calculées par le modèle selon quatre scénarios de réduction des émissions :

- 1 - situation actuelle servant de référence,
- 2 - utilisation de pots catalytiques 3 voies sans contrôle du CO,
- 3 - utilisation de pots catalytiques 3 voies avec contrôle du CO,
- 4 - pots catalytiques et contrôle des moteurs diesel.

Les simulations des processus de formation de la pollution photo-oxydante permettent d'obtenir des résultats de concentrations en polluants pour chaque élément de grille (112, 113).

Ce type de modèle a été appliqué au bassin de Los Angeles, afin d'étudier la formation de l'ozone, du dioxyde d'azote, de l'acide nitrique et du PAN (figure 1.56). On peut remarquer la bonne concordance des concentrations en polluants obtenus par modélisation avec celles provenant de mesures sur le terrain.

Il faut signaler que les mécanismes chimiques spécifiques aux situations nocturnes, ainsi que ceux concernant les composés azotés sont particulièrement développés dans les modèles du CIT.

Généralement, la résolution des grilles eulériennes utilisées pour l'étude d'une zone urbaine correspond à un découpage de la région étudiée en carrés de dimension 5 km x 5 km, ceci sur plusieurs couches à partir du sol.

Nous citerons particulièrement, parmi les modèles du CIT, le modèle CALTECH de type hybride, qui permet de simuler, dans les régions urbaines et rurales, la formation de l'ozone et des aérosols, à partir de mécanismes chimiques condensés, ainsi que la déposition acide. Il permet également de prédire l'altitude de la couche de mélange. La colonne d'air étudiée peut être divisée en plusieurs couches verticales grâce à l'utilisation d'une grille eulérienne. La résolution de celle-ci peut varier en fonction des données expérimentales disponibles dans chacune des régions étudiées.

★ Le modèle RTM (Regional Transport Model)

Développé par Systems Applications Inc. (SAI), le modèle RTM est formulé selon une approche eulérienne, décrite par REYNOLDS (114).

Il a été utilisé notamment afin d'étudier la formation des oxydants photochimiques dans les régions fortement industrialisées en Europe et aux Etats-Unis, dans le cadre du projet PHOXA, et d'en déduire l'impact de certaines stratégies de réduction des polluants primaires applicables à ces régions (115).

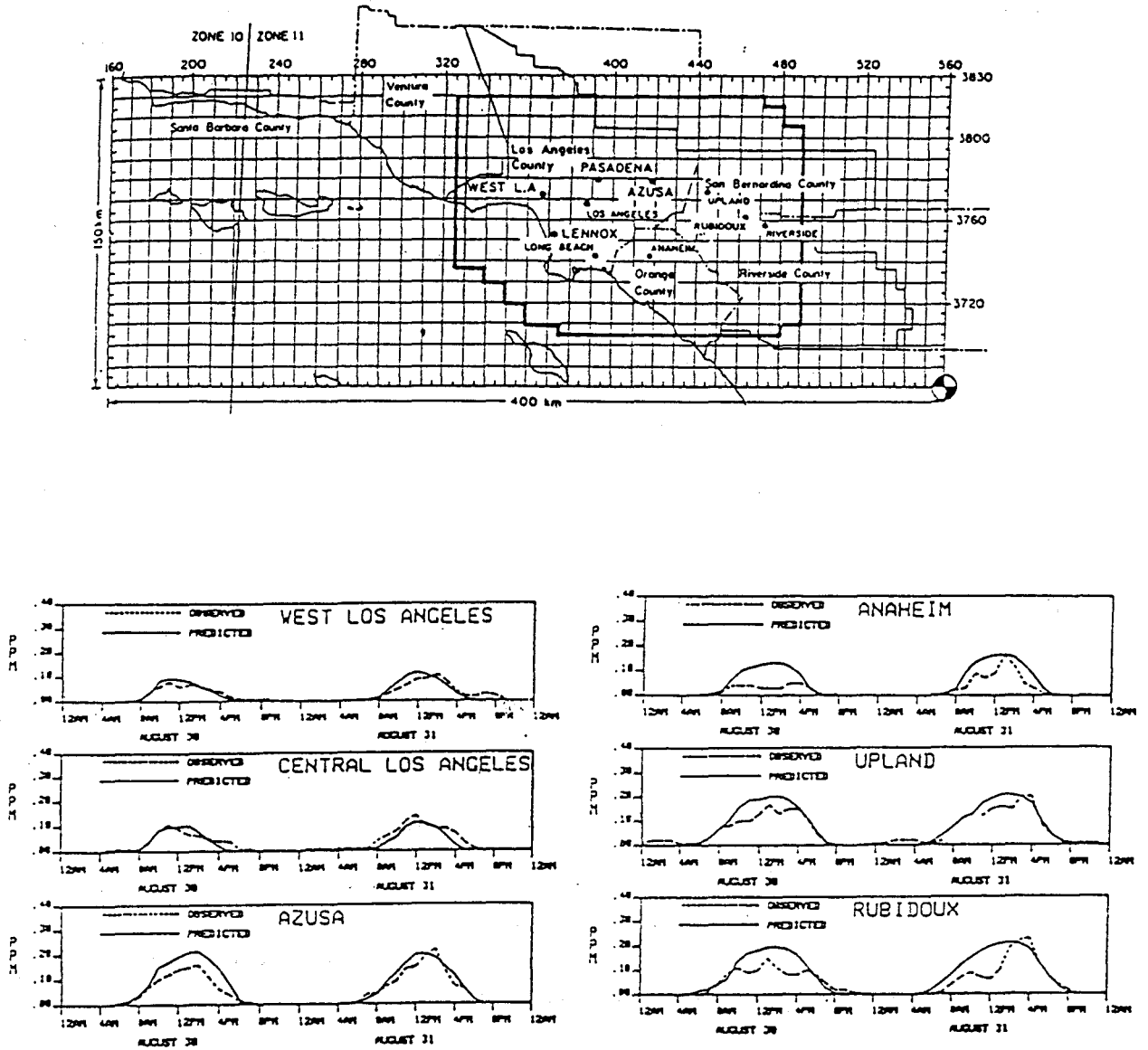


Figure 1.56 : Exemples de résultats de simulations obtenus avec un modèle du CIT :

- (a) représentation de la zone modélisée en Californie,
- (b) comparaison des concentrations en ozone mesurées et obtenues par modélisation sur un modèle du CIT, pour différentes régions du bassin de Los Angeles (113)

Le modèle RTM est basé sur l'équation de la continuité, tout en négligeant la diffusion moléculaire ; le module chimique est constitué d'un mécanisme du type "carbon-bond". La région à étudier est recouverte par une grille tridimensionnelle, qui peut être composée de plus de dix couches dans le sens vertical. Les émissions de polluants sont instantanément mélangées et sont supposées devenir homogènes à l'intérieur d'une grille.

Une version plus sophistiquée de ce modèle initial, nommée RTM III, est caractérisée par la prise en compte systématique de trois couches ayant une existence physique et représentées sur la figure 1.57 (116) :

- une couche de surface, comprise entre le sol et la hauteur de mélange (existence de phénomènes physiques tels que le dépôt sec),
- une couche de mélange,
- une couche d'inversion.

On rappellera qu'il s'agit de considérer dans ce cas l'évolution d'une bouffée lagrangienne lâchée sur une grille eulérienne.

Le modèle a été appliqué à plusieurs villes des Etats-Unis (Los-Angeles, Denver, Las Vegas), mais aussi en Europe, à Turin (117), Cologne, et aux Pays-Bas (118).

La figure 1.58 indique le résultat d'une comparaison des teneurs en ozone mesurées et obtenues par modélisation sur RTM III, pour la station de Montague, aux Etats-Unis (116). L'accord entre les mesures et les résultats des simulations apparaît tout à fait correct.

7.1.4 - Le modèle dont nous disposons : EKMA

Le modèle EKMA provient de l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (U.S. EPA), où la première version, appelée OZIPP ("Ozone Isopleths Plotting Package") a été mise au point en 1978 (119).

Nous utilisons la version la plus récente et la plus sophistiquée du modèle, appelée OZIPM 4 ("Ozone Isopleth Plotting with Optional Mechanisms 4") (120), qui peut être utilisée avec différents mécanismes chimiques.

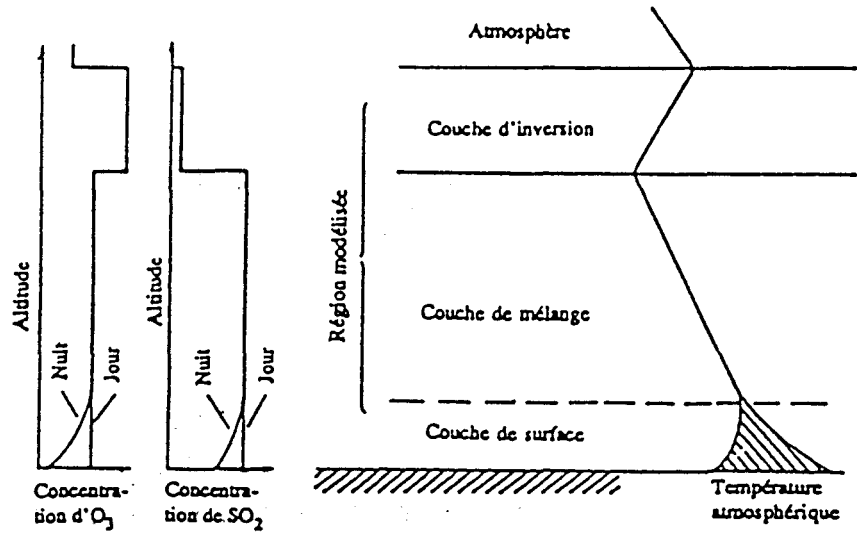


Figure 1.57 : Représentation schématique de la structure verticale du modèle RTM III (114)

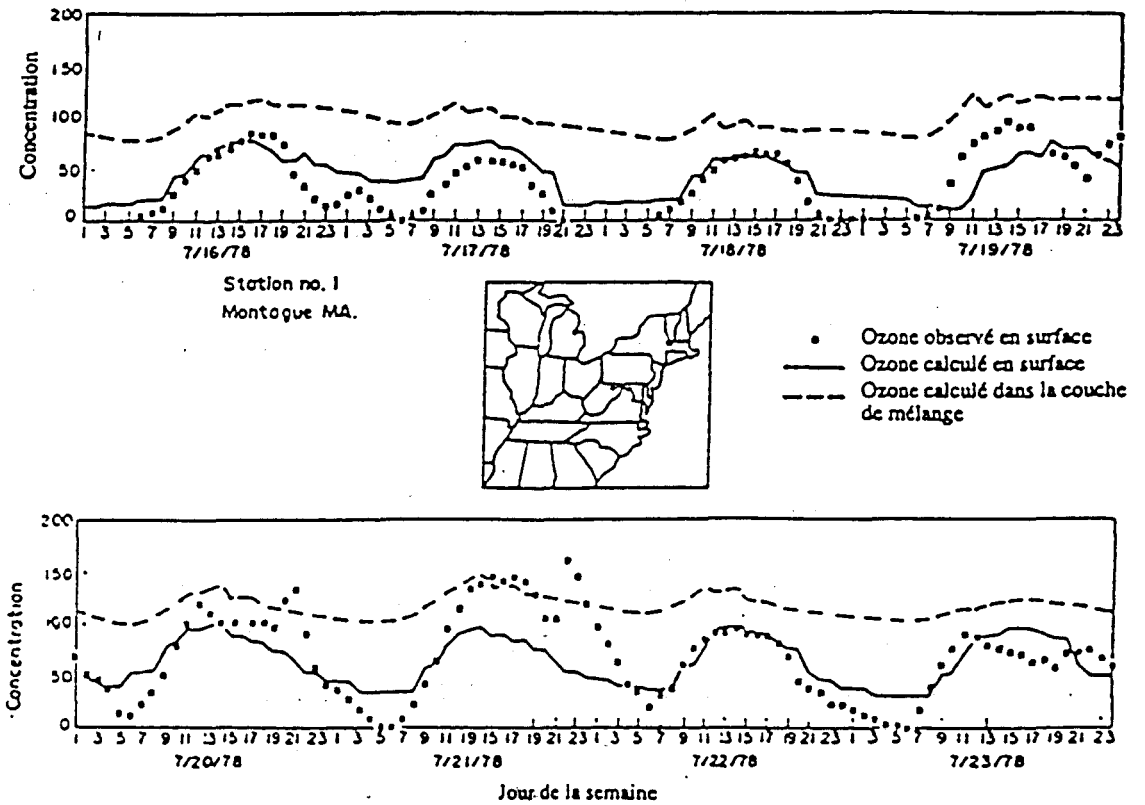


Figure 1.58 : Comparaison des profils de concentration en ozone mesurés et calculés par le modèle RTM III sur une période de 4 jours, pour la station de Montague (Massachussets, USA) (116)

7.1.4.1 - Principe du modèle

★ Principe

Le modèle EKMA, appartient à la famille des modèles lagrangiens, et permet de décrire l'évolution spatio-temporelle d'un panache de pollution représenté par une colonne de forme cylindrique, provenant d'une zone industrielle ou urbaine.

A l'intérieur de la colonne ainsi étudiée, se produit le mécanisme de dégradation des oxydes d'azote, NO_x , et des Composés Organiques Volatils, sous l'action des rayonnements UV, ce qui conduit à la formation des oxydants photochimiques et de l'ozone, en particulier.

★ Conditions d'application

Le diamètre de la masse d'air considérée, de forme cylindrique, est tel que celle-ci recouvre une zone urbaine de taille ordinaire, le matin (figure 1.59).

L'une des hypothèses d'application du modèle EKMA consiste à considérer qu'il n'y a pas de gradient de concentration à l'intérieur de la colonne. De plus, les échanges latéraux entre la colonne et l'atmosphère environnante sont supposés négligeables, ce qui est acceptable si le gradient de concentration à la frontière entre le panache étudié et "l'extérieur" est faible.

★ Evolution de la masse d'air au cours du temps

Initialement, la colonne contient une certaine quantité d'ozone et de composés précurseurs (essentiellement des COV et des NO_x), provenant d'une origine très locale ou d'un transport. La hauteur de la colonne s'étend du niveau du sol jusqu'à la limite de la couche de mélange, fixée par la hauteur de la première inversion de température.

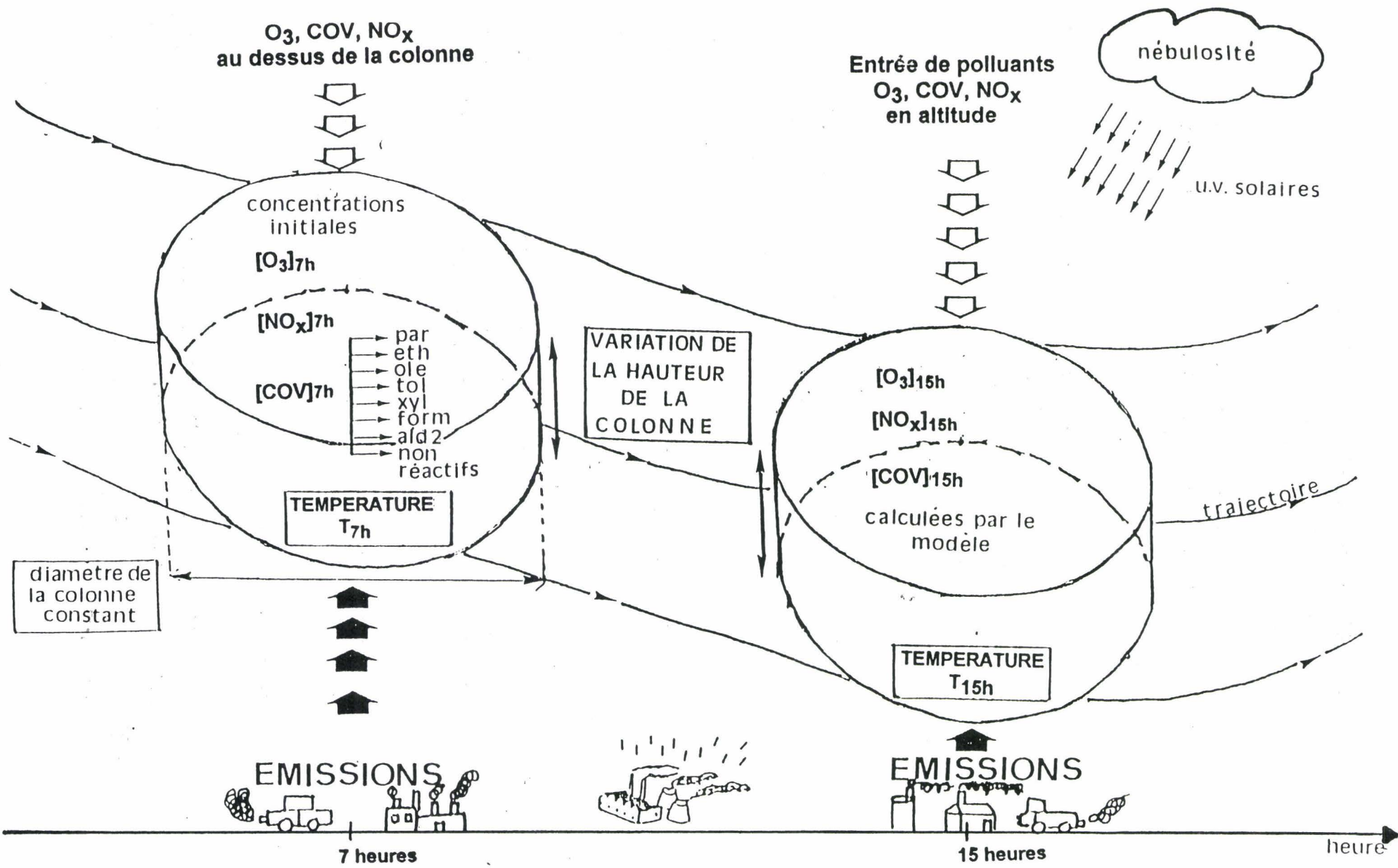


Figure 1 59 • Illustration schématique de l'évolution spatio-temporelle de la colonne d'air prise en compte dans le modèle FIKMA

Au cours du temps, la masse d'air reçoit des polluants précurseurs provenant essentiellement du trafic automobile et des industries situées sur sa trajectoire. Elle subit alors une double évolution :

- **une évolution chimique**, liée à la cinétique de l'ensemble des réactions chimiques se produisant dans la troposphère, et regroupées sous la forme d'un mécanisme inclus dans le modèle,
- **une évolution physique**, due au déplacement de la colonne suivant les courants des vents locaux. Au fur et à mesure que celle-ci se déplace, la couche de mélange et donc la hauteur de la colonne augmente, ce qui entraîne la dilution des polluants, ainsi que l'entrée d'autres quantités de polluants à l'intérieur de la colonne.

7.1.4.2 - Les données d'entrées

Les données d'entrée doivent, pour la plupart, provenir de mesures réelles, afin de permettre, par la suite, une comparaison des résultats de simulation effectuée avec les concentrations de polluants enregistrées sur le terrain.

Les paramètres qui serviront à initialiser le modèle, doivent être spécifiques à la fois du site et de la période étudiés, dans la limite de nos possibilités.

Le tableau 1.22 résume les principales données d'entrée nécessaires à l'utilisation du modèle EKMA pour l'étude de la pollution photochimique d'une région. Celles-ci sont classées sous forme d'options, qui représentent en fait des sous programmes du modèle.

★ Présentation des options regroupant les paramètres influant sur la formation de l'ozone

- Les réactions chimiques

L'option "MECHANISM" contient le mécanisme chimique sélectionné pour représenter la totalité des réactions de formation des oxydants photochimiques à partir des polluants précurseurs, lors des simulations réalisées avec le modèle EKMA.

TABLEAU 1.22**Description des options du modèle EKMA (version OZIPM 4)**

OPTIONS	RÔLE
Mécanisme par défaut : CB IV	
Mécanisme optionnel : MECHANISM ZENITH	Entrée d'un mécanisme cinétique chimique Entrée de la dépendance des constantes photolytiques vis-à-vis de l'angle zénithal
Données d'entrée spécifiques du lieu considéré : PLACE DILUTION MIXING TEMPERATURE DEPOSITION TRANSPORT INITIAL ALOFT BACKGROUND EMISSIONS MASSEMIS MOLEMISS REACTIVITY	Situation géographique (latitude, longitude, zone de temps), jour, mois, année Hauteur de mélange minimum et maximum Valeurs horaires de hauteur de mélange Valeurs horaires de température Vitesse horaire de dépôt en surface pour les espèces spécifiées Concentrations de COV, NOx et O3 en surface et en altitude Concentrations des espèces transportées dans la couche de surface autres que COV, NOx et O3 Concentrations des espèces en altitude autres que COV, NOx et O3 Concentrations de fond de COV, NOx, O3 Fractions d'émissions horaires massique de COV et NOx Densités d'émissions horaires massiques de COV et NOx Densités d'émissions horaires molaires de COV et NOx Réactivité initiale du mélange de COV et rapport initial NO2 / NOx
Options de simulation supplémentaires : TITLE TIME RATE SPECIES ACCURACY ALREADY	Titre de la simulation Heures de début et de fin de simulation Changement de la valeur des constantes de vitesse des réactions (pour étude de sensibilité) Nom de l'espèce dont on veut tracer les isopleths Change la précision de la simulation (tolérance d'erreur) Option permettant l'utilisation d'une simulation précédente
Options de résultats du modèle : EKMA CALCULATE ISOPLETH	Calcul de la réduction des émissions à partir d'une valeur donnée d'O3 et d'un rapport COV / NOx Calcul simple (correspondant à un point d'un isopleth) Calcul d'un diagramme isopleth

Les différents mécanismes chimiques pouvant être insérés dans le modèle sont généralement du type condensé.

Chaque réaction, présente dans le mécanisme utilisé, est définie par une constante de vitesse et une énergie d'activation si celle-ci est connue. Cette dernière permet de prendre en compte l'influence de la température de la masse d'air étudiée sur la formation de l'ozone, entre autres.

Les variations horaires de température au cours de la journée pour laquelle la simulation est effectuée sont ainsi signalées dans une option spécifique du nom de TEMPERATURE.

Rappelons que la constante de vitesse d'une réaction peut être calculée, pour une température T donnée, par la relation suivante :

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

avec : k_T = constante de vitesse à la température T (exprimée en kelvins (K))
 k_{298} = constante de vitesse à 298 K
 E = énergie d'activation (en joules/mole)
 R = constante des gaz parfaits

- Le rayonnement solaire

Certains composés intervenant dans les mécanismes de formation de l'ozone et des photo-oxydants en général, peuvent subir une photolyse, ce qui leur permet d'initier les différents processus de dégradation des composés précurseurs.

Les constantes de vitesse des réactions photolytiques dépendent de divers paramètres, notamment le rayonnement solaire, ce qui les oblige à être pris en compte de façon particulière dans les calculs effectués par le modèle.

En un point de la terre, le rayonnement solaire incident dépend de la position du soleil et donc de l'heure de la journée. On peut ainsi définir la notion d'angle zénithal, noté θ et qui correspond à l'angle entre la direction du soleil au point de mesure et la verticale (figure 1.60). Les constantes de vitesse des réactions photolytiques varient donc en fonction de la valeur de l'angle zénithal, ce qui permet de tenir compte du rayonnement solaire dans les mécanismes réactionnels.

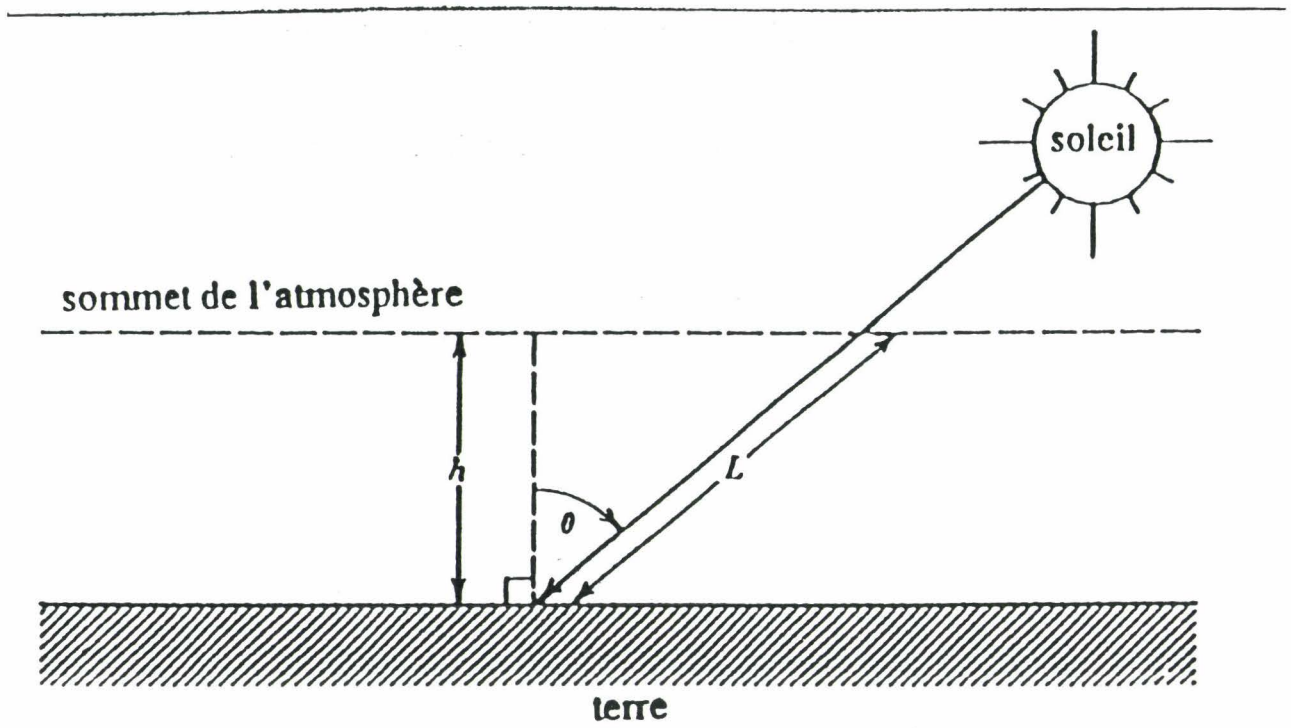
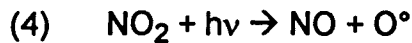


Figure 1.60 : Définition de l'angle zénithal θ en un point de la surface terrestre

★ Calcul général d'une constante de vitesse photolytique

Considérons la réaction de photolyse de la molécule NO_2 selon la réaction (4) déjà décrite dans les chapitres précédents :



La vitesse de photolyse de NO_2 peut s'écrire :

$$(a) \quad v = - \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_{\text{NO}_2} \times [\text{NO}_2]$$

avec : k_{NO_2} = constante de vitesse photolytique de la réaction

$[\text{NO}_2]$ = concentration de l'espèce NO_2

Elle dépend de l'efficacité avec laquelle la molécule NO_2 absorbe la lumière. Cette efficacité dépend du domaine d'absorption de NO_2 , qui s'étend entre les longueurs d'onde de 290 et 440 nm.

La vitesse de photolyse de NO_2 , devient dans ce cas :

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

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

$\phi(\lambda)$ = rendement quantique primaire de la réaction.

$I(\lambda)$ peut être calculé à partir des lois d'absorption de la lumière (selon Beer-Lambert) :

$$(c) \quad I(\lambda) = [\text{NO}_2] \cdot \sigma(\lambda) \cdot J(\lambda)$$

avec : $[\text{NO}_2]$ = concentration de l'espèce NO_2

$\sigma(\lambda)$ = section efficace d'absorption (en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$)

$J(\lambda)$ = distribution spectrale de la lumière incidente, c'est-à-dire le nombre de photons de longueur d'onde λ arrivant sur une surface donnée par unité de temps (en $\text{photons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)

Le rendement quantique primaire $\phi(\lambda)$ de la réaction peut être défini comme suit :

$$\phi(\lambda) = \frac{\text{nombre de molécules de NO}_2 \text{ dissociées}}{\text{nombre de photons absorbés}}$$

Il résulte des équations (a) et (b) :

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

La constante de photolyse de NO_2 peut donc s'écrire à partir des équations (c) et (d) :

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

La constante de vitesse de photolyse d'une espèce i quelconque dans la troposphère peut être déterminée par la relation :

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

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

$J(\lambda, \theta, h)$ = flux énergétique moyenné sur un intervalle $\Delta\lambda$ centré autour de λ , pour un angle zénithal θ et une altitude h (en $\text{photons.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$)

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

$\phi_i(\lambda)$ = rendement quantique primaire de l'espèce i , moyenné sur un intervalle $\Delta\lambda$ centré autour de λ

★ Calcul des constantes photolytiques par le modèle EKMA

Dans le modèle, toutes les constantes photolytiques sont exprimées en fonction de la valeur de la constante de photolyse de NO₂, qui dépend de l'angle zénithal, comme l'indique le tableau 1.23.

TABLEAU 1.23

Constantes de vitesse de la photolyse de NO₂, en fonction de l'angle zénithal (d'après le modèle EKMA) (120)

ANGLE ZENITHAL (en degré)	CONSTANTE DE VITESSE (en min ⁻¹)
0	0,5893
10	0,5851
20	0,5713
30	0,547
40	0,5093
50	0,4537
60	0,374
70	0,2578
78	0,1341
86	0,0242

L'angle zénithal θ est calculé sur une base horaire, en utilisant l'algorithme de SCHERE et DEMERJIAN (121), qui tient compte à la fois de la longitude, de la latitude du site étudié, ainsi que de la date du jour considéré. Pour un angle zénithal donné, toutes les autres constantes photolytiques sont estimées par l'application de la formule suivante, comme le décrivent JEFFRIES et SEXTON (122) pour l'espèce i :

$$k_i(\theta) = f \cdot kc_i(\theta) \cdot k_{NO_2}(\theta)$$

- avec :
- K_{NO_2} = constante de photolyse de NO₂ pour l'angle zénithal θ
 - $kc_i(\theta)$ = coefficient de correction pour l'espèce i , en fonction de l'angle zénithal θ si les constantes de vitesse de photolyse de celles-ci ne varient pas de la même façon que celle de la photolyse de NO₂ (tableau 1.24)
 - f = facteur multiplicatif permettant la modification de la constante de vitesse de photolyse de l'espèce i , pour l'angle zénithal θ , au choix de l'utilisateur (tableau 1.25) ; il peut être utilisé, par exemple, pour tenir compte de l'effet d'atténuation du flux photolytique par la présence d'une éventuelle couverture nuageuse

TABLEAU 1.24

Valeurs des coefficients de correction des constantes de vitesse de quelques réactions photolytiques, par rapport à la constante de photolyse de NO₂ et en fonction de l'angle zénithal (modèle EKMA, version OZIPM 4) (120)

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

¹OPEN : "Ring-opening precursor radical"

TABLEAU 1.25

Valeurs des facteurs multiplicatifs f pour les principales réactions photolytiques des mécanismes chimiques (modèle EKMA, version OZIPM 4) (120)

Réactions photolytiques	Facteur multiplicatif f
$O_3 \rightarrow O(^3P) + O_2$	$5,3 \cdot 10^{-2}$
$O_3 \rightarrow O(^1P) + O_2$	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
$CH_3C(O)CH_3 \rightarrow CH_3CO_3 + CH_3O_2$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
$RC(O)CH_3 \rightarrow CH_3CO_3 + RO_2$	$3,0 \cdot 10^{-4}$
$CH_3ONO \rightarrow CH_3O + NO$	$3,0 \cdot 10^{-1}$
$CH_3C(O)CHO \rightarrow CH_3CO_3 + HO_2 + CO$	9,64
Benzaldéhyde \rightarrow produits	$4,0 \cdot 10^{-3}$
$OPEN^1 \rightarrow CH_3CO_3 + HO_2 + CO$	9,04

¹OPEN = "Ring-opening precursor radical"

- La hauteur de mélange

Deux options, DILUTION et MIXING, permettent de tenir compte des variations diurnes de la hauteur de mélange, qui représente, dans le modèle EKMA, la hauteur de la colonne d'air étudiée, dans laquelle vont se dérouler les réactions chimiques conduisant, entre autres, à la formation de l'ozone.

L'utilisation de l'option MIXING nécessite de connaître les valeurs de la hauteur de mélange sur le site étudié, pour chaque heure prise en compte dans les simulations.

Pour l'option DILUTION, il est possible de ne donner que deux valeurs correspondant à la hauteur de mélange initiale au débit de la simulation (généralement tôt le matin) et la hauteur maximale, en milieu de journée. La variation de la courbe de mélange entre ces deux points expérimentaux est calculée par le modèle suivant une courbe caractéristique développée par SCHERE et DEMERJIAN (121).

- Les polluants précurseurs

★ Les émissions de polluants primaires

Au cours de la trajectoire de la colonne d'air étudiée, les émissions des principaux polluants primaires (COV, NO_x et CO) qui pénètrent dans le volume réactionnel ainsi considéré, sont pris en compte pour chaque heure de la journée.

Trois options peuvent être utilisées dans cet objectif :

- les options MASSEMIS (pour les COV et NO_x) et CRED (pour le CO) permet d'introduire les quantités émises en kg.km⁻².h⁻¹, pour chacun des polluants considérés et à chaque heure de la journée; notons que de telles données d'entrée, sur une échelle aussi fine, sont souvent difficiles à obtenir pour le site étudié, ce qui explique que cette option a été peu utilisée jusqu'à présent par notre équipe, au profit de l'option suivante,
- l'option EMISSION nécessite la détermination des facteurs horaires, qui permettent de rendre compte de la quantité de chacun des polluants émis à une heure donnée, par rapport à sa concentration initiale dans la colonne ; cette option n'est utilisable que pour les COV et NO_x.

Les densités d'émission du polluant P sont alors calculées pour chaque heure h par le modèle et exprimées en $\text{kg.km}^{-2}.\text{h}^{-1}$, en utilisant la relation :

$$Q_h (P) = E_h (P) \cdot Q_o (P)$$

avec : $Q_h (P)$ = densité d'émission du polluant P pour l'heure h (en $\text{kg.km}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

$E_h (P)$ = rapport d'émission du polluant P pour l'heure h

$Q_o (P)$ = densité d'émission du polluant P dans les conditions initiales (pour l'heure de début de simulation) (en $\text{kg.km}^{-2}.\text{h}^{-1}$) qui peut être exprimée par la relation :

$$Q_o (P) = \alpha (P) \cdot C_o (P) \cdot H_o$$

avec : $\alpha (P)$ = facteur de conversion du polluant P (COV ou NO_x)

1 ppmC = 595 kg/m^3 pour les COV

1 ppm = 1 890 kg/m^3 pour les NO_x

$C_o (P)$ = concentration initiale du polluant P, en ppmC (COV) ou ppm (NO_x)

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

★ Les concentrations initiales des polluants dans la colonne

Trois options permettent d'introduire dans le modèle les concentrations des polluants présents initialement dans la colonne étudiée :

- l'option CALCULATE : concentrations initiales en COV et NO_x ,
- l'option TRANSPORT : concentrations initiales en O_3 ,
- l'option INIT : concentrations initiales de toutes autres espèces dont la mesure a pu être effectuée et qui intervient dans les mécanismes réactionnels, tels que le monoxyde de carbone (CO), le nitrate de peroxyacétyle (PAN), les acides nitreux (HNO_2) ou nitrique (HNO_3).

Pour les COV, l'option REACTIVITY permet d'affecter un facteur de réactivité aux différentes familles considérées par le mécanisme chimique employé ; celui-ci correspond généralement à la proportion de chacune des classes de COV dans le mélange hydrocarboné initial. Il est important de noter que l'un des inconvénients majeurs du modèle EKMA est de considérer que la réactivité des familles de COV, et donc leur contribution à la concentration des COV totaux, ne varient pas au cours du temps. Or, on peut supposer aisément que cette réactivité varie en différents points de la trajectoire de la masse d'air étudiée.

★ Les concentrations initiales des polluants au-dessus de la colonne

Les polluants en altitude sont entraînés à l'intérieur de la colonne lorsque la hauteur de mélange augmente de son niveau initial jusqu'à son maximum, l'après-midi.

Le modèle EKMA considère que les quantités de polluants provenant des couches supérieures et arrivant dans la colonne, ne varient pas au cours du temps; elles sont indiquées dans l'option TRANSPORT pour O₃, NO_x et les COV totaux.

7.1.4.3 - Formulation mathématique du modèle

Celle-ci peut être résumée par l'ensemble des équations chimiques décrites sur la figure 1.60.

7.1.4.4 - Les études déjà réalisées

Le modèle EKMA a été appliqué aux problèmes de pollution dans différentes régions des Etats-Unis (123, 124, 125).

La première application correspondant aux travaux effectués par notre équipe concernait la région de ROUBAIX, dans le nord de la France, pendant un épisode européen de smog photochimique, survenu en septembre 1982 (126, 127). Les données d'entrée nécessaires à l'utilisation du modèle EKMA (dans sa première version), ont été obtenues principalement par le réseau automatique de mesure de la pollution opérationnel dans cette zone. Des études identiques ont ensuite été menées pour le cas de Madrid et Athènes (128).

La dernière version du modèle EKMA (appelée OZIPM 4) a permis l'étude de trois régions françaises de caractéristique différente, pour lesquelles la réalisation de campagnes de mesures sur le terrain, à l'aide d'un véhicule-laboratoire, a permis l'obtention de données d'entrée de meilleure qualité possible :

- la région Vosges-Alsace, où le problème forestier est dominant (septembre 1986) (129),

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.

Figure 1.60 : Description de la formulation mathématique du modèle EKMA

- la région Nord - Pas de Calais, qui est une région plutôt plate et très densément peuplée (octobre 1986) (130),
- la région de Fos-Berre, voisine de Marseille et du delta du Rhône, qui est une zone essentiellement industrielle (septembre 1987) (131, 132).

Les figures 1.61 et 1.62 indiquent des exemples de comparaison entre les mesures sur le terrain et les résultats des simulations, pour les études effectuées pour la région Vosges-Alsace et celle de Fos-Berre.

Le modèle EKMA a permis, dans tous les cas, la construction de diagrammes isopleths (option ISOPLETH du programme), qui sont des courbes d'isoconcentration en ozone. Un exemple de diagrammes isopleth, obtenu pour la région Nord - Pas de Calais, est représenté sur la figure 1.63.

Ces courbes peuvent être tracées d'ailleurs pour n'importe quelle espèce photo-oxydante que l'on veut étudier (PAN, H₂O₂, etc...).

7.2 - Les mesures expérimentales

Les mesures expérimentales aident à la compréhension des phénomènes intervenant dans la formation des polluants secondaires, mais elles constituent également des données primordiales pour la phase de validation d'un modèle.

Ces mesures peuvent être obtenues par des stations fixes situées dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, mais souvent certains paramètres spécifiques ou moins classiques nécessitent l'organisation de campagnes de mesures appropriées, qui permettent aux chercheurs d'approfondir leurs connaissances des phénomènes de formation de la pollution, par des mesures réelles sur le terrain.

7.2.1 - Les données fournies par les réseaux

Les paramètres qui peuvent être obtenus par les réseaux automatiques de mesure de la pollution sont d'ordre chimique (concentrations en polluants) ou météorologique (vitesse et direction du vent, température, humidité relative, hauteur de mélange).

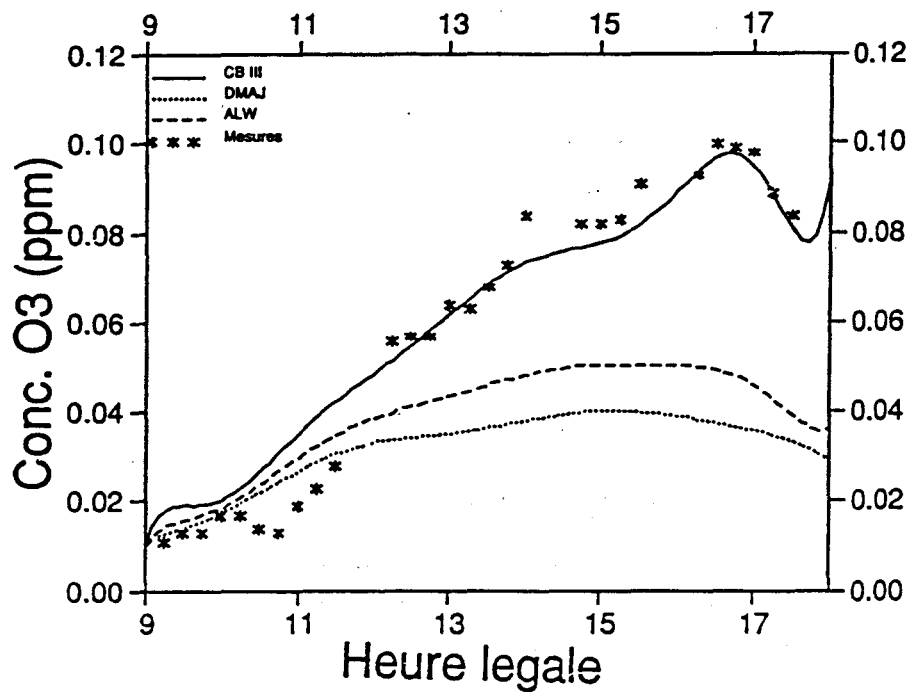


Figure 1.61 : Exemple de comparaisons simulations-mesures obtenus pour la région Vosges-Alsace, le 21 septembre 1986, pour différents mécanismes chimiques (129)

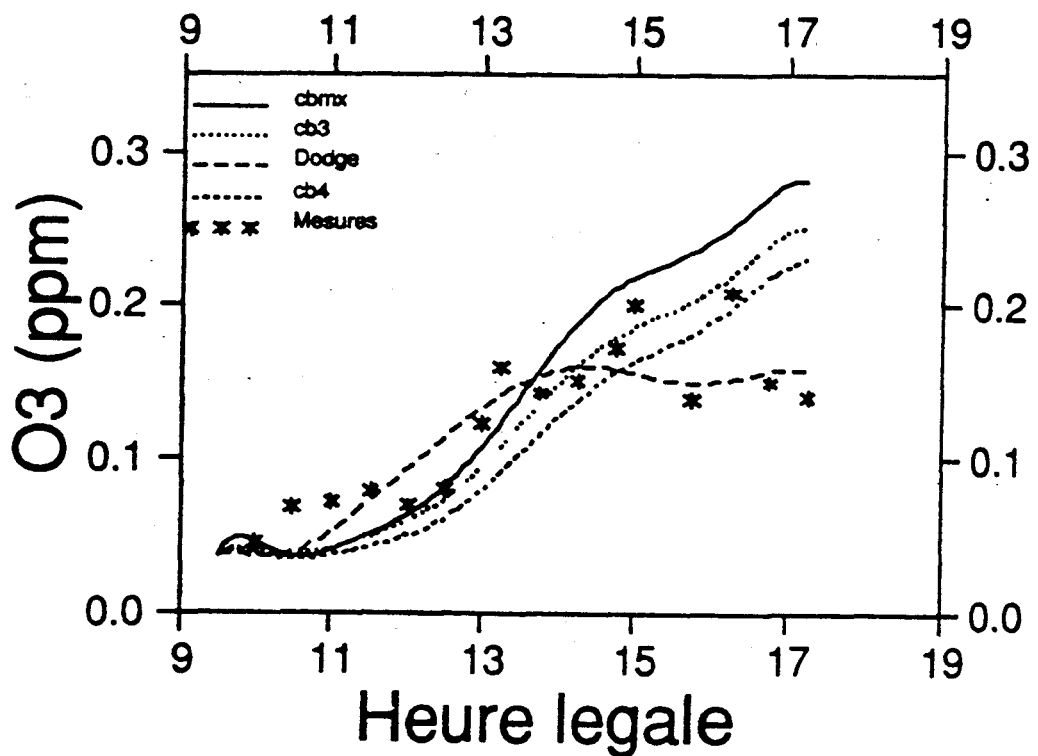


Figure 1.62 : Exemple de comparaisons simulations-mesures obtenus pour la région de Fos-Berre, le 19 septembre 1987, pour différents mécanismes chimiques (37)

Isoconcentrations en OZONE

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

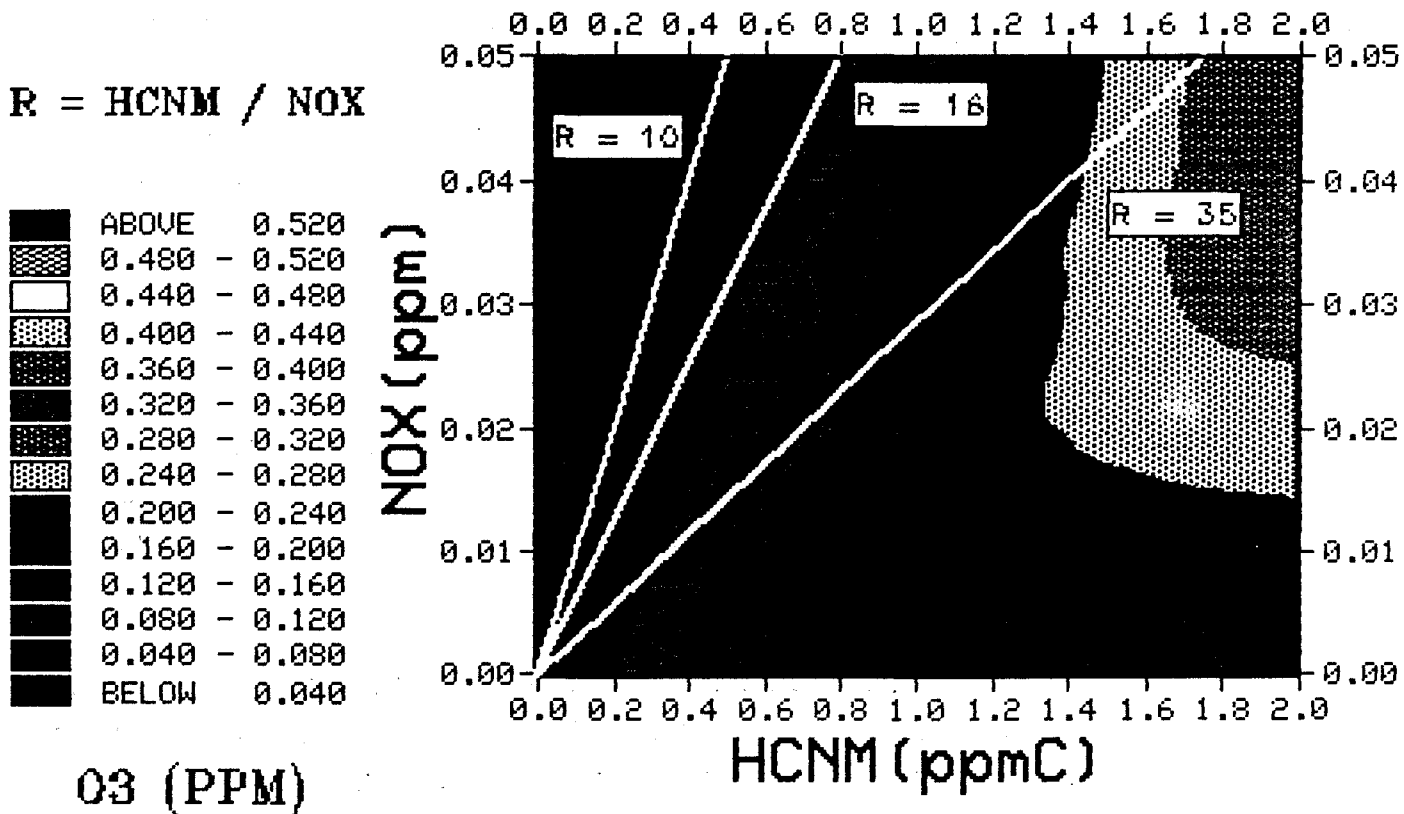


Figure 1.63 : Exemple d'isopleth obtenu pour la région Nord - Pas-de-Calais (37)

Cependant, les sites de mesure ne sont pas toujours situés dans les endroits les plus stratégiques, ce qui est leur inconvénient majeur. De plus, la phase de validation d'un modèle nécessite une comparaison des résultats obtenus par simulation avec des mesures réelles au cours de la trajectoire de la masse d'air étudiée, ce qui suppose les conditions suivantes :

- il faut reconstituer la trajectoire de la masse d'air, dans le cas où elle ne stagne pas ; cette étape est possible si les données météorologiques dont on dispose, permet la détermination de champs de vent, par un modèle approprié.
- il est nécessaire que la position de certaines stations de mesure se situe sur la trajectoire de la masse d'air, afin de reconstituer les profils des concentrations des polluants, qui pourront être comparés à ceux obtenus par modélisation.

Le cas est beaucoup plus simple si les conditions météorologiques favorisent la stagnation de la masse d'air étudiée au dessus d'une station de mesure.

7.2.2 - Utilisation d'un véhicule-laboratoire

Cette technique a pour objectif de suivre, en temps réel, l'évolution spatio-temporelle d'un panache urbain, afin de déterminer le profil de concentrations des différents polluants (polluants primaires et secondaires) au cours d'une journée.

La trajectoire du panache étudié est déterminé au moyen d'un mât télescopique monté sur un véhicule-laboratoire et d'un micro-ordinateur qui trace en continu le parcours de la masse d'air sur une carte routière (133).

Les différents analyseurs présents dans le véhicule permettent une mesure continue des concentrations en polluants pendant la journée.

De plus, l'utilisation de deux véhicules-laboratoire qui mesurent en alternance les paramètres météorologiques permet d'éviter toute perte de trajectoire pendant le déplacement.

7.3 - Les chambres de simulation

7.3.1 - Rôle des chambres de simulation

Les modèles mathématiques utilisés pour simuler les processus de formation des photo-oxydants à partir des polluants primaires nécessitent un module chimique, constitué des réactions mises en jeu.

Les chambres de simulation constituent les seuls outils qui permettent d'étudier les réactions photochimiques participant à la formation du smog photo-oxydant, à partir de l'irradiation UV d'un mélange constitué d'un ou de plusieurs COV et d'oxydes d'azote.

L'apparition ou la disparition des différents constituants est suivie au cours du temps par des techniques d'analyse appropriées.

7.3.2 - Les différents types de chambres

Les chambres de simulation utilisées par les différentes équipes de chercheurs diffèrent selon les principaux critères suivants :

- la taille et la forme de la chambre,
- les matériaux de surface en contact avec les polluants étudiés (effets de parois),
- la gamme de pression et de température pouvant être utilisée,
- les conditions expérimentales (statiques ou écoulement),
- les capacités analytiques,
- les caractéristiques spectrales de la source lumineuse.

CHAPITRE 2

PRESENTATION DE LA PROBLEMATIQUE DE LA VILLE DE MEXICO

1 - Les facteurs spécifiques à cette agglomération

Les informations fournies dans ce chapitre ont pour source les documents référencés (140) à (143).

1.1 - La géographie et la topographie

A une latitude de 19°30' N et une longitude de 99°05' W, la ville de Mexico se situe dans l'hémisphère sud, au sud-ouest de la région du Mexique connue comme étant la vallée de Mexico, au centre de la république mexicaine. Des études géologiques ont indiqué qu'un grand lac portant le nom de lac de Texcoco occupait à l'origine ce site. La superposition de divers phénomènes géologiques (sédimentation, éruption volcanique...) ont ensuite donné naissance à une cavité ou dépression qui est devenue la vallée de Mexico.

La ville de Mexico possède la particularité d'être entourée, à l'ouest et au sud, d'une chaîne de montagnes, dont les plus hauts sommets sont situés à l'ouest et atteignent plus de 5400 mètres d'altitude (figure 2.1) (143). Ces montagnes jouent un rôle important dans les processus de formation et de dispersion des polluants provenant de la ville.

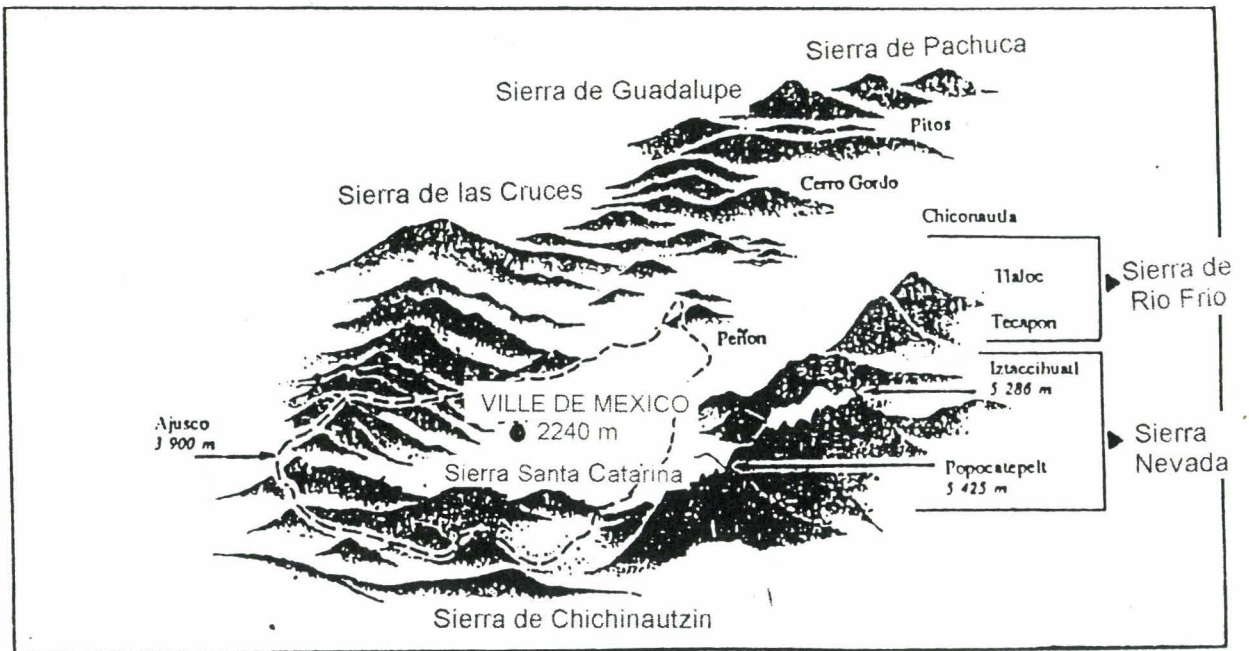


Figure 2.1 : Représentation du relief autour de la zone métropolitaine de Mexico (143)

1.2 - Les facteurs météorologiques

De par sa situation, la ville de Mexico est sous l'influence d'un climat tropical tempéré.

L'année se divise en deux saisons principales; une saison des pluies s'étendant du mois de juin au mois de septembre (saison estivale) et une saison sèche durant le reste de l'année (saison hivernale).

Les températures varient entre 15°C (moyenne minimale en janvier) et plus de 25°C (moyenne maximale en mai).

1.2.1 - Les vents

Située dans le centre du pays, la vallée de Mexico se trouve influencée par des systèmes météorologiques différents selon la saison en cours.

L'hiver, un système anticyclonique en altitude (entre 700 et 500 mb) s'installe principalement dans les états du centre du pays et favorise la présence de vents faibles et calmes, peu propices à la dispersion des polluants.

De plus, pendant les périodes froides en hiver, la superficie terrestre ne se réchauffe pas suffisamment pour générer des mouvements verticaux de l'air, qui pourraient favoriser la dispersion des masses d'air.

Entre décembre et mai, la présence d'un courant d'ouest, connu sous le nom de Jet-Stream, peut parfois provoquer des vents violents, avec des vitesses allant jusque 110 km/h. La présence de particules provenant des zones dépourvues de végétation engendrent souvent, dans ce cas, des tempêtes de poussières, principalement dans l'est de la vallée.

Le phénomène est plus prononcé pendant les mois de février et mars.

L'été, la présence fréquente d'un système anticyclonique en altitude, avec un noyau de haute pression sur les états du nord-est ou sur le golfe du Mexique, provoque sur la vallée de Mexico, des vents faibles soufflant du nord-est vers le sud-est. Cette orientation favorise de façon déterminante l'accumulation des polluants, principalement au sud-est de la ville.

De la même manière, pendant l'année, il peut se créer des systèmes de haute pression au niveau de la superficie terrestre, lesquels se situent généralement sur les états situés au nord-est du pays et s'étendent jusqu'au golfe du Mexique. Ceux-ci peuvent occasionner le déplacement d'air froid provenant du nord du continent vers la partie orientale du pays, provoquant sur la vallée de Mexico, la stratification de l'atmosphère et par conséquent l'accumulation des polluants dans les basses couches atmosphériques.

Pendant le jour, les vents dominants se dirigent le plus fréquemment du nord vers le sud et sont donc propices au fait que les polluants générés de façon importante dans les zones à forte concentration urbaine ou industrielle, sont transportés vers le sud de la ville, bordé de montagnes (figure 2.2) (140).

Pendant la nuit, on peut observer une descente d'air froid provenant des montagnes en direction de la vallée.

1.2.2 - Les inversions thermiques

Les inversions thermiques ont une importance particulière parmi les facteurs météorologiques ayant une incidence sur la pollution de la troposphère de la ville de Mexico.

Elles apparaissent souvent pendant les premières heures de la journée.

En effet, durant la nuit, Mexico peut être représenté comme une immense masse d'air chaude, dans laquelle se sont accumulés les polluants émis principalement par les sources anthropiques.

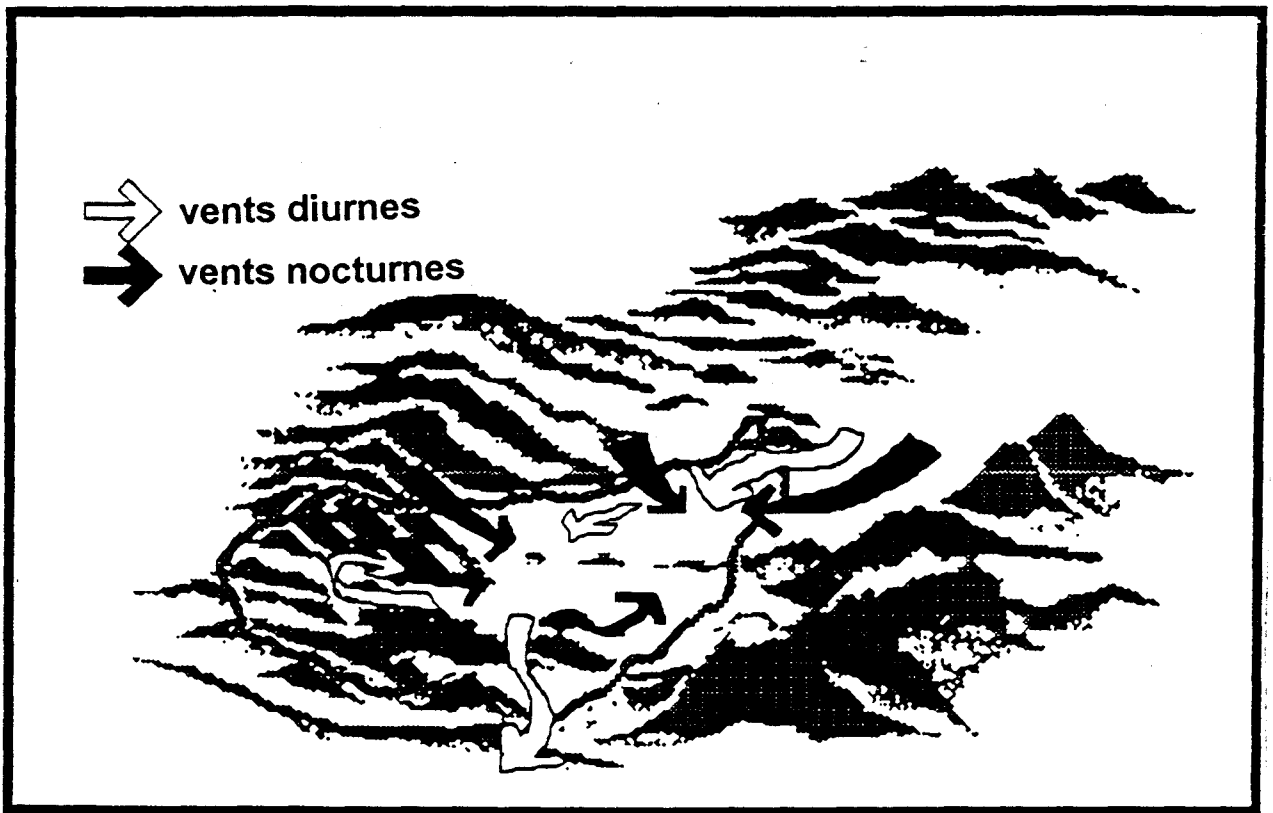


Figure 2.2 : Direction des vents dominants dans la vallée de Mexico (140)

A une altitude plus élevée, les masses d'air sont plus froides et durant la nuit, les conditions météorologiques sont favorables à une descente de cet air froid vers la vallée. Cette irruption d'air froid à l'intérieur de la masse d'air chaud englobant l'agglomération, provoque la formation d'une inversion thermique (figure 2.3) (140).

Celle-ci sera généralement rompue aux environs de 9 heures le matin. A ce moment, le sol, dont la température augmente avec l'apparition des premiers rayons du soleil et le démarrage des activités urbaines, réchauffe l'atmosphère environnante et provoque alors un mouvement ascendant des masses d'air vers les régions supérieures plus froides.

Les inversions thermiques se produisent couramment durant toute l'année. Cependant, elles sont plus fréquentes durant les mois hivernaux (figure 2.4) (140).

L'épaisseur de la couche d'inversion thermique peut atteindre 550 mètres au-dessus du sol pour les jours les plus aigus.

1.3 - Les facteurs humains

1.3.1 - La population de Mexico

La zone métropolitaine de la ville de Mexico ou ZMCM ("Zona Metropolitana de la Ciudad de Mexico") est une communauté urbaine regroupant seize délégations appartenant au District Fédéral et dix-sept municipalités urbanisées de l'Etat de Mexico qui entourent le District Fédéral (figure 2.5) (140).

Le District Fédéral et l'Etat de Mexico ont des organisations politiques et administratives différentes. Le District Fédéral est administré par un Régent nommé par le Président de la République ; chaque délégation est dirigée par un délégué nommé par le Régent.

Par contre, dans chacun des états de la ville, le pouvoir exécutif est assuré par un Gouverneur, élu au suffrage universel.

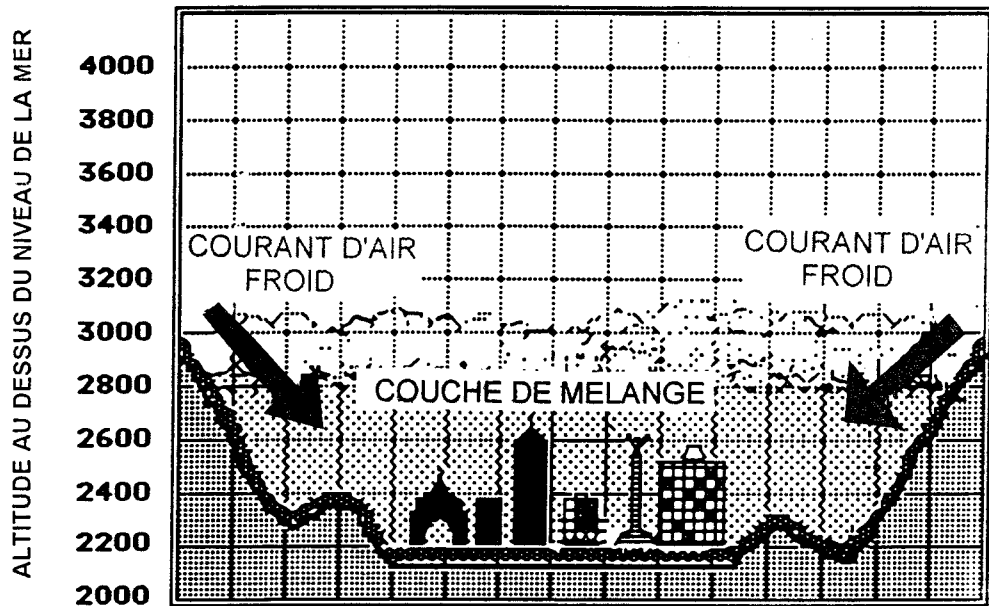


Figure 2.3 : Schématisation des conditions favorables à la formation d'inversions thermiques dans la vallée de Mexico (140)

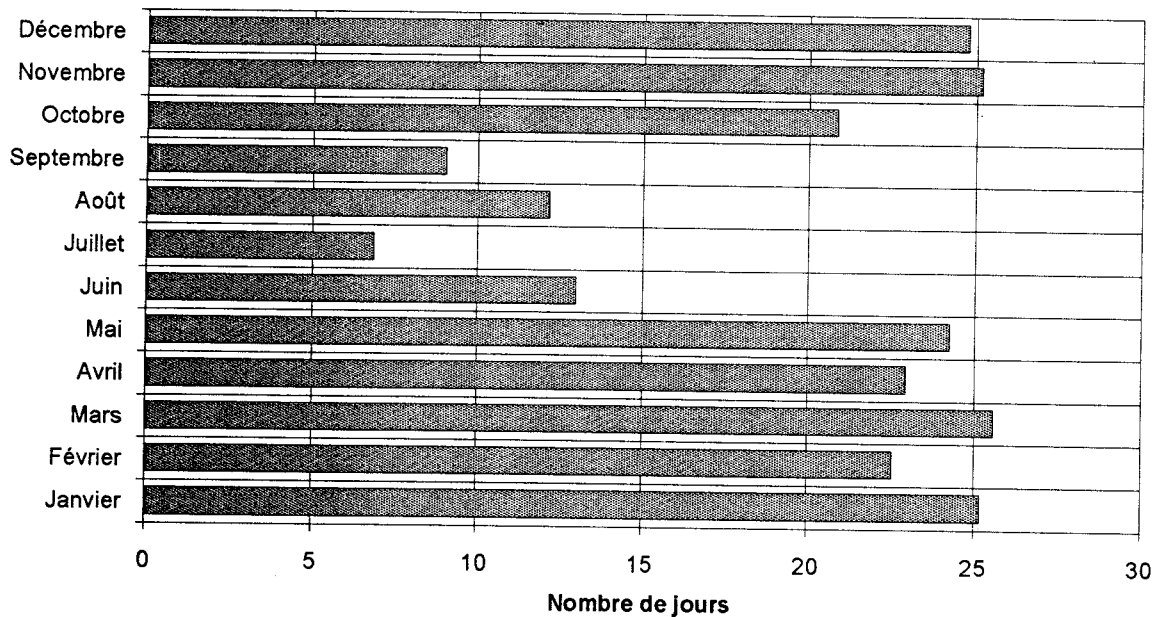


Figure 2.4 : Fréquence des inversions thermiques de 1986 à 1989, dans la zone métropolitaine de Mexico (140)

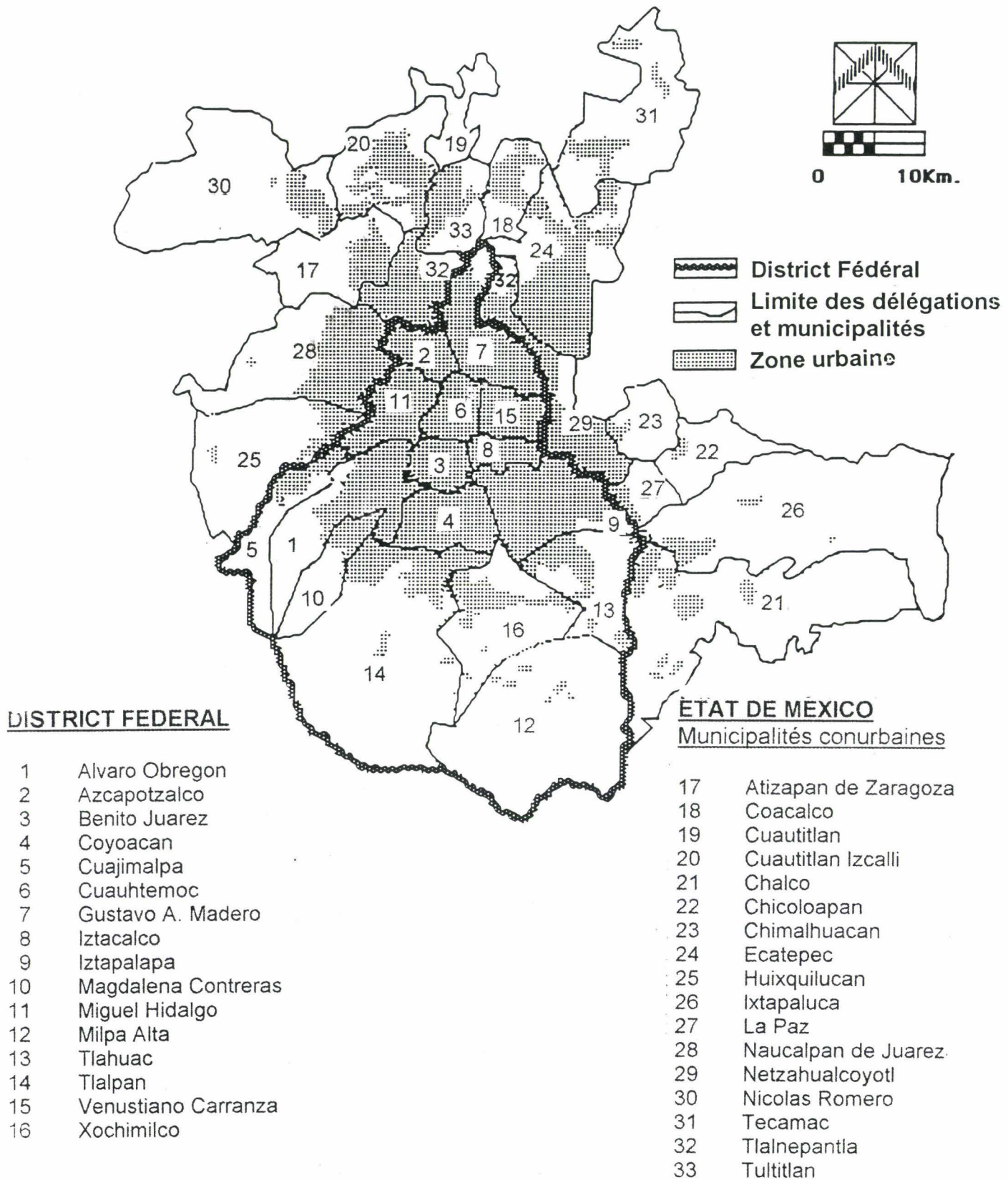


Figure 2.5 : Représentation administrative de la zone métropolitaine de la ville de Mexico (140)

L'ensemble de ces régions donne à la zone métropolitaine de Mexico, une surface totale de 2 396 km².

En 1990, le dernier recensement de la population de la ZMCM indique que celle-ci correspond à 18 % de la population totale du pays et s'élève à 14 987 000 habitants.

La densité moyenne de la région s'élève donc à environ six habitants par kilomètre carré.

Depuis 1950, l'accroissement non planifié du nombre d'habitants est incessant dans cette agglomération où les structures d'habitation et de transport, entre autres, n'ont pu subir une évolution aussi rapide.

La figure 2.6 indique l'évolution de la population de la ZMCM depuis les années 1950 (140).

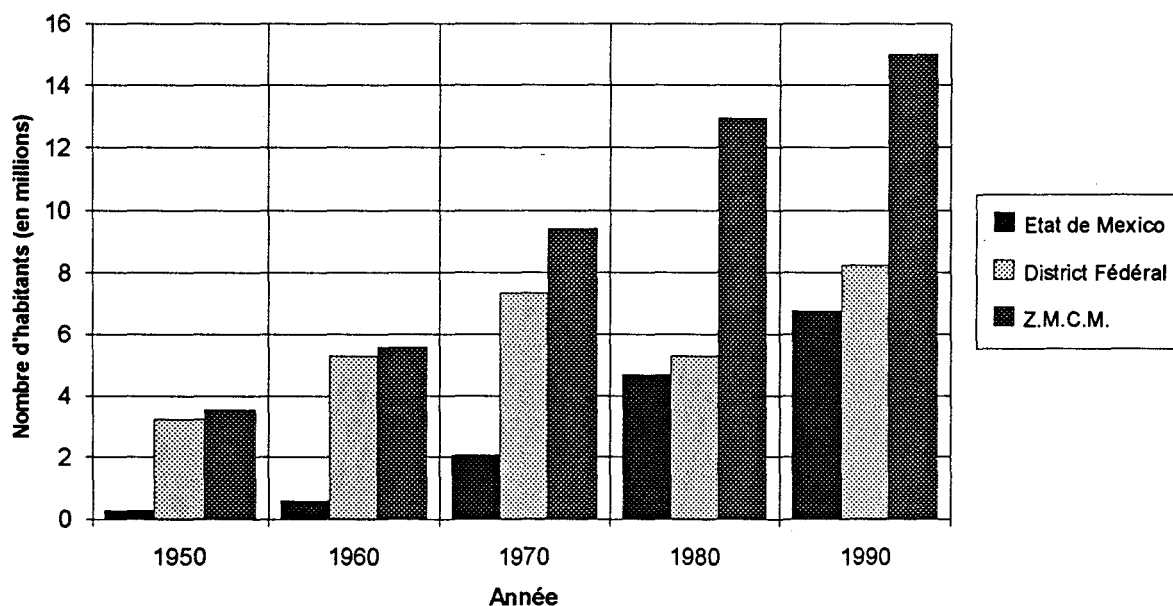


Figure 2.6 : Evolution de la population de la zone métropolitaine de Mexico depuis 1950 (140)

De 1950 à 1980, l'augmentation du nombre d'habitants est proche de 60 % par décennie. Depuis 1980, cette évolution s'est ralentie et atteint le chiffre de 1,5 % d'augmentation annuelle. Néanmoins, à ce rythme, la ville de Mexico devrait abriter environ 20 millions de personnes en 2010.

L'Etat de Mexico, dont la population était dix fois moins élevée que celle du District Fédéral en 1950, a subi une évolution particulièrement rapide.

Depuis 1970, le nombre d'habitants du District Fédéral reste quasiment constant, puisque l'occupation maximale des terrains semble avoir été atteinte. En 1990, l'Etat de Mexico est devenu quasiment aussi peuplé que le District Fédéral.

Il est important de préciser que, dans la suite de notre texte, nous nous référerons toujours par les termes "agglomération de Mexico" ou simplement "Mexico", à la totalité de la ZMCM, dont les différentes régions ne peuvent être dissociées vis-à-vis du problème de la pollution atmosphérique.

1.3.2 - L'utilisation des combustibles

1.3.2.1 - Les secteurs consommateurs

La ZMCM représente à elle seule 36 % du Produit National Brut et 17 % de la production nationale d'énergie. Les processus de combustion dans les véhicules, les industries, les établissements de service ainsi que les foyers, contribuent à environ 90 % du volume total des émissions polluantes dans l'atmosphère de Mexico. Les quantités de polluants émises par ailleurs ont pour origine les sources naturelles.

La quantité d'énergie consommée par unité de production dans une économie régionale ou nationale reflète l'efficacité de celle-ci et peut s'exprimer par la notion d'Intensité Energétique (IE), définie par la formule suivante :

$$IE = \frac{\text{Quantité d'énergie distribuée en millions de tonnes équivalent pétrole}}{\text{Produit National Brut}}$$

La figure 2.7 donne l'intensité énergétique de l'économie mexicaine en comparaison avec celles d'autres pays (140).

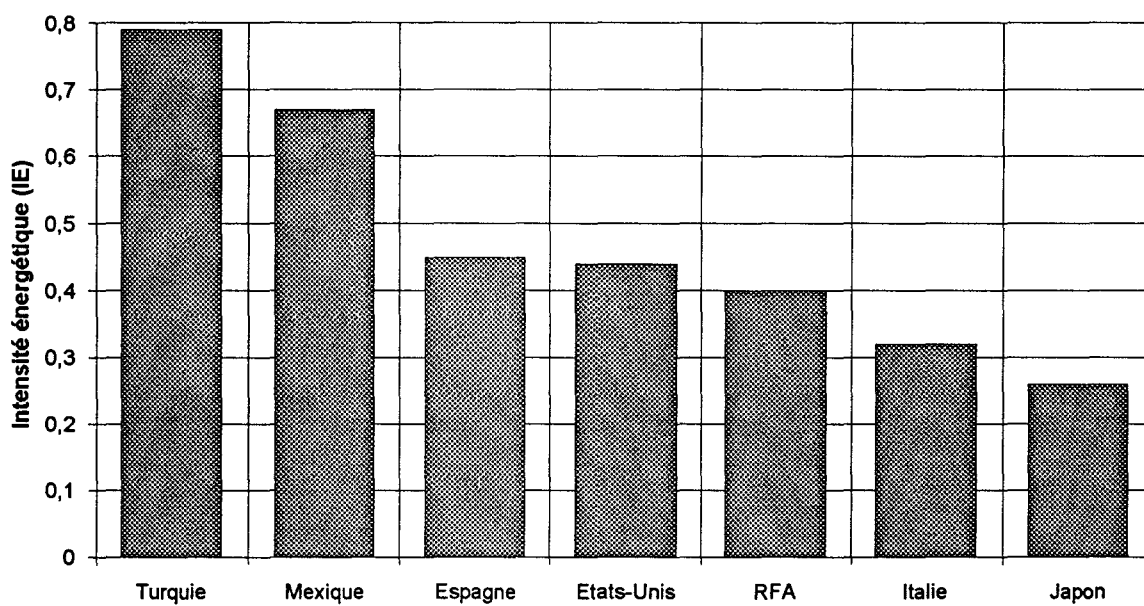


Figure 2.7 : Comparaison de l'Intensité Energétique (IE) de plusieurs pays pour l'année 1988 (140)

D'après ces données, le Mexique fait partie des pays en voie de développement dont l'économie exige une plus grande quantité d'énergie primaire pour produire la même quantité de biens et de services que les nations développées, telles que l'Espagne et encore davantage le Japon. Ceci signifie que si l'économie mexicaine se développe sans que l'intensité énergétique du pays ne diminue, la dépense d'énergie sera d'autant plus forte et donc les émissions de polluants tendront à augmenter fortement.

Des mesures fermes, que nous détaillerons par la suite, ont d'ores et déjà été prises pour rationaliser et développer l'efficacité de l'utilisation de l'énergie.

Le tableau 2.1 donne la consommation régionale de l'énergie sur la totalité du Mexique (140).

TABLEAU 2.1***Inventaire des consommations régionales d'énergie au Mexique (140)***

REGION	AIRE (km ²)	CONSOMMATION ENERGETIQUE	
		Kcal / an (x 10E-12)	Kcal / km ² (x 10E-08)
Nord-ouest	414 437	83,952	2,02
Nord	366 735	24,048	0,65
Nord-est	295 955	152,124	5,14
Centre-nord	143 477	17,028	1,18
Centre du Pacifique	145 456	67,14	4,61
Centre du Golfe	72 815	64,128	8,8
Centre	126 683	133,582	10,54
ZMCM	2 396	121,55	507,3
Pacifique Sud	233 045	19,896	0,85
Péninsule	166 184	19,585	1,17
TOTAL	2 039 988	703,033	3,45*

* moyenne nationale

Il est important de relever que la ZMCM surpasse environ 150 fois la consommation moyenne nationale par unité de surface, alors que toutes les autres régions observent le même ordre de grandeur. Ainsi, la consommation journalière de cette partie de Mexico atteint 43 millions de litres de combustibles, qui sont répartis entre les différents secteurs d'activité selon les indications fournies par la figure 2.8 (140).

Les transports représentent le secteur consommateur prépondérant (54 %), suivi des industries et des établissements de service (28 %).

La consommation des foyers et des particuliers en général est relativement importante (11 %) puisqu'elle atteint presque la moitié de la consommation attribuée aux établissements industriels et de service. Ce phénomène est lié à la forte urbanisation de la ville, mais il faut prendre en compte également le nombre important de marchands ambulants dispersés dans la ville qui effectuent la cuisson d'aliments en dehors des foyers.

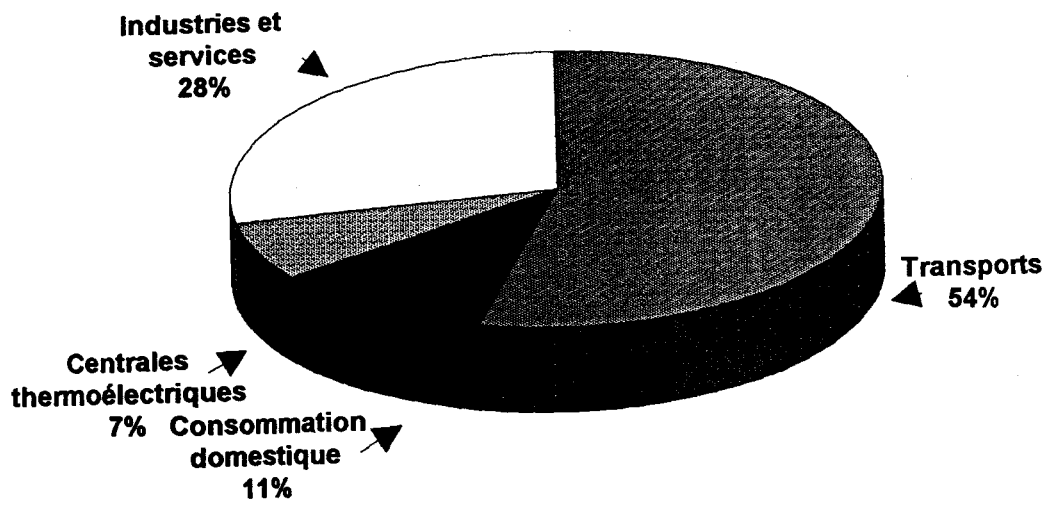


Figure 2.8 : Répartition de la consommation de combustibles par secteur d'activité, dans la ZMCM, pour l'année 1992 (140)

La combustion dans les centrales thermoélectriques permet de générer la totalité de l'énergie électrique utilisée dans les entreprises et les foyers. La consommation des combustibles par ces centrales n'excède pas 11 % de la consommation totale dans la ville de Mexico.

1.3.2.2 - Les différents combustibles

Les différents types de carburant consommés dans la ville de Mexico de nos jours sont :

- les essences contenant du plomb (essence NOVA) ou sans plomb (essence "MAGNA SIN"),
- le gazole et le fioul,
- le gaz naturel et le gaz de pétrole liquéfié (GPL).

Le tableau 2.2 indique la part de chaque type de carburant consommée par les différents secteurs d'activité (140).

TABLEAU 2.2

***Consommation énergétique des carburants (exprimée en pourcentage)
par secteur d'activité, dans la zone métropolitaine de Mexico (140)***

TYPE D'ENERGIE CONSOMMEE	SECTEUR D'ACTIVITE (%)					TOTAL
	TRANSPORTS	THERMO- ELECTRICITE	INDUSTRIES	SERVICES	AUTRES	
Essence	35,7	-	-	-	-	35,7
Gazole	8,2	~ 0	5,2	0,4	-	13,8
Fioul	-	8,1	1,6	0,3	-	10,0
GPL	-	-	-	0,8	9,1	9,9
Gaz naturel	-	5,6	13,9	-	0,5	20,1
Electricité	0,5	-	4,8	1,7	4,4	11,4
TOTAL	44,4	13,7	25,5	3,2	14,0	100,0

Les essences représentent environ 36 % de la totalité des combustibles consommés et sont uniquement utilisées pour les transports routiers.

Le gaz naturel est largement utilisé par les industries, mais également par les centrales thermoélectriques installées dans la ville. Peu polluant, sa consommation est estimée à 20 % de la consommation totale de carburant et son utilisation est fortement encouragée par les autorités chargées de lutter contre la pollution atmosphérique, ce qui devrait conduire à une augmentation de sa contribution dans les prochaines années.

Les autres types de combustibles (gazole, fioul et GPL) occupent une part presque équitable dans la balance énergétique. Le fioul, en particulier, est peu utilisé par les industries mais est consommé par les centrales thermoélectriques en parallèle avec le gaz naturel.

2 - Inventaire des émissions de polluants

Le tableau 2.3 représente un inventaire des émissions des oxydes d'azote, des Composés Organiques Volatils et de monoxyde de carbone, estimées à Mexico pour l'année 1989 (140).

Il permet de cerner, pour chaque polluant, le ou les principaux secteurs responsables des teneurs importantes émises dans l'atmosphère.

Un tel bilan est nécessaire pour permettre aux autorités compétentes d'orienter leurs actions en matière de contrôle de la pollution photo-oxydante.

Quatre sources majeures d'émissions polluantes sont considérés, en ce qui concerne le problème des photo-oxydants dans la troposphère et notamment l'ozone :

- les transports,
- les industries et établissements de service,
- les centrales génératrices d'énergie,
- la végétation.

TABLEAU 2.3

*Inventaire des émissions de polluants par secteur d'activité,
pour l'année 1989 (140)*

SECTEUR D'ACTIVITE	Energie	Industries et services	Transports	Végétation	TOTAL
	en tonnes (% massique par polluant)				
SO ₂	73 028 (35,5 %)	87 792 (42,7 %)	44 774 (21,8 %)	131 (0,1 %)	205 725
NO _x	9 846 (5,6 %)	32 871 (18,5 %)	133 691 (75,4 %)	931 (0,5 %)	177 339
COV	31 843 (5,6 %)	40 102 (7,0 %)	300 380 (52,5 %)	199 776 (34,9 %)	572 101
CO	53 205 (1,8 %)	16 282 (0,6 %)	2 853 778 (96,7 %)	27 362 (0,9 %)	2 950 627
PTS*	4 699 (1,0 %)	12 711 (2,8 %)	9 549 (2,1 %)	423 640 (94,0 %)	450 599

*PTS = Poussières Totales en Suspension

Dans le cas de la ville de Mexico, les transports représentent la source prépondérante des principaux polluants primaires précurseurs de l'ozone cités précédemment.

2.1 - Les sources anthropiques

2.1.1 - Les sources mobiles

Comme l'indique le tableau 2.3 présenté précédemment, les transports sont responsables de 97 % des émissions totales de CO dans l'agglomération de Mexico, 75 % des émissions de NO_x, ainsi que 53 % des émissions de COV.

★ Composition du parc automobile

Un total de 3 300 000 véhicules en circulation à Mexico a été recensé en 1990.

Les caractéristiques détaillées du parc automobile mexicain, à cette date, seront explicitées dans un prochain chapitre.

Notons simplement ici la grande diversité des moyens de transports, ce qui est souvent le cas dans les pays en voie de développement comme le Mexique (143).

- Les véhicules privés, qui occupent, en 1990, la part majoritaire du parc automobile mexicain. La plupart d'entre eux fonctionnent à l'essence puisque, bien souvent, la mauvaise qualité du gazole commercialisé décourage les particuliers d'adopter ce type de carburant.

La voiture particulière est utilisée, à Mexico, pour 19 % environ des déplacements quotidiens.

- Les taxis non collectifs sont principalement constitués de véhicules Volkswagen Sedan -appelés communément "coccinelles " en France- considérés comme très économiques, et fonctionnant essentiellement à l'essence.

Contrairement au cas des pays comme la France, ces taxis circulent en très grand nombre et quasiment en permanence, notamment dans les zones proches des centres de commerce. Leur coût relativement peu élevé les rend accessibles à une grande partie de la population, d'autant plus que leur mécanique simple permet facilement d'effectuer soi-même les réparations nécessaires à leur entretien. La durée de vie de ces véhicules est souvent augmentée, ce qui, en revanche, est un facteur plutôt aggravant pour la pollution urbaine.

- Les taxis collectifs sont également appelés "combis" parce qu'ils étaient essentiellement composés depuis quelques années, de combis Volkswagen. Ces taxis, circulant nuit et jour, réalisent des trajets sur une zone qui leur est fixée et ne s'arrêtent qu'en fonction de la demande des utilisateurs, ce qui les rend plus rapides que les autobus traditionnels ; ils présentent également l'avantage de desservir des zones non atteintes par les autres moyens de transport en commun.

Les combis ont une capacité de 10 à 13 passagers et assurent près de 10 % des déplacements urbains.

Depuis 1989, à la demande du Gouvernement, les combis sont de plus en plus remplacés par des "minibus" qui peuvent accueillir jusque 28 passagers, ceci dans le but de réduire le nombre des trajets effectués par ce type de véhicules et donc de diminuer les émissions de polluants occasionnées par ce type de transport.

- Les autobus, regroupés sous forme d'un réseau nommé "Ruta-100", sont principalement contrôlés par l'administration et desservent une grande partie de l'agglomération. Des compagnies privées prennent le relai pour les zones situées à l'extrémité de la banlieue ou pour transporter des passagers en direction de la province.

Ces autobus, très bruyants, utilisent en majorité le carburant diesel.

Il faut également signaler, au cours de cette présentation des différents types de transports à Mexico, l'existence de plusieurs moyens de transports collectifs qui présentent l'avantage d'être non-polluants, notamment le métro, les trolleys, ainsi que les tramways.

★ Contribution de chaque type de transport aux émissions de polluants

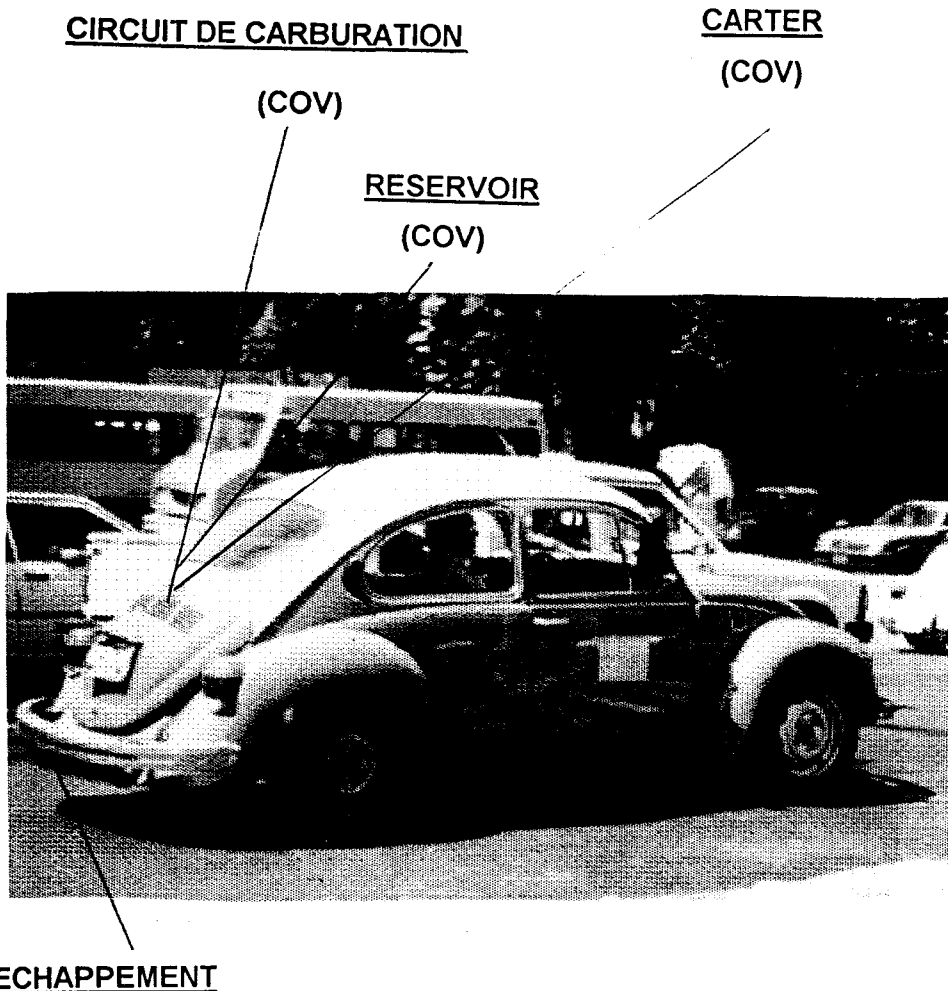
Les émissions provenant des véhicules automobiles sont de deux types (figure 2.9):

- les émissions provenant des gaz d'échappement, constituées de CO, CO₂, COV, NO_x, et même de SO_x dans le cas de véhicules diesel,
- les émissions évaporatives, essentiellement composées de COV, et qui peuvent avoir lieu au niveau du carter, du circuit de carburation et surtout du réservoir.

A titre indicatif, les émissions évaporatives de COV sur un véhicule non équipé de systèmes de contrôle, sont de l'ordre de 45% du total des émissions de ces mêmes composés (143).

Le tableau 2.4 donne la répartition détaillée des émissions de NO_x, COV et CO d'origine automobile, pour chaque type de transport utilisé à Mexico (140). Celles-ci sont estimées à partir de données concernant la consommation des divers carburants.

Le monoxyde de carbone est, sans aucun doute, le polluant majoritairement émis par les gaz d'échappement; ses sources principales, dans ce domaine, sont les véhicules privés (~ 47 % des émissions de polluants par les transports), les camions à essence (~ 27 %), les combis et minibus (~ 14 %), ainsi que les taxis non collectifs (~ 11 %).



ECHAPPEMENT

(CO, CO₂, COV, NO_x, SO_x si diesel)

(*type des COV : paraffines, naphènes, oléfines,
hydrocarbures aromatiques et hydrocarbures oxygénés*)

Figure 2.9 : Origine des émissions de polluants sur un véhicule automobile

TABLEAU 2.4

***Inventaire des émissions de polluants (exprimé en tonnes)
provenant des sources mobiles, pour l'année 1989 (140)***

TYPE DE TRANSPORT	TONNES DE POLLUANTS (% massique par polluant)				
	SO ₂	NO _x	COV	CO	PTS*
Véhicules privés	3 557 (7,9%)	41 976 (31,4%)	141 059 (47,0%)	1 328 133 (46,5%)	4 398 (46,1%)
Taxis	806 (1,8%)	9 518 (7,1%)	31 986 (10,6%)	301 162 (10,6%)	997 (10,4%)
Combis et minibus	856 (1,9%)	10 059 (7,5%)	42 748 (14,2%)	40 4471 (14,2%)	1 062 (11,1%)
Autobus "R-100"	5 224 (11,7%)	8 058 (6,0%)	2 439 (0,8%)	6 260 (0,2%)	240 (2,5%)
Autobus "Etat de Mexico"	13 062 (29,2%)	18 262 (13,7%)	5 298 (1,8%)	12 612 (0,4%)	601 (62,9%)
Camions essence	955 (2,1%)	16 994 (12,7%)	67 864 (22,6%)	779 585 (27,3%)	1 186 (12,4%)
Camions diesel	20 063 (44,8%)	26 126 (19,5%)	7 293 (2,4%)	16 515 (0,6%)	923 (9,7%)
Autres (trains, avions...)	251 (0,6%)	2 698 (2,0%)	1 693 (0,6%)	5 040 (0,2%)	142 (1,5%)
TOTAL	44 774	133 691	300 380	2 853 778	9 549

*PTS = poussières totales en suspension

Les Composés Organiques Volatils émis par les transports à Mexico ont également pour origines principales les véhicules privés (~ 47 % des COV provenant des sources mobiles) et les camions à essence (~ 23%).

De façon identique, les véhicules privés contribuent à environ 31 % des oxydes d'azote provenant des sources mobiles; cependant, il faut ajouter pour ces polluants le rôle non négligeable des camions diesel (~ 20 %) et à essence (~ 13 %), mais également des autobus de l'Etat de Mexico (~ 14 %). A ce titre, on peut remarquer que les autobus "Ruta-100" s'avèrent nettement moins polluants, quel que soit le polluant considéré.

Notons enfin que le dioxyde de soufre, SO₂, a une contribution relativement négligeable dans les polluants provenant des sources mobiles, avec pour origines principales, les camions diesel (~ 45 %) et les autobus de l'Etat de Mexico (~ 29 %).

Cet inventaire de polluants nous permet de cerner les classes de véhicules les plus émettrices de polluants, soit les véhicules privés, quel que soit le polluant concerné, les camions à essence, en ce qui concerne principalement les COV et le CO, avec en plus les camions diesel et les autobus de l'Etat de Mexico, si on prend en compte les NO_x et le SO₂.

Il faut noter que que les moyens de transport autres que routiers jouent un rôle tout à fait négligeable, en ce qui concerne les émissions polluantes des précurseurs de l'ozone.

2.1.2 - Les sources fixes

L'ensemble des industries installées sur la ZMCM est à l'origine de 24,1 % et 12,6 % des émissions totales d'oxydes d'azote et de COV respectivement.

Leur influence sur les émissions de monoxyde de carbone CO est nettement plus faible et n'excède pas 2,5 %.

★ Inventaire des sources fixes

- Les industries ont été comptabilisées au nombre de 30 000, en 1992, sur la totalité de la ZMCM.

Les activités industrielles sont principalement localisées dans le nord et le nord-est de la région (figure 2.10). En particulier, les industries lourdes sont principalement installées dans la partie nord de la zone métropolitaine de Mexico dans les délégations Azcapotzalco, Gustavo A. Madero, Miguel Hidalgo et dans les municipalités Naucalpan, Tlalnepantla, Ecatepec, Tultitlan et Cuautitlan.

Les petites et moyennes entreprises sont regroupées en majorité dans les parties est et sud de cette même région, dans les délégations Coyoacan, Tlalpan et Alvaro Obregon. Les petites industries sont également installées dans les délégations Gustavo A. Madero et Iztapalapa, et plus particulièrement celles reliées aux établissements commerciaux situés dans la ville.

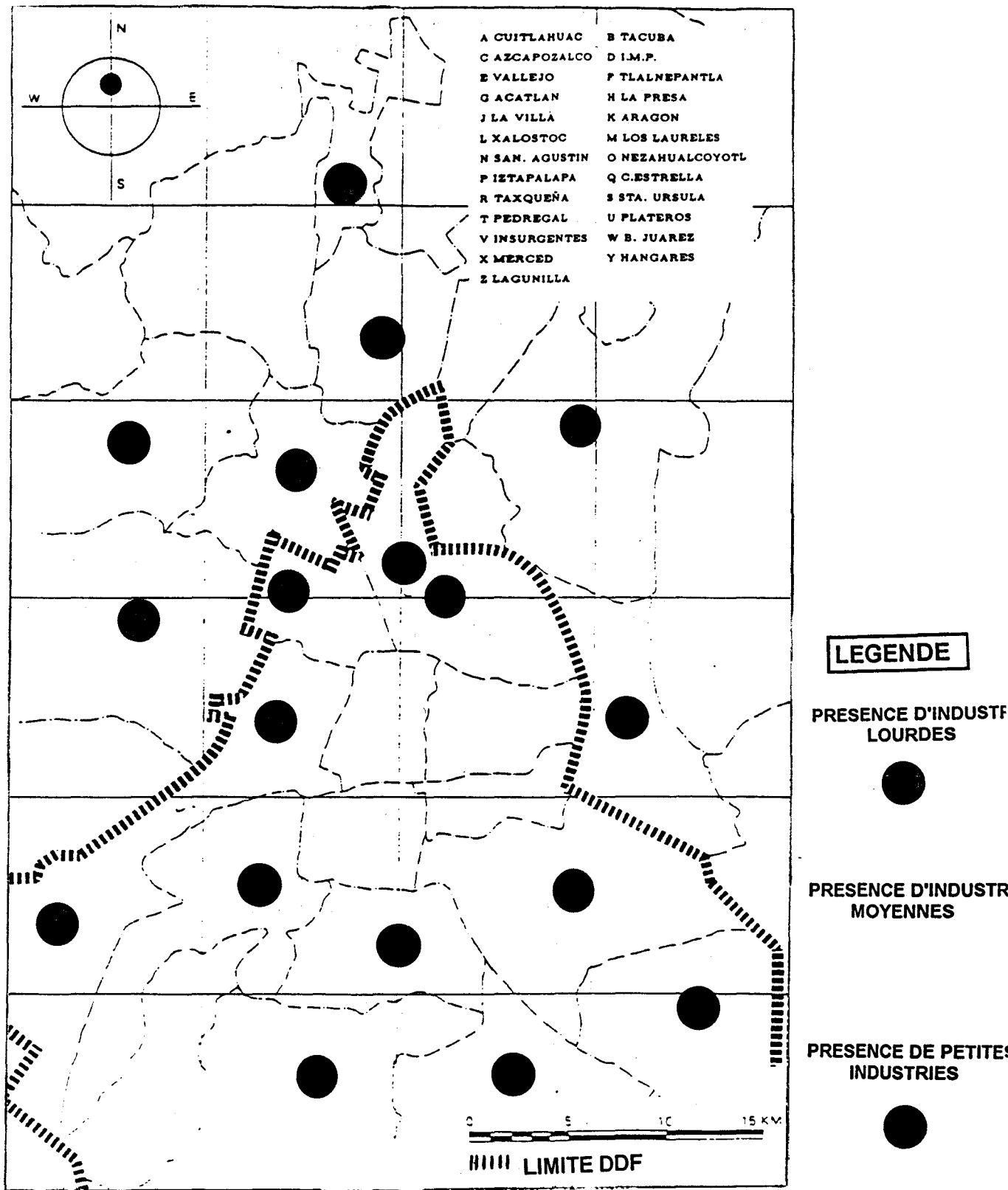


Figure 2.10 : Localisation des principales industries dans la zone métropolitaine de la ville de Mexico

Dans les délégations et les municipalités périphériques telles Cuajimalpa, Milpa Alta, Tlahuac, Xochimilco, Atizapan de Zaragoza et Netzahualcoyotl, sont présentes certaines industries, dans lesquelles le travail reste en partie manuel et qui présentent une production relativement faible.

- Les centrales génératrices d'énergie

Nous regroupons dans cette catégorie les grandes entités responsables de la totalité de la production des différentes formes d'énergie dans la ville de Mexico :

- La Société des Pétroles Mexicains (PEMEX) est une compagnie du gouvernement qui a à sa charge, la production de tous les carburants dérivant du pétrole, utilisés par les industries, les établissements de service et la totalité des véhicules motorisés de la ville.
- Les centrales thermoélectriques sont au nombre de deux installées dans la partie nord de la ZMCM, la centrale "Valle de Mexico" et celle portant le nom de "Jorge Luque" dont la production est moins importante.

- Les établissements de service

Selon les dernières estimations, l'agglomération de Mexico abrite 12 000 établissements de service utilisant des procédés de combustion ou d'incinération.

Selon les types de chaudières, les combustibles utilisés sont différents et répondent à une grande diversité.

En général, la majorité des établissements tels que les bains publics, les hôtels ou hôpitaux, consomment préférentiellement du fioul. Les teintureries, quant à elles, consomment principalement du pétrole diaphane, tandis que les marchands d'aliments ambulants, répartis sur toute la ville, utilisent le gaz de pétrole liquéfié.

Il faut noter que les infrastructures des installations de combustion dans les établissements commerciaux et de service sont généralement assez anciennes et présentent parfois des postes détériorés. De plus, elles sont dans certains cas utilisées de façon inadéquate par les opérateurs.

★ **Contribution des différentes sources aux émissions de polluants (tableau 2.5)**

Rappelons, avant toute conclusion, que les sources anthropiques fixes contribuent pour 78,2 % des émissions totales de SO₂ dans la zone métropolitaine de Mexico. Elles sont responsables également d'une partie des émissions des principaux précurseurs de l'ozone, tels que les oxydes d'azote (24,1%), les COV (12,6%), ainsi que le CO en quantité moindre (2,4%); leur influence sur la formation de l'ozone en particulier peut être cependant très important, selon la réactivité des COV qui sont émis, et n'est donc pas fonction simplement des quantités rejetées dans l'atmosphère. Parmi les 30 000 industries établies dans la ville, 4 000 sites ont été estimés comme contribuant de façon significative aux émissions de polluants en général, par le fait que leur technologie oblige l'usage de procédés de transformation ou de combustion de la matière.

TABLEAU 2.5

***Inventaire des émissions de polluants (exprimé en tonnes)
provenant des sources fixes, pour l'année 1989 (140)***

TYPE D'INDUSTRIES	TONNES DE POLLUANTS (% massique par polluant)				
	SO ₂	NO _x	COV	CO	PTS*
PEMEX	14 781 (9,2%)	3 233 (7,6%)	31 730 (44,1%)	52 645 (75,8%)	1 154 (6,6%)
Centrales thermoélectriques	58 247 (36,2%)	6 613 (15,5%)	113 (0,1%)	560 (0,8%)	3 545 (20,4%)
Industries	65 732 (40,9%)	28 883 (67,6%)	39 981 (55,6%)	15 816 (22,8%)	10 242 (58,8%)
Etablissements de service	22 060 (13,7%)	3 988 (9,3%)	121 (0,2%)	466 (0,7%)	2 469 (14,2%)
TOTAL	160 820	42 717	71 945	69 487	17 410

PTS = poussières totales en suspension

Le dioxyde de soufre, SO₂, est le polluant émis majoritairement par les sources fixes recensées dans la ZMCM avec une contribution quasiment équitable des industries diverses (~ 41 %) et des centrales thermoélectriques (~36 %). Les industries contribuent également de façon majoritaire aux émissions de NO_x (~68 %) et de COV (~56%), d'origine fixe. Cependant, l'influence des centrales thermoélectriques et des établissements de service est beaucoup plus faible pour les composés organiques (< 0,3 % des émissions des sources fixes contre 24,8% pour les oxydes d'azote).

D'autre part, il est important de noter que la PEMEX contribue à elle-seule à près de 44 % des émissions totales de COV provenant des sources fixes, mais également à 76 % des émissions de CO. Ces chiffres démontrent le rôle important de la Société des Pétroles Mexicains par rapport aux 30 000 industries environnantes.

2.2 - Les sources naturelles

Parmi les altérations écologiques que subissent la vallée de Mexico et les montagnes environnantes, l'érosion des sols est un phénomène inquiétant qui serait responsable de 94 % des poussières présentes dans la ville. En général, les sources naturelles ont une influence réduite sur les émissions des polluants précurseurs des oxydants photochimiques tels que les NO_x et le CO (tableau 2.6) (140); celle-ci s'avère beaucoup plus importante en ce qui concerne les COV, puisque 35 % des composés de ce type émis proviennent de la végétation, selon l'inventaire signalé dans le tableau 2.3. Chaque année, plus de 1 000 hectares de forêts et autant de terres cultivables sont altérés.

TABLEAU 2.6

***Inventaire des émissions de polluants (exprimé en tonnes)
provenant des sources naturelles, pour l'année 1989 (140)***

TYPES DE DEGRADATIONS	TONNES DE POLLUANTS [% massique par polluant]				
	SO ₂	NO _x	COV	CO	PTS*
Zones érodées	0	0	0	0	419 439(99,0%)
Incendies et autres combustions	131 (100%)	931 (100%)	199 776 (100%)	27 362 (100%)	4 201 (1,0%)
TOTAL	131	931	199 776	27 362	423 640

PTS = poussières totales en suspension

Ainsi, les incendies et autres procédés de combustion sont responsables de la totalité des polluants précurseurs de l'ozone d'origine naturelle, dans la zone métropolitaine de la ville de Mexico. En ce qui concerne les COV, les sources naturelles sont la deuxième source principale de ces polluants, après les transports.

3 - La surveillance de la qualité de l'air à Mexico

3.1 - Présentation du Réseau Automatique de Mesure de la pollution Atmosphérique (RAMA)

Depuis 1986, la ville de Mexico dispose d'un réseau automatique de mesure de la pollution atmosphérique composé, jusqu'en 1993, de 25 stations réparties sur la totalité de la Zone Métropolitaine de la Ville de Mexico et représenté sur la figure 2.11 (140).

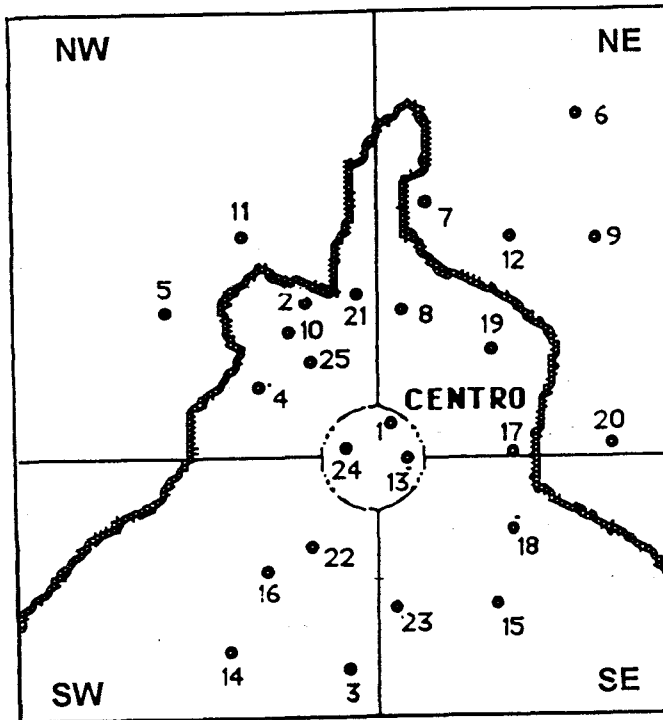
En 1993, le dispositif est doté de 7 stations supplémentaires qui ne sont devenues opérationnelles que vers la fin de nos travaux ; elles ne seront donc pas prises en compte dans le résultat de nos recherches.

En réalité, l'ensemble des stations automatiques, regroupées sous l'appellation RAMA (Red Automatica de Monitoreo Atmosferico c'est-à-dire Réseau Automatique de Mesure de la Pollution Atmosphérique), complètent un premier système manuel de surveillance de la pollution, composé de 19 stations dont les premières furent installées dès 1972 (figure 2.12) (140).

A cette époque, les problèmes principaux de pollution atmosphérique dans la vallée de Mexico concernaient essentiellement le dioxyde de soufre, SO_2 , et les particules. Les niveaux de l'ozone et des polluants photo-oxydants en général, n'étaient pas considérés comme des facteurs responsables des problèmes de santé de la population mexicaine.

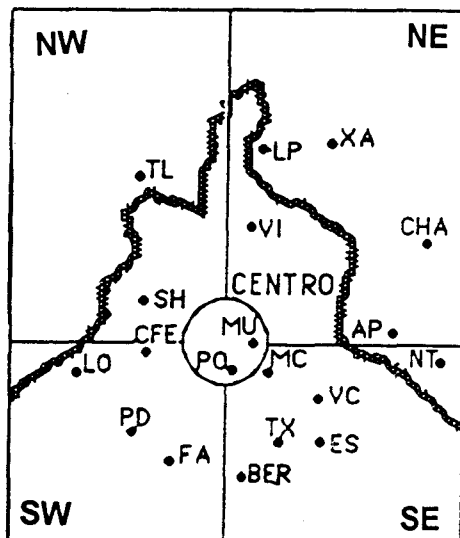
Jusqu'en 1990, le RAMA fut géré par l'Institut National de l'Ecologie du Mexique.

Depuis, le fonctionnement du réseau est sous la responsabilité d'un autre organisme qui est la Commission Métropolitaine pour la Prévention et le Contrôle de la Pollution Atmosphérique dans la vallée de Mexico. La totalité des données recueillies par les appareils de mesure de la pollution installées sur les différents sites sont transmises par lignes téléphoniques au Centre d'Information et de Contrôle de la Qualité de l'Air et stockées sur ordinateur.



<u>NUMERO</u>	<u>NOM</u>
1	Lagunilla
2	Vallejo
3	Santa Ursula
4	Tacuba
5	ENEP Acatlan
6	Los Laureles
7	La Presa
8	La Villa
9	San Agustin
10	Azcapotzalco
11	Tlalnepantla
12	Xalostoc
13	Merced
14	Pedregal
15	Cerro de la Estrella
16	Plateros
17	Hangares
18	UAM Iztapalapa
19	Aragon
20	Netzahualcoyotl
21	I.M.P.
22	Benito Juarez
23	Taxquena
24	Metro Insurgentes
25	Cuitlahuac

Figure 2.11 : Localisation des stations du réseau automatique de mesure de la pollution atmosphérique (RAMA) à Mexico (140)



<u>SIGLE</u>	<u>NOM</u>
PO	Portales
PD	Pedregal
FA	Felipe Angeles
TX	Taxquena
ES	Cerro de la Estrella
VC	Vicentina
NT	Netzahualcoyotl
AP	Aeropuerto
BER	Fray Bernardino
MU	Museo de la Ciudad de Mexico
MC	Merced
CFE	Museo Tecnológico
LO	Lomas
SH	Secretaria de Hacienda
TL	Tlalnepantla
VI	La Villa
XA	Xalostoc
LP	La Presa
CHA	Chapingo

Figure 2.12 : Localisation des stations du réseau manuel de mesure de la pollution atmosphérique à Mexico (140)

Comme pour de nombreuses villes du monde, les fonctions du réseau de surveillance de la qualité de l'air sont essentiellement :

- la mesure des risques de pollution avec notamment l'enregistrement des cas de pollution atypiques, dus à des conditions météorologiques défavorables, par exemple.

La présence d'un réseau de mesure permet également de réaliser un suivi spatio-temporel de la pollution atmosphérique, ce qui permet entre autres de déterminer une tendance évolutive à long terme.

Les autorités compétentes et les scientifiques peuvent alors prendre connaissance des conditions préliminaires aux situations à risques particuliers.

De plus, les données du réseau constituent une mesure réelle de l'exposition des habitants en différents sites de la ville.

- la prédiction des épisodes aigus de pollution, quand les mesures de polluants sont couplées à des prévisions météorologiques. L'ensemble de ces données permet de prédire avec une assez grande certitude, la probabilité des épisodes de pollution intense, pour les prochaines heures.

Cette aide à la prédiction permet la mise en route de procédures d'alerte concernant les sources ponctuelles et diffuses, ce qui permet de diminuer l'intensité des épisodes de pollution prévus.

- l'information aux autorités et au public

La comparaison des données de pollution obtenues avec les normes établies pour le Mexique, permet entre autres de déterminer la nécessité des mesures de réduction à fixer.

- l'évaluation des actions prises par le gouvernement pour le contrôle de la pollution

Une fois les mesures de réduction adoptées et appliquées, le réseau de surveillance de la qualité de l'air est le seul témoin de leur efficacité à plus ou moins long terme.

Il faut préciser qu'un réseau de mesure de la pollution n'est pas conçu pour la mise au point de stratégies de lutte contre la pollution en général, son objectif se limite à la surveillance des niveaux de polluants.

Cependant, les résultats fournis par les réseaux deviennent souvent des bases de données utiles aux travaux de recherche, comme ce sera le cas pour cette étude. Néanmoins, les besoins spécifiques aux études ainsi réalisées ne peuvent pas toujours être satisfaits (changement de l'emplacement de quelques analyseurs, choix de nouveaux sites,...) puisque la mission de surveillance d'un réseau reste prioritaire.

3.2 - Les polluants mesurés

Ce réseau a comporté, dans un premier temps, des analyseurs de SO₂ et de NO_x. La mesure des "nouveaux" polluants tels que l'ozone ou les hydrocarbures non-méthaniques est opérationnelle depuis quelques années seulement. De nos jours, les polluants mesurés en différents points du réseau automatique de la ville de Mexico sont :

- l'ozone (en 10 stations),
- les oxydes d'azote (en 5 stations),
- les hydrocarbures non-méthaniques (en 3 stations),
- le monoxyde de carbone (en 15 stations),
- le dioxyde de soufre (en 15 stations),
- les particules en suspension.

On peut remarquer que le nombre d'analyseurs de chaque polluant est très inégal selon les polluants considérés.

Les hydrocarbures et les oxydes d'azote, principaux précurseurs de l'ozone, sont mesurés sur peu de stations du réseau, ce qui est regrettable pour nos études, même si l'ozone est un polluant davantage mesuré.

Dix stations météorologiques ont été ajoutées au dispositif de mesure de la pollution atmosphérique, ce qui permet d'enregistrer sur certains postes du réseau, à la fois la direction et la vitesse du vent, l'humidité et la température de l'air.

Il faut ajouter à ces moyens, la présence de deux véhicules-laboratoire, équipés des principaux analyseurs de polluants décrits précédemment et d'un mât météorologique. Leur utilisation permet souvent de compléter les données fournies par le réseau automatique.

La figure 2.13 donne le détail des analyseurs opérationnels et des équipements météorologiques présents sur chacune des stations.

3.3 - Définition d'un indice de la qualité de l'air (IMECA)

Dans le but de fournir à la population de Mexico une information rapide sur les niveaux de la pollution dans la ville à une heure donnée, l'Institut National de l'Ecologie a défini un indice mexicain de la qualité de l'air appelé IMECA (Indice MEXicaino de la Calidad del Aire) ; cet indice fournit une valeur relative des concentrations en polluants en fonction des normes en vigueur au Mexique.

3.3.1 - Les normes de la qualité de l'air

En 1982, par l'intermédiaire d'un décret, le gouvernement mexicain a fixé les normes à prendre en compte pour représenter les teneurs maximales admissibles de chaque polluant dans l'air. Ces valeurs, indiquées dans le tableau 2.7, sont souvent proches de celles utilisées aux Etats-Unis (figure 2.14) (143).

TABLEAU 2.7

***Normes de la qualité de l'air en vigueur au Mexique
(Journal officiel, décret du 27 novembre 1982)***

POLLUANT	INTERVALLE DE MESURE	CONCENTRATION
Ozone (O3)	1 heure	0,11 ppm
Dioxyde d'azote (NO2)	1 heure	0,21 ppm
Monoxyde de carbone (CO)	8 heures	13 ppm
Dioxyde de soufre (SO2)	24 heures	0,13 ppm
Particules totales en suspension (PTS)	24 heures	275 µg / m3

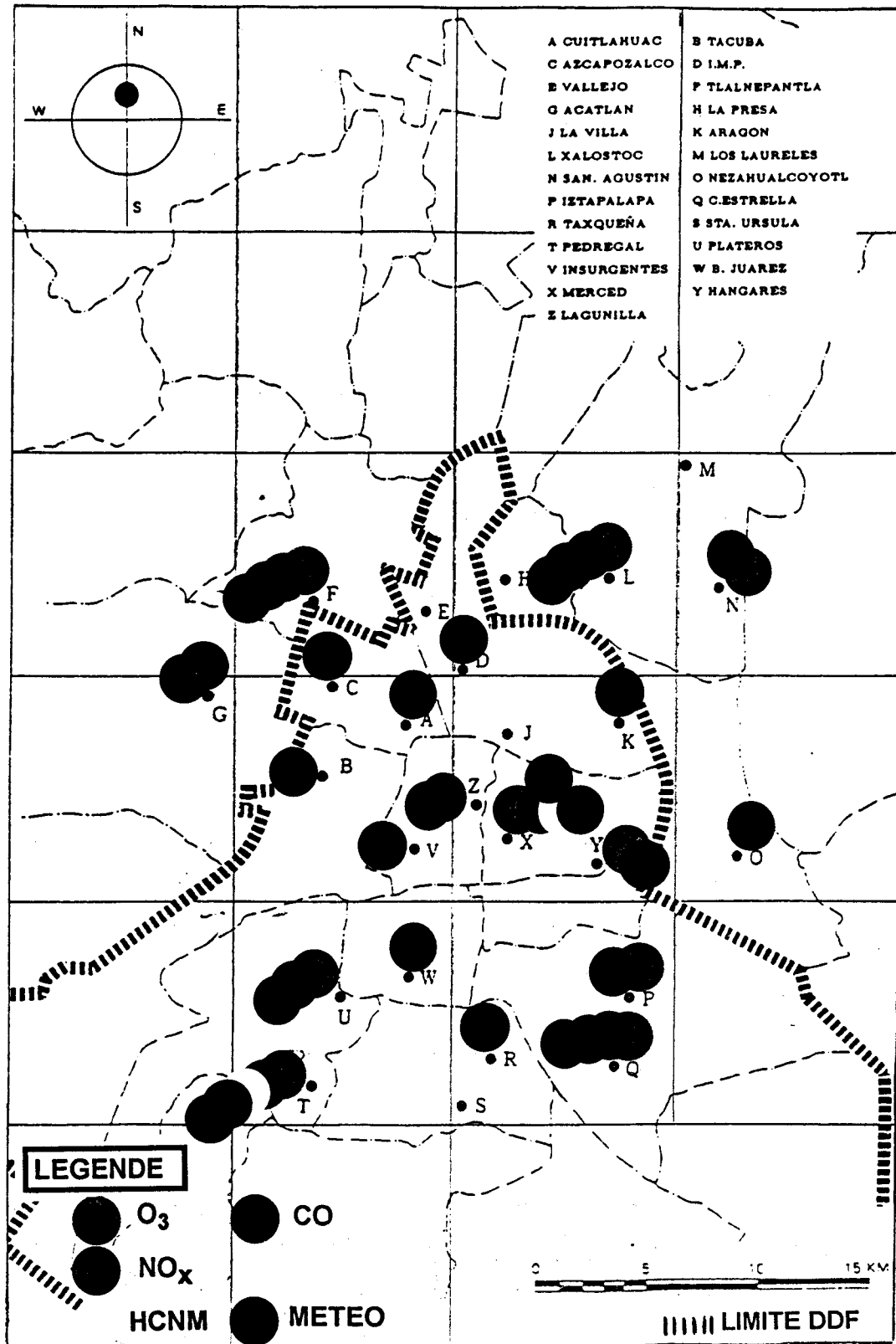


Figure 2.13 : Répartition des analyseurs de polluants (O₃, NO_x, HCNM, CO) sur les différentes stations du réseau automatique de mesure de la pollution atmosphérique à Mexico

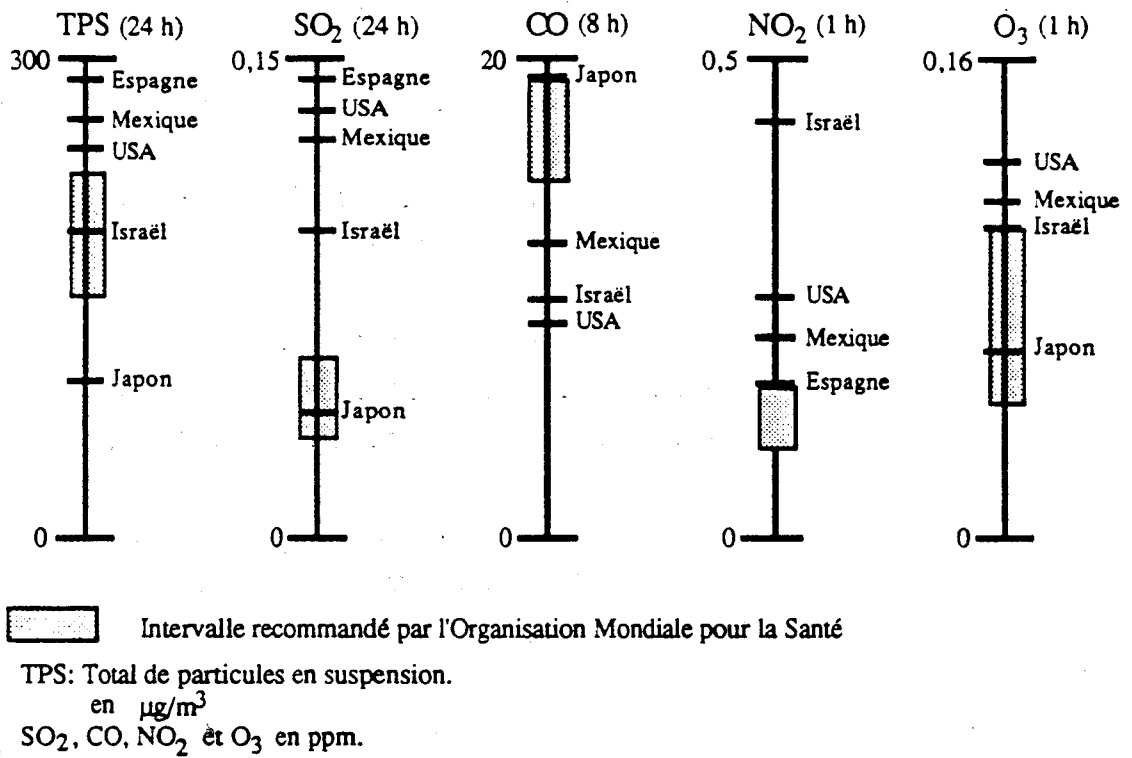


Figure 2.14 : Comparaison des normes de la qualité de l'air pour O_3 , NO_2 , CO, SO_2 , en vigueur dans différents pays (143)

Il faut également noter que parmi les oxydes d'azote, seul le dioxyde d'azote NO₂ fait l'objet d'une réglementation.

3.3.2 - Calcul de l'IMECA

La conversion de la concentration d'un polluant donné en IMECA se fait selon les critères suivants :

- 1) La concentration du polluant définie par la norme de la qualité de l'air est supposée avoir la valeur 100 sur l'échelle IMECA.
- 2) La valeur 500 sur l'échelle IMECA est également définie et correspond à la concentration du polluant qui engendre des risques importants pour la santé de la population exposée, selon des études de l'Organisation Mondiale pour la Santé (O₃: 0,6 ppm; NO₂: 2 ppm; CO: 50 ppm; SO₂: 1 ppm).
- 3) Par interpolation linéaire entre l'origine et la valeur 100 de l'échelle IMECA, toute concentration du polluant considéré peut-être convertie en indice IMECA comme l'indique l'exemple représenté sur la figure 2.15.

Les valeurs de l'IMECA sont systématiquement calculés pour tous les polluants, en toutes les stations de mesure de Mexico; la valeur retenue correspond à l'indice IMECA le plus élevé.

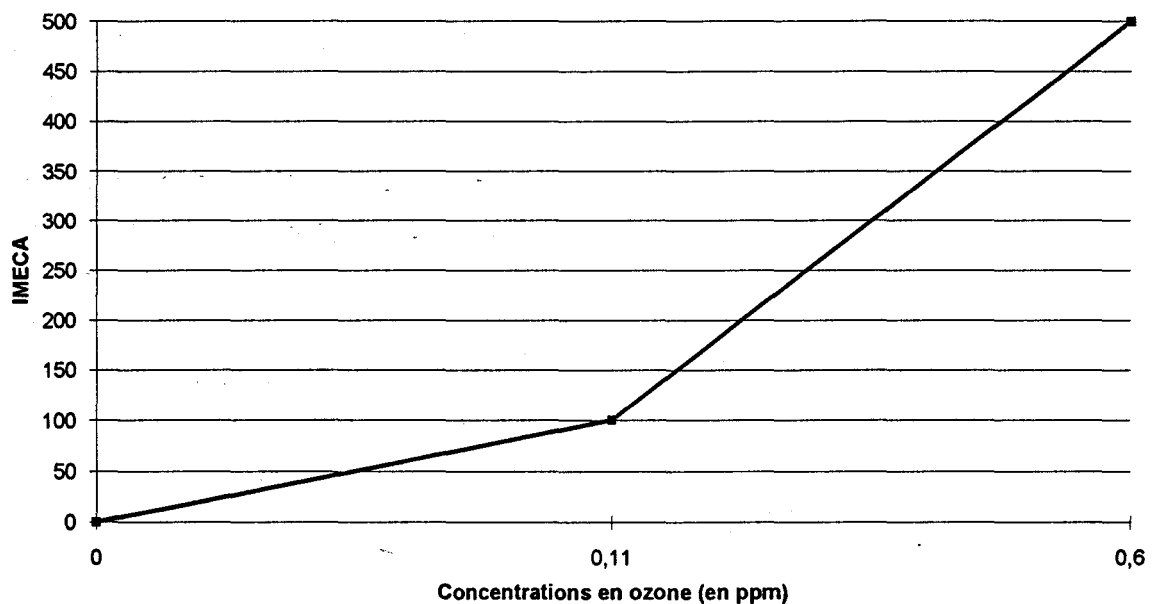
La population de la ville de Mexico est constamment informée des indices IMECA représentatifs de la qualité de l'air, à la fois par l'intermédiaire de la télévision et de la radio, mais également par des panneaux électroniques dispersés en plusieurs endroits de la ZMCM. Les informations fournies résument la valeur maximale de l'IMECA , le polluant concerné, ainsi que le lieu de mesure. L'état de la qualité de l'air dans la ville est alors décrit par quatre degrés de situations envisageables :

- Si $1 < \text{IMECA} < 100$: la situation est décrite comme "convenable",
- Si $101 < \text{IMECA} < 200$: situation "non-satisfaisante",
- Si $201 < \text{IMECA} < 300$: situation "critique",
- Si $301 < \text{IMECA} < 500$: situation "très critique".

Calcul de l'indice IMECA pour l'ozone

- 1 - La norme de la qualité de l'air pour l'ozone est fixée au Mexique à 0,11 ppm et correspond à la valeur 100 sur l'échelle IMECA.
- 2 - La concentration pour laquelle la santé de la population est mise en jeu, est, selon l'Organisation Mondiale de la Santé, de 0,6 ppm; elle correspond donc à l'indice IMECA 500.

La courbe de correspondance concentration en ozone (ppm) - indice IMECA peut être la suivante :



- 3 - Toute concentration en ozone exprimée en ppm peut être transformée en indice :

par exemple, si $[O_3] = 0,205 \text{ ppm} = 178 \text{ (IMECA)}$: la situation est jugée "non-satisfaisante".

Figure 2.15 : Exemple de calcul de l'IMECA pour l'ozone

4 - Examen général des niveaux en ozone mesurés dans la ville de Mexico

4.1 - Tendances générales

Comme le montre la figure 2.16, l'ozone est un polluant qui affecte la qualité de l'air sur toutes les régions de la Zone Métropolitaine de Mexico, mais avec une intensité différente selon les sites (140).

Durant la période s'étendant de 1987 à 1989, la norme de la qualité de l'air a été dépassée le plus fréquemment (254 jours par an) dans la région sud-est de la ville. On peut remarquer que la fréquence de dépassement de la norme augmente selon les zones géographiques en suivant la trajectoire générale des vents, ce qui tend à confirmer l'importance du phénomène de transport des polluants dans le cas de Mexico.

En 1991, les niveaux en ozone ont dépassé la norme de la qualité de l'air (0,11 ppm) au cours de 88 % des jours de l'année et un niveau de 300 points IMECA soit 330 ppb a été atteint trois fois dans l'année. De nouveau, les plus fortes concentrations ont été relevées au sud-est de la vallée, ce qui correspond à l'emplacement de la station de mesure Pedregal.

Parfois, d'autres sites sont fortement touchés, selon les conditions météorologiques dominantes.

Les premières mesures de l'ozone à Mexico ont eu lieu en 1960 sur le site de l'Université, situé au sud de la ville. Les niveaux ne dépassaient pas la valeur de 37 points IMECA soit environ 41 ppb.

Depuis cette date, les concentrations maximales enregistrées montrent l'évolution importante de la pollution par l'ozone, comme l'indique la figure 2.17 pour les années 1990 à 1992 (142).

Il faut remarquer que les maximums en ozone mesurés en 1992 sont généralement plus faibles que les années précédentes, ce qui pourrait s'expliquer par la mise en place progressive d'un programme de lutte contre la pollution, que nous détaillerons par la suite.

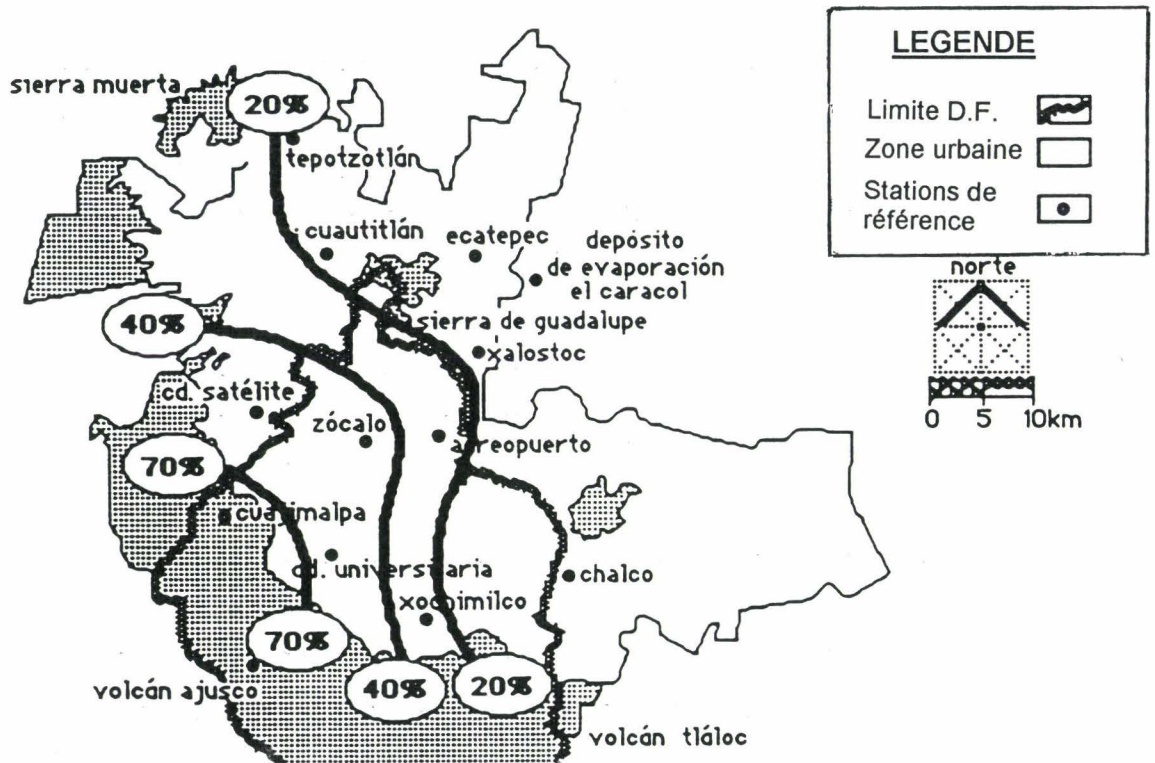


Figure 2.16 : Fréquences de dépassement de la norme en ozone dans la ZMCM, de 1987 à 1989 (140)

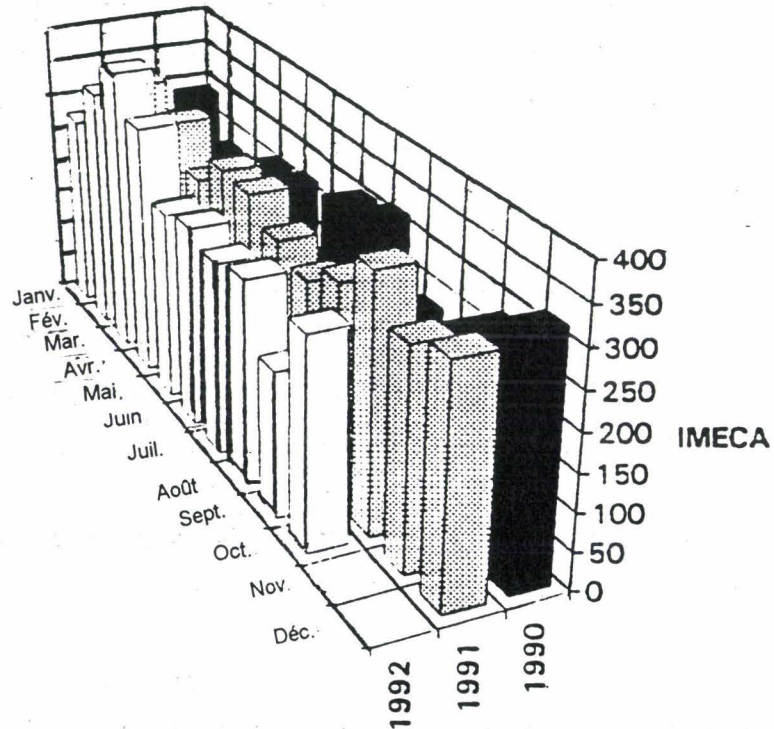


Figure 2.17 : Concentrations maximales en ozone relevées dans la ZMCM, de 1990 à 1992 (142)

Cependant, des situations de pollution photo-oxydante très intense ont été parfois observées. Ainsi, le 16 mars 1992, la concentration la plus forte en ozone a été enregistrée à la station Pedregal et correspond à la valeur de 398 points IMECA, soit 438 ppb. Cette teneur maximale enregistrée correspond à presque quatre fois la valeur de la norme en vigueur pour le cas de l'ozone.

Une analyse des facteurs propices à l'apparition de concentrations élevées en ozone est réalisée dans le paragraphe suivant, d'après les observations relevées suite à l'épisode de smog photo-oxydant de mars 1992.

4.2 - Analyse de l'épisode de smog photo-oxydant de mars 1992

Pendant les jours précédant le 16 mars 1992, des conditions atmosphériques stables, favorables à la stagnation des polluants et à l'élévation de leur concentration dans la troposphère, ont été notées. Le 16 mars, une inversion thermique d'une intensité de 4,2°C a été enregistrée sur la ville de Mexico ; celle-ci a pris fin vers 9 h 00 le matin.

Il est probable qu'à ce moment, les polluants, émis sur toute la ville, s'étaient accumulés dans la région sud-est, vers laquelle les vents faibles ont poussé les polluants depuis le nord et contre les montagnes. En conséquence, les niveaux en ozone ont augmenté de façon inhabituelle au sud-est de la ville et ont pu être mesurés à la station Pedregal.

Il faut noter, cependant, que le phénomène n'est pas soudain et s'est développé de façon graduelle lors des jours antérieurs. En effet, les 14 et 15 mars 1992, des pointes en ozone de 288 et 229 points IMECA respectivement, ont été relevées à cette même station du réseau RAMA. L'évolution du phénomène décrit ci-dessous est représentée par la figure 2.18 (142), qui fournit le comportement des oxydes d'azote, des COV et de l'ozone à cette époque, aux stations de mesure Xalostoc, Merced et Pedregal. Ces stations se situent du nord au sud de la ville, en suivant la trajectoire générale des vents (figure 2.19).

Les concentrations en hydrocarbures non-méthaniques se sont maintenues élevées, sans enregistrer de variation significative les jours précédant et suivant le 16 mars. Elles sont les plus élevées à la station Pedregal, avec un maximum enregistré approchant 12 ppmC.

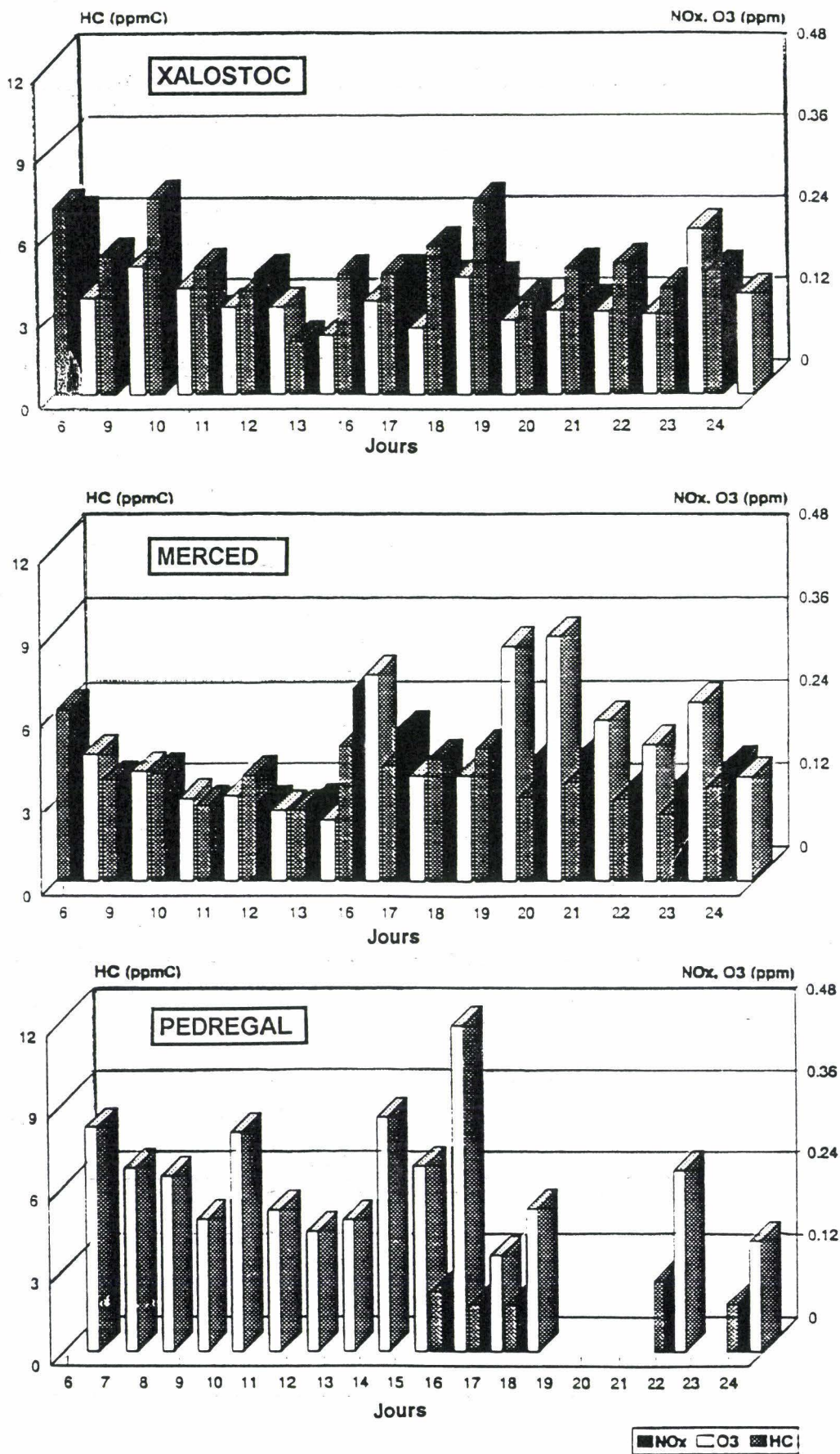


Figure 2.18 : Concentrations maximales en NO_x, O₃ et HC mesurées aux stations Xalostoc, Merced et Pedregal, du 6 au 24 mars 1993 (142)

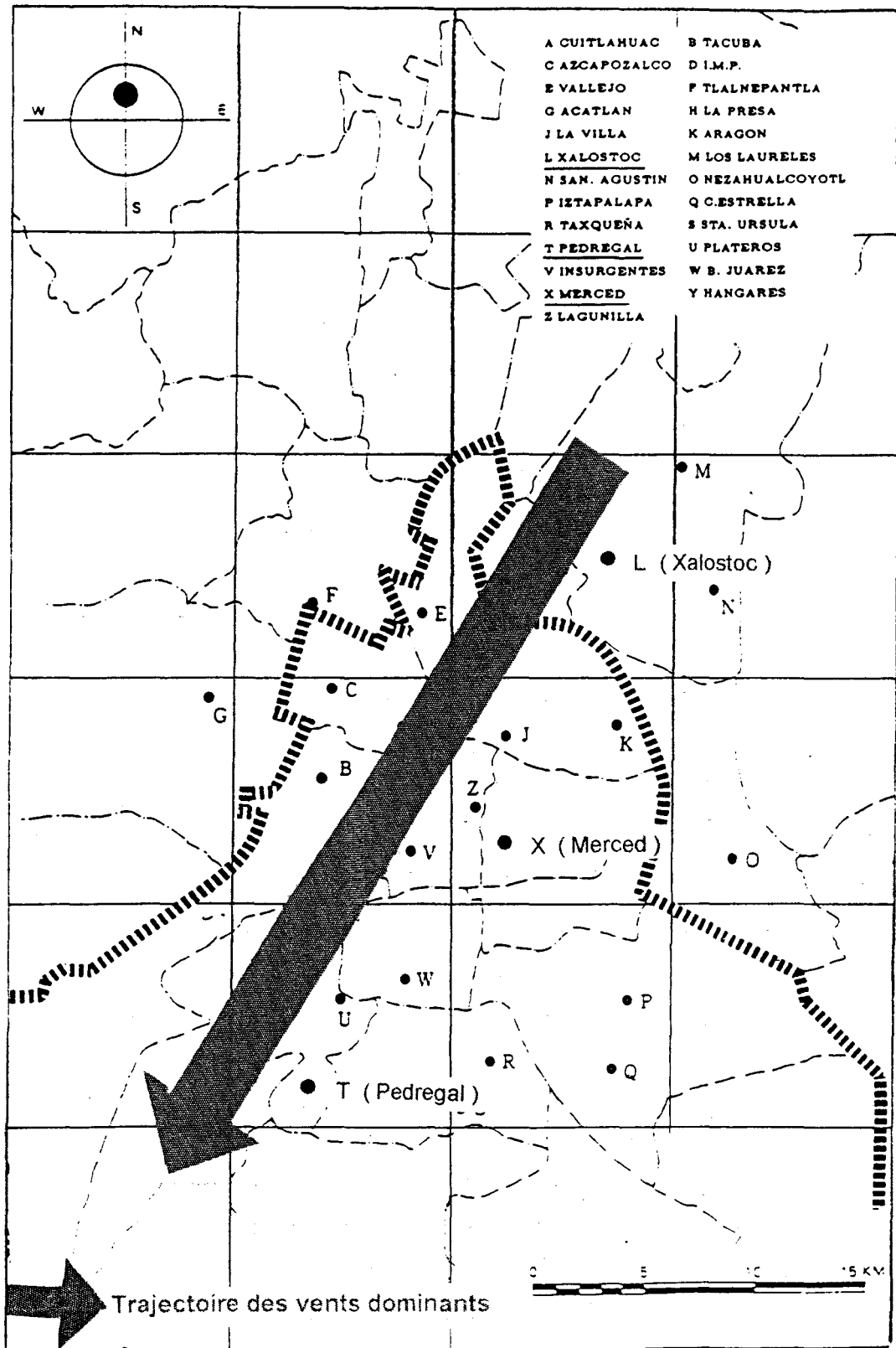


Figure 2.19 : Emplacement des stations de mesure Xalostoc, Merced et Pedregal selon la trajectoire des vents dominants

D'autre part, des concentrations exceptionnellement élevées en NO_x et principalement NO_2 , ont été mesurées, notamment 240 ppb à la station Merced, le 16 mars 1992. Malheureusement, peu de mesures en NO_x ont pu être validées à la station Pedregal à cette date.

En conclusion, il est important de résumer les facteurs qui se sont associés pour entraîner, le 16 mars, l'apparition d'un épisode de pollution photochimique intense :

- la grande stabilité de l'atmosphère a provoqué l'accumulation des précurseurs et de l'ozone lui-même, durant plusieurs jours précédant l'épisode,
- une élévation inhabituelle des concentrations en NO_x dans la troposphère,
- une forte insolation favorisée par l'absence de nuages pendant plusieurs jours consécutifs,
- des vents faibles, qui sont propices à des conditions de lent balayage de la ville puis de stagnation, favorisant l'accumulation des polluants au sud de la ville.

4.3 - Comparaison avec le cas de Los Angeles

Dans la ville de Los Angeles, en Californie, les antécédents des problèmes de pollution par l'ozone sont beaucoup plus sévères que ceux de Mexico.

Dans les années 1950, les concentrations annuelles enregistrées à Los Angeles dépassent de 50 % celles enregistrées dans les années 1990 dans la Zone Métropolitaine de Mexico (figure 2.20) (142).

Aux Etats-Unis, après trente ans d'une politique de contrôle de l'ozone, les résultats sont satisfaisants mais néanmoins insuffisants, malgré les moyens mis en oeuvre. Ainsi, les niveaux maximums en ozone se sont réduits mais excèdent encore fréquemment la norme.

Dans les années 1960, la norme a été dépassée 200 jours par an, en moyenne. En 1991, ce chiffre s'est réduit à 140 jours par an (figure 2.21) (142).

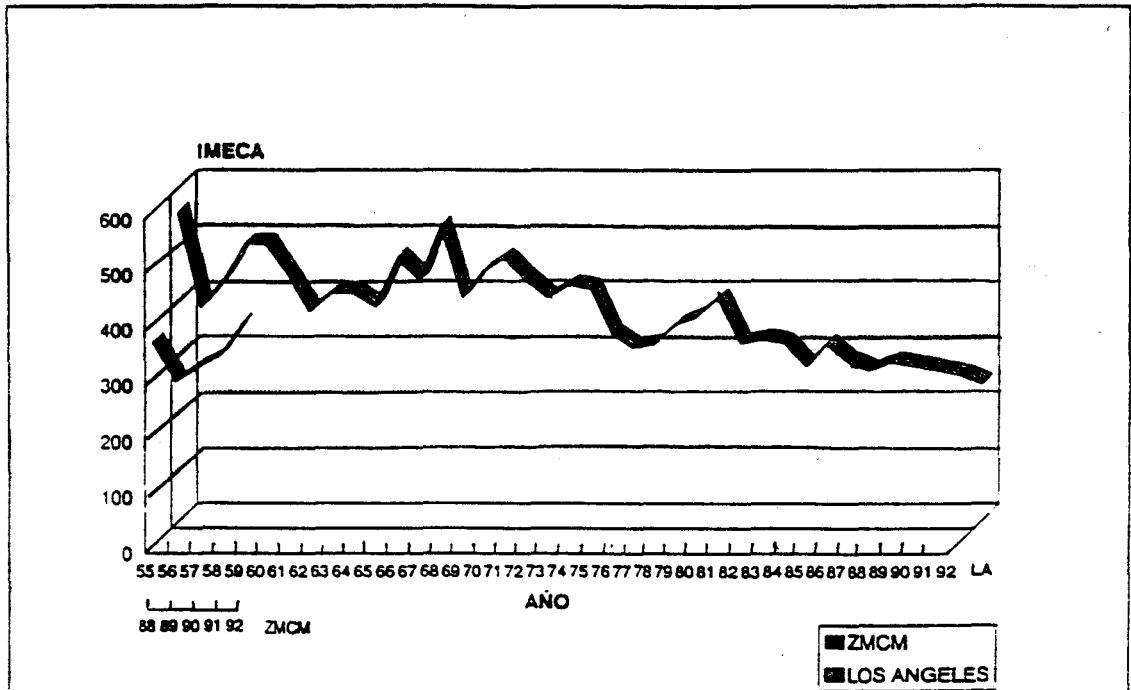


Figure 2.20 : Comparaison des concentrations annuelles maximales en ozone à Los Angeles et à Mexico (142)

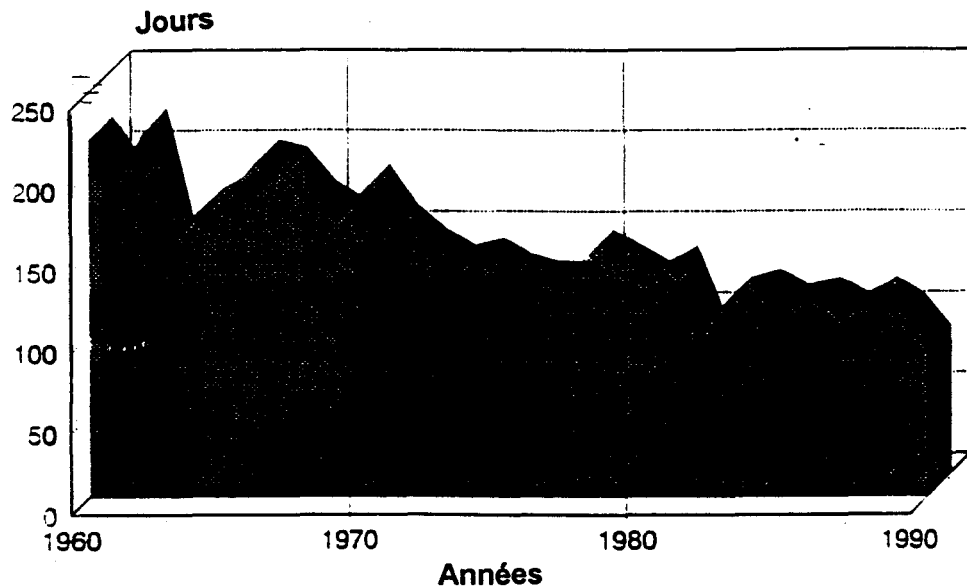


Figure 2.21 : Fréquence de dépassement de la norme de la qualité de l'air dans la zone métropolitaine de Los Angeles, de 1960 à 1990 (142)

Il semblerait que l'insuffisance de ces résultats soit due au fait qu'à Los Angeles, la politique environnementale s'est chargée d'installer des équipements de contrôle des émissions polluantes sur les automobiles, les établissements industriels et de service, sans modifier la consommation de biens et d'énergie.

Il faut surtout remarquer que le transport par véhicule privé est favorisé et peu d'actions ont été entreprises pour développer le transport public, favorable à une réduction de l'émission de polluants.

5 - Les mesures prises pour le contrôle de la pollution photo-oxydante à Mexico depuis 1990

Le 15 octobre 1990, un vaste programme de lutte contre la pollution en général, qui a pris le nom depuis cette date de "Programa Integral contra la Contaminacion Atmosférica de la Zona Metropolitana de la Ciudad de México", a été présenté au peuple mexicain, en présence de C. Luc. Carlos Salinas de Gortari, président constitutionnel des Etats Unifiés Mexicains.

L'objectif de ce programme est de réduire la pollution dans la ZMCM par une stratégie globale et unique qui comprend l'application de mesures permanentes dès octobre 1990, temporaires et même saisonnières (144).

Le Gouvernement Fédéral et les Gouvernements des Etats et Municipalités de la Zone Métropolitaine de Mexico ont largement contribué à sa mise en oeuvre.

Le programme a été préparé à partir d'études de la situation de la ville avec le conseil de scientifiques mexicains ainsi que de spécialistes des problèmes de pollution urbaine provenant du Japon, de l'Allemagne, de l'Angleterre et de la France.

Le plan d'action est composé de mesures permanentes sur l'année, d'un programme hivernal qui est appliqué du 21 novembre au 28 février de chaque année et enfin, d'un plan d'urgence, applicable à tout moment de l'année et ponctuellement selon la gravité de la situation.

Les axes d'action prioritaires contre la pollution photo-oxydante concernent tous les secteurs responsables des émissions de précurseurs, soit :

- l'industrie pétrolière,
- le transport, incluant les véhicules privés, les transports collectifs de passagers et celui des marchandises,
- l'industrie privée et les établissements de service.

Afin de garantir les résultats, chaque secteur doit effectuer l'effort qui lui est demandé, sous peine de sanctions.

5.1 - Les mesures permanentes

5.1.1 - L'industrie pétrolière

Nous résumons ici les principales actions entreprises depuis 1990 et touchant le domaine de l'industrie pétrolière.

★ Elaboration d'une essence de qualité écologique internationale

L'objectif de cette directive est d'améliorer la qualité des essences commercialisées dans la vallée de Mexico.

Ainsi, certains hydrocarbures dont les atomes de carbone ne sont pas disposés de façon linéaire, appelés hydrocarbures ramifiés, sont ajoutés en plus grande quantité dans les carburants ; ces composés confèrent à l'essence un plus grand indice d'octane et possèdent une plus faible réactivité chimique que les composés linéaires possédant le même nombre d'atomes de carbone. Ils permettent donc de compenser la diminution ou l'élimination du plomb dans les essences, en maintenant l'indice d'octane de celles-ci à un niveau suffisant et, de plus, ils sont peu impliqués dans la formation de l'ozone.

A cette fin, trois usines de production de pentane et d'hexane isomérisés ont été déjà installées dans la ville. Par le biais de cette mesure, les autorités cherchent à favoriser la fabrication d'un volume plus important d'essence sans plomb qui est devenu le carburant du futur.

En effet, le problème de la présence du plomb dans l'atmosphère est souvent à considérer parallèlement au cas de la pollution photo-oxydante.

A partir du 1^{er} décembre 1992, la Société des Pétroles Mexicains a défini des "normes" concernant la composition des essences commercialisées dans la vallée.

Toutes les essences devront respecter la composition suivante :

- 15 % maximum (en volume) d'oléfines,
- 30 % maximum (en volume) de composés aromatiques,
- 2 % maximum (en volume) de benzène.

Les essences devront en plus posséder une volatilité définie par une pression de vapeur Reid maximale de 8,5 Pa.

★ **Synthèse de composés oxygénés, le MTBE et le TAME**

Le méthyltertiobutyléther (MTBE) et le teramylméthyléther (TAME) sont des composés oxygénés qui, ajoutés aux essences, permettent d'optimiser leur combustion.

En effet, les processus de combustion d'une essence ne se font pas toujours dans les conditions optimales, notamment dans la ville de Mexico, située en altitude, où la concentration en oxygène est environ 23 % inférieure à celle présente au niveau de la mer. La difficulté à réaliser une combustion optimale se traduit principalement par des émissions plus importantes de polluants, notamment les COV et le CO.

La présence de composés oxygénés dans les essences, tels le MTBE ou le TAME, permet de compenser le déficit en oxygène de l'atmosphère et augmente ainsi l'efficacité de combustion. Dans le même temps, de tels composés permettent d'augmenter l'indice d'octane des essences et compenser ainsi la diminution du plomb, puisqu'ils sont formés de chaînes hydrocarbonées ramifiées.

Il est prévu, qu'à la fin de l'année 1994, trois usines produisent une quantité totale de 120 000 tonnes par an de MTBE et une quantité égale de TAME sera produite annuellement par deux autres usines qui seront construites prochainement.

★ **Approvisionnement d'essence sans plomb pour les véhicules commercialisés à partir de 1991, équipés d'un pot catalytique**

En 1986, le Gouvernement Fédéral et l'industrie automobile ont décidé l'installation des pots catalytiques sur toutes les voitures fabriquées à partir de 1991.

Par cet accord, le Mexique est devenu le premier pays en voie de développement à utiliser une technologie pour le contrôle de la pollution d'origine automobile.

Les convertisseurs catalytiques sont capables de réduire de plus de 90 % les quantités de polluants émis dans l'atmosphère à partir des pots d'échappement, particulièrement les COV, les NO_x et le CO.

L'installation de cette technologie sur un véhicule nécessite l'utilisation d'essence sans plomb. Le plomb, en effet, empoisonne le convertisseur catalytique qui permet une transformation chimique des polluants.

La PEMEX commercialise donc de l'essence sans plomb appelée "Magna Sin", contenant une quantité de plomb inférieure à 2,6 milligrammes par litre et possédant un indice d'octane de 92.

La distribution de ce carburant est garantie au niveau national, de façon suffisante ; sa consommation augmentera au fur et à mesure que le parc automobile se renouvellera.

En décembre 1992, la consommation de l'essence sans plomb représentait 26 % de la consommation totale d'essence dans la Zone Métropolitaine de Mexico. En 1994, cette proportion devrait atteindre 49 % selon les estimations.

★ **Poursuite de la commercialisation d'essence oxygénée contenant du MTBE**

Le 20 novembre 1989, la PEMEX a introduit sur le marché deux nouvelles essences NOVA et EXTRA contenant du MTBE. De nos jours, la totalité de l'essence distribuée dans la vallée de Mexico est additionnée de MTBE à 5 % en volume.

D'après des essais réalisés par l'Institut Mexicain du Pétrole (IMP), une essence avec MTBE émet 15 % en moins de CO et 12 % en moins de COV, lors de sa combustion, qu'une essence sans MTBE, toutes choses étant égales par ailleurs. De plus, la quantité de MTBE ajoutée aux essences n'entraîne pas d'augmentation des émissions de NO_x (144).

★ **Installation de membranes internes flottantes sur les réservoirs de stockage des combustibles**

Cette partie du programme concerne 47 réservoirs de stockage de différents produits pétroliers commercialisés dans la ZMCM.

L'installation de membranes internes flottantes sur les réservoirs concernés permettrait d'éliminer 98 % des émissions dues aux pertes par évaporation, lors du stockage dans les raffineries.

★ **Installation d'équipements pour la récupération des vapeurs dans les terminaux de réception et de distribution des combustibles et les pompes à essence.**

Lors des opérations liées au transport des essences, des vapeurs s'échappent dans l'atmosphère et correspondent à environ 5 % de l'essence stockée et distribuée dans la ville de Mexico.

Ces vapeurs, non seulement toxiques, contribuent en plus à la formation des oxydants photochimiques.

Les phénomènes d'évaporation se produisent principalement durant le chargement et déchargement des combustibles dans les terminaux de réception et de distribution ainsi que dans les stations-service. De plus, lors des transferts de carburant, on peut noter des phénomènes de rejet des vapeurs d'essence, initialement présentes dans les camions-citernes par exemple, vers l'extérieur.

Afin de récupérer les vapeurs formées sur les parties supérieures des réservoirs de stockage, la PEMEX a effectué, en novembre 1992, l'installation de "Systèmes de Récupération des Vapeurs d'Hydrocarbures" sur tous les terminaux de réception et de distribution des carburants.

Des tests sont effectués par l'IMP afin de déterminer le niveau des COV dans l'air ambiant lors de la distribution en carburant de plusieurs modèles de voitures dans une pompe à essence équipée du système précédent.

★ **Fermeture de la raffinerie "18 de Marzo"**

Il faut ajouter à toutes les décisions précédentes concernant les industries et établissements de service une mesure prise plus tardivement et concernant la fermeture totale de la raffinerie "18 de Marzo", appartenant à la PEMEX et pour laquelle pourtant trois mesures avaient été initialement décidées, afin de diminuer les émissions de polluant.

5.1.2 - Les transports

Comme pour le cas de l'industrie pétrolière, nous résumons ici les principales mesures du programme de contrôle de la pollution qui affectent le secteur des transports.

★ **Installation de pots catalytiques sur les véhicules à essence, à partir des modèles 1991**

Comme nous l'avons signalé précédemment, cette mesure devrait permettre une réduction de plus de 90 % des émissions à l'échappement des COV, des NO_x et du CO. Les véhicules neufs (à partir des modèles 1991) seront obligatoirement équipés d'un pot catalytique à trois voies, afin de respecter de nouvelles normes d'émissions. A partir des modèles 1993, les normes à respecter pour les véhicules neufs vendus au Mexique sont strictement les mêmes que celles appliquées aux Etats-Unis par l'Agence de Protection de l'Environnement.

★ **Développement du métro**

L'objectif principal du programme en matière de transport est d'accorder un plus grand poids au transport collectif. Celui-ci permet de transporter en général, un grand nombre de personnes en un seul trajet, ce qui ne peut être que bénéfique à la fois pour l'économie mexicaine et la qualité de l'air.

Non polluant, le métro représente l'une des alternatives de transport idéales pour répondre à ce double objectif.

Le programme prévoit donc l'expansion de ce mode de transport dans les zones les moins peuplées de la ZMCM, pour ainsi atteindre les municipalités les plus proches de l'Etat de Mexico, à l'ouest de la ville. La fin des travaux a été prévue pour juillet 1994.

En évitant à de nouveaux usagers d'utiliser leur véhicule privé, les dernières estimations ont donné le chiffre de 300 millions de passagers par an, ce qui permettrait d'éviter l'émission de 22 000 tonnes de polluants.

★ **Rénovation du réseau d'autobus "Ruta-100"**

Jusqu'en 1989, les autobus du réseau "Ruta-100" possédaient des moteurs dont les caractéristiques techniques ne permettaient pas le contrôle des émissions de polluants et des fumées noires, à l'échappement.

Depuis mars 1991, la ville de Mexico possède 3 500 autobus fonctionnant avec des moteurs beaucoup moins dangereux pour l'atmosphère. Cette rénovation a permis de réduire les émissions gênantes de fumées noires, en plus de 35 tonnes de polluants par jour. A la fin de l'année 1992, le nombre d'autobus "Ruta-100" opérationnels représentaient 72 % des transports en commun, alors que la proportion conseillée au niveau international est de 85 %.

Cette mesure s'accompagne de différents accords de maintenance des autobus, au cours de leur usage.

★ **Réorganisation et développement du système de transport électrique**

Le système de transport électrique du District Fédéral, composés de trains et de trolleybus, n'est utilisé que par 2 % des habitants de la ZMCM ce qui lui confère le coût de rendement le plus cher de tous les systèmes de transports publics.

Pourtant, comme le métro, ce mode de transport bien pratique présente également l'avantage d'être non-polluant.

Le développement du nombre de rames ainsi que du nombre de lignes en circuit devrait permettre une augmentation de 400 % du nombre d'usagers des trains.

Quant aux trolleybus, ils assumeront dorénavant 1,5 % du total des combinaisons trajet / personne / jour dans la zone métropolitaine, ce qui situe la ville de Mexico à la cinquième place mondiale (144).

★ **Amélioration des panneaux de priorité et autorisation de stationnement, coordination des modes de transports**

A partir d'études et de modèles de simulation, plusieurs décisions ont été prises afin d'améliorer la circulation des voitures dans la ville de Mexico, dont l'intensité est responsable d'une grande partie des polluants précurseurs de l'ozone émis.

Entres autres, de nouvelles voies d'accès à la ville seront prochainement créées, parallèlement au développement de l'Anillo Periferico, qui est un boulevard périphérique à densité de véhicules très importante et qui traverse la ville.

Le passage des camions de chargement sera évité dans la ville. De plus, par des tarifs plus ou moins élevés selon les zones, le stationnement des véhicules dans les parties centrales congestionnées de la ville sera découragé.

L'aéroport Benito Juarez, situé dans la ville de Mexico même, concentre pratiquement toutes les opérations aériennes de la ZMCM, ce qui engendre souvent, dans la zone d'accès à l'aéroport, de graves embouteillages, responsables de l'émission importante de polluants, en plus de ceux provenant des avions. Le secrétariat de la Communication et des Transports a mis au point un nouveau système aérien afin de décentraliser les départs et arrivées des avions sur plusieurs aéroports de la région centrale du pays. Des aéronefs sont également prévues prochainement.

Cette dernière mesure devrait permettre une diminution de la pollution produite par les avions dans la vallée de Mexico, mais également une diminution importante de la circulation sur les voies d'accès à l'aéroport de la ville.

★ **Développement du transport en commun vers les écoles et entreprises**

Afin de diminuer l'utilisation des véhicules privés à partir des zones résidentielles vers les lieux d'activité (écoles ou entreprises), le département du District Fédéral a consenti une augmentation du nombre d'autobus et l'ouverture de nouvelles "voies d'autobus" pour offrir aux passagers quotidiens un service de meilleure qualité.

Dans ce contexte, les autorités espèrent un chiffre total de 500 000 passagers par jour.

★ **Suite du programme "HOY NO CIRCULA"**

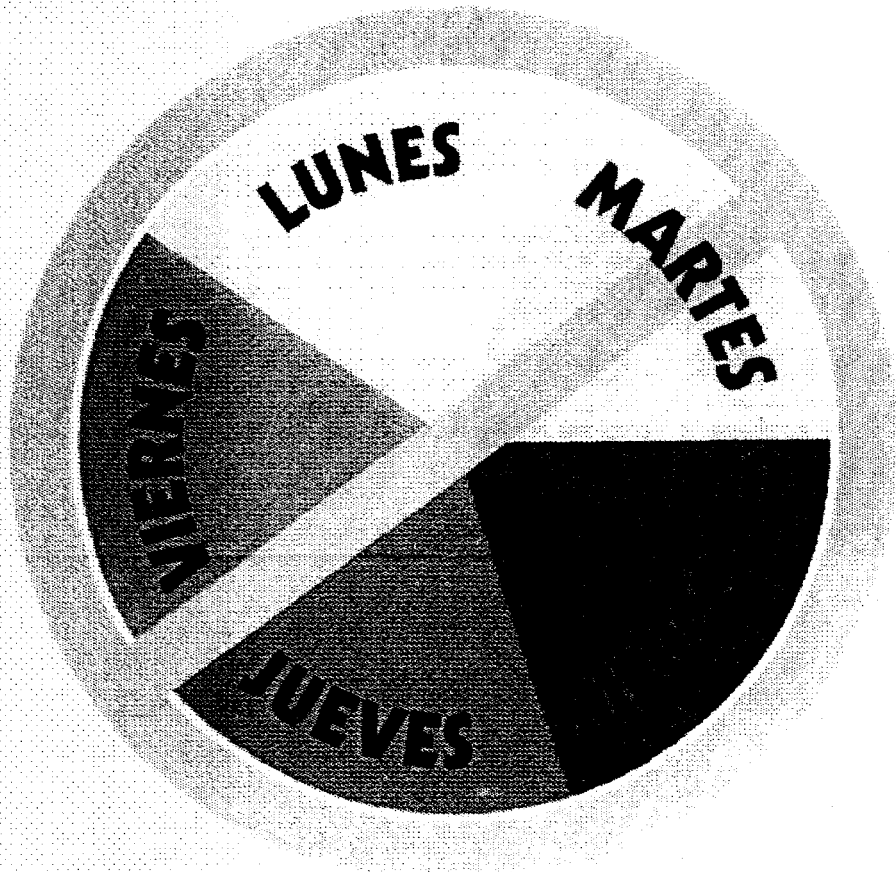
Le programme "HOY NO CIRCULA" ("aujourd'hui, on ne circule pas"), a été initié le 20 novembre 1989. Il consiste à retirer de la circulation 20 % du parc automobile en circulation, ceci pendant cinq jours de la semaine. Du lundi au vendredi, certains véhicules subissent donc une interdiction de circulation selon le numéro et la couleur de la vignette qui leur a été attribuée d'après leur numéro d'immatriculation et qui doit être apposée sur leur véhicule (figure 2.22).

A l'exception des véhicules destinés au transport public, les ambulances, les voitures de pompiers et de police, toutes les automobiles, camions et camionnettes possédant des moteurs essence ou diesel, qui transitent dans la zone métropolitaine de Mexico, doivent obéir à la restriction. En janvier 1991, le programme "HOY NO CIRCULA" a été étendu aux taxis, combis et minibus, lesquels doivent cesser de circuler entre 9 h 00 et 21 h 00 selon la couleur de la vignette qui leur est attribuée.

Il faut signaler que le bilan de cette mesure s'est avéré relativement décevant, quant à ses conséquences sur les niveaux de pollution atteints. En effet, l'augmentation des ventes d'automobiles depuis la mise en place de cette loi a révélé que certains habitants de Mexico se sont procurés une deuxième voiture, dans la mesure où leurs moyens financiers le leur permettaient. Ainsi, quel que soit le jour de la semaine, tout au moins l'une et parfois même les deux voitures peuvent circuler, sans risque de sanctions.

DEL 20 DE NOVIEMBRE AL 28 DE FEBRERO

HOY...



**NO
CIRCULA**



GOBIERNO
DEL ESTADO
DE MEXICO

CIUDAD DE
MEXICO
DDF



Figure 2.22 : Affiche de présentation de la mesure "Hoy no circula"

5.1.3 - Les industries privées et établissements de services

★ Remplacement du fioul par le gaz naturel dans les industries

Le SEcrétariat du Développement Urbain et Ecologique (SEDUE), appelé depuis 1992, SEDESOL, a identifié, en accord avec la PEMEX, les établissements industriels qui, par leur consommation élevée de combustibles, et par leur localisation, constituent des sources importantes de polluants.

Afin de réduire significativement leurs émissions, plusieurs sociétés ont ainsi été amenées à substituer le fioul qu'elles consommaient par le gaz naturel, qui serait moins dangereux pour la troposphère (144). En décembre 1992, certaines sociétés, au nombre de 365, utilisaient déjà le gaz naturel comme carburant de substitution ; la mesure continue de nos jours pour amener d'autres entreprises à agir de la même façon.

★ Accord avec les industriels pour le contrôle des émissions

L'objectif de cet accord, en ce qui concerne la pollution photo-oxydante, est de réduire de 50 % les émissions de NO_x dans un délai d'un an en moyenne et de diminuer la consommation de combustibles dans l'industrie de 5 %.

Trois lignes d'action ont été définies :

- modernisation des entreprises existantes, utilisation de technologies plus efficaces, non-polluantes et consommatrices de moins d'énergie,

- diminution des émissions grâce à l'utilisation de combustibles appropriés pour l'environnement, optimisation de la combustion et des processus de production, mise en place d'équipements de contrôle de la pollution,

- substitution des processus polluants qui ne sont pas en accord avec le règlement.

En décembre 1992, certaines sociétés, au nombre de 365, utilisaient déjà le gaz naturel comme carburant de substitution ; la mesure se poursuit de nos jours et pour amener d'autres entreprises à agir de la même façon.

★ **Accord avec les industriels pour le contrôle des émissions**

L'objectif de cet accord, en ce qui concerne la pollution photo-oxydante, est de réduire de 50 % les émissions de NO_x dans un délai d'un an en moyenne et de diminuer la consommation de combustibles dans l'industrie de 5 %.

Trois lignes d'action ont été définies :

- modernisation des entreprises existantes, utilisation de technologies plus efficaces, non-polluantes et consommatrices de moins d'énergie,
- diminution des émissions grâce à l'utilisation de combustibles appropriés pour l'environnement, optimisation de la combustion et des processus de production, mise en place d'équipements de contrôle de la pollution,
- substitution des processus polluants qui ne sont pas en accord avec le règlement.

Dès le mois de juillet 1992, un programme de vérification obligatoire des émissions industrielles a été décidé et a comporté l'établissement d'un calendrier annuel pendant lequel douze catégories d'industries (une par mois) doivent se présenter, société par société, pour contribuer à une évaluation de leurs émissions polluantes.

Ainsi, de août à décembre 1992, 1 329 inspections ont été réalisées pendant lesquelles 14 % des industries ont été condamnées à cesser temporairement leur activité et 59 % d'entre elles à se mettre en accord avec la loi (tableau 2.8) (144).

Nous pouvons également relever le cas de 18 industries qui ont été contraintes de cesser définitivement toute activité.

TABLEAU 2.8***Bilan du programme de vérification des émissions industrielles
(août à décembre 1992) (144)***

TYPE D'INDUSTRIES	MOIS DU CONTRÔLE	Nombre d'inspections réalisés	Fermetures totales temporaires	Fermetures partielles temporaires	Industries en infraction	Industries en règle
Chimie et pétrochimie	août	203	7	109	87	0
Peintures et teintures	septembre	209	3	79	127	0
Automobile	octobre	210	4	61	145	0
Thermoélectricité et industries similaires	novembre	206	2	37	34	133
Cellulose et papier	décembre	501	2	55	393	51
TOTAL	5 mois	1329	18	341	786	184

5.1.4 - Les centrales thermoélectriques

Rappelons que deux centrales thermoélectriques ("Valle de Mexico" et "Jorge Luque") sont installées dans le nord de la ZMCM et consomment une quantité importante de combustibles pour générer l'énergie électrique.

★ Utilisation du gaz naturel

Dès 1986, la Commission Fédérale de l'Electricité a initié la substitution lente du fioul, utilisé dans les centrales par le gaz naturel.

De nos jours, les centrales "Valle de Mexico" et "Jorge Luque" consomment 95 % et 100 % respectivement de gaz naturel. Ce combustible permet une grande efficacité de génération de la chaleur et ne contient pratiquement pas de soufre.

★ Installation d'analyseurs des émissions en continu

Des équipements de mesure en continu des émissions de NO_x et

5.1.5 - Les autres secteurs concernés

D'autres mesures, que nous ne détaillerons pas, concernent :

- ★ la reforestation et la restauration écologique, avec notamment la mise en place du programme "A chaque famille, un arbre" par le département du District Fédéral (DDF),
- ★ la recherche et l'éducation dans le domaine de l'Environnement.

5.2 - Les mesures hivernales

Le programme hivernal s'applique du 21 novembre au 28 février de chaque année et possède un caractère préventif pour empêcher l'accumulation des polluants pendant l'hiver, qui est une saison sèche pendant laquelle de nombreuses inversions thermiques sont généralement observées.

En particulier, les actions principales menées pendant la saison hivernale 1992-1993 sont décrites ci-dessous :

★ Réduction de 25 % de la consommation de combustibles dans les centrales thermoélectriques

Cette mesure a été initiée dès le 15 novembre 1992 et s'est étendue jusqu'au 31 mars 1993.

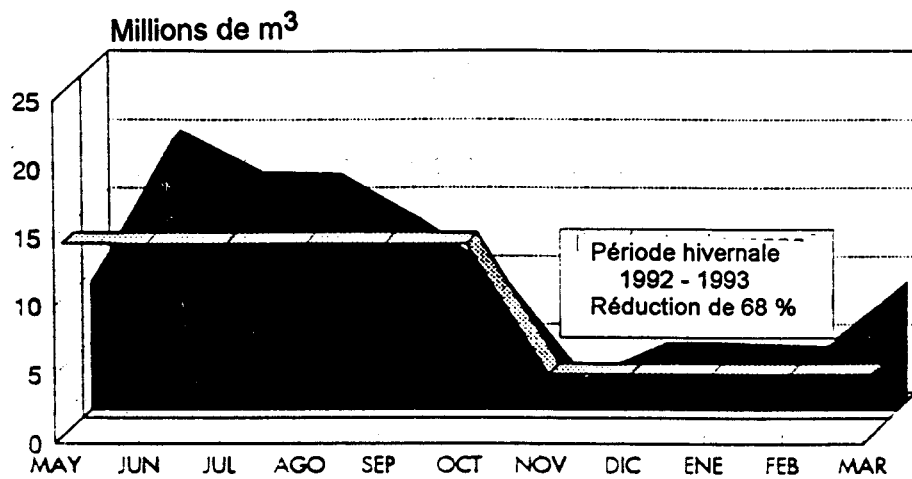
La figure 2.23 donne les consommations de gaz naturel dans les deux centrales installées à Mexico, parallèlement à la quantité d'énergie générée, ceci pendant la période s'étendant de mai 1992 à mars 1993 (144).

La centrale "Valle de Mexico", qui produit le plus d'électricité, a vu sa consommation de combustible diminuer de 25 % pendant la saison hivernale. Ce chiffre atteint 68 % pour la centrale "Jorge Luque".

Ces réductions sont le résultat de l'arrêt de quatre unités de génération, dont trois situées dans la centrale "Jorge Luque".

CENTRALE " JORGE LUQUE"

(mai 1992 à mars 1993)



CENTRALE "VALLE DE MEXICO"

(mai 1992 à mars 1993)

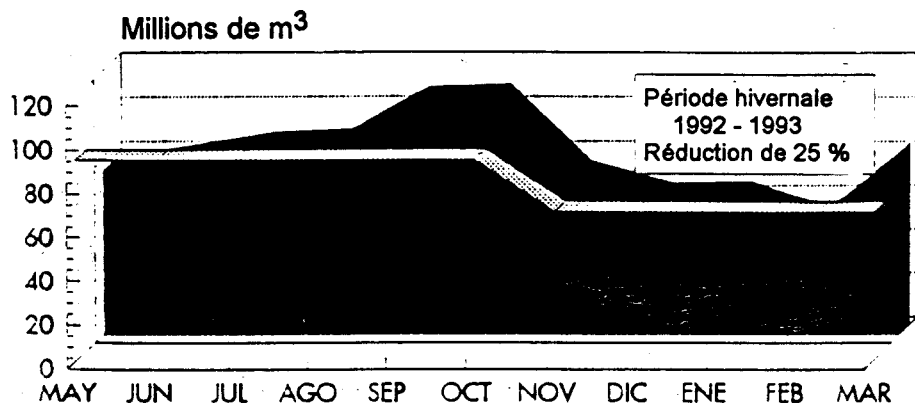


Figure 2.23 : Consommation de gaz naturel dans les centrales thermoélectriques "Jorge luque" et "Valle de Mexico", de mai 1992 à mars 1993 (144)

Il faut noter que cette mesure n'a pas affecté l'approvisionnement en énergie électrique de la ville, puisque celui-ci a été complété par le réseau électrique national.

★ **Mise en place d'opérations de surveillance aérienne**

Cette mesure, comportant le survol régulier de la zone métropolitaine par hélicoptère, a permis de détecter les sources importantes de polluants dans la ZMCM et de détecter les établissements clandestins, usant de procédés de combustion.

Les établissements ainsi repérés font alors l'objet d'inspections, afin d'identifier et de corriger éventuellement les causes des émissions importantes. Les sources clandestines sont souvent condamnées à la fermeture.

La surveillance aérienne permet aussi de détecter rapidement les incendies et autres événements imprévisibles, pour lesquels une action immédiate empêche l'émission abondante de substances toxiques dans l'atmosphère. Pendant la saison hivernale 1992-1993, cette mesure de surveillance a permis de détecter 204 industries anormalement polluantes, 19 établissements de service, ainsi qu'un incendie et 33 feux de matériaux, d'ordures ou de pâture à ciel ouvert.

★ **Elimination de la circulation des véhicules trop polluants**

Rappelons que le parc automobile de la ville de Mexico comptabilise, au début des années 90, environ 3 300 000 véhicules automobiles.

D'après des études effectuées dans la ville par l'IMP, sur un échantillon de 26 000 voitures, il a été démontré que 25 % des véhicules sont responsables à elles seules de 47 % et 62 % des émissions respectives de CO et de COV (figure 2.24) (144). Même si ces véhicules fortement polluants en composés organiques le sont en général moins en oxydes d'azote, leur impact supposé sur la pollution photo-oxydante reste trop important. L'élimination de la circulation de certains véhicules fortement polluants a pour but que leur propriétaire effectue les actions nécessaires à la réduction des polluants émis à l'échappement par sa voiture, ceci dans un délai de temps le plus court possible.

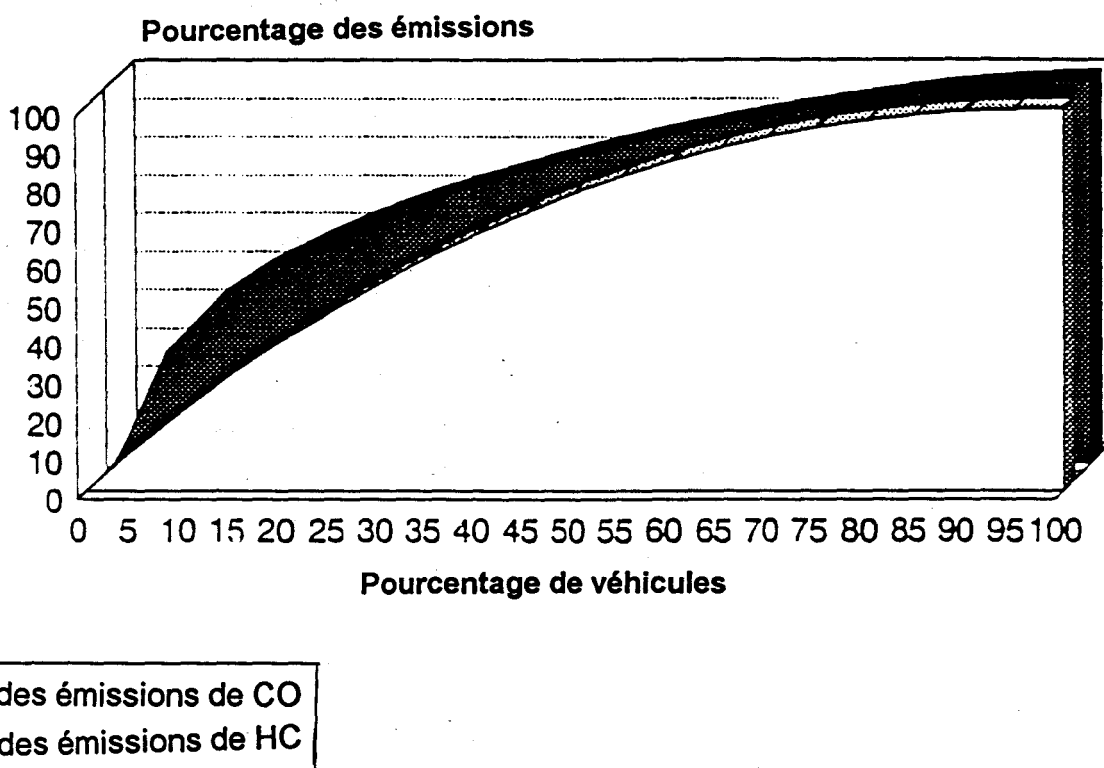


Figure 2.24 : Distribution des émissions polluantes de CO et HC par rapport aux nombres de véhicules testés (144)

La mise en oeuvre de cette mesure a été rendue possible par l'utilisation de vingt unités mobiles de vérification des concentrations de polluants à l'échappement, équipées d'analyseurs de gaz informatisés (144).

Durant la période hivernale 1992-1993, un total de 11 341 véhicules ont été sanctionnés, dont 83 % de véhicules servant au transport de passagers ou de chargement, et 64 % lors d'une surveillance réalisée au travers de plusieurs postes fixes répartis dans le District Fédéral, comme l'indiquent les figures 2.25 et 2.26 (144).

★ **Extension du Programme "Hoy no circula " aux véhicules de transport scolaire**

Le 11 Janvier 1987 a été mis en place un accord dont l'objectif était d'exempter du Programme "Hoy no circula" les véhicules de transports scolaires ou ouvriers circulant dans le District Fédéral et l'Etat de Mexico.

Pendant la saison hivernale, seuls seront exemptés du Programme "Hoy no circula", les véhicules destinés au transport scolaire et ouvrier pouvant contenir au moins sept passagers et dont l'ancienneté est inférieure à dix ans, à condition que tous les contrôles des gaz d'échappement et les diverses révisions nécessaires aient été correctement effectués. L'autorisation n'est valable que pour une année.

★ **Flexibilité des horaires scolaires**

Cette mesure a pour objectif de tenir compte, lors de la scolarité des enfants, des situations de pollution intense qui peuvent empêcher des activités scolaires normales.

La suspension de certaines activités à l'extérieur peuvent être accordés, si les niveaux de pollution ont été reconnus comme critiques pour la santé des enfants.

5.3 - Les mesures d'urgence

★ **Définition du plan d'urgence**

Le "Plan de Contingencias Ambientales" est un plan de prévention de la pollution par l'ozone, constitué d'une série de mesures dont l'application n'est que ponctuelle et engendrée par des situations environnementales définies comme critiques.

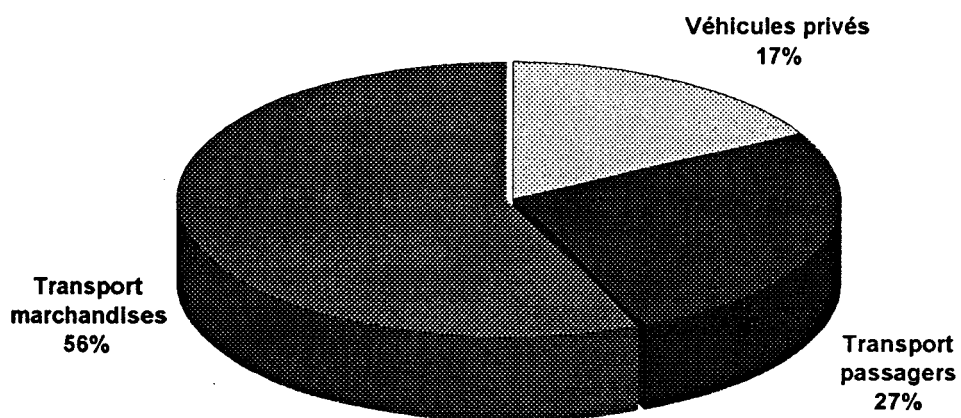
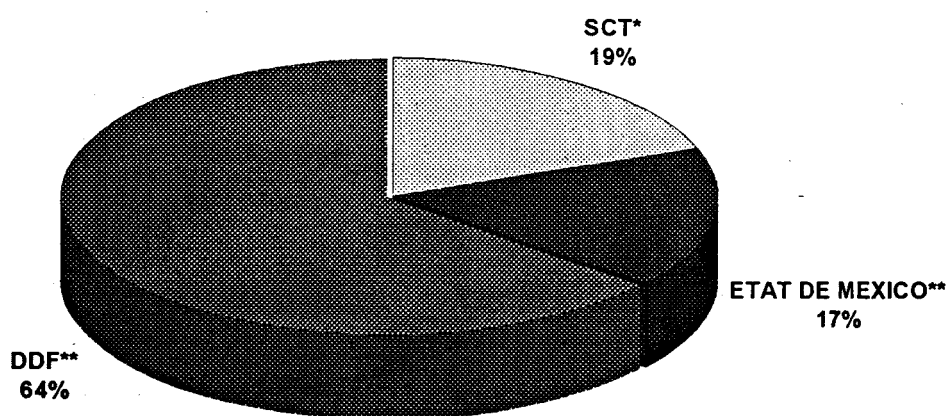


Figure 2.25 : Répartition des véhicules sanctionnés pendant l'hiver 1992 - 1993, selon le type de transport (144)



* SCT = Secrétariat de la Communication et des Transports, chargé d'une patrouille de surveillance mobile

**DDF et Etat de Mexico = réalisation de contrôles à des postes fixes

Figure 2.26 : Répartition des véhicules sanctionnés pendant l'hiver 1992 - 1993, selon l'administration chargée de la surveillance (144)

La mise en oeuvre du plan peut avoir lieu à n'importe quelle époque de l'année mais uniquement si les deux conditions suivantes sont satisfaites simultanément: :

- 1) les prévisions météorologiques sont défavorables pour les 24 heures suivantes,
- 2) les niveaux de pollution sont supérieurs à l'indice IMECA 250, ce qui correspond à une situation reconnue comme critique.

Le "Plan de Contingencias Ambientales" est réparti en trois niveaux d'application selon l'indice IMECA mesuré, avec des mesures spécifiques à chacun des niveaux.

★ **Application du Plan (figure 2.27)**

La SEDESOL, qui englobe l'Institut National de l'Ecologie, est chargé de réaliser l'analyse des informations météorologiques provenant d'un système de prévision météorologique, à la fois sur les plans national et régional. Ces données sont fournies par le Service Météorologique National, dans le but de définir les conditions de dispersion des polluants qui prédominent sur la vallée de Mexico. La synthèse des paramètres météorologiques et l'examen des niveaux de concentration des polluants permet un pronostic des risques de pollution encourus.

La Commission Métropolitaine pour la Prévention et le Contrôle de la Pollution Atmosphérique dans la Vallée de Mexico est l'instance désignée comme responsable de l'évaluation de la situation environnementale.

Si les conditions défavorables de base se conjuguent, la Commission accorde la mise en action du plan d'urgence au niveau correspondant à la gravité des risques évalués (tableau 2.9). La Commission sera également chargée de coordonner le travail des groupes techniques qui interviendront dans l'application des mesures nécessaires. La décision de mise en route du plan est rendue publique 24 heures à l'avance, à la fois à la population (par les moyens de communication de masse), aux associations et chambres d'industries, mais également à chaque société concernée par les mesures.

COMMISSION METROPOLITAINE

Envoi d'un message d'alerte à la SEDESOL,
aux autorités du DDF et de l'Etat de Mexico,
en cas de prévisions météorologiques défavorables



SEDESOL - DDF - ETAT DE MEXICO

Les autorités sont chargés d'intensifier leur
surveillance de l'évolution de la qualité de l'air.



Si les niveaux de pollution continuent à augmenter,
- **application du Plan au niveau 1,**
- **information de la population et des industries**
environnantes.



Evaluation de l'impact des mesures adoptées
pour le niveau 1 du Plan.



- **Si les niveaux de pollution ont diminué :**
le Plan d'urgence prend fin,
- **si les niveaux de pollution sont stables :**
le niveau 1 du Plan est maintenu,
- **si les niveaux de pollution continuent d'augmenter :**
le niveau 2 du Plan est appliqué.

Figure 2.27 : Les différentes étapes de l'application du Plan d'urgence contre la pollution atmosphérique à Mexico

TABLEAU 2.9

Les différents niveaux du Plan d'urgence contre la pollution atmosphérique, en vigueur à Mexico

NIVEAU	POINTS IMECA	CONDITIONS ATMOSPHERIQUES	MESURES
1	250 à 300 points	défavorables à la dispersion des polluants	<ol style="list-style-type: none">1. Réduction de 30 à 40% de l'activité industrielle, notamment les entreprises les plus polluantes.2. Suspension des activités de plein air dans les écoles primaires et secondaires.3. Suspension de la circulation de 50% des véhicules du service public.4. Fermeture dès l'aube et jusqu'aux environs de 12 heures des services de teintureries, pressings, bains publics ainsi que des établissements de service utilisant des peintures ou des solvants.5. Suspension des activités des usines d'asphalte.
2	351 à 450 points	défavorables à la dispersion des polluants	<ol style="list-style-type: none">1. Réduction de 50 à 75% de l'activité de plus de 1500 industries.2. Fermeture des écoles, offices publics, cinémas, théâtres, clubs nocturnes, magasins non alimentaires, ainsi que tout autre lieu d'affluence massive.3. Extension du programme "Hoy no circula" sur une durée de deux jours.
3	451 points et plus*	défavorables à la dispersion des polluants	Suspension de toutes les activités à potentiel polluant.

* Il s'agit d'une situation limite qui ne s'est jamais présentée dans la vallée de Mexico •

La SEDESOL est chargée de superviser les actions entreprises vis-à-vis des industriels.

Les mesures touchant les sociétés de service et les transports (Programme "HOY NO CIRCULA") sont dirigées par le département du District Fédéral (DDF) ainsi que par l'Etat de Mexico.

Ces trois organismes doivent garantir l'inspection des actions liées au déroulement du plan et vérifier que chacune des sources de polluants concernées adoptent bien les mesures correspondantes aux accords définis lors de l'application du plan.

En cas de non application des mesures, les autorités compétentes ont le pouvoir d'appliquer des sanctions prévues par une loi appelée "Ley General del Equilibrio Ecologico y la Proteccion al Medio Ambiente".

Les sanctions sont d'ordre économique et incluent des décisions de fermeture temporaire et même définitive de certaines installations.

★ Bilan

Dans la période comprise entre mai 1991 et avril 1992, la phase 1 du programme d'urgence a été appliquée pendant 24 jours. La phase 2 a été déclenchée, quant à elle, pendant 26 jours.

La majorité des industries respectent les mesures requises lors des différentes phases.

Ainsi, entre le 18 et le 24 décembre 1992, lors de l'application de la phase 1 du plan d'urgence, 588 inspections ont eu lieu sur 214 entreprises, afin de constater la réduction des activités requises par le programme.

La fermeture temporaire ou définitive de cinq entreprises a pu être décrétée pour non-application des mesures.

5.4 - Influence de l'application des mesures sur les émissions des polluants précurseurs de l'ozone

A la fin de 1992, les effets de certaines mesures sur les émissions des principaux précurseurs de l'ozone ont pu être estimés à partir de données sur les consommations totales de combustibles à cette date.

Le tableau 2.10 indique les pourcentages maximums de réduction des polluants, estimés par source d'émission après application de quelques mesures destinées à réduire la pollution dans la ville de Mexico (142).

Si le premier bilan semble globalement positif, il s'avère que certaines mesures, telles que celle définie par le programme "Hoy no circula", n'ont pas permis d'atteindre l'objectif réellement attendu, en matière de réduction des polluants précurseurs de l'ozone.

Le tableau 2.11 indique les pourcentages de réduction des COV, NOx et du CO, attendus lorsque toutes les mesures prises en vue de réduire la pollution d'origine photochimique à Mexico, seront effectives (140). En fait, les réductions des polluants concernent essentiellement le monoxyde de carbone (36,1 %) et les COV totaux (26,0 %); les quantités d'oxydes d'azote émis par les différentes sources dans l'agglomération de Mexico, ne seront diminuées, d'après les prévisions, que de 5,4 %.

Dans le cadre des actions entreprises par les autorités mexicaines en vue de diminuer la pollution par l'ozone troposphérique, notre objectif est d'améliorer la connaissance des processus de formation des photo-oxydants dans cette ville, afin de proposer une stratégie de réduction de l'ozone, basée essentiellement sur la diminution des espèces volatiles fortement réactives.

Un tel travail devrait permettre, dans un premier temps, de vérifier l'efficacité des différentes mesures déjà adoptées à Mexico et d'orienter la stratégie de contrôle de l'ozone vers une réduction spécifique des principaux COV présents à Mexico et dont la réactivité vis-à-vis de la formation des photo-oxydants est importante, ce qui devrait accroître l'efficacité des mesures qui pourront être envisagées par la suite.

TABLEAU 2.10

Pourcentages de réduction maximale des polluants, estimés par source d'émission, après application de quelques mesures en vue de la réduction de la pollution photochimique à Mexico (142)

MESURES	% de réduction maximale par source d'émission		
	COV	NOx	CO
Commercialisation de l'essence sans plomb et introduction de pots catalytiques à trois voies sur les véhicules neufs	90 %	85 %	90 %
Commercialisation d'essence oxygénée avec 5% de MTBE	12 %	-	15 %
Consommation de gaz de pétrole liquéfié par les minibus équipés de pots catalytiques à trois voies	96 %	50 %	93 %
Contrôle des gaz d'échappement sur les véhicules en circulation	15 %	10 %	20 %

TABLEAU 2.11

Prévisions des réductions des émissions de polluants primaires, après application totale des mesures destinées à réduire la pollution photo-oxydante à Mexico (140)

Bilan du Programme	COV	NOX	CO
Emissions en 1989 (en tonnes / an)	572 101	177 339	2 950 627
Réduction totale après application des mesures (en %)	26,0	5,4	36,1
Réduction estimée des émissions (en tonnes / an)	149 032	9 505	1 065 176

CHAPITRE 3

QUANTIFICATION DES EMISSIONS D'ORIGINE AUTOMOBILE DANS LA VILLE DE MEXICO

1 - CARACTERISTIQUES DU RESEAU ROUTIER

1.1 - Classement des voies

Les voies de circulation de la ville de Mexico peuvent être classées en trois catégories en fonction de leurs caractéristiques de circulation. Elles doivent être prises en compte de façon différente lorsque l'on s'intéresse à la détermination des émissions de polluants d'origine automobile.

★ **Les Voies Rapides Privilégiées (VRP)**, regroupent les voies de circulation dont l'écoulement est en général le plus fluide du réseau routier et sur lesquelles le stationnement est interdit (figure 3.1) (143).

Nous distinguerons dans cette classe :

- **le Boulevard Périphérique**, encore appelé "Anneau Périphérique" ("Anillo Periferico"), qui relie les parties nord et sud de la ville.

Il faut noter cependant qu'une partie de ce périphérique, située au niveau du quartier Polanco, représenté sur la figure 3.1, est en général très congestionnée; ce phénomène a pour origine, à la fois une réduction du nombre de voies ouvertes à la circulation (passage de 10 à 6 voies), mais aussi de nombreuses entrées et sorties sur quelques kilomètres,

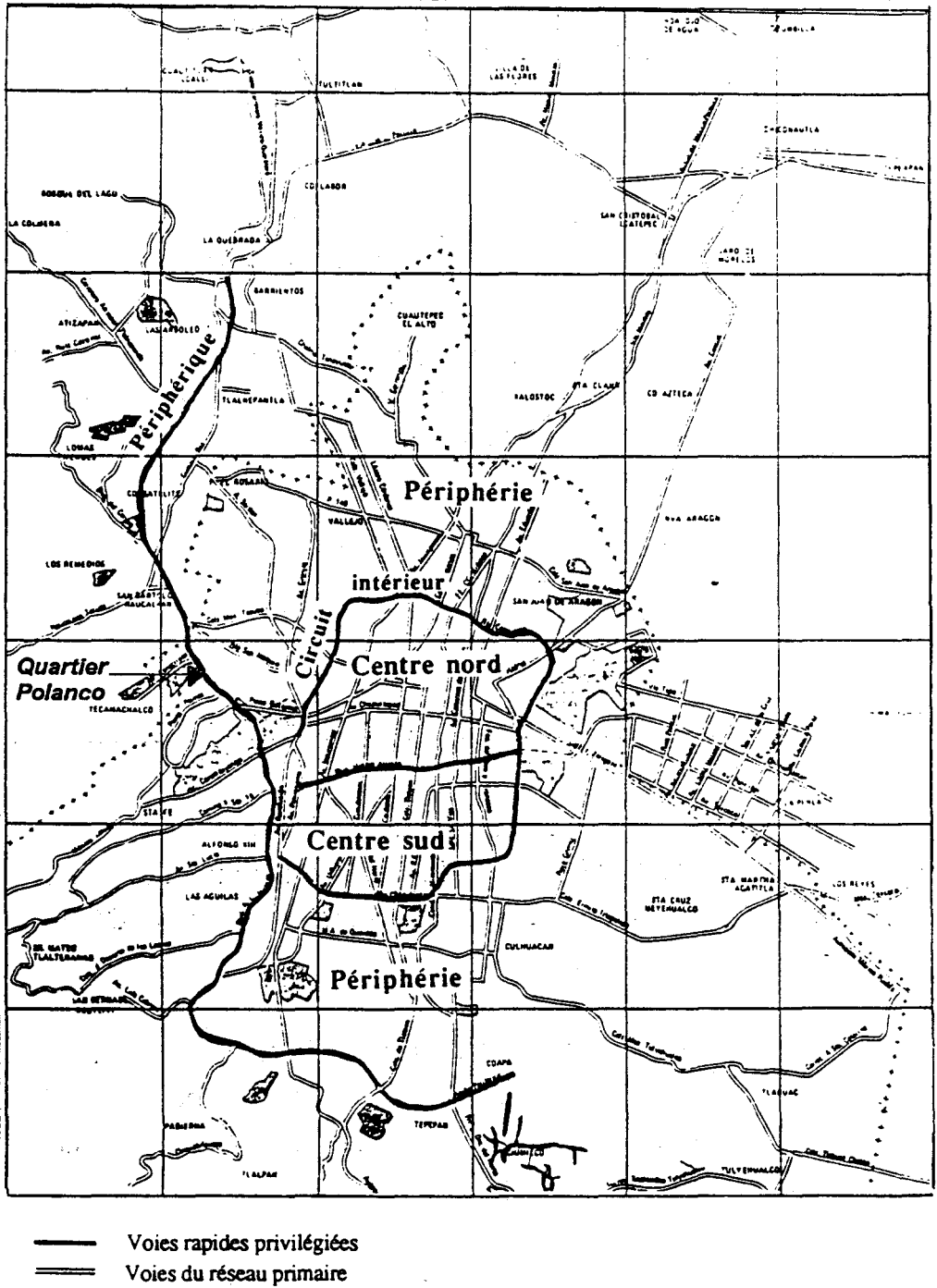


Figure 3.1 : Représentation des principales voies de circulation (voies rapides privilégiées et primaires) à Mexico (143)

- le Circuit Intérieur, appelé "Circuito Interior", qui entoure la région centrale de Mexico. Cette voie, très usitée, permet aux automobilistes d'atteindre facilement la totalité des voies centrales de circulation de la ville,

- les avenues Miguel Aleman, ("viaducto Miguel Aleman"), et Tlalpan ("viaducto Tlalpan"), qui traversent le centre ville de Mexico d'est en ouest et du nord au sud, respectivement.

★ Les Voies Primaires (VP), comprennent les axes rapides (couramment appelées "ejes viales") qui quadrillent la totalité de la ville dans les sens nord-sud et est-ouest, mais également les avenues principales de la ville, qui sont les avenues Reforma ("Paseo de la Reforma"), Insurgentes ("Avenida de Los Insurgentes") et Zaragoza ("Calzada da Zaragoza"). Ces trois avenues sont le prolongement des axes d'accès à la ville.

★ Les Voies Secondaires (VS), regroupent toutes les autres routes, sur lesquelles la circulation est difficile, surtout aux heures de pointe. De plus, ces voies sont souvent encombrées de véhicules en stationnement.

1.2 - Détermination des vitesses moyennes sur chaque type de voie

Les vitesses moyennes de circulation des véhicules sur les trois classes de voies définies précédemment, ont été déterminées lors d'une étude de l'Agence de Coopération Internationale du Japon (JICA) réalisée en 1987 sur le site de Mexico (145).

Cette étude présente l'inconvénient majeur d'avoir été effectuée au cours du mois de juillet, pendant les vacances scolaires. A cette période de l'année, la plupart des voies de circulation est beaucoup moins congestionnée, notamment aux heures de pointe.

Les vitesses ont été mesurées pour des heures comprises entre 7 et 19 heures, sur plusieurs voies représentatives de la circulation dans la ville de Mexico. Aucune précision supplémentaire ne nous a été fournie sur l'organisation de l'étude (nombre de trajets effectués pour un parcours donné, etc...).

La synthèse des résultats des mesures effectuées est indiquée sur le tableau 3.1 (145).

TABLEAU 3.1

Caractéristiques de circulation sur les différentes catégories de voies à Mexico (145)

TYPE DE VOIE	REGION	VITESSE MOYENNE (km / h)	% de ralenti	% d'accélération	% de décélération	% de croisement
VRP	Centre	54,0	1,4	41,4	38,6	18,6
	Circuit Intérieur	43,0	13,0	37,2	35,8	14,0
	Périphérie	64,0	0	40,4	39,0	20,6
	MOYENNE	54,0	4,8	39,7	37,8	17,7
VP	Nord	31,8	31,8	30,9	27,6	9,7
	Sud	27,3	27,3	34,4	29,3	9,0
	Périphérie	28,4	28,4	32,3	30,4	9,0
	MOYENNE	27,0	29,2	32,5	29,1	9,2
VS	Nord	43,4	43,4	26,6	23,8	6,3
	Sud	35,5	35,5	30,6	27,0	6,9
	Périphérie	22,1	22,1	35,7	32,7	9,5
	MOYENNE	21,0	33,7	31,0	27,8	7,6

La vitesse moyenne sur les voies rapides privilégiées, situées à la périphérie de la ville est de 54 km/h. Cependant, l'analyse détaillée des résultats a permis de montrer qu'il existe effectivement, comme nous l'avons signalé précédemment, une partie de l'Anneau Périphérique, au niveau du quartier Polanco, qui est très congestionnée, puisque la vitesse moyenne à cet endroit a été estimée à 18 km/h.

Par ailleurs, les vitesses s'échelonnent entre 43 km/h pour le Circuit Intérieur et 64 km/h pour les voies périphériques. Le pourcentage de temps d'arrêt est généralement très faible, alors que les parts d'accélération et de décélération représentent chacune environ 40 % des parcours effectués.

Pour le cas des voies primaires, peu de différences dans les vitesses moyennes de circulation ont été mesurées entre les régions nord, sud et la zone périphérique de la ville. On peut remarquer que les pourcentages d'arrêts, d'accélération et de décélération sont équivalents pour ce type de voie.

La vitesse moyenne de circulation sur les voies secondaires est de 21 km/h, soit moins de la moitié de celle mesurée sur les voies rapides privilégiées. En particulier, les régions nord et sud de la ville sont plus encombrées que la zone périphérique. Cette constatation peut être expliquée par les nombreux véhicules en stationnement présents sur les voies secondaires situées dans la ville et qui perturbent l'écoulement routier. Le pourcentage de temps d'arrêt est en effet plus important en ville (39,5 % en moyenne), notamment dans la partie nord, que dans les régions situées à la périphérie de Mexico (22,1 % en moyenne).

Toutes les vitesses mesurées par la JICA sont valables pour l'ensemble des véhicules légers, c'est-à-dire les véhicules particuliers et les taxis.

Au cours de la même étude, des parcours effectués avec des taxis collectifs (combis) et des autobus "Ruta-100" ont permis d'estimer pour ces types de moyens de transport, une vitesse moyenne de 21,0 et 16,8 km/h respectivement, ce qui correspond quasiment au cas des véhicules légers circulant sur les voies secondaires.

2 - CARACTERISTIQUES DU PARC AUTOMOBILE MEXICAIN

Pour estimer par calcul les émissions de polluants provenant des véhicules en circulation dans une ville, il est indispensable, dans un premier temps, de connaître de façon la plus exacte possible, la composition du parc automobile roulant dans cette agglomération.

Dans le cas de la ville de Mexico, les données disponibles sont généralement peu détaillées et sont de plus très variables selon les sources.

Pour nos calculs, nous utiliserons les résultats des travaux de VAN RUYMBEKE (146), qui a effectué une modélisation du parc automobile mexicain pour l'année 1990 à partir des données suivantes :

- le rapport du nombre de véhicules vendus mensuellement par marque et par modèle au niveau national, qui est publié par l'Association Mexicaine de l'Industrie Automobile,
- le pourcentage des ventes dans le District Fédéral et dans l'Etat de Mexico,
- les données d'immatriculation relatives à l'année 1990 et publiées par le Département du District Fédéral.

Le principe de la détermination des caractéristiques du parc automobile de l'agglomération de Mexico, à partir de ces données, est indiqué sur la figure 3.2 (146).

Les résultats obtenus lors de cette étude nous ont permis d'obtenir une image relativement détaillée de l'ensemble des véhicules en circulation à Mexico, durant l'année 1990 et dont les principales caractéristiques sont regroupées sur les figures 3.3 à 3.7 (146).

Il apparaît que le parc automobile à Mexico est essentiellement constitué de véhicules privés (74,4 %) et de taxis particuliers (23,9 %). Les marques les plus courantes des véhicules sont Volkswagen (46,8 %), Nissan (15,4 %), Chrysler (13,4 %), Ford (11,1 %) et General Motors (7,5 %). Les voitures Renault et VAM occupent, à eux deux, environ 6,0 % du parc automobile et sont donc en minorité à Mexico.

Les véhicules de type quatre cylindres sont en nombre important, avec une contribution de plus de 77,0 %. Les automobiles de petite cylindrée inférieure à 1 600 cm³ ou comprise entre 1 600 et 1 800 cm³, représentent 34,9 % et 30,7 % respectivement du parc automobile. Les véhicules de 4 000 cm³ représentent les plus grosses cylindrées, qui sont rarement observés dans les pays européens ; ils correspondent à 12,1 % des véhicules en circulation.

L'âge moyen des véhicules privés et des taxis est de 7,2 et 11,2 années respectivement. Des véhicules de 1971 circulent encore dans la ville et plus de 38 % de la totalité des automobiles sont d'une année modèle antérieure ou égale à 1980.

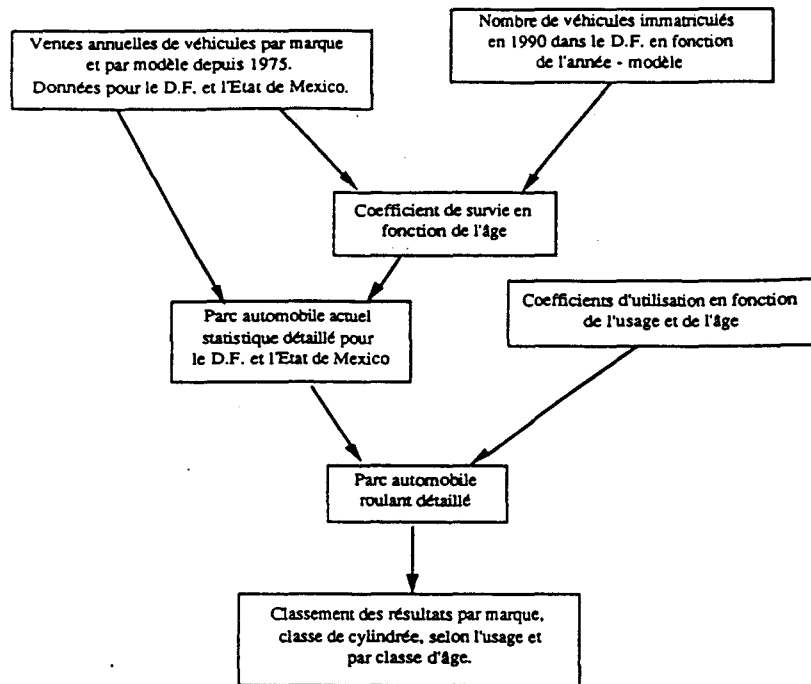


Figure 3.2 : Schéma du principe de détermination des caractéristiques du parc automobile roulant de la ville de Mexico, pour l'année 1990 (146)

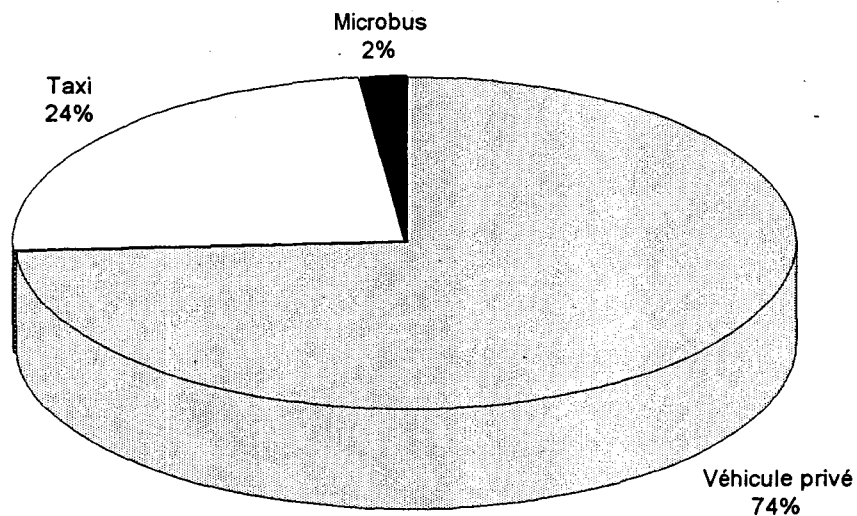


Figure 3.3 : Distribution du parc automobile en circulation à Mexico en fonction de l'usage, pour l'année 1990 (146)

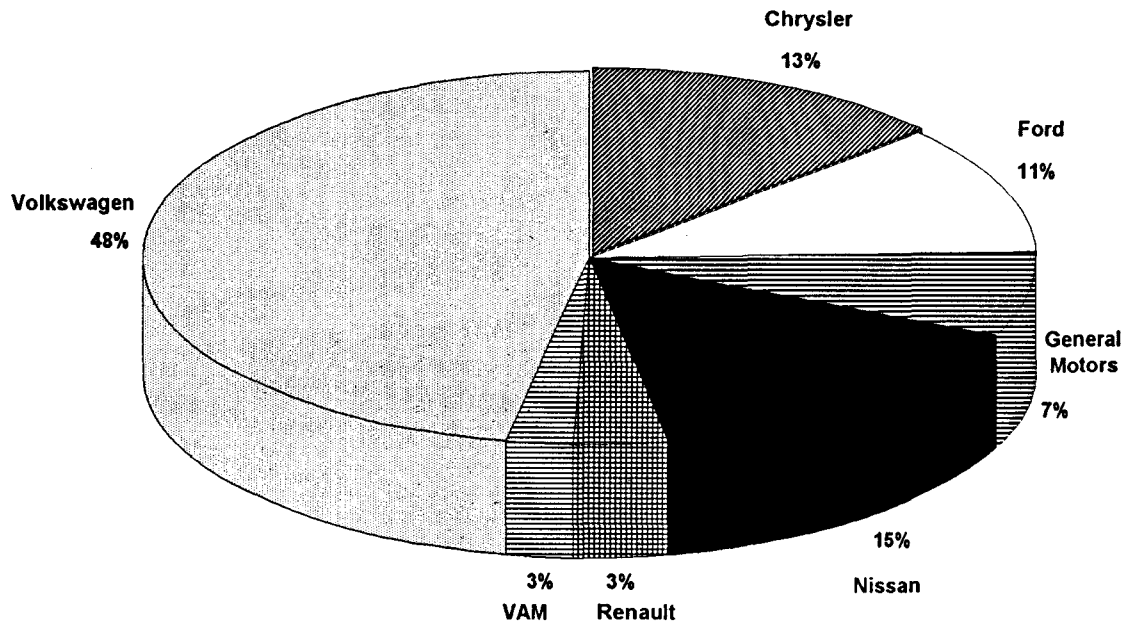


Figure 3.4 : Distribution du parc automobile en circulation à Mexico en fonction de la marque, pour l'année 1990 (146)

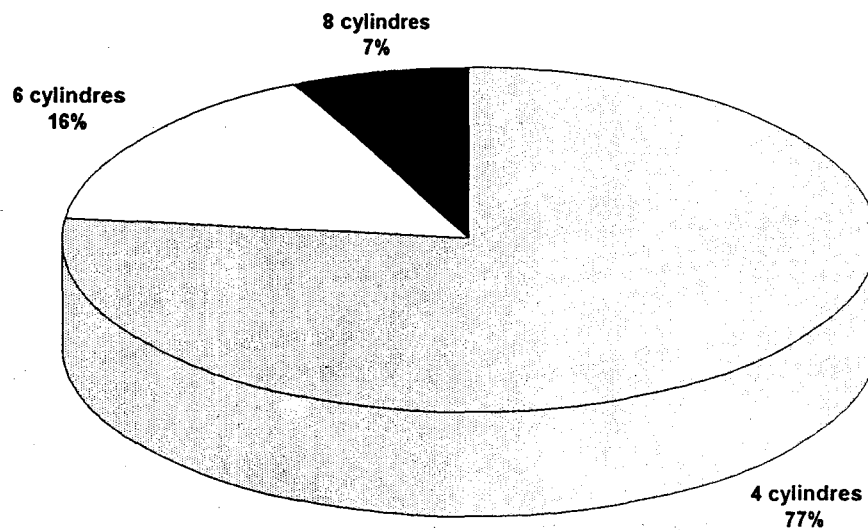


Figure 3.5 : Distribution du parc automobile en circulation à Mexico en fonction du nombre de cylindres, pour l'année 1990 (146)

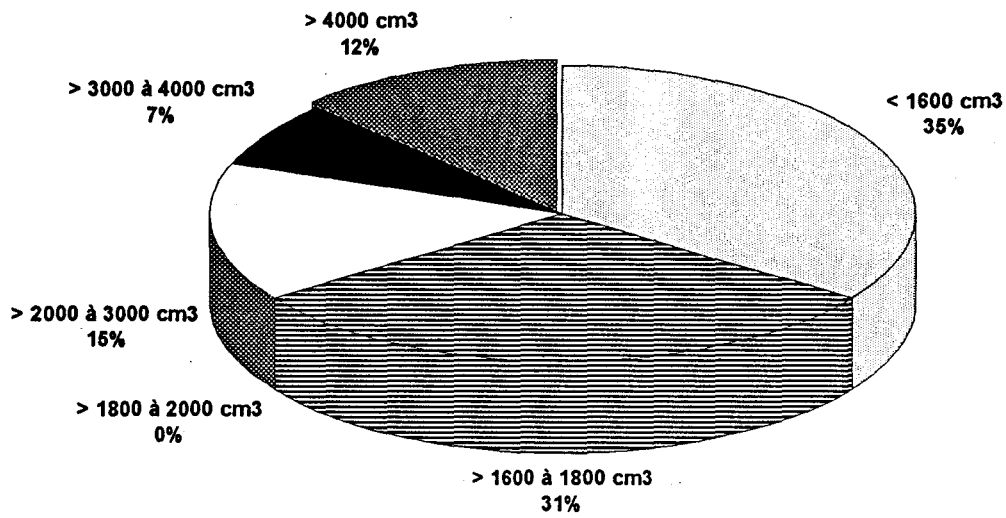


Figure 3.6 : Distribution du parc automobile en circulation à Mexico en fonction de la cylindrée, pour l'année 1990 (146)

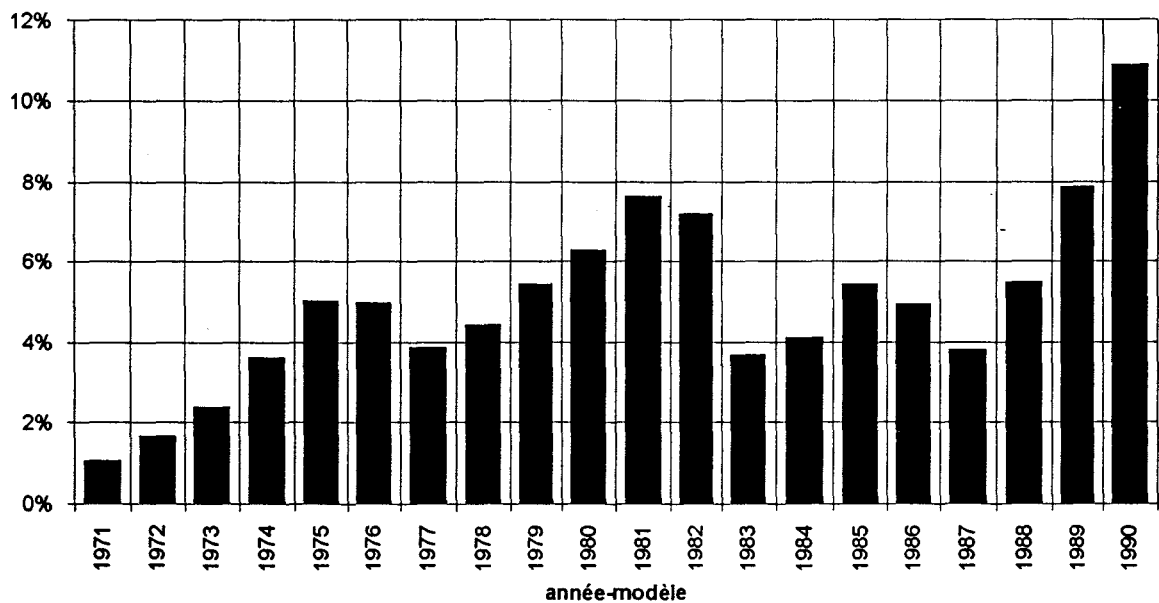


Figure 3.7 : Distribution du parc automobile en circulation à Mexico en fonction de l'année modèle, pour l'année 1990 (146)

3 - DETERMINATION DES EMISSIONS UNITAIRES DE POLLUANTS PROVENANT DES VEHICULES MEXICAINS

Après avoir détaillé les caractéristiques des voies de circulation et du parc automobile de Mexico, il est nécessaire, pour nos calculs, de connaître, avec le maximum de précision possible, les émissions unitaires des principaux polluants par les véhicules mexicains.

Nous nous intéresserons, en particulier, aux résultats d'une campagne de mesure des émissions automobiles, réalisée à Mexico par l'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité (INRETS) au début de l'année 1991.

Cependant, d'autres estimations ont été réalisées, par une équipe du Japon et également à partir de l'application d'un modèle mathématique spécifique, ce qui permettra une comparaison des résultats finaux.

Pour chacune des études ainsi considérées, il est primordial de bien appréhender la méthodologie suivie pour aboutir à une estimation des émissions unitaires correspondant le mieux aux conditions réelles de circulation à Mexico.

Les polluants dont nous souhaitons évaluer les émissions lors de la circulation des véhicules à moteur sont les COV dans leur globalité, les oxydes d'azote et le monoxyde de carbone. Ce choix est imposé par notre objectif d'effectuer une modélisation de la formation de l'ozone à Mexico ; le modèle EKMA que nous utilisons nécessite, en effet, la connaissance des émissions automobiles des trois types de polluants cités précédemment.

3.1 - Mesure des émissions unitaires de polluants par l'Agence de Coopération Internationale du Japon (JICA)

L'Agence de Coopération Internationale du Japon a effectué, en 1989, des mesures concernant les émissions de polluants à l'échappement sur des véhicules mexicains, ceci en collaboration avec le Département du District Fédéral de Mexico (145).

Les résultats de l'étude nous ont été fournis par l'Institut National de l'Ecologie, situé à Mexico.

3.1.1 - Principe de l'étude

★ Echantillonnage des véhicules

Les véhicules testés, au nombre de 28, sont des voitures réellement en circulation à Mexico, constituant un échantillon représentatif du parc automobile de la ville à cette époque. Les principaux paramètres pris en compte sont :

- la nature du véhicule : véhicules de 4 cylindres, de 6 à 8 cylindres et les camions,
- l'usage du véhicule qui peut être privé ou collectif (taxis),
- l'âge du modèle.

Pour ce dernier paramètre, les fréquents changements dans les normes de polluants à l'émission ont imposé la prise en compte de trois classes distinctes pour les véhicules de 4 cylindres, selon leur année-modèle: antérieure à 1979, comprise entre 1980 et 1983 ou postérieure à 1983. Quant aux véhicules de 6 et 8 cylindres, ils sont répartis en deux sections différentes, selon qu'ils proviennent d'une année modèle antérieure ou postérieure à 1979.

★ Conditions de prélèvement des gaz d'échappement

Les mesures sont effectuées sur un banc à rouleau appartenant à la Compagnie NISSAN de Mexico. Utilisé dans de nombreux pays sous le nom de système CVS (Constant Volume Sampler), la technique employée consiste à placer le véhicule sur un banc à rouleau qui peut simuler différents types de conduite, normalisés ou pas, selon le choix de l'opérateur (figure 3.8) (146, 147).

Les gaz d'échappement sont dilués avec un certain volume d'air purifié, afin d'obtenir un prélèvement à volume constant. Un échantillon de gaz dilué, dont le volume est proportionnel au débit, est recueilli dans un ou plusieurs sacs, ainsi qu'un échantillon de l'air de dilution. Après homogénéisation, ces deux prises d'essai sont ensuite analysées, selon les techniques indiquées dans le tableau 3.2 (146).

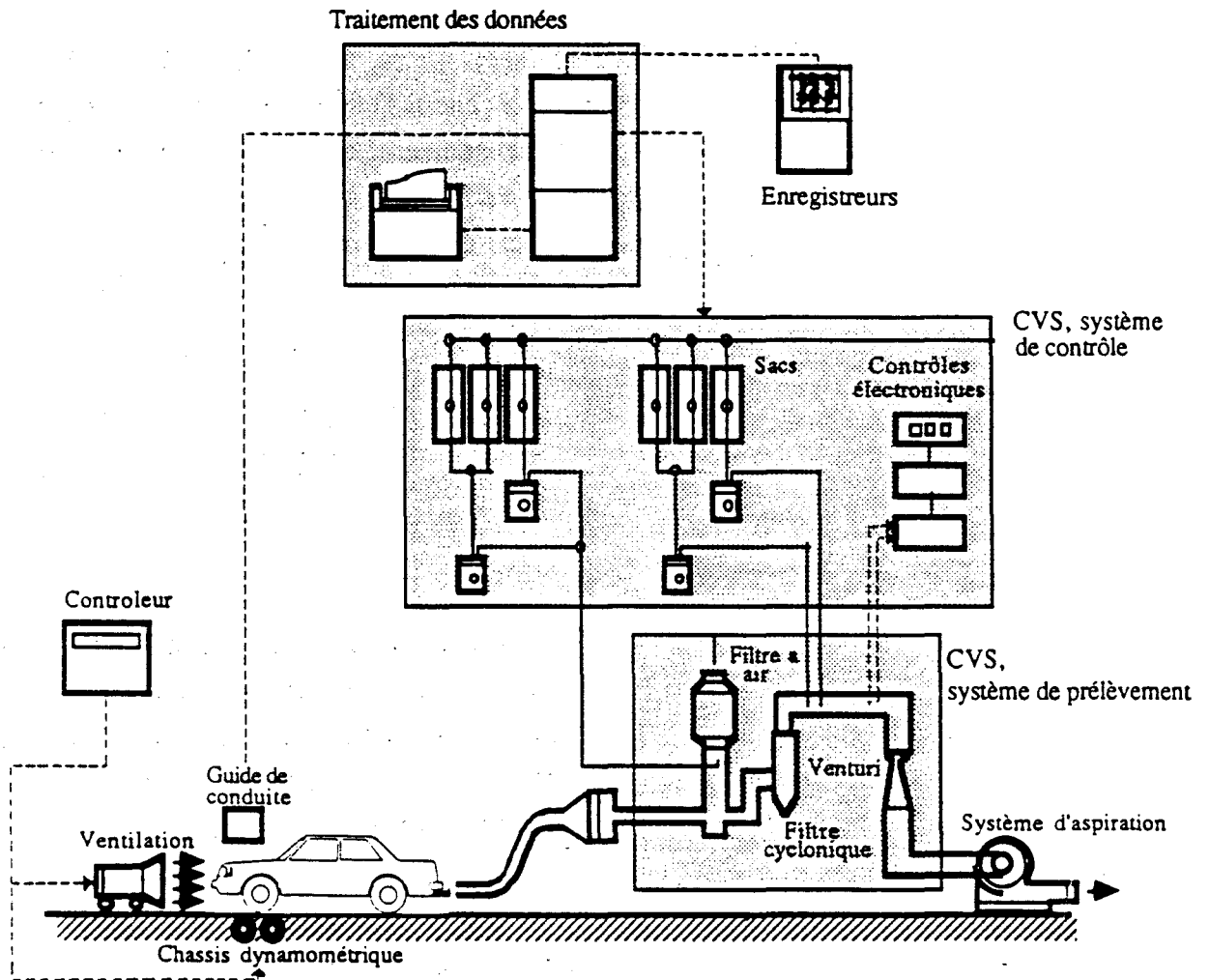


Figure 3.8 : Schéma de principe du système CVS de mesure des émissions automobiles (146)

TABLEAU 3.2

***Principe de mesure des polluants dans les gaz d'échappement
(selon les normes) (146)***

POLLUANT	TYPE D'ANALYSEUR
Oxydes d'azote (NOx)	Chimiluminescence + convertisseur NO ---> NO2
Hydrocarbures totaux (HC)	1 - Véhicules essence Décteur à ionisation de flamme (Flame Ionization Detector ou FID)
	2 - Véhicules diesel Décteur à ionisation de flamme précédé d'une ligne et d'un filtre à particule, le tout chauffé
Monoxyde de carbone (CO)	Absorption dans l'infra-rouge non dispersif

★ **Les cycles cinématiques suivis**

Les essais ont été menés en considérant deux cycles de conduite couramment utilisés lors des recherches menées sur banc à rouleau, qui sont le cycle normalisé LA-4 ou FTP-75 et le cycle 10-modes japonais ; un autre essai est mené à la vitesse stabilisée de 60 km/h. Les deux premières cinématiques sont représentées sur les figures 3.9 et 3.10 respectivement ; leurs caractéristiques sont regroupées sur le tableau 3.3 (145).

TABLEAU 3.3

***Principales caractéristiques des cycles cinématiques suivis sur
banc à rouleau, lors de l'étude de la JICA (145)***

CYCLE	Type de circulation	Réel ou Construit	Type de départ	Vitesse moyenne (km / h)	Pays utilisateur
LA-4	Urbain fluide et route	Réel	Froid	34,3	USA Californie Australie Canada Suisse Mexique
10-MODES	Urbain fluide	Construit	Chaud	17,7	Japon

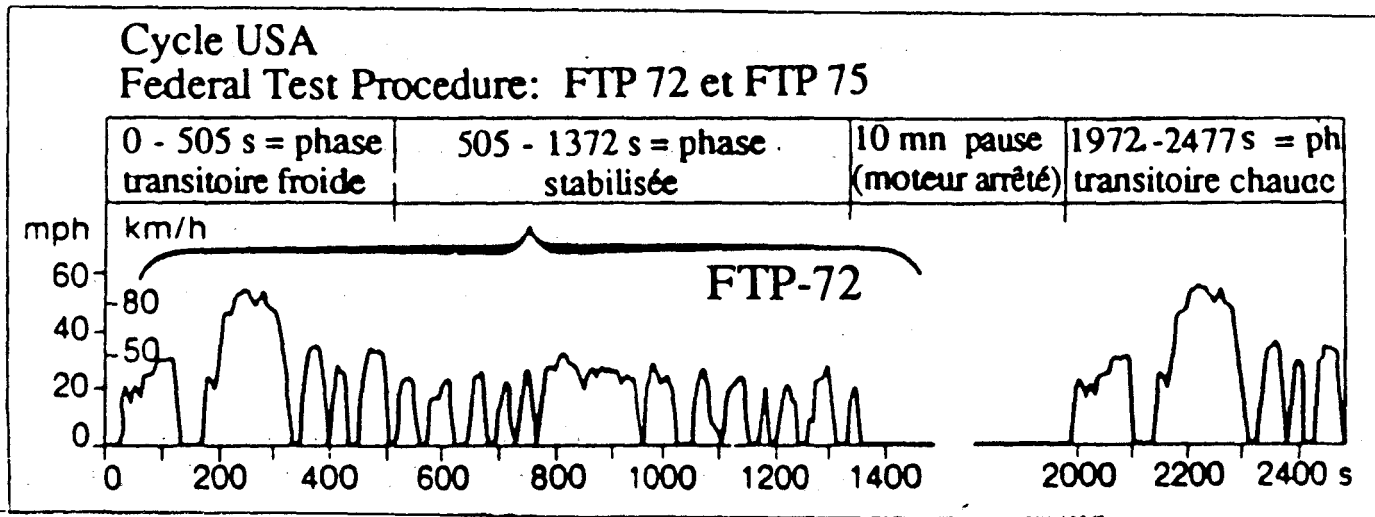


Figure 3.9 : Représentation de la cinématique du cycle LA-4 (ou FTP-75) (145)

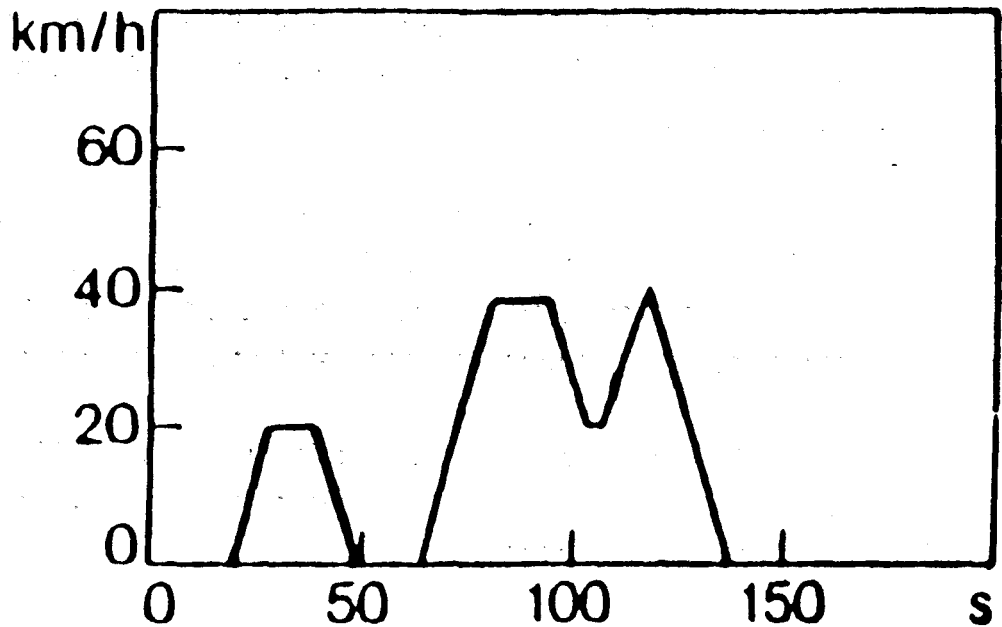


Figure 3.10 : Représentation de la cinématique du cycle 10-modes japonais (145)

Il est important de noter que les cycles cinématiques utilisés lors des mesures, ne présentent pas uniquement une différence dans leur vitesse moyenne.

Le cycle LA-4 ou FTP-75 est un cycle dit "réel" , censé être particulièrement représentatif des conditions de conduite observées dans les pays où il est utilisé.

A l'opposé, le cycle 10-modes est un cycle construit qui provient d'une reconstitution de phases d'accélération, de décélération ou de paliers à vitesse stabilisée, provenant d'observations en situation réelle ; il représente souvent une synthèse plus générale des conditions de conduite par la reconstitution des situations de circulation les plus classiques.

Le cycle "60 km/h stabilisé" manque totalement de réalisme, puisqu'il ne tient aucun compte des phases de départs et d'arrêts des véhicules ainsi que des changements de régimes qui sont essentiels pour une évaluation la plus exacte possible des émissions unitaires de polluants.

Pour le cycle LA-4, le départ des voitures se fait à froid, contrairement au cycle 10-modes.

L'influence du départ à froid est très importante sur l'évaluation des résultats ; elle a été déterminée par JOUMARD (148) sur trois cycles différents suivis sur banc à rouleau, à la fois dans les conditions de départ à froid puis de départ à chaud des véhicules à tester .

Les résultats des mesures ont permis de conclure à une surémission des COV et du CO, dans le cas d'un départ à froid. De plus, il semblerait que l'augmentation des émissions de polluants lors d'un départ à froid est particulièrement importante pour le cas des véhicules à essence, surtout s'ils ne sont pas réglés.

Il faut noter que, lors des mesures effectuées par la JICA, deux voitures, dont les émissions étaient anormalement importantes, ont été réglées avant d'être prises en compte dans les résultats finaux.

3.1.2 - Exploitation des résultats.

Le tableau 3.4 rassemble les facteurs d'émissions obtenus par la JICA pour chaque classe de véhicules testée (145).

TABLEAU 3.4

Facteurs d'émission des polluants à Mexico, pour différentes classes de véhicules (d'après l'étude de la JICA) (145)

CLASSE DE VEHICULE	MODELE	CYCLE		
		10-MODES	LA-4	60 km/h
MONOXYDE DE CARBONE (en g / km)				
Voitures particulières incluant les taxis (4 cylindres)	Jusque 1979	30,9	27,6	12,8
	1980 - 1983	29,6	23,4	9,9
	1984 - 1989	26,3	21,3	12,1
Voitures particulières (6 et 8 cylindres)	Jusque 1979	57,1	43,3	28,8
	1980 - 1989	69,0	57,2	32,7
Combis Volkswagen	-	47,1	27,6	12,5
COV (en g / km)				
Voitures particulières incluant les taxis (4 cylindres)	Jusque 1979	3,7	3	0,7
	1980 - 1983	2,9	2,3	0,7
	1984 - 1989	1,8	1,6	0,7
Voitures particulières (6 et 8 cylindres)	Jusque 1979	4,4	3,4	2,2
	1980 - 1989	3,3	2,5	1,2
Combis Volkswagen	-	6,0	4,5	0,8
OXYDES D'AZOTE (en g / km)				
Voitures particulières incluant les taxis (4 cylindres)	Jusque 1979	0,9	1,0	0,7
	1980 - 1983	0,9	0,9	1,0
	1984 - 1989	0,9	1,3	1,0
Voitures particulières (6 et 8 cylindres)	Jusque 1979	1,1	1,2	0,7
	1980 - 1989	0,8	0,8	0,5
Combis Volkswagen	-	2,5	1,9	1,6

★ Influence de la classe du véhicule

Les résultats montrent que les véhicules à six et huit cylindres possèdent les facteurs d'émission en COV et en CO les plus importants des véhicules légers. En général, les facteurs d'émissions des polluants augmentent également avec l'âge des véhicules.

Ces observations sont confirmées par les résultats d'une étude similaire portant sur l'influence de divers paramètres sur les émissions unitaires de polluants par les véhicules légers, réalisée par l'INRETS pour le cas de la France (148).

Les émissions unitaires des oxydes d'azote varient relativement peu avec le nombre de cylindres ou l'âge des véhicules testés. De façon générale, les combis émettent plus de COV et de NO_x que les véhicules légers, quelle que soit leur gamme.

Quant au monoxyde de carbone, les facteurs d'émissions des combis sont supérieurs à ceux des véhicules 4 cylindres, mais restent inférieurs aux valeurs mesurées pour les véhicules particuliers de 6 et 8 cylindres.

★ Influence du cycle cinématique

Le cycle 10-modes est à la base des émissions unitaires de CO et des COV les plus élevées, ce qui paraît cohérent si l'on considère sa vitesse moyenne qui est la plus faible des trois cinématiques sélectionnées pour l'étude. En effet, la vitesse moyenne d'un cycle cinématique est un paramètre reconnu comme étant très influent pour l'émission de ces polluants à l'échappement. D'ailleurs, il a été observé, lors d'études antérieures, que les émissions élevées de COV ou de CO sont souvent causées par un trafic urbain plus ou moins congestionné.

Quand aux NO_x, ils sont émis en plus grande quantité sur le cycle LA-4, pour les véhicules particuliers et sur le cycle 10-modes, pour les combis. Il faut signaler, en effet, que les facteurs d'émissions en NO_x sont en général plus élevés sur autoroute que sur voie urbaine pour les véhicules légers (148).

Nous pouvons noter que les facteurs d'émissions obtenus sur le cycle LA-4 sont peu différents de ceux mesurés sur le cycle 10-modes, alors que la différence de vitesse moyenne entre ces deux cycles est d'environ 15 km/h au bénéfice du cycle LA-4. Ces faibles écarts peuvent être attribués au départ à froid exigé pour le cycle LA-4 qui, par rapport à un départ à chaud, engendre notamment une surémission de COV et de CO.

Les facteurs d'émission les plus faibles sont observés pour le cycle "60 km/h stabilisé" qui considère une conduite totalement homogène sans aucune accélération ou décélération ; il s'agit, bien entendu, du cas de figure le plus irréaliste des trois cycles suivis sur banc à rouleau.

★ Valeurs maximales observées pour chaque polluant

Le monoxyde de carbone est le polluant émis en plus grande quantité par les gaz d'échappement des véhicules. La valeur maximale de CO mesurée pendant l'étude de la JICA correspond à environ 69 g/km parcouru et a été relevée pour les véhicules de 6 et 8 cylindres, d'une année modèle supérieure à 1980, lors du suivi du cycle 10-modes sur le banc à rouleau.

Les facteurs d'émissions en COV et NO_x n'excèdent pas 6,0 g/km et 2,5 g/km respectivement. Ces valeurs maximales ont été mesurées pour les combis sur le cycle 10-modes également.

A partir des résultats bruts déterminés directement par les mesures sur banc à rouleau, nous avons tenté d'estimer les quantités de polluants émises par les véhicules lors de leur circulation réelle sur les différentes catégories de voies présentes à Mexico, ceci à partir de la connaissance des vitesses moyennes des automobiles sur ces voies, qui ont été définies dans le chapitre 1.2.

Dans ce but, des interpolations linéaires ont été effectuées entre les émissions unitaires de polluants mesurées pour les deux cycles cinématiques dont les vitesses moyennes sont les plus proches de celle du type de voie considérée.

Par exemple, pour le cas des véhicules légers circulant sur des voies primaires, sur lesquelles la vitesse moyenne de circulation est de 27 km/h, les émissions unitaires de polluants que nous avons pu estimer proviennent d'une interpolation entre les mesures sur banc à rouleau effectuées pour le cycle 10-modes (de vitesse moyenne 17,7 km/h) et celles concernant le cycle LA-4 (de vitesse moyenne 31,7 km/h). Les résultats ainsi obtenus pour chacune des classes de véhicules testés par la JICA sont représentés sur le tableau 3.5.

TABLEAU 3.5

Facteurs d'émissions des polluants à Mexico, pour différentes classes de véhicules, en fonction du type de voie de circulation

CLASSE DE VEHICULE	MODELE	TYPE DE VOIE		
		VRP	VP	VS
MONOXYDE DE CARBONE (en g / km)				
Voitures particulières incluant les taxis (4 cylindres)	Jusque 1979	16,0	28,7	30,1
	1980 - 1983	12,7	25,5	28,2
	1984 - 1989	14,1	23,0	25,1
Voitures particulières (6 et 8 cylindres)	Jusque 1979	31,8	47,9	53,8
	1980 - 1989	37,9	61,2	66,2
Combis Volkswagen	-	24,1	42,6	42,6
COV (en g / km)				
Voitures particulières incluant les taxis (4 cylindres)	Jusque 1979	1,2	3,3	3,6
	1980 - 1983	1,0	2,5	2,8
	1984 - 1989	0,9	1,7	1,7
Voitures particulières (6 et 8 cylindres)	Jusque 1979	2,4	3,7	4,2
	1980 - 1989	1,5	2,8	3,1
Combis Volkswagen	-	3,6	5,7	5,7
OXYDES D'AZOTE (en g / km)				
Voitures particulières incluant les taxis (4 cylindres)	Jusque 1979	0,8	1,0	0,9
	1980 - 1983	0,9	0,9	0,9
	1984 - 1989	1,0	1,1	1,0
Voitures particulières (6 et 8 cylindres)	Jusque 1979	0,8	1,2	1,1
	1980 - 1989	0,5	0,8	0,8
Combis Volkswagen	-	1,8	2,4	5,7

Il est important de noter que l'interpolation linéaire des mesures de la JICA ne permet qu'une estimation des facteurs d'émissions des polluants pour les vitesses réelles de circulation à Mexico, dont les valeurs n'ont pas fait l'objet d'une mesure spécifique sur le banc à rouleau. En effet, les émissions de polluants à l'échappement des automobiles ne varient pas de façon linéaire avec la vitesse moyenne des cycles qui peuvent être suivis, et dont le départ se fait à chaud ou à froid, selon les cas.

Afin de pouvoir comparer ultérieurement les résultats de l'exploitation de l'étude de la JICA, avec d'autres estimations, pour lesquelles l'échantillonnage des véhicules légers testés sera sûrement différent, nous avons calculé les facteurs d'émissions moyens sur chaque type de voie. Pour cela, il nous a fallu pondérer les mesures obtenues pour chaque classe de véhicules légers testée selon l'importance de cette dernière dans le parc automobile mexicain.

A la date de l'étude JICA, la part des différents types de véhicules dans le parc automobile mexicain a pu être déterminée à partir de données concernant les immatriculations des véhicules (tableau 3.6) (145).

TABLEAU 3.6

Pourcentages des différentes classes de véhicules considérées dans l'étude JICA, en 1989 (145)

CLASSE DE VEHICULES	MODELE	%
Voitures particulières incluant les taxis (4-cylindres)	Jusque 1979	23,0
	1980 - 1983	18,6
	1984 - 1989	14,5
Voitures particulières (6 et 8-cylindres)	Jusque 1979	22,1
	1980 - 1989	14,6
Combis Volkswagen	-	7,2

Les facteurs d'émissions moyens des véhicules légers sur chaque catégorie de routes, ainsi que ceux déterminés pour les combis sont indiqués par le tableau 3.7.

TABLEAU 3.7

Facteurs d'émissions moyens des polluants, pour les véhicules légers et les combis, en fonction du type de voie de circulation, (obtenus d'après les résultats de l'étude JICA)

CLASSE DE VEHICULES	TYPE DE VOIE	EMISSIONS UNITAIRES (en g / km)		
		CO	COV	NOx
Véhicules légers	VRP	22,3	1,4	0,8
	VP	36,9	2,9	1,0
	VS	40,3	3,2	1,0
Combis	Tous types	42,6	5,7	5,7

Les quantités maximales de polluants sont émises de façon généralisée par les combis. Notamment, pour les oxydes d'azote, un facteur cinq peut être observé entre les véhicules légers circulant sur des voies primaires et secondaires, et les combis.

La catégorie de voie la plus propice à l'émission de polluants par les véhicules légers lors de l'échappement des gaz de combustion, est représentée par le réseau routier secondaire, caractérisé par la vitesse moyenne la plus faible (en partie à cause des arrêts plus fréquents), ce qui prouve, si nécessaire, l'importance primordiale de ce paramètre et donc de sa détermination la plus exacte possible lors de telles études.

3.2 - Mesure des émissions unitaires de polluants par l'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité (INRETS)

En 1991, l'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité a organisé une campagne de mesures des émissions unitaires de polluants des véhicules sur le site de Mexico même (146).

Cette étude présente l'avantage considérable d'avoir été effectuée dans des conditions réelles, ce qui suppose une très bonne représentativité des résultats obtenus.

3.2.1 - Déroulement de la campagne de mesures

★ Echantillonnage des véhicules

L'échantillonnage des véhicules a été réalisé d'après les résultats de la modélisation du parc automobile roulant que nous avons décrite dans le paragraphe 2 de ce même chapitre.

Un total de 26 véhicules légers à essence, ainsi que 4 combis (ou microbus) ont été sélectionnés à Mexico, avec pour objectif l'obtention d'un échantillon représentatif du parc automobile roulant de la ville. Les véhicules légers ont été prêtés par leur propriétaire, moyennant une gratification financière.

La comparaison de la distribution des caractéristiques de l'échantillon de véhicules avec celles de la totalité du parc roulant pour l'année 1991 est représentée sur la figure 3.11 (146).

Il est évidemment illusoire de pouvoir représenter parfaitement le parc automobile d'une ville par un nombre de véhicules aussi restreint; ainsi, l'échantillonnage réalisé sous-estime le nombre de véhicules de marque Ford et Chrysler, et avantage ceux de la marque VAM.

La même remarque peut être appliquée aux automobiles de cylindrée comprise entre 1 600 et 1 799 cm³ ou entre 3 000 et 3 999 cm³, alors que les plus petites cylindrées (< 1 600 cm³), ainsi que les plus grosses (> 4 000 cm³) sont excédentaires dans l'échantillon.

Nous pouvons également noter une sous-estimation des voitures âgées de 2 à 4 ans, 9 à 10 ans et 14 à 15 ans ; par contre, certaines classes d'année modèle (0 - 1 an, 12 - 13 ans et 16 - 17 ans) sont représentées de façon excessive dans l'échantillon à tester.

Cependant, tous les écarts relevés entre la sélection de véhicules effectuée par l'INRETS et la totalité du parc automobile de Mexico en 1991 restent relativement faibles.

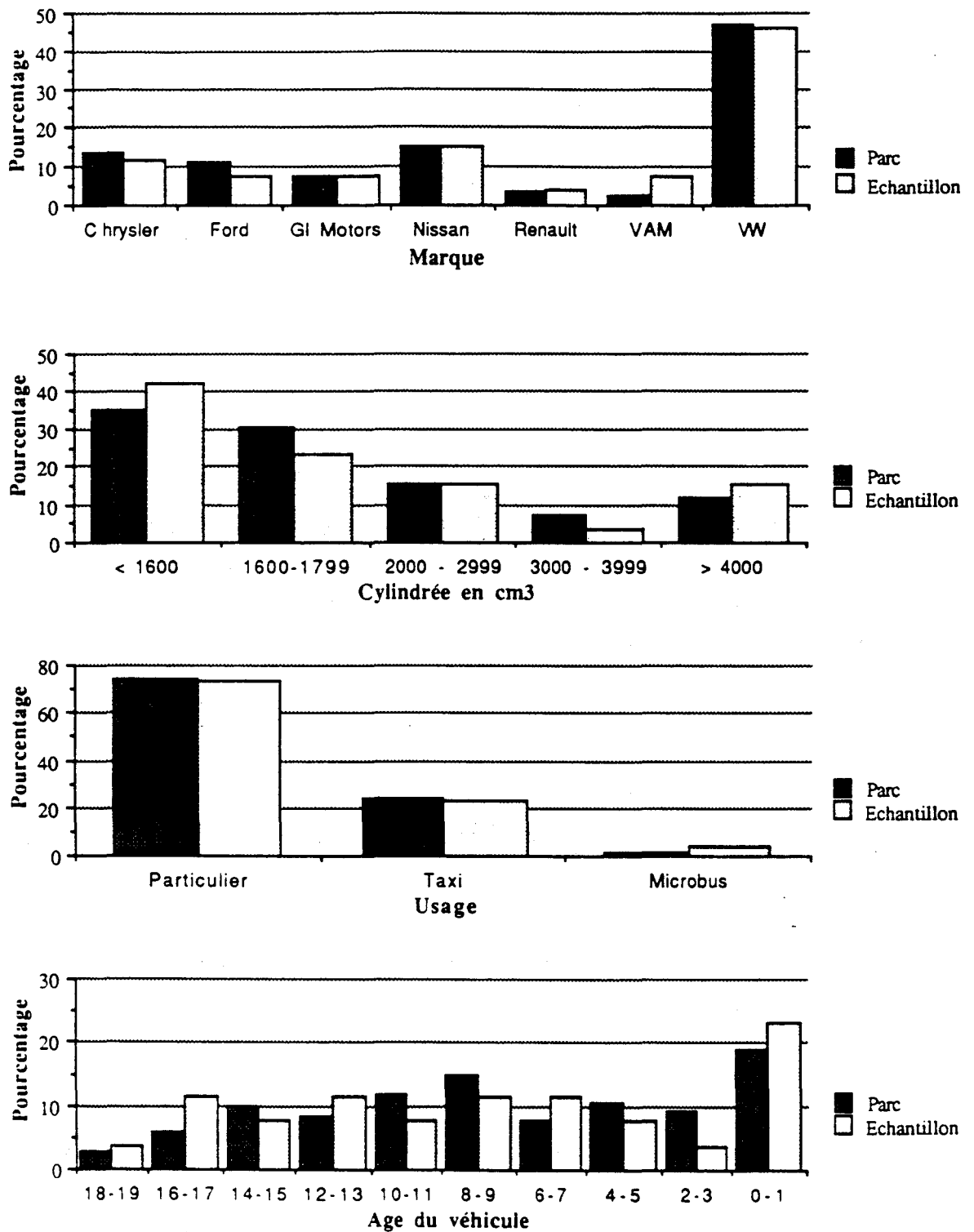


Figure 3.11 : Comparaison de la distribution des caractéristiques de l'échantillon de véhicules INRETS et de la totalité du parc automobile roulant de Mexico, pour l'année 1990 (146).

De plus, la distribution de l'usage des véhicules est bien respectée, sauf pour les microbus. Ces derniers ont été volontairement surpondérés car il est nécessaire d'en tester le plus grand nombre possible pour garder une bonne précision dans les résultats affichés.

★ Méthode de mesure des émissions de polluants

Les mesures de polluants à l'émission ont été effectuées pendant le trajet réel grâce à un système embarqué dans le véhicule, du nom de "mini-CVS" ("mini-Constant Volume Sampler"). Par cette technique, un embout fixé sur le pot d'échappement du véhicule, permet de prélever une fraction proportionnelle au débit total des gaz qui sont ensuite dilués avec de l'air ambiant, afin d'obtenir un prélèvement à débit constant (figure 3.12) (146).

Pendant la campagne, les véhicules sélectionnés sont équipés du mini-CVS dans le laboratoire de la SEDUE ("SEcretaria de Desarrollo Urbano y Ecologia" ou Secrétariat du Développement Urbain et Ecologique, appelé, depuis 1992, SEDESOL, et dont l'Institut National de l'Ecologie fait partie). Les échantillons de gaz dilués et d'air de dilution sont analysés dans le laboratoire de l'Institut Mexicain du Pétrole (IMP), selon des méthodes normalisées, rappelées précédemment dans le tableau 3.3.

L'avantage primordial du mini-CVS est que les mesures sont réalisées sur le terrain, pendant un parcours réel, ce qui permet d'éliminer les erreurs dues au choix d'un cycle cinématique ou, en général, à la reproduction d'un parcours sur banc à rouleau (technique du CVS) sur lequel est effectuée une simulation de la résistance à l'avancement et de l'inertie du véhicule. Lors de la mise au point de la technique du mini-CVS, effectuée en France par VAN RUYMBEKE (146), il a été estimé qu'il fallait un minimum de cinq essais identiques pour obtenir une donnée représentative des émissions d'un véhicule dans une situation bien définie.

★ Choix des voies de circulation

Les véhicules privés sont testés sur les trois classes distinctes de voies de circulation (VRP, VP et VS). Pour le cas des taxis, aucune mesure n'a été effectuée sur le réseau secondaire puisque les chauffeurs affirment utiliser peu ces catégories de routes.

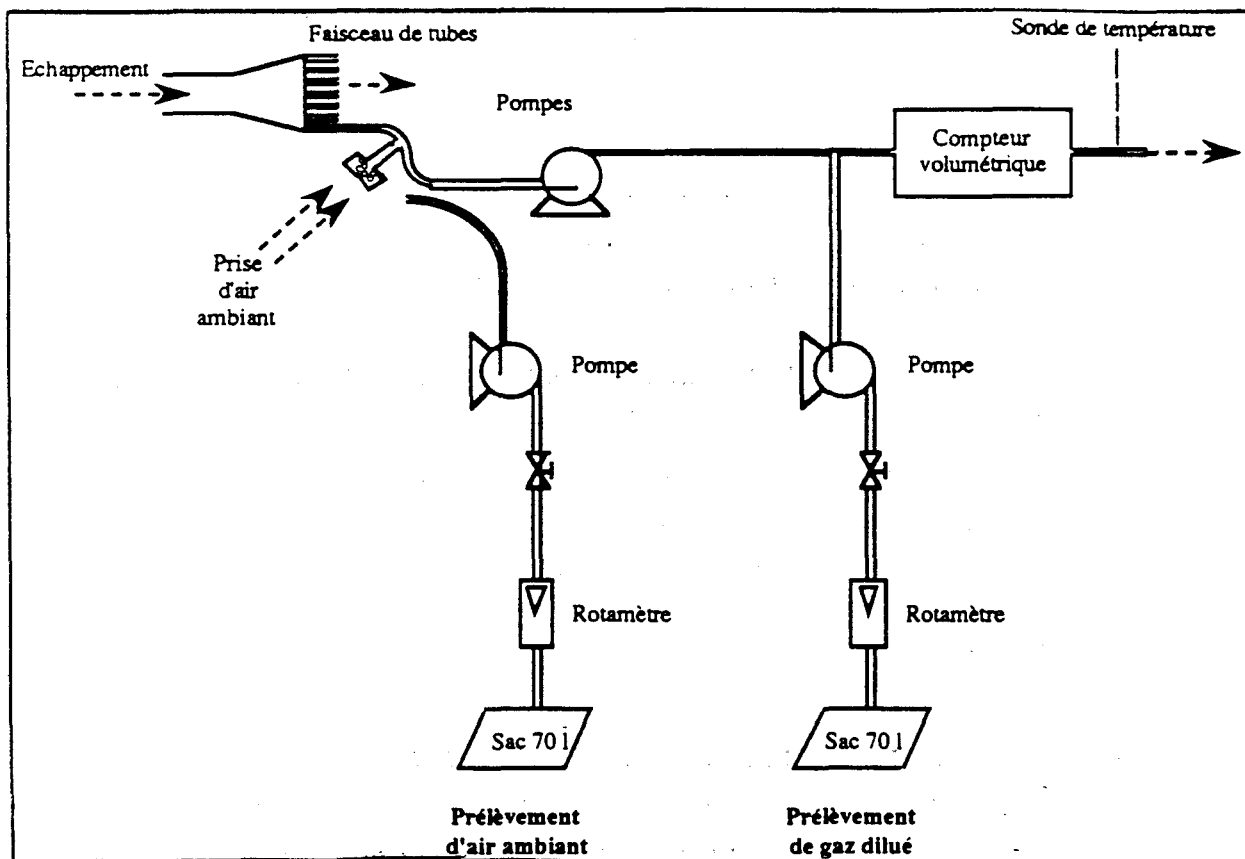


Figure 3.12 : Schéma de principe du mini-CVS utilisé pendant la campagne de mesure INRETS (146)

Pour des raisons pratiques et un gain de temps entre le temps de prélèvement et d'analyse, les voies de circulation sélectionnées sont systématiquement situées sur le trajet de la SEDUE vers l'IMP ou dans un rayon de 10 kilomètres autour de la SEDUE.

Il est également important de préciser que les parcours sont effectués par le conducteur habituel de la voiture, ce qui est un facteur important pour la représentativité des résultats.

3.2.2 - Exploitation des résultats

Les émissions unitaires des COV, NO_x et du CO mesurées pendant la campagne INRETS sont représentées sur la figure 3.13, en fonction de la vitesse moyenne des trajets effectués (146).

Les facteurs d'émissions des COV et du CO diminuent en général quand la vitesse moyenne des parcours effectués augmente. La tendance semble beaucoup plus forte pour les combis que pour les véhicules légers.

Pour les oxydes d'azote, le facteur d'émission est quasiment constant pour les véhicules légers, alors que la dispersion des résultats obtenus pour le cas des microbus, ne permet pas de conclure.

A partir des facteurs d'émissions ainsi estimés pour le cas de la ville de Mexico, nous avons déterminé des valeurs moyennes relatives à la circulation sur les différentes catégories de voies, ceci de la même manière que pour les résultats de la JICA, c'est-à-dire par interpolation entre des mesures expérimentales.

Le tableau 3.8 regroupe les résultats de facteurs d'émissions des polluants ainsi obtenus. De nouveau, les valeurs les plus importantes sont relevées pour les combis, ceci quel que soit le polluant considéré. Pour le CO et les COV, les facteurs d'émissions augmentent avec la vitesse moyenne de circulation et sont donc les plus faibles sur les VRP. A l'opposé, les émissions unitaires des NO_x sont environ deux fois plus importantes sur les VRP que sur les voies classifiées comme primaires et secondaires.

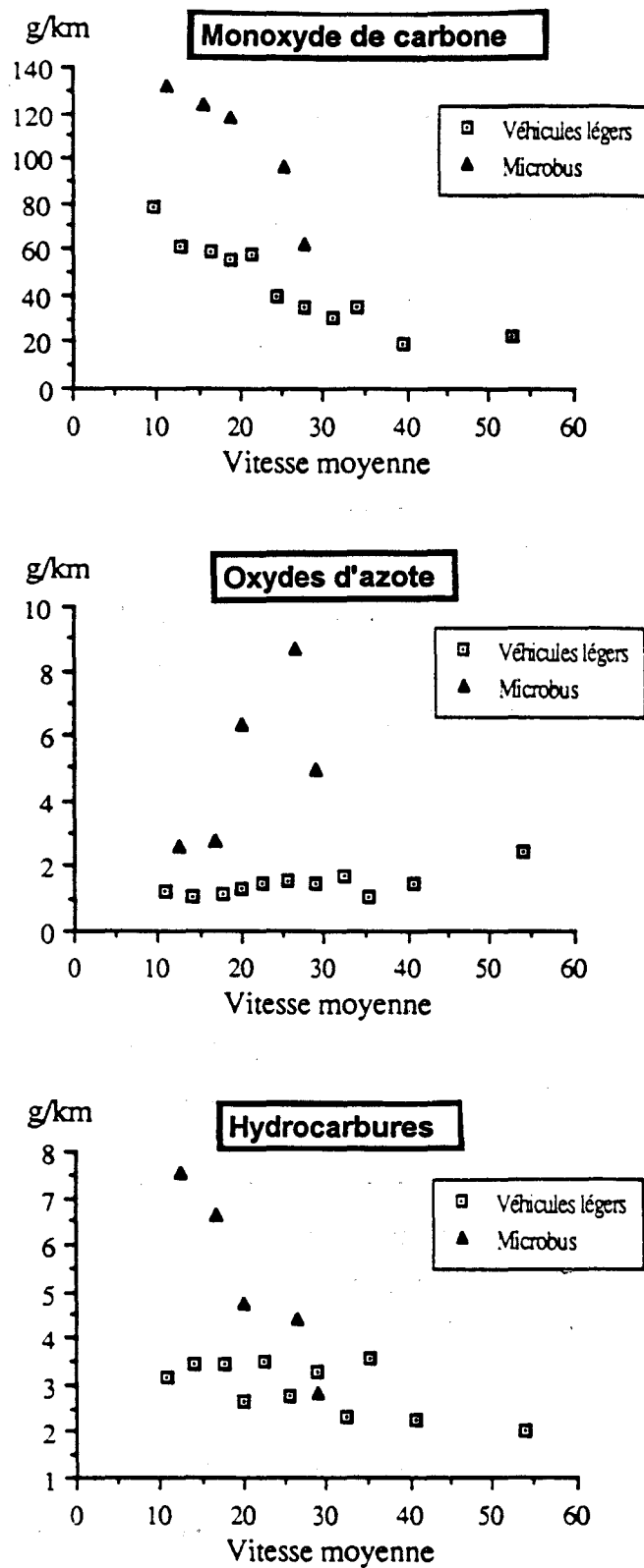


Figure 3.13 : Facteurs d'émissions moyens des polluants CO, COV et NOx, pour les véhicules légers et les combis (ou microbus), mesurés lors de la campagne de mesures INRETS (146)

TABLEAU 3.8

Facteurs d'émissions moyens des polluants, pour les véhicules légers et les combis, en fonction du type de voie de circulation, (obtenus d'après les résultats de la campagne de mesure INRETS)

CLASSE DE VEHICULES	TYPE DE VOIE	EMISSIONS UNITAIRES (en g / km)		
		CO	COV	NOx
Véhicules légers	VRP	23,5	1,8	2,1
	VP	36,3	2,9	1,1
	VS	58	3,2	1,1
Combis	Tous types	110,6	4,4	6,8

3.3 - Application du modèle MOBILE-4 à la ville de Mexico

Dans l'objectif d'approfondir l'étude comparative des facteurs d'émissions de polluants d'origine automobile, estimés par les deux études précédentes, nous avons réalisé quelques essais d'application du modèle mathématique MOBILE-4 à l'agglomération de Mexico.

3.3.1 - Principe du modèle

Le modèle MOBILE-4, que nous avons appliqué à la ville de Mexico, a été développé par l'U.S. EPA et commercialisé par la Société Trinity Consultants (150). Il permet de quantifier les facteurs d'émissions des hydrocarbures (HC), du monoxyde de carbone (CO) et des oxydes d'azote (NOx), pour les véhicules à moteur de type essence ou diesel.

MOBILE-4 peut prendre en compte deux types de régions à étudier, selon son altitude (basse ou haute altitude), comme le définit la figure 3.14. Pour chacune des régions étudiées, les calculs peuvent être effectués pour huit catégories différentes de véhicules, indiquées sur le tableau 3.9 (150).

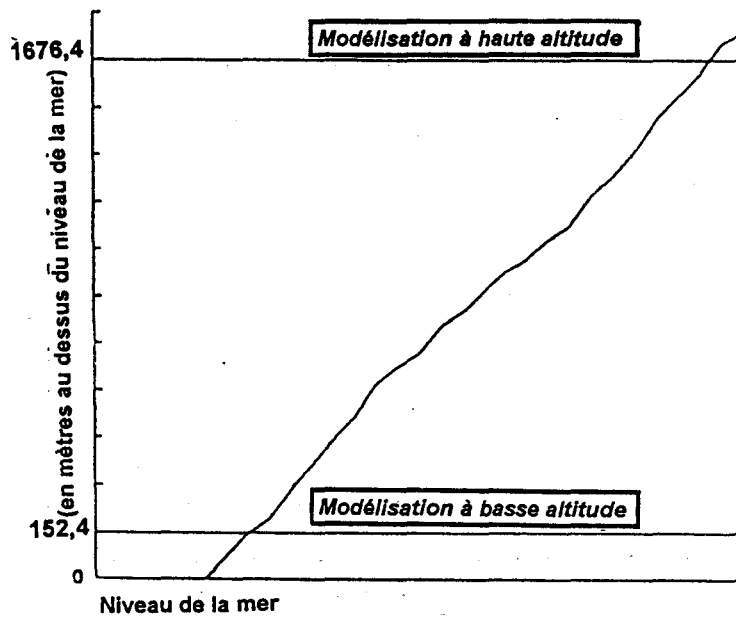


Figure 3.14 : Représentation des types de régions considérées dans le modèle MOBILE-4 (150)

TABLEAU 3.9

Catégories de véhicules considérées dans le modèle MOBILE-4 (150)

TYPE DE VEHICULES	DIFFERENTES CLASSES	SIGLE
VEHICULES ESSENCE	1 - Véhicules utilitaires légers (véhicules pour passagers)	LDGVs
	2 - Camionnettes utilitaires	LDGTs
	2a - poids inférieur à 2,2 tonnes	LDGT1
	2b - poids supérieur à 2,2 tonnes	LDGT2
	3 - Véhicules utilitaires lourds (camions à usage commercial de poids supérieur à 7,4 tonnes)	HGVS
	4 - Motocyclettes	MCs
VEHICULES DIESEL	5 - Véhicules utilitaires légers	LDDVs
	6 - Camionnettes utilitaires	LDDTs
	7 - Véhicules utilitaires lourds	HDDVs

Les facteurs d'émissions des polluants sont calculés à partir de facteurs de base pour chaque type de véhicule d'une année-modèle donnée, déterminés à partir de mesures en laboratoire. Un total de 20 année-modèles peuvent intervenir dans les calculs. Des corrections sont alors appliquées à chaque facteur de base, afin de tenir compte de l'effet de différents paramètres tels que: le kilométrage annuel moyen de chacune des classes de véhicules, la température, les caractéristiques de l'essence utilisée (volatilité,...) ou l'utilisation d'éventuels dispositifs de réduction des émissions (pot catalytique, recirculation des gaz d'échappement...).

Notons que le modèle MOBILE-4 permet également de considérer dans le calcul des facteurs d'émissions des polluants, la part qui peut être attribuée aux pertes par évaporation.

3.3.2 - Résultats obtenus

Les facteurs d'émissions des polluants dans la ville de Mexico, que nous avons obtenus à partir de l'application du modèle MOBILE-4, sont rassemblés sur le tableau 3.10.

Les calculs peuvent être effectués pour différentes vitesses moyennes de circulation; nous avons donc sélectionné trois vitesses correspondant aux trois catégories de voies présentes à Mexico, d'après les résultats indiqués dans le chapitre 1.2 :

- voies rapides privilégiées : 54 km/h
- voies primaires : 27 km/h
- voies secondaires : 21 km/h.

Pour le cas des combis, nous ne considérerons évidemment que les facteurs d'émissions calculés par le modèle, pour la vitesse moyenne de 21 km/h.

TABLEAU 3.10

Facteurs d'émissions moyens des polluants, pour les véhicules légers et les combis, en fonction du type de voie de circulation (obtenus par l'application du modèle MOBILE-4)

CLASSE DE VEHICULES	TYPE DE VOIE	EMISSIONS UNITAIRES (en g / km)		
		CO	COV	NO _x
Véhicules légers	VRP	9,3	0,7	0,8
	VP	18,2	1,3	0,9
	VS	22,6	1,7	0,9
Combis	Tous types	43,4	3,3	1,2

Les valeurs de facteurs d'émissions les plus élevées correspondent de façon générale au cas des combis et à celui des véhicules légers circulant sur les voies dites secondaires. Notons cependant que les émissions de NO_x relatives aux véhicules légers varient très peu ou pas du tout selon le type de voie considéré.

Le nombre important des données d'entrées de précision nécessaires à l'application du modèle MOBILE-4 nécessiterait une étude spécifique qui supposerait l'acquisition de nombreux paramètres qui nous sont encore inconnus, au stade de notre étude; ceci nous a obligé à faire intervenir dans les données d'entrées, des valeurs par défaut qui sont conseillées par l'U.S. EPA. Celles-ci ne sont pas évidemment spécifiques de la ville de Mexico, ce qui influe donc fortement sur la représentativité réelle des facteurs d'émissions que nous avons obtenus.

3.4 - Comparaison des émissions unitaires de polluants calculées à partir des différentes études

Une synthèse des facteurs d'émissions moyens des polluants d'origine automobile à Mexico, obtenus par l'exploitation des études précédentes, est représentée sur le tableau 3.11. Le tableau 3.12 indique les écarts entre les facteurs d'émissions des polluants, calculés à partir de l'exploitation des différentes études.

TABLEAU 3.11

Comparaison des facteurs d'émissions des polluants d'origine automobile, déterminées à partir de trois études différentes, pour les véhicules légers et les combis

POLLUANT	TYPE DE VEHICULES	TYPE DE VOIES	FACTEURS D'EMISSIONS (en g/ km)		
			INRETS	JICA	MOBILE 4
CO	Véhicules légers	VRP	23,5	22,3	9,3
		VP	36,3	36,9	18,2
		VS	58,0	40,3	22,6
	Combis	-	110,6	42,6	43,4
COV	Véhicules légers	VRP	1,8	1,4	0,7
		VP	2,9	2,9	1,3
		VS	3,2	3,2	1,7
	Combis	-	4,4	5,7	3,3
NOx	Véhicules légers	VRP	2,1	0,8	0,8
		VP	1,1	1,0	0,9
		VS	1,1	1,0	0,9
	Combis	-	6,8	5,7	1,2

TABLEAU 3.12

Écarts entre les facteurs d'émissions des polluants d'origine automobile, obtenus à partir des différentes études

POLLUANT	TYPE DE VEHICULES	TYPE DE VOIES	ECARTS (en pourcentage)*		
			(INRETS - JICA)	(INRETS - MOBILE 4)	(JICA - MOBILE 4)
CO	Véhicules légers	VRP	5,2	60,3	58,2
		VP	1,5	49,8	50,6
		VS	30,5	61	43,9
	Combis	-	61,5	60,7	1,9
COV	Véhicules légers	VRP	20,3	61,5	51,7
		VP	0,3	54,4	54,3
		VS	0,3	48,4	48,6
	Combis	-	22,8	24,8	41,9
NOx	Véhicules légers	VRP	62,6	63,1	1,3
		VP	9,8	19,6	10,9
		VS	16,7	19,3	3,2
	Combis	-	16,7	82,6	79,1

* ECART (X₁ - X₂) % = $\frac{X_1 - X_2}{X_1} \times 100$

De façon générale, nous pouvons relever que les facteurs d'émissions obtenus par l'application du modèle MOBILE-4 au cas de Mexico, sont assez éloignés des résultats que nous avons obtenus par l'exploitation des études JICA et INRETS. Ils sont dans la plupart des cas sous-prédictifs par rapport à ces deux dernières études.

On peut attribuer les différences observées au fait que les essais d'application du modèle MOBILE-4 à la ville de Mexico ont été effectués avec un nombre insuffisant de données d'entrée spécifiques aux conditions de circulation automobile à Mexico. De plus, les études JICA et INRETS consistent en des recherches expérimentales pour obtenir des facteurs d'émissions de polluants les plus représentatifs de la situation réelle.

Nous nous attacherons plutôt à comparer les résultats finaux des études JICA et INRETS entre elles. Les facteurs d'émission de polluants obtenus dans les deux cas sont en général assez proches, même si les écarts obtenus sont compris entre 0,3% et 61,5%.

En fait, la comparaison JICA-INRETS s'avère satisfaisante, étant donné que les techniques employées pour les deux études (CVS et mini-CVS respectivement) entraînent des hypothèses différentes dans chacun des cas.

En effet, rappelons que l'étude JICA, nécessitant l'utilisation d'un banc à rouleau, a été réalisée à partir de plusieurs cycles de conduite plus ou moins normalisés, mais que l'on peut supposer peu représentatifs des conditions de circulation réelles dans l'agglomération de Mexico. Dans tous les cas, de telles études posent le problème de la représentativité de l'échantillonnage des véhicules testés, qui est sans aucun doute différente d'une étude à l'autre.

Le tableau 3.13 résume les principales différences entre les résultats des études JICA et INRETS, qui concernent essentiellement le monoxyde de carbone et les oxydes d'azote.

TABLEAU 3.13

Principales différences entre les facteurs d'émission de polluants obtenus d'après les études JICA et INRETS

TYPE DE VOIE	POLLUANT	Facteurs d'émission (en g / km)	
		étude JICA	étude INRETS
Véhicules légers			
VRP	NOx	0,8	2,14
VS	CO	40,28	57,98
Combis			
Tout type	CO	42,6	110,6

Les émissions de CO à faible vitesse (cas des combis en général et des véhicules légers sur voies secondaires) présentent une disparité importante pouvant atteindre un facteur deux entre les résultats issus des études JICA et INRETS. Une différence notable peut également être observée pour le cas des oxydes d'azote, pour une vitesse moyenne de circulation importante (cas des véhicules légers sur voies rapides privilégiées).

Par ailleurs, nous pouvons relever l'excellente concordance entre les deux études concernant les facteurs d'émissions de COV pour les véhicules légers sur voies primaires et secondaires (0,3% d'écart) et les facteurs d'émissions de CO pour les véhicules légers sur voies primaires (1,5% d'écart).

3.5 - Comparaison des émissions unitaires de polluants à Mexico avec les normes à l'émission

Les facteurs d'émissions des polluants, moyennés pour les trois types de voies de circulation (VRP, VP et VS) pour le cas des véhicules légers sont comparés aux normes d'émission à l'échappement fixés au Mexique et en vigueur pour l'année 1990 (tableau 3.14).

TABLEAU 3.14

Comparaison des facteurs d'émissions moyens de polluants, pour les véhicules légers et des normes d'émissions à l'échappement, en vigueur au Mexique en 1990

ORIGINE DES DONNEES	FACTEURS D'EMISSION (en g / km)		
	CO	COV	NOx
Etude JICA	33,2	2,5	0,9
Etude INRETS	39,3	2,6	1,4
Norme	18,0	1,8	2,0

Les facteurs d'émissions moyens obtenus d'après les études JICA et INRETS, qui sont d'ailleurs relativement proches, sont nettement supérieurs aux valeurs limites fixées par la norme, pour le monoxyde de carbone et les COV. A l'opposé, elles sont inférieures à la norme pour le cas des oxydes d'azote.

4 - MISE AU POINT D'UN LOGICIEL DE CALCUL DES EMISSIONS AUTOMOBILES APPLIQUE A MEXICO

4.1 - Méthodologie suivie

Pour appliquer la méthodologie de calcul mise au point, il est nécessaire d'effectuer au préalable un maillage de la zone qui fera l'objet de l'étude (figure 3.15) (145). La finesse du maillage nous est imposée par la nécessité d'obtenir des données d'émissions de polluants pour chaque km², en vue d'effectuer, dans la suite de nos travaux, une modélisation de la formation de l'ozone dans la ville de Mexico. Ainsi, nous décrivons par la suite la méthodologie de calcul des émissions d'origine automobile pour une maille donnée.

Le logiciel que nous avons mis au point à la suite de l'étude permet d'étendre les calculs à la totalité des mailles représentant la zone à étudier. La seule donnée d'entrée nécessaire est la position de la maille que l'on veut étudier, ceci par la définition des coordonnées du centre de celle-ci, soit X_0 (abscisse) et Y_0 (ordonnée).

Il nous faut dissocier le cas des voies rapides privilégiées (VRP) et des voies primaires (VP) de celui des voies secondaires (VS) puisque les données de base dont nous disposons pour calculer les émissions des véhicules en circulation sur ces voies sont différentes. D'une manière générale, les émissions d'origine automobile de chaque polluant peuvent être définies à partir des facteurs d'émissions de ce polluant et du nombre de kilomètres parcourus par la totalité des véhicules, dans la zone étudiée et pour une période donnée.

4.1.1 - Détermination du nombre de kilomètres parcourus par jour

4.1.1.1 - Cas des voies rapides privilégiées et primaires

★ Données de base

Nous disposons de résultats de comptages de véhicules réalisés par le Département du District Fédéral (DDF) en 1986 et dont le détail figure dans l'annexe 2.

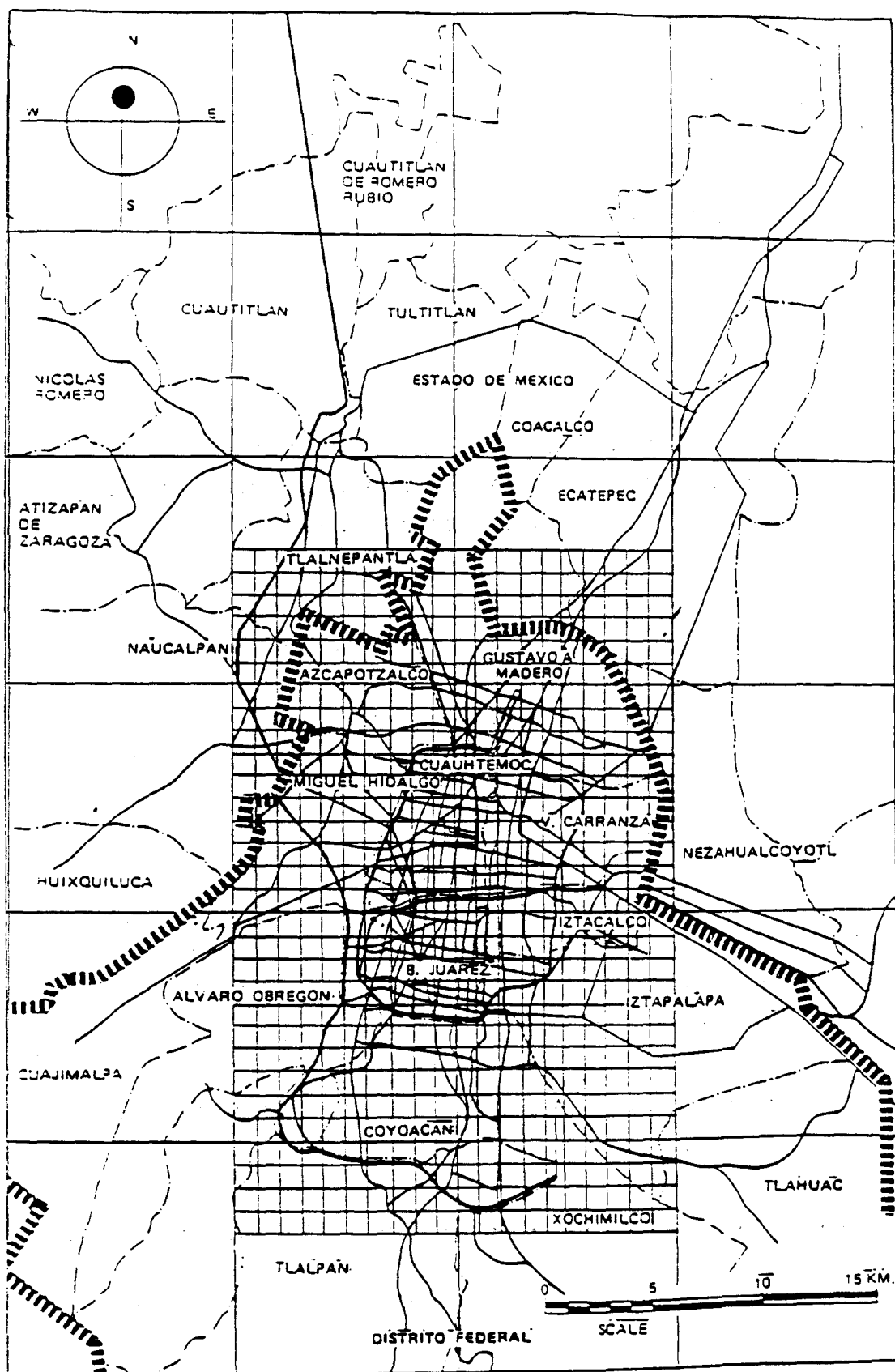


Figure 3.15 : Représentation du maillage appliqué à la ville de Mexico pour la quantification des émissions de polluants d'origine automobile (145)

L'étude a eu lieu durant trois mois successifs (septembre à novembre 1986), en continu, sur 189 sites de surveillance de la circulation automobile sélectionnés à la fois sur les VRP et les VP (figure 3.16) (149). Les véhicules pris en compte lors des comptages sont les voitures, les bus, les combis ou minibus et les véhicules de marchandise. Cependant, les documents concernant cette étude n'indiquent pas si les comptages de véhicules ont été effectués dans un seul sens de circulation ou dans les deux, ce qui est primordial pour la précision de notre travail.

Pour éliminer cette incertitude majeure, les résultats d'une étude similaire effectuée trois ans plus tôt par le même organisme ont été dépouillés (149). Les mesures avaient alors porté sur 122 points de surveillance disposés sur les principales voies de Mexico et dans les deux sens de circulation.

La comparaison entre les résultats des deux études de la DDF, effectuées en 1983 et en 1986 respectivement, ont permis de conclure que les comptages de 1986 portaient sur les deux sens de circulation puisque les valeurs sont du même ordre de grandeur qu'en 1983:

Le tableau 3.15 donne les résultats des comptages journaliers de véhicules sur quelques voies principales (145).

Les flux moyens les plus importants sont observés sur les voies rapides privilégiées, notamment la voie Tlalpan, le Circuit Intérieur, l'Anneau Périphérique et la voie M.Aleman.

Cependant, sur une même voie, le trafic journalier de voitures peut être très différent selon l'emplacement. Par exemple, sur la voie Tlalpan, le flux de véhicules est compris entre 230 110 et 23 489 automobiles par jour, selon le site de mesure, soit une différence de 206 621 unités.

Notons également que le trafic nocturne est relativement important dans une ville comme Mexico, puisqu'il atteint environ 25 % du trafic journalier total. La circulation des automobiles pendant la nuit est aussi importante sur les voies rapides privilégiées que sur les voies primaires.

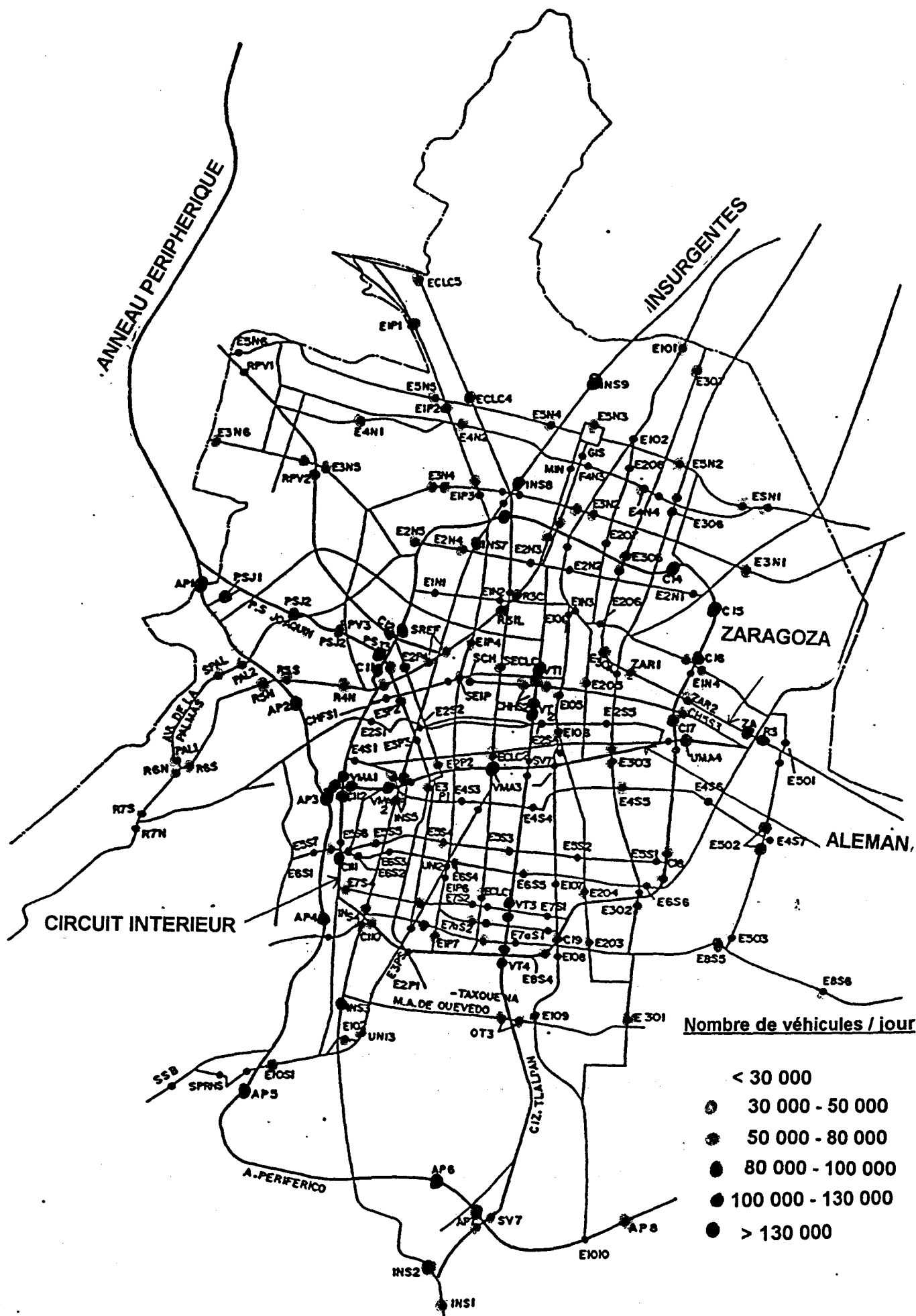


Figure 3.16 : Emplacements des sites de comptage des véhicules automobiles pris en compte dans l'étude JICA (149)

TABLEAU 3.15

**Résultats des comptages journaliers de véhicules,
sur quelques voies principales de Mexico (145)**

NOM DE LA VOIE	TYPE	NOMBRE DE SITES DE COMPTAGE	TRAFIC MAXIMUM (véhicules / jour)	TRAFIC MINIMUM (véhicules / jour)	% DU TRAFIC NOCTURNE
Anneau Périphérique	VRP	8	164 200	50 995	26
Circuit Intérieur	VRP	12	203 260	33 580	26
Voie Tlalpan	VRP	7	230 110	23 489	27
Voie M. Aleman	VRP	5	163 000	62 260	27
Eje 1 Norte	VP	4	72 155	22 910	20
Eje 1 Poniente	VP	7	64 640	23 056	24
Eje 1 Oriente	VP	10	68 120	17 753	26
Insurgentes	VP	9	120 672	34 463	25
Reforma	VP	9	86 040	18 243	22

★ **Méthodologie suivie pour l'estimation du trafic routier**

Pour chaque voie i présente dans la maille m à étudier, il faut déterminer :

- le trafic T_{im} de la voie i présente dans la maille m à partir des résultats de comptage des véhicules,
- la longueur L_{im} de la portion de voie i dans la maille m .

Le nombre de kilomètres K_{im} parcourus par jour sur la voie i dans la maille étudiée est défini alors par la relation suivante :

$$K_{im} = T_{im} \times L_{im}$$

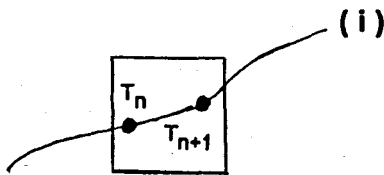
Le nombre total de kilomètres parcourus par jour sur toutes les portions de voies présentes dans la maille m considérée est :

$$K_m = \sum_i K_{im} = \sum_i T_{im} \times L_{im}$$

- Estimation du trafic T_{im} sur la voie i située dans la maille m

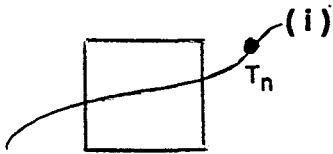
Pour estimer le trafic sur une portion de voie située dans la maille étudiée à partir de résultats de comptages, plusieurs cas de figures peuvent se présenter :

- 1 - Cas où au moins un point de comptage se situe sur la portion de voie i dans la maille m



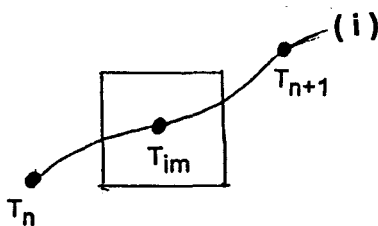
Le trafic T_{im} est estimé à la moyenne des trafics connus dans la maille m .

- 2 - Cas où l'on ne dispose pas de comptage dans la maille mais d'un comptage très proche dans une maille voisine de valeur T_n



Le trafic dans la maille m est estimé à la valeur T_n .

- 3 - Cas où il n'existe pas de comptage dans la maille m mais deux points de comptage sont situés sur la même voie de part et d'autre de cette maille



L_n et L_{n+1} = longueurs de voie respectives entre les points T_{im} et T_n , T_{im} et T_{n+1} , situées sur la voie i .

La valeur du trafic entre les deux points de comptage effectifs T_n et T_{n+1} est estimé par une interpolation de type barycentrique entre ces deux points. Ainsi, le trafic T_{im} en un des points de la voie i située dans la maille étudiée m , est obtenu par la relation suivante :

$$T_{im} = \frac{L_n \cdot T_{n+1} + L_{n+1} \cdot T_n}{L_n + L_{n+1}}$$

Cette formule traduit implicitement l'hypothèse selon laquelle le trafic dans une maille a une probabilité plus forte d'être proche du trafic du point de comptage le plus près de la maille que de celui le plus éloigné ce qui se traduit par la relation: $\lim T_{im} = T_n$ si $L_{n+1} \rightarrow 0$. Si $L_n \sim L_{n+1}$, la formule revient à prendre la moyenne des trafics.

D'autres modèles auraient pu traduire cette hypothèse ; cependant la formule la plus simple donnant des résultats acceptables a été retenue.

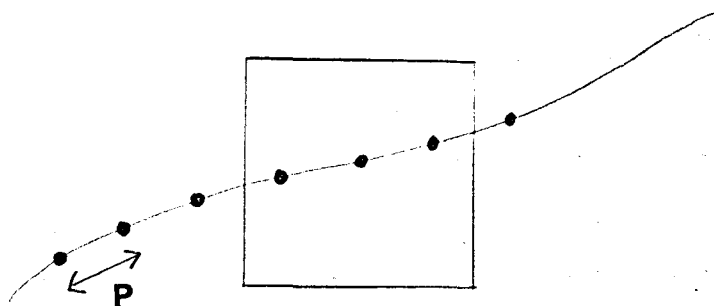
4 - Cas où aucun point de comptage n'est disponible dans la maille m et où les points de comptage sur la voie i sont relativement éloignés de cette maille

Le trafic est estimé à partir de l'évolution de la circulation sur la voie i qui est définie d'après les sites de comptage connus et en fonction de la situation de la voie i par rapport aux autres routes.

5 - Cas où aucun renseignement de trafic n'est disponible pour la voie étudiée sur toute sa longueur

Dans ce cas, une estimation du trafic est réalisée en effectuant une moyenne des trafics sur les voies de la même espèce dans la maille étudiée.

Le logiciel que nous avons conçu résout de manière systématique les cas de figures 1, 2, et 4. Tout d'abord, l'utilisateur doit choisir un pas de travail P qui correspond à la distance entre deux points de comptage, effectifs ou calculés, comme l'indique le schéma suivant :



Plus le pas choisi sera petit, plus les calculs seront effectués de manière fine. Entre deux points de comptage réels et pour chaque unité du pas de travail P choisi, la valeur du trafic est estimée par une interpolation du type barycentrique.

A chaque extrémité de voie, nous avons systématiquement attribué une valeur de comptage "estimée" en observant l'évolution du nombre de véhicules sur la voie ou la situation de celle-ci par rapport aux autres voies. Ces estimations, effectuées manuellement, nous permettent de tenir compte, lors des interpolations, de la décroissance (ou croissance) du trafic en début ou en fin de voie ; cela évite de considérer systématiquement que le nombre de véhicules reste inchangé entre le début d'une voie et le premier point de comptage sur cette voie ou entre le dernier point de comptage présent sur une voie et la fin de celle-ci.

Par cette manière de procéder, nous résolvons le problème exposé par le cas de figure 5.

- Estimation de la longueur L_{im} de la portion de voie i dans la maille m

Les points de comptages réels ou calculés par interpolation qui se trouvent dans la maille étudiée sont sélectionnés par comparaison de leurs coordonnées avec celles des quatre extrémités de la maille carrée.

La longueur de la voie i dans la maille m est alors estimée par la formule suivante :

$$L_{im} = (N_{im} - 1) \times P$$

avec : N_{im} = nombre de points de comptage total (réels ou pas), situés sur la voie i, dans la maille m, après sélection du pas de travail,

P = pas de travail (défini précédemment).

4.1.1.2 - Cas des voies secondaires

★ Données de base

Pour le cas des voies secondaires, nous disposons de résultats de photographies aériennes prises par l'Agence de Coopération Internationale du Japon (JICA) en 1987.

Les résultats expriment le nombre de véhicules présents sur les voies secondaires par km² de terrain, ceci en plusieurs sites de la ville (annexe 3). Les données disponibles concernent 118 mailles de 1 km² chacune, sur les 684 mailles que nous avons entrepris d'étudier.

Une distinction est réalisée entre les véhicules en circulation et ceux en stationnement, ce qui est important pour effectuer une bonne estimation des émissions de polluants d'origine automobile.

Nous ferons ainsi l'hypothèse que la quantité de véhicules, en stationnement dans une maille, est constante, c'est-à-dire que si un véhicule en arrêt démarre, un autre est supposé s'arrêter.

La période de temps sur laquelle la totalité des photographies aériennes a été prise n'est pas précisée sur les documents relatifs à l'étude. Cependant, les horaires de travail se répartissant entre 9 heures et 17 heures, il a été estimé que les mesures ont été effectuées sur une durée totale de 6 heures environ, entre 10 et 16 heures. Les horaires compris entre 9 et 10 heures ou 16 et 17 heures correspondraient aux temps nécessaires aux préparatifs de manipulations et au rangement du matériel respectivement.

Le tableau 3.16 résume les densités de véhicules mesurées sur les voies secondaires dans les diverses unités administratives de la Zone Métropolitaine de Mexico (145).

La valeur la plus élevée est observée pour la zone Cuauhtemoc située au centre de la ville et où sont situés de nombreux pôles d'activité, avec une majorité de véhicules légers (80,9 %). Les camions et combis correspondent à 9,5 % et 7,9 % respectivement des véhicules à moteur circulant sur les voies secondaires dans cette zone. Quant aux autobus, leur part est particulièrement faible (1,7 %).

Le quartier Tlahuac, situé au sud-ouest de la ville, possède la densité de véhicules sur les voies secondaires la plus faible de la ville. On peut cependant remarquer dans cette région, une part moins importante de véhicules légers, en faveur des camions (22,4 %) et des combis (22,4 %).

TABLEAU 3.16

Densité moyenne des véhicules circulant sur les voies secondaires dans différentes régions de Mexico, entre 10 et 16 heures (145)

NOM DE LA DELEGATION OU MUNICIPALITE	NOMBRE DE MAILLES (de 1 km ²)	NOMBRE DE VEHICULES PAR KM ²				TOTAL
		Voitures	Bus	Camions	Combis	
Alvaro Obregon	6	164	6	16	14	200
Atzacotalco	7	126	9	25	9	169
Benito Juarez	12	322	5	30	28	385
Coyocan	15	307	4	29	26	366
Cuauhtemoc	22	509	10	60	50	629
Gustavo A. Madero	7	109	8	11	9	137
Iztacalco	5	62	3	12	10	87
Iztapalapa	11	112	5	26	14	157
Magdalena Contreras	3	154	4	27	7	92
Miguel Hidalgo	10	202	7	18	15	242
Tlahuac	2	28	4	13	13	58
Tlalpan	4	106	4	12	11	133
Venustiano Carranza	10	149	14	20	15	198
Xochimilco	1	118	4	14	6	142
Etat de Mexico	5	114	10	31	19	174
ZMCM	120	241	23	7	29	300

Les autobus circulent également en nombre plus important (6,9 %).

Il semble donc que la ville de Mexico soit relativement hétérogène quant au nombre et au type des véhicules circulant sur les voies secondaires.

La figure 3.17 représente les données disponibles de densité des véhicules positionnées sur la carte maillée de Mexico qui est la même que celle que nous avons utilisée pour la détermination du nombre de kilomètres parcourus sur les voies rapides privilégiées et primaires.

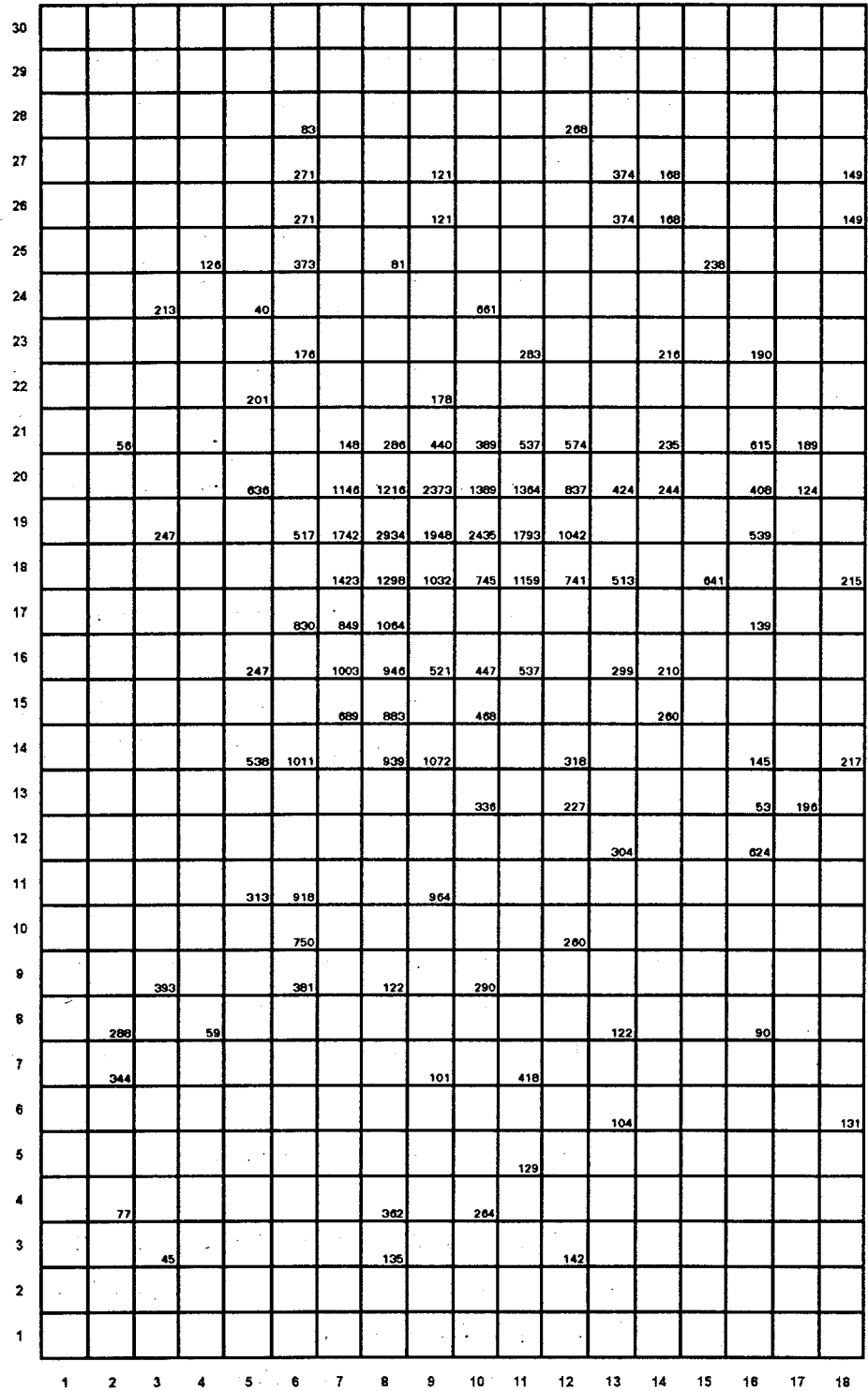


Figure 3.17 : Représentation des données disponibles de densités des véhicules dans les différentes mailles représentatives de l'agglomération de Mexico, entre 10 et 16 heures

★ **Interpolation des résultats à la totalité des mailles**

Les valeurs mesurées sur le terrain par photographies aériennes ne couvrent pas toutes les mailles de la carte, c'est-à-dire chaque kilomètre carré de la région que nous souhaitons étudier.

Il nous a donc fallu trouver une méthode d'interpolation adaptée afin d'estimer le nombre de véhicules en circulation dans les mailles pour lesquelles aucune photographie aérienne n'a été prise. Or, l'analyse des résultats obtenus par la JICA montre que les valeurs des densités de véhicules présents sur les voies secondaires sont très dispersées. Pour cette raison, toute méthode d'interpolation classique donne des résultats incohérents. En effet, les valeurs de densités de véhicules estimées dans certaines régions de la ville apparaissent, de cette façon, aberrantes.

La solution que nous avons retenue est d'effectuer la moyenne entre les cinq valeurs les plus proches mesurées par photographies aériennes. L'approximation ainsi effectuée et testée auparavant sur des mailles dont la densité de véhicules était connue, est apparue relativement satisfaisante.

★ **Calcul du nombre de kilomètres parcourus entre 10 et 16 heures sur les voies secondaires**

Le nombre de kilomètres parcourus par la totalité des véhicules circulant pendant les heures de mesures de la JICA, c'est-à-dire entre 10 et 16 heures, sur les voies secondaires présentes dans une maille, est noté $K(VS)_{hm}$ et peut être défini par l'expression suivante :

$$K(VS)_{hm} = N(VS)_{hm} \times D(VS)$$

avec: $N(VS)_{hm}$ = nombre de véhicules présents sur les voies secondaires d'une maille, entre 10 et 16 heures (d'après l'exploitation des photographies aériennes),

$D(VS)$ = distance moyenne parcourue par un véhicule sur les voies secondaires présentes dans la maille traversée.

Nous avons émis l'hypothèse que cette distance $D(VS)$ est comprise entre l'arête de la maille et la diagonale de celle-ci, ce qui correspond à une valeur moyenne de $\frac{(1 + \sqrt{2})}{2}$ km soit $\sim 1,21$ km par maille de 1 km².

Nous avons tenté de cerner l'influence de l'erreur commise sur l'estimation de cette distance sur les valeurs finales de densités de polluants pour une maille de 1 km². Celle-ci s'est avérée négligeable puisque les émissions de polluants sur les VRP et VP sont, dans la plupart des cas, largement plus importantes.

4.1.2 - Détermination du nombre de kilomètres parcourus par tranche horaire

Dans le but d'effectuer un calcul final des émissions de polluants pour chaque heure de la journée, nous avons cherché à répartir les valeurs journalières du nombre de kilomètres parcourus sur les voies rapides privilégiées et primaires pour chaque tranche horaire considérée.

Une étude effectuée par la JICA en 1987 nous a permis d'obtenir la distribution horaire du trafic durant 24 heures sur trois voies rapides privilégiées : l'Anneau Périphérique, la voie Tlalpan et le Circuit Intérieur (figure 3.18) (145). La distinction est faite entre les jours de semaine ou de week-end.

Les profils des distributions horaires du trafic pour les trois voies sont très proches. Le trafic est quasiment nul entre 1 heure et 4 heures le matin ; il commence à augmenter de façon importante dès 6 heures, pour atteindre une valeur plus ou moins constante selon les voies à partir de 8 heures et ceci jusqu'aux environs de 22 heures.

Seul le Circuit Intérieur présente une pointe du trafic vers 9 heures et une diminution de celui-ci vers 12 heures. En fait, la circulation de cette voie desservant le centre de Mexico est fortement tributaire des horaires suivis par les employés du secteur tertiaire. Rappelons que la densité de trafic nocturne est importante à Mexico jusqu'aux environs de 1 heure le matin, ce qui est totalement différent du style de vie européen.

Aucune étude dont nous possédons les résultats ne fournit de renseignements sur les fluctuations horaires du trafic sur le réseau routier primaire et secondaire.

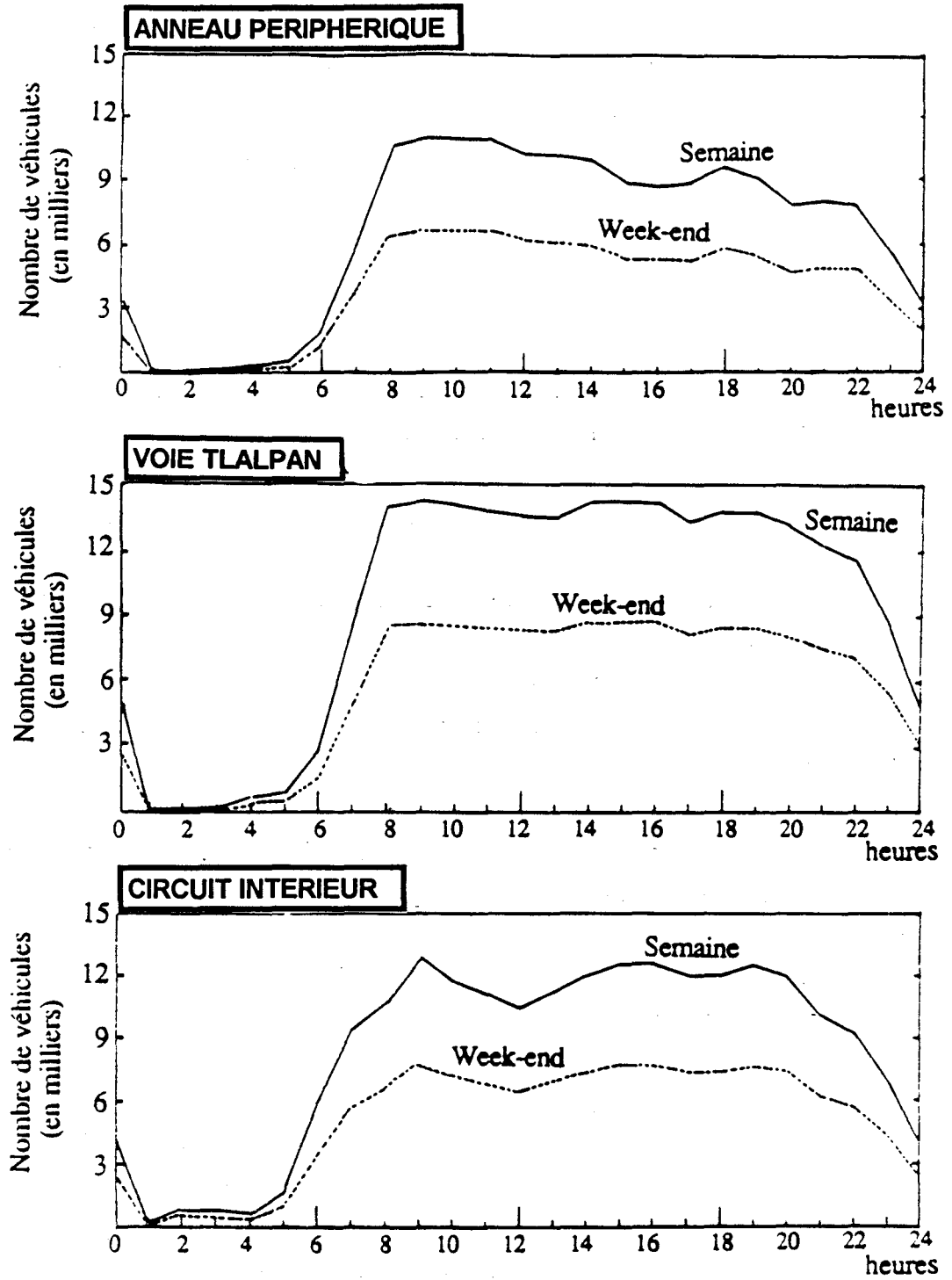


Figure 3.18 : Distribution horaire du trafic sur trois voies rapides privilégiées, déterminée pour le mois de juillet 1987 (145)

Nous ferons donc l'hypothèse selon laquelle la répartition horaire du trafic pour ces deux réseaux est semblable à celle des voies rapides privilégiées.

4.1.2.1 - Cas des voies rapides privilégiées et primaires

La moyenne des pourcentages horaires du trafic sur les voies rapides privilégiées et primaires étudiées sera donc appliquée aux kilomètres parcourus par jour afin d'obtenir sur chacune des voies rapides privilégiées et primaires, le nombre de kilomètres parcourus pour chaque tranche horaire selon les formules respectives :

$$K(\text{VRP})_h = K(\text{VRP})_j \times Ch$$

$$K(\text{VP})_h = K(\text{VP})_j \times Ch$$

avec : $K(\text{VRP})_h, K(\text{VP})_h$ = kilomètres parcourus par la totalité des véhicules circulant respectivement sur les VRP et VP présentes dans la maille étudiée, pendant la tranche horaire comprise entre h-1 et h heures,

$K(\text{VRP})_j, K(\text{VP})_j$ = kilomètres parcourus quotidiennement par la totalité des véhicules circulant respectivement sur les VRP et VP présentes dans la maille étudiée,

Ch = coefficient représentant la part de trafic pendant la tranche horaire comprise entre h-1 et h heures par rapport au trafic journalier total.

Les valeurs du coefficient Ch utilisées sont rassemblées dans le tableau 3.17.

TABLEAU 3.17**Coefficient de distribution du trafic routier selon les tranches horaires**

TRANCHE HORAIRE	Ch x 100	TRANCHE HORAIRE	Ch x 100
0 à 1 heure	0	12 à 13 heures	6
1 à 2 heures	0,2	13 à 14 heures	6
2 à 3 heures	0,2	14 à 15 heures	6
3 à 4 heures	0,2	15 à 16 heures	6
4 à 5 heures	0,5	16 à 17 heures	5,7
5 à 6 heures	1,7	17 à 18 heures	5,9
6 à 7 heures	4	18 à 19 heures	6
7 à 8 heures	6	19 à 20 heures	5,4
8 à 9 heures	6,4	20 à 21 heures	5,1
9 à 10 heures	6,3	21 à 22 heures	4,8
10 à 11 heures	6	22 à 23 heures	3,6
11 à 12 heures	5,9	23 à 24 heures	2,1

4.1.2.2 - Cas des voies secondaires

Pour le cas des voies secondaires, la valeur totale du nombre de kilomètres parcourus dans une maille concerne la période horaire comprise entre 10 et 16 heures qui correspond à 35 % du trafic journalier total. Le nombre de kilomètres parcourus par tranche horaire est alors défini par l'expression suivante :

$$K(VS)_h = \frac{K(VS)_{hm} \times Ch}{0,35}$$

avec : $K(VS)_h$ = kilomètres parcourus par la totalité des véhicules circulant sur les VS présentes dans la maille étudiée, pendant la tranche horaire comprise entre h-1 et h heures,

$K(VS)_{hm}$ = kilomètres parcourus par la totalité des véhicules circulant sur les VS présentes dans la maille étudiée, entre 10 et 16 heures (heures de mesure JICA)

Ch = coefficient représentant le part de trafic pendant la tranche horaire comprise entre h-1 et h heures par rapport au trafic journalier total (tableau 3.17).

4.4.3 - Densité totale des émissions de polluants d'origine automobile

Les facteurs d'émission des trois polluants étudiés (CO, COV, NO_x) utilisés pour nos calculs proviennent de l'exploitation des résultats INRETS que nous considérons comme les plus représentatifs des conditions réelles de pollution due à la circulation automobile dans la ville de Mexico.

La synthèse des chapitres précédents nous permet de définir les paramètres suivants pour chaque maille étudiée :

- ★ $K(\text{VRP})_h$, $K(\text{VP})_h$, $K(\text{VS})_h$ = nombre de kilomètres parcourus pendant la tranche horaire comprise entre h-1 et h heures par la totalité des véhicules ayant circulé respectivement sur les voies de type rapides privilégiées (VRP), primaires (VP) ou secondaires (VS) présentes dans la maille.
- ★ $Q_{vl}(P)(\text{VRP})$, $Q_{vl}(P)(\text{VP})$, $Q_{vl}(P)(\text{VS})$ = facteurs d'émission du polluant P par les véhicules légers, respectivement sur les VRP, VP et VS.
- ★ $Q_{mb}(P)(\text{VRP})$, $Q_{mb}(P)(\text{VP})$, $Q_{mb}(P)(\text{VS})$ = facteurs d'émission du polluant P par les microbus, respectivement sur les VRP, VP et VS.

En 1990, le parc automobile mexicain est constitué de 98,3 % de véhicules légers (privés + taxis) et de 1,7 % de microbus, d'après les résultats indiqués dans le chapitre 3.2.

La quantité du polluant P (CO, COV ou NO_x) émise par km² dans la maille étudiée et pendant la tranche horaire comprise entre h-1 et h heures est définie par la formule suivante :

$$E(P)_h \text{ (en g /km}^2\text{)} = E(P)(\text{VRP})_h + E(P)(\text{VP})_h + E(P)(\text{VS})_h$$

avec : $E(P)(\text{VRP})_h$, $E(P)(\text{VP})_h$, $E(P)(\text{VS})_h$ = quantité du polluant P émise par km² dans la maille étudiée et pendant la tranche horaire comprise entre h-1 et h heure par la totalité des véhicules circulant sur les VRP, VP et VS respectivement, soit :

$$E(P)(\text{VRP})_h = 0,983 Q_{vl}(P)(\text{VRP}) + 0,017 Q_{mb}(P)(\text{VRP})$$

$$E(P)(\text{VP})_h = 0,983 Q_{vl}(P)(\text{VP}) + 0,017 Q_{mb}(P)(\text{VP})$$

$$E(P)(\text{VS})_h = 0,983 Q_{vl}(P)(\text{VS}) + 0,017 Q_{mb}(P)(\text{VS})$$

4.2 - Réalisation de cartes horaires des émissions de polluants d'origine automobile

A partir de l'application du logiciel, décrit précédemment, à chaque maille de 1 km² représentant la région de Mexico à étudier, nous avons pu tracer des cartes représentant les quantités de polluants (CO, COV, NO_x) d'origine automobile émises à chaque heure de la journée. Elles sont représentées dans les figures 3.20 à 3.22, pour les heures suivantes:

- 3 heures (heure à laquelle le trafic automobile est minimum à Mexico),
- 7 heures (heure du démarrage de la formation photochimique de l'ozone, d'après notre modèle mathématique),
- 9 heures (heure à laquelle le trafic automobile est maximum),
- 13 heures (heure représentative de l'intensité du trafic automobile l'après-midi).

Le tableau 3.18 résume les valeurs des émissions minimales et maximales pour le monoxyde de carbone, les COV et les oxydes d'azote, pour chacune des heures signalées précédemment.

TABLEAU 3.18

Densités minimales et maximales des émissions de polluants d'origine automobile à différentes heures de la journée

HEURE	EMISSIONS (en kg/km ² .h)					
	CO		COV		NO _x	
	minimum	maximum	minimum	maximum	minimum	maximum
3 heures	1	43,1	~ 0	2,4	~ 0	1,5
7 heures	18,8	861	1	65,8	0,4	46,6
9 heures	30,1	1739	1,6	105	0,7	74,7
13 heures	30,9	1293	1,7	98,7	0,7	70

Les quantités les plus importantes de polluants émises par les véhicules concernent le monoxyde de carbone avec un maximum de 1 739 kg/km² à 9 heures du matin. Elles proviennent majoritairement des voies rapides privilégiées et des voies primaires.

Les émissions de NO_x et de COV sont d'un ordre de grandeur beaucoup moins élevées et n'excèdent pas respectivement 105 et 75 kg /km².

Les régions où les densités d'émissions de polluants sont les plus importantes coïncident avec le tracé des grands axes routiers, notamment l'anneau Périphérique, le Circuit Intérieur et la voie Insurgentes. En particulier, les émissions de polluants les plus élevées peuvent être relevées dans une maille de coordonnées (6 km, 15 km) dans laquelle sont présentes à la fois une portion de voie de l'Anneau Périphérique et une portion de voie du Circuit Intérieur.

4.3 - Examen critique du logiciel créé

Le logiciel de quantification des émissions de polluants d'origine automobile, que nous avons mis au point en vue de son application à l'agglomération de Mexico, constitue une première approche, effectuée avec le maximum de données exploitables de qualité qui ont pu être obtenues; l'importance de la quantification des émissions de polluants sur la formation de l'ozone à Mexico a été démontrée par des études sur modèle (151).

En effet, la qualité d'un inventaire se mesure à la fois par la qualité des données d'entrée (données de trafic et facteurs d'émission), mais aussi par la manière dont sont intégrées ces données qui apparaissent souvent incomplètes.

L'objectif de nos travaux dans ce domaine a été l'obtention d'un logiciel de calcul des émissions de polluants, permettant de satisfaire notre demande de chercheur-modélisateur, qui se heurte au problème de l'utilisation d'inventaires d'émissions globaux, insuffisants pour les études envisagées.

En Europe, nous citerons par exemple le modèle COPERT (COmputer Programme to calculate Emissions from Road Traffic), utilisée pour l'étude CORINAIR, mise en place par la Commission des Communautés Européennes (152, 153) et qui consiste en fait en une version analogue du programme POLLEN mis au point par l'INRETS (154). La méthodologie employée, qui ne permet d'obtenir que des données d'émissions de polluants globales par année, est basée sur une procédure itérative afin d'obtenir un ensemble d'hypothèses cohérentes avec les données disponibles, à savoir, la composition du parc de véhicules et la consommation de carburants.

Le caractère original du travail que nous avons réalisé est de permettre une quantification horaire des émissions de polluants et, de plus, pour des zones géographiques composées de mailles de 1 km², ce qui constitue une échelle relativement fine dans ce domaine.

Cependant, il convient d'interpréter les résultats obtenus, en tenant compte de l'incertitude qui les accompagne et qui apparaît difficilement chiffrable. L'utilisation des données fournies par le logiciel créé implique donc la parfaite connaissance des hypothèses formulées au cours de son élaboration, qui empêchent l'obtention de résultats très précis, malgré tout le soin apporté à l'élaboration de l'inventaire.

En fait, un effort particulier a été apporté à l'estimation des facteurs d'émissions de polluants, qui proviennent de mesures réelles sur le terrain, réalisées à l'aide d'un système embarqué de mesures des émissions de polluants par les gaz d'échappement. Cependant, une telle méthode pose tout de même le problème de la bonne représentativité des voitures sélectionnées, des parcours effectués et même des conducteurs. Ainsi, il aurait été intéressant d'augmenter le nombre de véhicules testés et certainement d'approfondir l'étude par des mesures effectuées sur des véhicules diesels ou des autobus, même si leur nombre est peu important à Mexico.

En ce qui concerne les données sur le trafic, les hypothèses et approximations ne sont certes pas idéales, mais ont permis de pallier un nombre insuffisant de points de comptages pour les voies rapides privilégiées et primaires et de photos aériennes, pour le cas des voies secondaires.

D'autre part, il aurait été utile de posséder davantage de renseignements sur la distribution horaire du trafic sur plusieurs voies des différentes catégories, et en différenciant les jours de semaine de ceux du week-end; ce qui nous aurait permis d'affiner notre approche

Notons que l'inventaire informatisé des émissions de polluants ainsi décrit a constitué une première base pour la réalisation d'un logiciel général d'inventaire adaptable à toute agglomération par une équipe de recherche de l'INRETS (logiciel TURBAN), dont le principe est représenté sur la figure 3.19 (155).

Cet inventaire considère un tronçon de rue entre deux croisements, comprenant un ou plusieurs arcs; un arc correspond soit à l'ensemble du trafic, soit à un sens de trafic, soit à une seule voie de trafic. Chaque arc est ensuite défini par sa position géographique, sa longueur, son type (équivalent aux trois types de voies définies pour Mexico), une répartition des véhicules par gamme, une distribution horaire et annuelle du trafic, et un niveau de trafic horaire moyen (156).

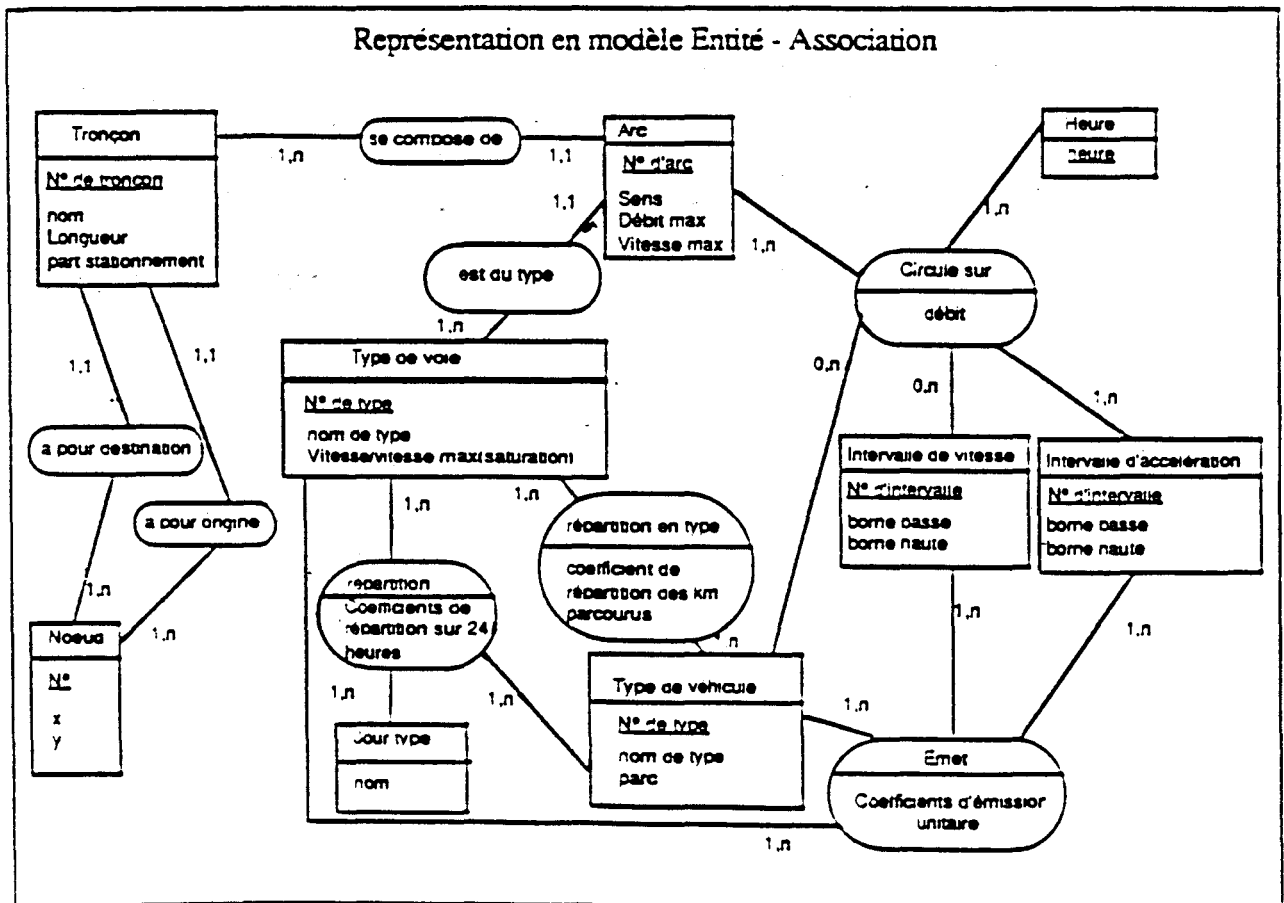


Figure 3.19 : Structure de la base de données de voirie et de trafic du logiciel d'inventaire Turban (155)

***CARTOGRAPHIES DES EMISSIONS HORAIRES DE
POLLUANTS (CO, COV, NO_x) DANS
L'AGGLOMERATION DE MEXICO***

EMISSIONS DE CO

Légende des cartes :

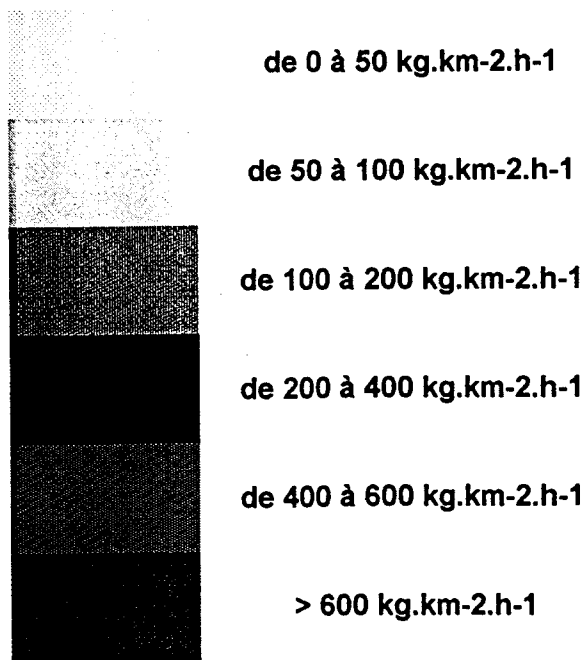


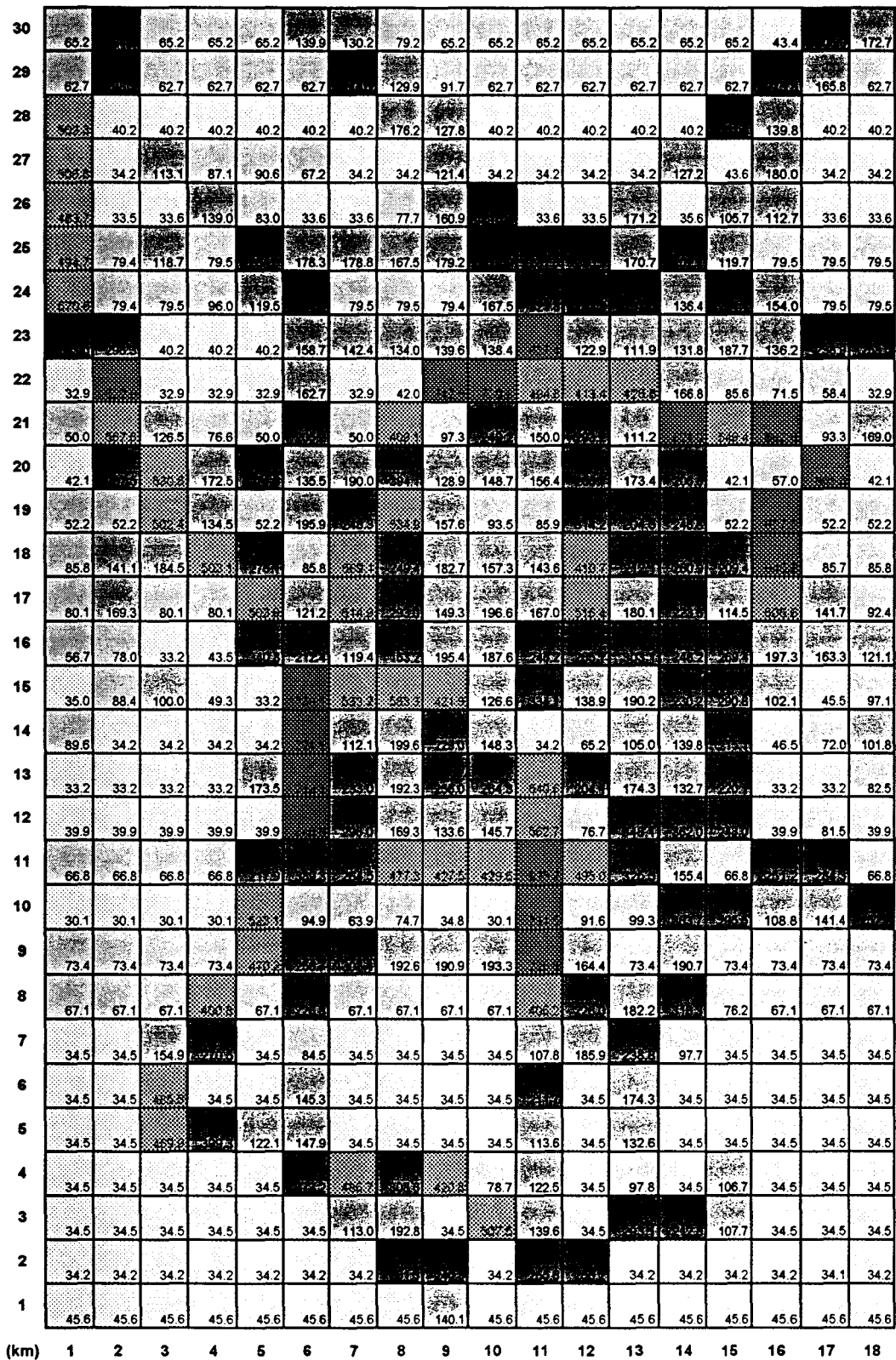
Figure 3.20 : Cartes représentant les densités d'émissions de CO dans chaque km² de la région de Mexico étudiée, pour 3 heures, 7 heures, 9 heures et 13 heures

30	2.0	8.9	2.0	1.3	2.0	4.4	3.5	2.5	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	9.6	5.4
29	2.0	9.3	2.0	2.0	2.0	2.0	6.7	4.1	2.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	8.6	5.2	1.9
28	15.9	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	5.5	4.0	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	4.3	1.3	1.3
27	15.9	1.1	3.5	2.6	2.8	2.1	1.1	1.1	3.8	1.1	1.1	1.1	1.1	4.0	3.3	5.6	1.1	1.1
26	15.1	1.0	1.0	4.3	2.6	1.0	1.0	2.4	5.0	6.7	1.0	1.0	5.3	1.0	3.7	3.5	1.0	1.0
25	15.5	2.5	3.7	2.5	8.3	5.6	5.6	5.2	5.6	9.7	7.2	7.2	8.2	6.3	7.0	3.5	2.5	2.5
24	17.8	2.5	2.5	3.0	3.7	8.2	2.5	2.5	2.5	5.2	10.1	7.3	8.3	4.3	5.9	4.8	2.5	2.5
23	7.2	6.3	1.3	1.3	1.3	5.0	4.5	4.2	4.4	4.4	20.0	3.8	3.5	4.1	2.7	4.3	7.5	7.9
22	1.0	19.5	1.0	1.0	1.0	5.1	1.0	1.3	23.4	23.1	15.5	12.9	13.3	5.2	17.2	2.2	1.8	1.0
21	1.6	17.4	4.0	2.4	1.6	6.4	1.6	12.8	3.0	7.8	4.7	9.2	3.5	19.5	1.3	21.7	2.9	5.3
20	1.3	8.9	16.6	5.4	8.5	4.3	5.9	12.3	4.0	4.6	4.8	8.3	5.4	6.4	1.6	1.8	18.9	1.3
19	1.6	1.6	15.7	4.2	1.6	2.1	7.9	16.7	4.9	2.9	2.7	9.8	6.4	7.7	6.5	19.6	1.6	1.6
18	2.7	4.4	5.8	15.7	8.6	2.7	17.8	7.8	5.7	4.9	4.5	12.8	6.6	8.2	3.6	20.2	2.7	2.7
17	2.5	5.3	2.5	2.5	15.7	3.8	16.1	9.2	4.7	6.1	5.2	16.1	5.6	7.0	8.4	15.8	4.4	2.9
16	1.9	2.4	1.0	1.4	10.6	6.6	3.7	5.1	6.1	5.9	7.7	8.2	9.5	7.7	9.1	6.2	5.1	3.8
15	1.1	2.8	2.8	1.5	1.0	43.1	16.6	18.2	13.2	4.0	10.4	4.3	5.9	7.2	6.7	3.2	1.4	3.0
14	2.8	1.1	1.1	1.1	1.1	22.6	3.5	6.2	7.2	4.6	1.1	2.0	3.3	4.4	6.9	1.5	2.2	3.2
13	1.0	1.0	1.0	1.0	5.4	28.5	7.3	6.0	8.0	8.3	16.9	6.4	5.5	4.1	7.6	1.0	1.0	2.6
12	1.2	1.2	1.2	1.2	1.2	20.0	9.2	5.2	4.2	4.6	17.6	2.4	10.9	11.3	2.1	1.2	2.5	1.2
11	2.1	2.1	2.1	2.1	6.8	12.2	8.2	14.9	13.7	13.4	31.1	15.5	10.2	4.9	10.5	7.9	8.9	2.1
10	0.9	0.9	0.9	0.9	16.3	3.0	1.9	2.3	1.1	0.9	22.9	2.9	3.1	11.5	2.3	3.4	4.4	8.1
9	2.3	2.3	2.3	2.3	14.7	8.0	9.6	6.0	5.0	6.0	22.7	5.1	2.3	6.0	2.3	2.3	2.3	2.3
8	2.1	2.1	2.1	12.5	2.1	7.1	2.1	2.1	2.1	2.1	12.7	7.1	5.7	9.9	1.1	2.1	2.1	2.1
7	1.1	1.1	4.8	8.5	1.1	2.6	1.1	1.1	1.1	1.1	3.4	5.8	7.5	3.1	1.1	1.1	1.1	1.1
6	1.1	1.1	15.2	1.1	1.1	4.5	1.1	1.1	1.1	1.1	6.6	1.1	5.4	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
5	1.1	1.1	14.4	12.5	3.9	4.6	1.1	1.1	1.1	1.1	3.6	1.1	4.1	1.1	3.3	1.1	1.1	1.1
4	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	11.7	15.2	9.6	13.1	2.5	3.8	1.1	3.1	1.1	3.4	1.1	1.1	1.1
3	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	3.5	6.0	1.1	15.9	4.3	1.1	9.2	6.7	1.1	1.1	1.1	1.1
2	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	7.2	7.5	1.1	8.0	8.0	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
1	1.1	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	4.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4

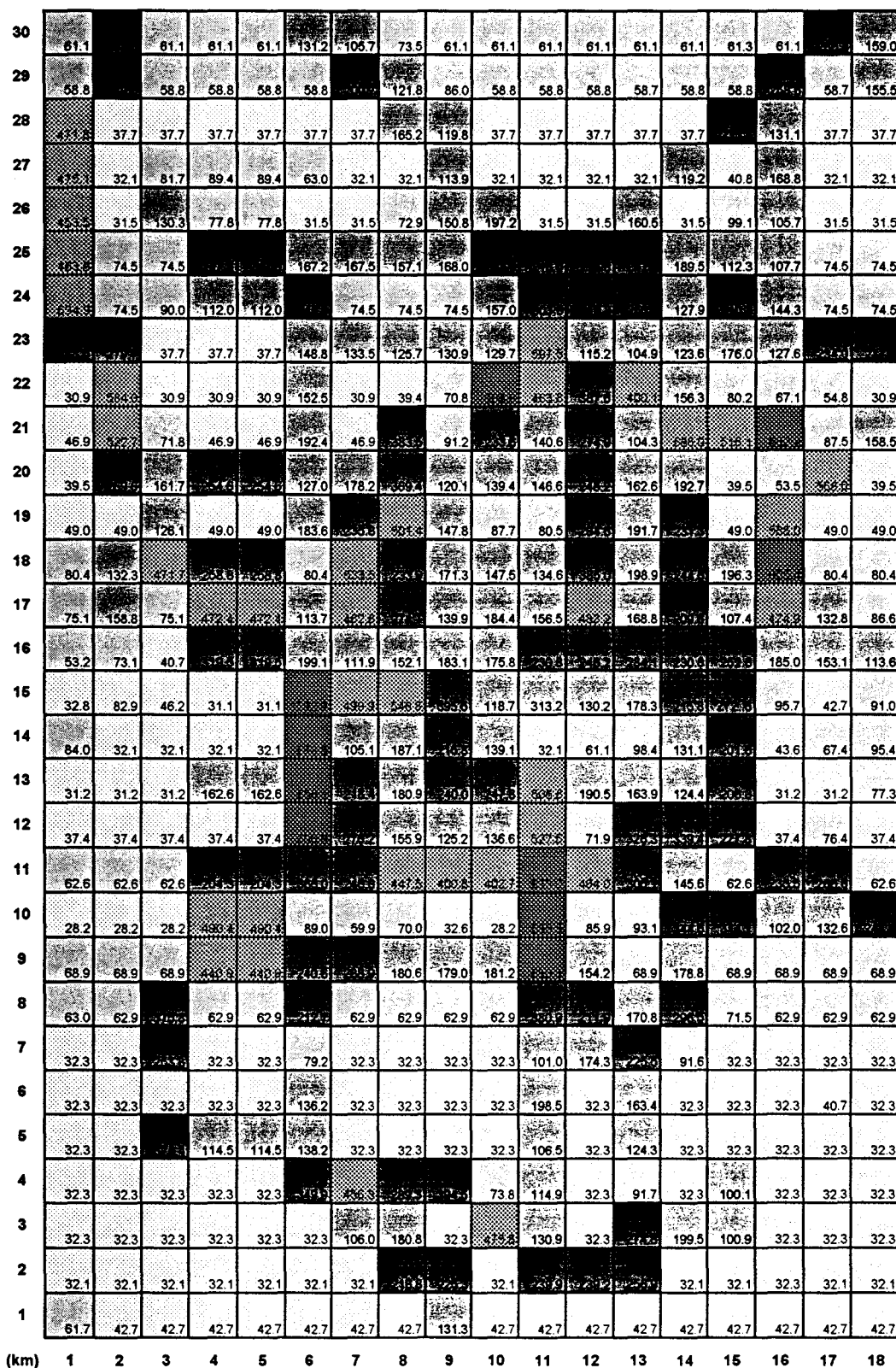
CO
3 heures

30	40.7	121.5	40.7	40.7	47.8	87.9	70.4	49.0	40.7	40.8	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	40.7	191.2	107.3	
29	39.2	125.1	39.1	39.2	39.2	39.2	143.5	41.2	57.3	39.2	39.2	39.2	39.2	39.2	39.2	39.2	172.4	103.6	39.2
28	195.1	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1	116.3	79.9	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1	25.1	157.1	87.4	25.1	25.1
27	195.5	21.4	70.7	51.2	55.2	42.0	21.4	21.4	76.0	21.4	21.4	21.4	21.4	79.5	27.2	152.5	21.4	21.4	21.4
26	167.2	21.0	21.0	49.7	51.9	21.0	20.9	48.6	100.5	131.9	21.0	21.0	107.0	21.0	86.1	79.4	21.0	21.4	21.4
25	77.5	49.7	74.2	49.7	165.0	111.4	111.7	104.7	113.0	195.3	144.4	145.2	108.7	126.3	74.6	71.3	49.7	49.7	49.7
24	41.5	49.7	49.7	90.0	74.6	183.9	49.7	49.7	49.7	104.7	202.4	146.2	186.9	85.3	140.3	95.2	49.7	49.7	49.7
23	53.6	125.9	25.1	25.1	25.1	99.2	89.0	83.0	87.2	85.5	71.5	76.8	70.0	82.4	117.3	85.1	143.2	153.6	153.6
22	20.6	195.7	20.6	20.6	20.6	101.7	20.6	26.2	467.4	467.4	146.0	131.4	125.3	104.2	53.5	44.7	36.5	20.6	20.6
21	31.3	148.6	79.1	47.9	31.3	126.3	31.3	225.7	80.6	193.6	93.6	181.3	89.5	46.3	245.2	432.4	58.3	103.6	103.6
20	26.3	178.0	107.8	107.8	163.3	86.4	152.7	146.3	80.5	92.9	97.7	165.4	104.4	128.5	26.3	35.6	27.2	26.3	26.3
19	32.6	32.6	114.6	84.1	32.6	118.8	157.2	231.3	98.5	58.9	83.7	196.4	127.8	154.2	32.6	192.6	32.6	32.6	32.6
18	53.5	86.2	115.3	114.1	172.6	53.6	114.7	156.3	114.2	96.3	85.7	127.2	127.6	163.1	130.5	101.6	53.5	53.5	53.5
17	50.0	125.8	50.0	50.0	114.7	75.6	121.6	181.1	84.3	124.9	104.3	147.5	112.5	139.7	71.6	114.6	88.6	57.7	57.7
16	31.0	48.7	20.8	27.1	243.5	132.7	74.6	101.6	123.1	117.2	153.5	161.4	188.4	153.9	168.4	123.3	102.1	73.7	73.7
15	21.4	56.2	56.8	30.8	20.8	83.1	112.2	164.7	213.7	78.1	201.6	86.9	118.9	142.9	191.7	63.8	28.4	60.6	60.6
14	42.9	21.4	21.4	21.4	21.4	432.5	70.0	124.7	143.8	92.7	21.4	40.7	66.6	67.4	134.4	29.0	44.9	63.6	63.6
13	20.8	20.8	20.8	20.7	104.4	570.0	149.5	120.4	160.0	165.2	371.5	127.0	104.3	81.9	151.9	20.8	20.8	51.4	51.4
12	24.9	24.9	24.9	24.9	24.9	400.3	184.1	103.3	83.5	91.1	411.0	48.0	117.0	174.3	151.5	24.9	50.9	24.9	24.9
11	41.7	41.7	41.7	41.7	120.2	443.9	161.5	231.3	82.5	241.9	127.5	49.3	49.4	97.1	41.7	157.0	177.7	41.7	41.7
10	18.8	18.8	18.8	18.8	171.3	59.3	39.9	46.7	21.7	18.8	457.3	67.2	62.0	274.4	246.4	88.0	88.4	181.2	181.2
9	45.9	18.8	45.9	45.9	75.9	180.4	192.6	120.4	119.3	120.8	451.5	102.8	45.9	119.2	45.9	45.9	45.9	45.9	45.9
8	41.9	41.9	41.9	41.9	41.9	111.5	41.9	41.9	41.9	41.9	221.5	141.3	113.9	197.2	47.6	41.9	41.9	41.9	41.9
7	22.3	21.6	96.8	159.2	21.6	92.8	21.6	21.6	21.6	21.6	67.4	146.2	150.4	61.3	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6
6	21.4	21.6	21.6	21.6	21.6	90.8	21.6	21.6	21.6	21.6	192.5	21.6	102.9	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6
5	21.4	21.6	21.4	21.6	73.0	92.2	21.6	21.6	21.6	21.6	71.0	21.6	82.9	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6
4	21.4	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	132.8	21.6	49.2	76.6	21.6	61.1	21.6	68.7	21.6	21.6	21.6	21.6
3	21.4	21.6	21.6	21.6	21.6	21.6	70.6	120.9	21.6	312.6	87.3	21.6	183.2	123.0	67.5	21.6	21.6	21.6	21.6
2	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	144.8	160.2	21.4	169.6	169.6	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4	21.4
1	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	87.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5	28.5

CO
7 heures



CO
9 heures



CO
13 heures

EMISSIONS DES COV

Légende des cartes :

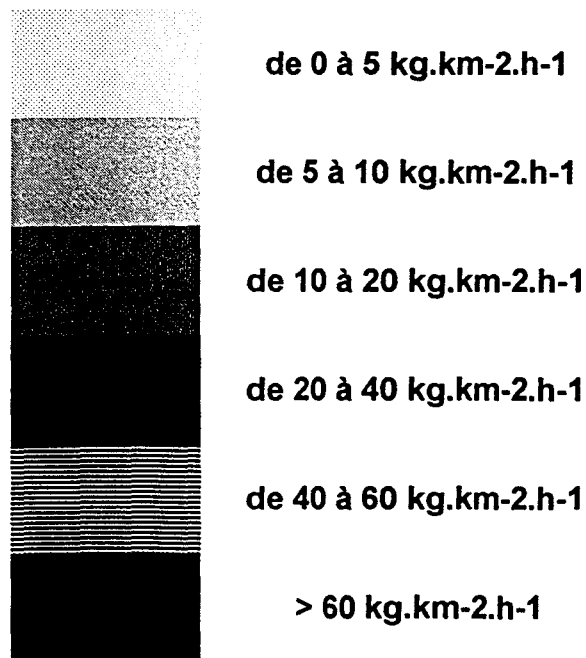
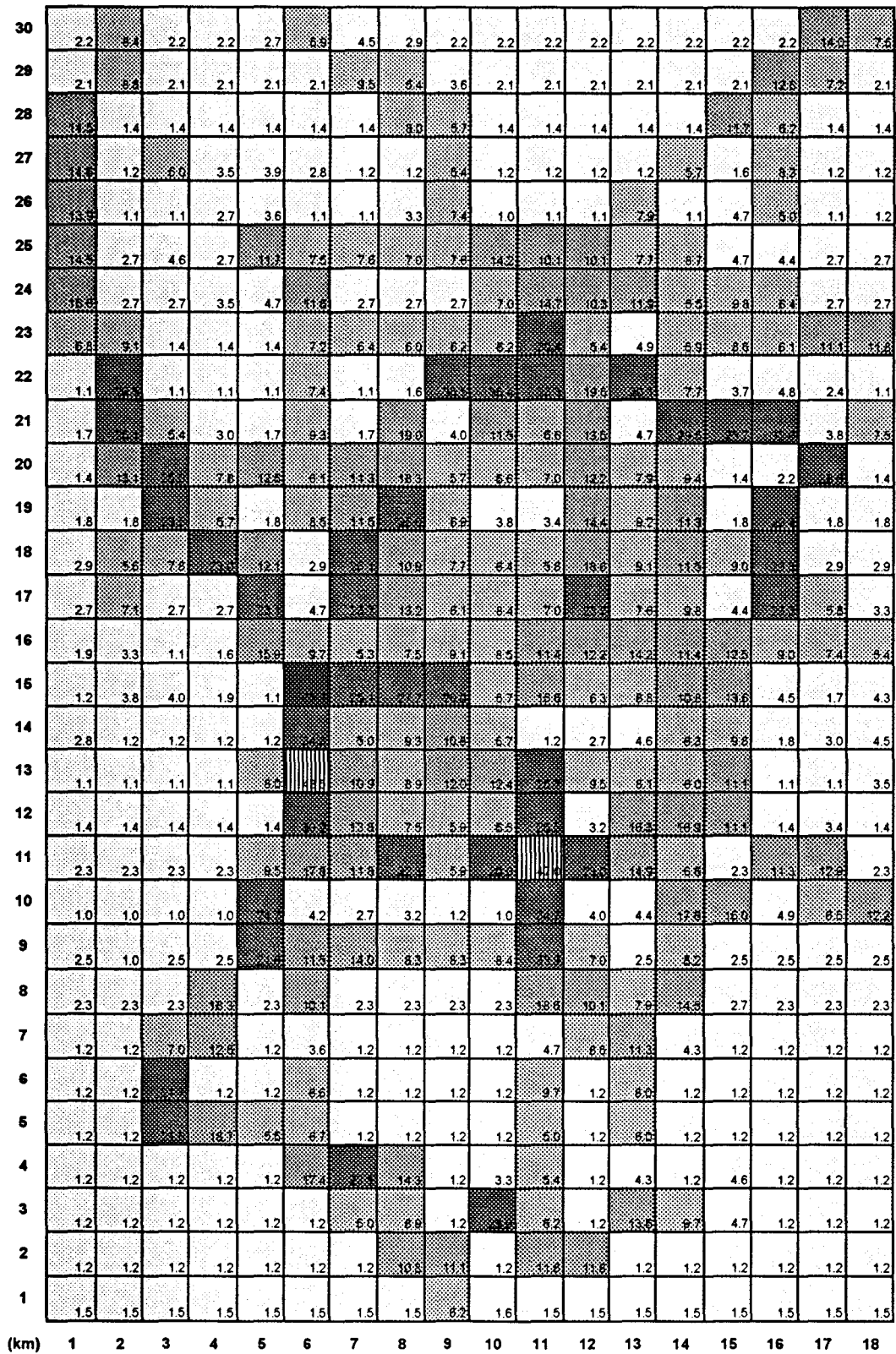


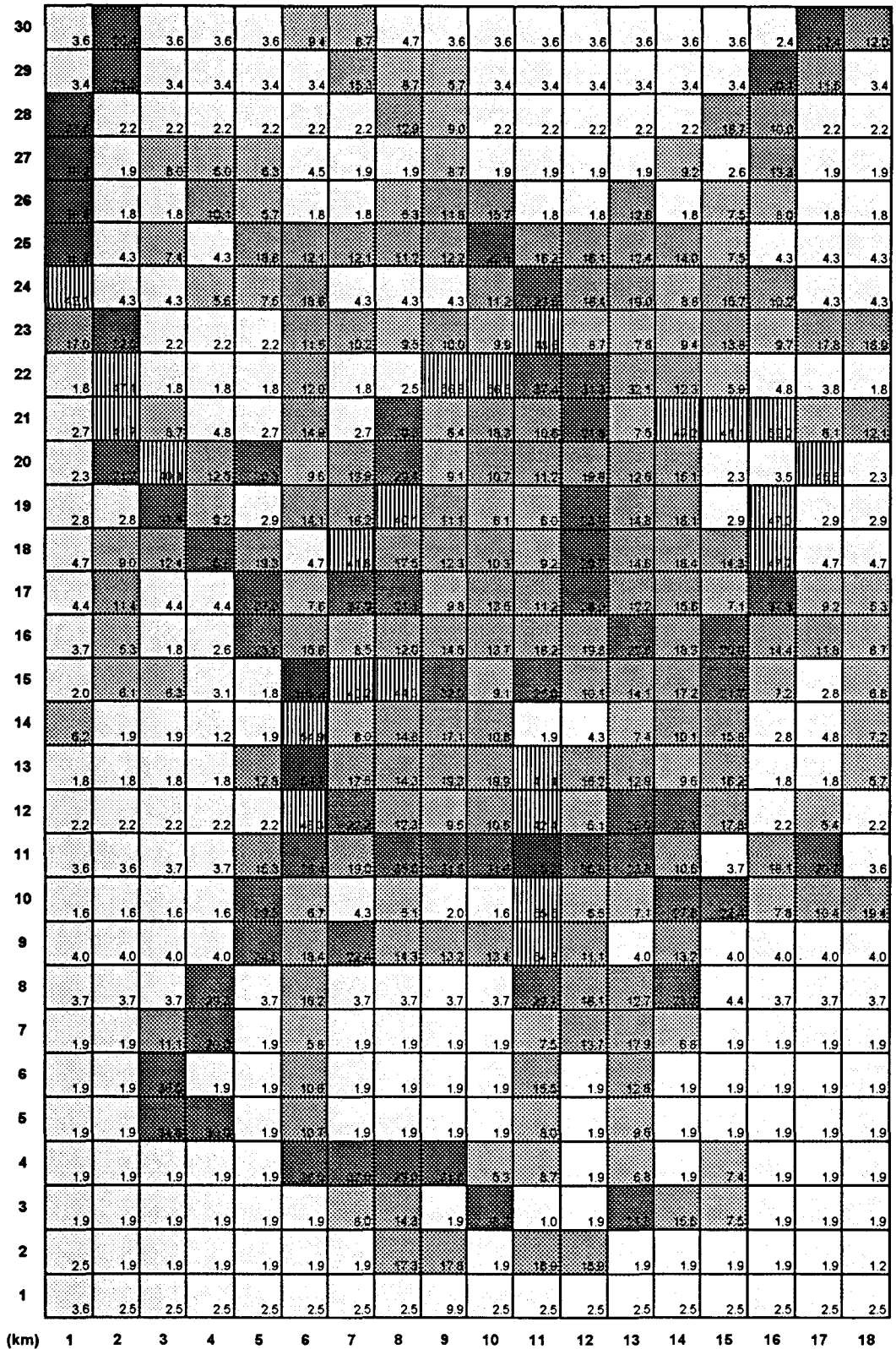
Figure 3.21 : Cartes représentant les densités d'émissions de COV dans chaque km² de la région de Mexico étudiée, pour 3 heures, 7 heures, 9 heures et 13 heures

30	0.1	0.6	0.1	-0	0.1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.7	0.4
29	1.3	0.7	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.3	0.2	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.6	0.4	0.1
28	1.2	-0	-0	-0	-0	-0	-0	0.4	0.3	-0	-0	-0	-0	-0	0.6	0.3	-0	-0
27	1.2	-0	0.3	0.2	0.2	0.1	-0	-0	0.3	-0	-0	-0	-0	0.3	-0	0.4	-0	-0
26	1.1	-0	-0	0.3	0.2	-0	-0	0.2	0.4	0.5	-0	-0	0.4	-0	0.2	0.3	-0	-0
25	1.1	0.1	0.2	0.1	0.6	0.4	0.4	0.4	0.4	0.7	0.5	0.5	0.6	0.4	0.2	0.2	0.1	0.1
24	1.3	0.1	0.1	0.2	0.2	0.6	0.1	0.1	0.1	0.4	0.7	0.5	0.6	0.3	0.5	0.3	0.1	0.1
23	0.5	0.5	-0	-0	-0	0.4	0.3	0.3	0.3	0.3	1.5	0.3	0.2	0.3	0.4	0.3	0.6	0.6
22	-0	1.5	-0	-0	-0	0.4	-0	-0	1.8	1.8	1.2	1.0	1.0	0.4	0.2	0.2	0.1	-0
21	-0	1.3	0.3	0.2	-0	0.5	-0	0.9	0.2	0.6	0.3	0.7	0.2	1.5	1.3	1.6	0.2	0.4
20	-0	0.7	1.3	0.4	0.6	0.3	0.4	0.9	0.3	0.3	0.4	0.6	0.4	0.5	-0	0.1	1.4	-0
19	-0	-0	1.2	0.3	-0	0.1	0.6	1.3	0.3	0.2	0.2	0.7	0.5	0.6	-0	1.5	-0	-0
18	0.1	0.3	0.4	1.1	0.6	0.1	1.3	0.5	0.4	0.3	0.3	0.9	0.5	0.6	0.4	1.5	0.1	0.1
17	0.1	0.4	0.1	0.1	1.2	0.2	1.2	0.7	0.3	0.4	0.3	1.2	0.4	0.5	0.2	1.2	0.3	0.2
16	0.1	1.7	-0	-0	0.8	0.5	0.3	0.4	0.5	0.4	0.6	0.6	0.7	0.6	0.6	0.5	0.4	0.3
15	-0	0.2	0.2	-0	-0	3.2	1.3	1.4	1.0	0.3	0.8	0.3	0.4	0.5	0.7	0.2	-0	0.2
14	0.2	-0	-0	-0	-0	1.7	0.2	0.5	0.5	0.3	-0	1.3	0.2	0.3	0.5	-0	0.2	0.2
13	-0	-0	-0	-0	0.4	2.2	0.5	0.4	0.6	0.6	1.3	0.5	0.4	0.3	0.5	-0	-0	0.2
12	-0	-0	-0	-0	-0	1.5	0.7	0.4	0.3	0.3	1.3	0.2	0.8	0.8	0.6	-0	0.2	-0
11	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.9	0.6	1.1	1.0	1.0	2.4	1.1	0.7	0.3	0.1	0.6	0.6	0.1
10	-0	-0	-0	-0	1.2	0.2	0.1	0.2	-0	-0	1.7	0.2	0.2	0.9	0.8	0.2	0.3	0.6
9	0.1	0.1	0.1	0.1	1.1	0.6	0.7	0.4	0.4	0.4	1.7	0.3	0.1	0.4	0.1	0.1	0.1	0.1
8	0.1	0.1	0.1	0.9	0.1	0.5	0.1	0.1	0.1	0.1	0.9	0.5	0.4	0.7	0.1	0.1	0.1	0.1
7	-0	-0	0.3	0.6	-0	0.2	-0	-0	-0	-0	0.2	0.4	0.6	0.2	-0	-0	-0	-0
6	-0	-0	1.1	-0	-0	0.3	-0	-0	-0	-0	0.5	-0	0.4	-0	-0	-0	-0	-0
5	-0	-0	1.1	0.9	0.3	0.3	-0	-0	-0	-0	0.2	-0	0.3	-0	-0	-0	-0	-0
4	-0	-0	-0	-0	-0	0.9	1.2	0.7	1.0	0.2	0.3	-0	0.2	-0	0.2	-0	-0	-0
3	-0	-0	-0	-0	-0	-0	0.3	0.4	-0	1.2	0.3	-0	0.7	0.5	0.2	-0	-0	-0
2	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	0.5	0.6	-0	0.6	0.6	-0	-0	-0	-0	-0	-0
1	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	0.3	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0

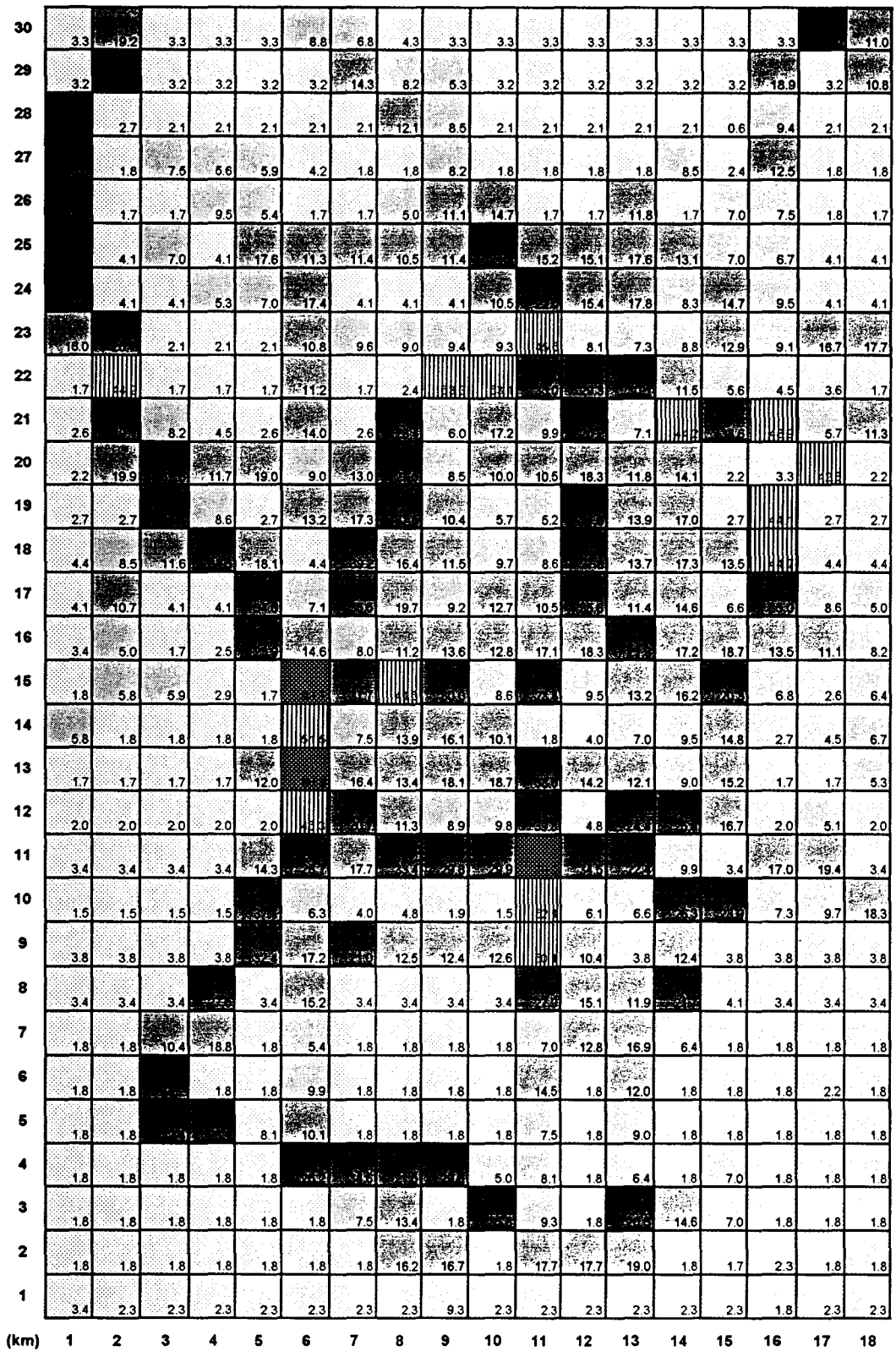
COV
3 heures



COV
7 heures



COV
9 heures



COV
13 heures

EMISSIONS DES NO_x

Légende des cartes :

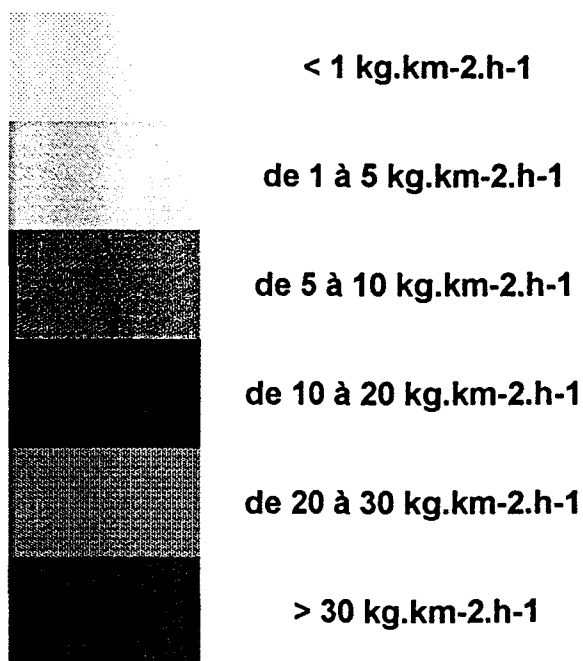
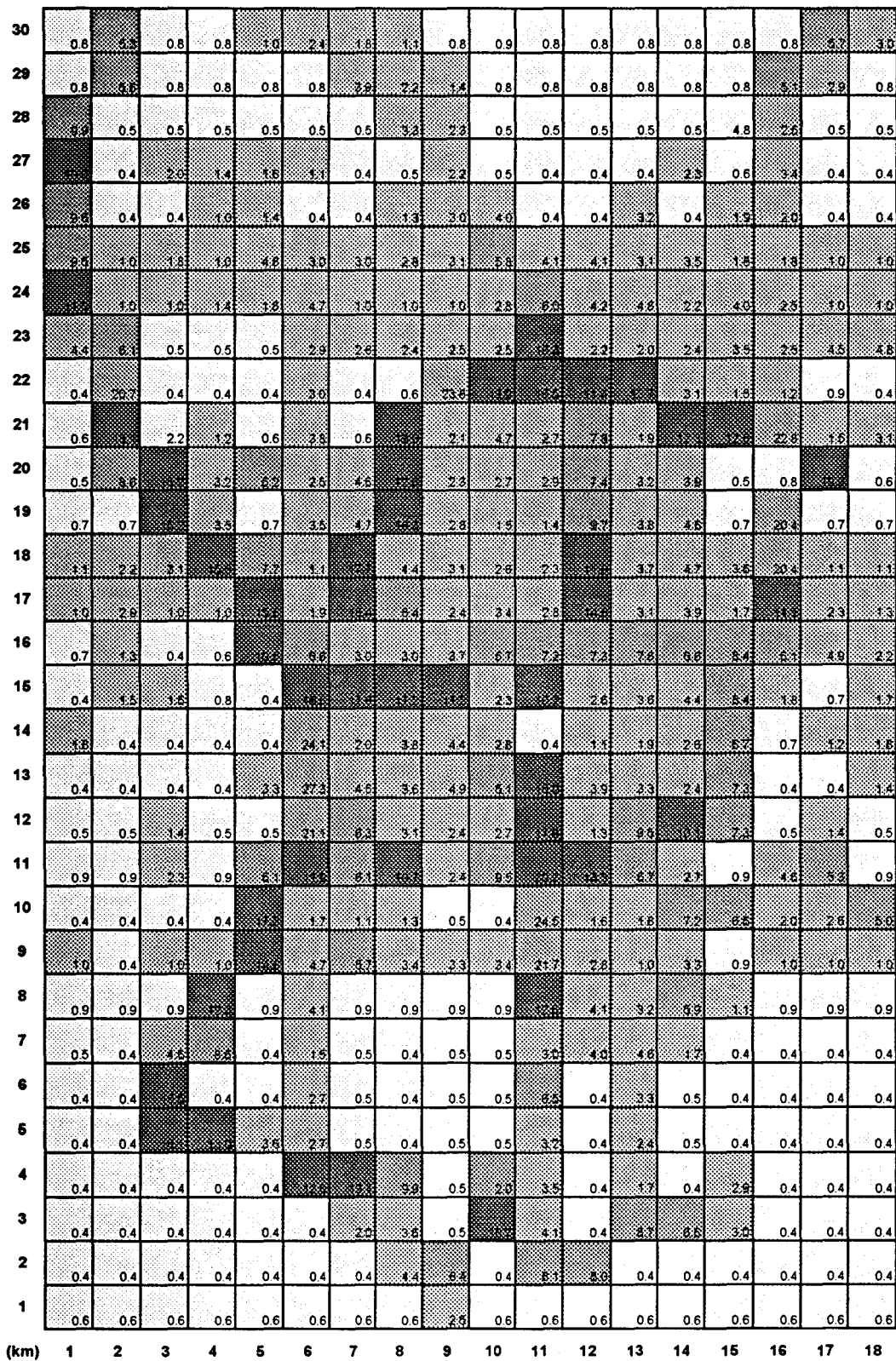


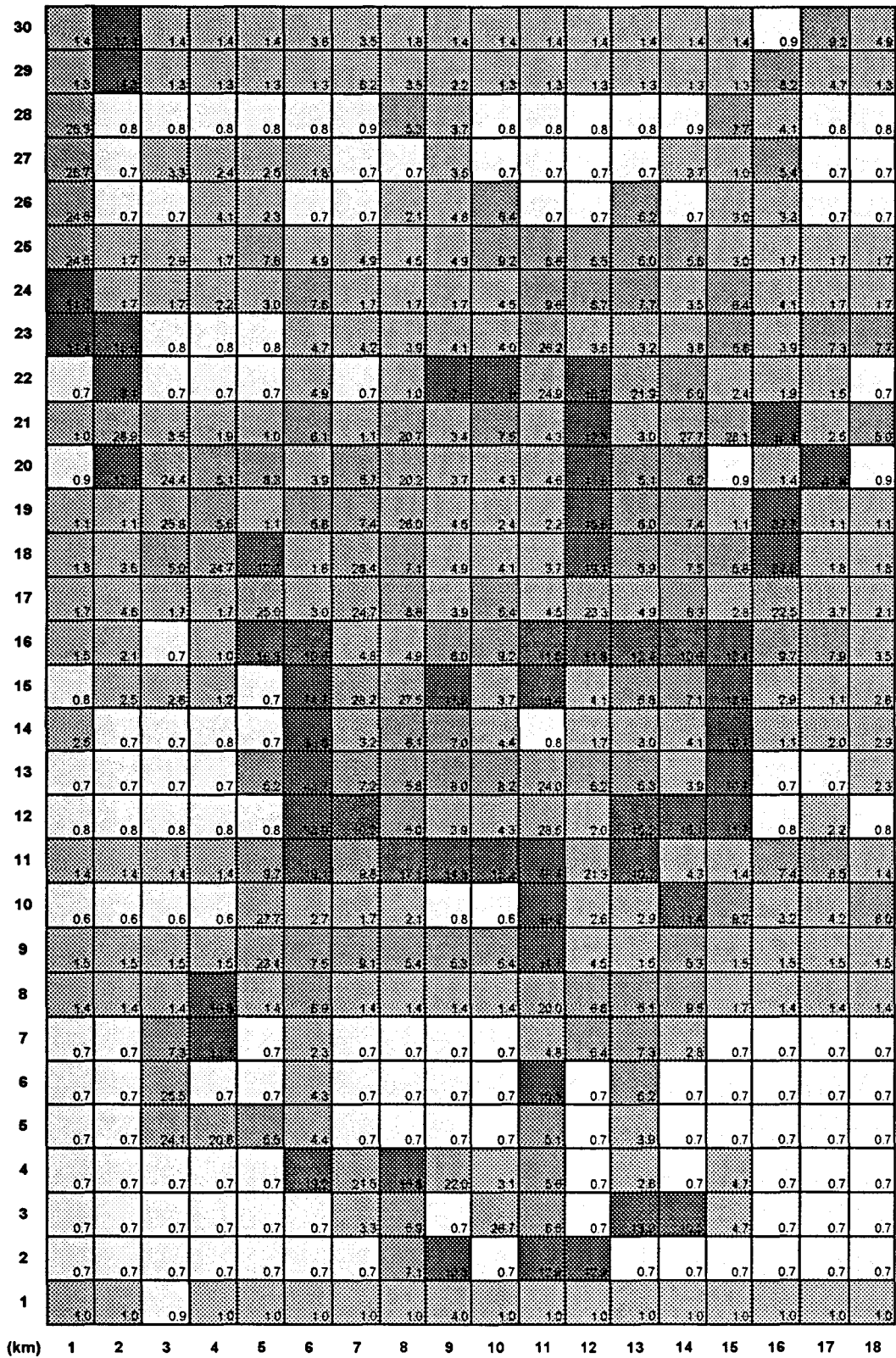
Figure 3.22 : Cartes représentant les densités d'émissions de NO_x dans chaque km² de la région de Mexico étudiée, pour 3 heures, 7 heures, 9 heures et 13 heures

30	-0	0.4	-0	-0	-0	0.1	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	0.3	0.2	
29	-0	0.4	-0	-0	-0	-0	0.2	0.1	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	0.3	0.1	-0
28	0.8	-0	-0	-0	-0	-0	-0	0.2	0.1	-0	-0	-0	-0	-0	0.3	0.1	-0	-0
27	0.8	-0	0.1	-0	-0	-0	-0	-0	0.1	-0	-0	-0	-0	0.1	-0	0.2	-0	-0
26	0.8	-0	-0	0.1	-0	-0	-0	0.1	0.2	0.2	-0	-0	0.2	-0	-0	0.1	-0	-0
25	0.8	-0	0.1	-0	0.2	0.2	0.2	0.1	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	-0	-0	-0	-0
24	0.9	-0	-0	-0	-0	0.2	-0	-0	-0	0.1	0.3	0.2	0.2	0.1	0.2	0.1	-0	-0
23	0.4	0.3	-0	-0	-0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.8	0.1	-0	0.1	0.2	0.1	0.2	0.2
22	-0	1.0	-0	-0	-0	0.2	-0	-0	1.2	1.0	0.8	0.6	0.7	0.2	-0	-0	-0	-0
21	-0	0.9	0.1	-0	-0	0.2	-0	0.6	0.1	0.2	0.1	0.4	-0	0.9	0.9	1.1	-0	0.2
20	-0	0.5	0.8	0.2	0.3	0.1	0.2	0.6	0.1	0.1	0.1	0.4	0.2	0.2	-0	-0	1.0	-0
19	-0	-0	0.8	0.2	-0	-0	0.2	0.8	0.1	-0	-0	0.5	0.2	0.2	-0	1.0	-0	-0
18	-0	0.1	0.2	0.8	0.4	-0	0.9	0.2	0.2	0.1	0.1	0.6	0.2	0.2	0.2	1.0	-0	-0
17	-0	0.1	-0	-0	0.8	-0	0.8	0.3	0.1	0.2	0.1	0.7	0.2	0.2	-0	0.7	0.1	-0
16	-0	-0	-0	-0	0.5	0.3	0.1	0.2	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.3	0.4	0.3	0.2	0.1
15	-0	-0	-0	-0	-0	2.3	0.9	0.9	0.6	0.1	0.5	0.1	0.2	0.2	0.4	-0	-0	-0
14	-0	-0	-0	-0	-0	1.2	0.1	0.2	0.2	0.1	-0	-0	-0	0.1	0.3	-0	-0	-0
13	-0	-0	-0	-0	0.2	1.4	0.2	0.2	0.2	0.3	0.8	0.2	0.2	0.1	0.3	-0	-0	-0
12	-0	-0	-0	-0	-0	1.1	0.3	0.2	0.1	0.1	0.9	-0	0.5	0.5	0.4	-0	-0	-0
11	-0	-0	-0	-0	0.3	0.6	0.3	0.5	0.5	0.5	1.5	0.7	0.3	0.1	-0	0.2	0.3	-0
10	-0	-0	-0	-0	0.9	-0	-0	-0	-0	-0	1.2	-0	-0	0.4	0.3	-0	0.1	0.3
9	-0	-0	-0	-0	0.7	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	1.1	0.1	-0	0.2	-0	-0	-0	-0
8	-0	-0	-0	0.6	-0	0.2	-0	-0	-0	-0	0.6	0.2	0.2	0.3	-0	-0	-0	-0
7	-0	-0	0.2	0.4	-0	7.3	-0	-0	-0	-0	0.1	0.2	0.2	-0	-0	-0	-0	-0
6	-0	-0	0.8	-0	-0	0.1	-0	-0	-0	-0	0.3	-0	0.2	-0	-0	-0	-0	-0
5	-0	-0	0.8	0.6	0.2	0.1	-0	-0	-0	-0	0.2	-0	0.1	-0	-0	-0	-0	-0
4	-0	-0	-0	-0	-0	0.6	0.7	0.5	0.7	-0	0.2	-0	-0	-0	0.2	-0	-0	-0
3	-0	-0	-0	-0	-0	-0	0.1	0.2	-0	0.8	0.2	-0	0.4	0.3	0.1	-0	-0	-0
2	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	0.2	0.3	-0	0.4	0.4	-0	-0	-0	-0	-0	-0
1	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	0.1	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0	-0

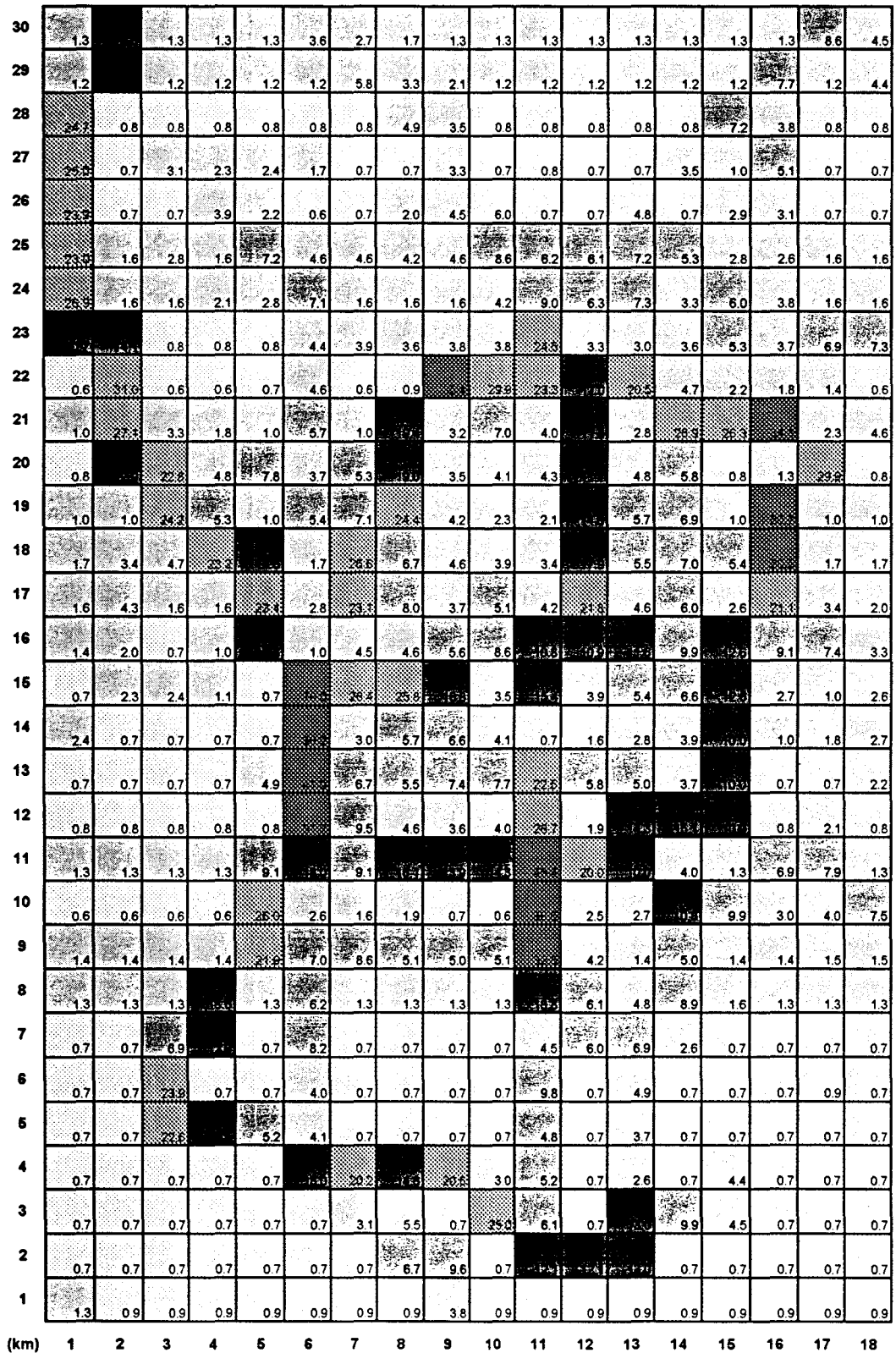
NOx
3 heures



NOx
7 heures



NOx
9 heures



NOx
13 heures

CHAPITRE 4

EXPLOITATION DES RESULTATS D'UNE CAMPAGNE DE MESURES EFFECTUEE A MEXICO

1 - Objectifs de la campagne

Afin de posséder une meilleure connaissance du site et pour disposer de données d'entrée de qualité, nécessaires à la modélisation du processus de formation de l'ozone dans l'agglomération de Mexico, nous avons organisé une campagne de mesures du 23 au 31 mars 1993, avec la collaboration de l'Institut National de l'Ecologie, de l'Institut Mexicain du Pétrole et de la Commission Métropolitaine pour la Prévention et le Contrôle de la Pollution.

Il est nécessaire, dans un premier temps, de définir en détail les objectifs fixés lors de la réalisation de cette campagne et leur implication pour la suite de nos travaux.

1.1 - Obtention de données sur les concentrations en hydrocarbures spécifiques

Les principales mesures de polluants sur l'ensemble de la ville proviennent des données du Réseau Automatique de Mesure de la Pollution Atmosphérique. Cependant, le faible nombre d'analyseurs des hydrocarbures (trois au total, au moment de notre étude) et leur emplacement peu stratégique (principalement concentrés dans le centre de l'agglomération) empêche l'obtention de données réellement exploitables pour ces composés précurseurs de l'ozone.

Récemment, des chercheurs de notre équipe ont montré qu'il est important de prendre en compte toutes les molécules hydrocarbonées présentes dans l'atmosphère, lors de toute étude sur la formation de l'ozone à partir d'un modèle mathématique (157). Par exemple, la prise en compte sélective de 33 COV seulement, sélectionnés, dans un but de surveillance, par un groupe de travail de la Commission des Communautés Européennes, amène à une sous-estimation de 30 à 45 % de la concentration maximale en ozone obtenue par rapport au cas où tous les COV analysés interviennent dans les calculs.

De plus, la connaissance détaillée des principaux COV mis en cause, parmi les quelque 200 composés présents dans une atmosphère urbaine, doit nous amener à une estimation plus efficace des procédures de réduction des précurseurs de l'ozone, qui soient compatibles avec les nécessités à la fois techniques, industrielles et économiques de la ville de Mexico.

Une technique de mesures sélectives des hydrocarbures, mise au point conjointement à l'Ecole des Mines de Douai et au laboratoire de Cinétique et de Chimie de la Combustion de Lille, a donc été utilisée à Mexico, afin d'obtenir des données beaucoup plus détaillées et nombreuses que celles fournies par le réseau, en matière de COV (158).

1.2 - Obtention de données sur les concentrations en composés carbonylés

Certaines études, citées dans le chapitre 1, et portant sur la détermination de la réactivité de chaque COV vis-à-vis de la formation de l'ozone, ont démontré l'influence majeure de la famille des aldéhydes. Notamment, rappelons qu'une étude effectuée à partir du modèle mathématique que nous utilisons (EKMA), a montré que la famille du formaldéhyde notamment, possède l'une des réactivités les plus importantes vis-à-vis de la formation de l'ozone. D'ailleurs, les mécanismes chimiques, explicités dans le chapitre 2, démontrent clairement le rôle essentiel des composés carbonylés lors de la formation des photo-oxydants.

Il nous est donc apparu nécessaire d'identifier les composés carbonylés présents dans l'atmosphère de Mexico, et d'en déterminer les concentrations, notamment le matin. La mise au point de l'analyse des composés carbonylés par Chromatographie Liquide Haute Performance (CLHP) a été préalablement effectuée en laboratoire par nos propres soins.

1.3 - Mesure du rayonnement solaire

Rappelons que la formation de l'ozone est initiée par des réactions photochimiques dont les constantes de vitesse dépendent de plusieurs paramètres inhérents au lieu étudié (longitude, latitude, altitude, présence d'une couverture nuageuse, ...).

La mesure du rayonnement solaire, effectuée par un spectroradiomètre, nous permettra de déterminer les valeurs des constantes de vitesse spécifiques à la situation géographique de la ville de Mexico. Ces données seront ultérieurement intégrées à la partie mécanistique du modèle que nous utilisons, afin qu'elle devienne plus représentative de la formation chimique des photo-oxydants dans la ville.

1.4 - Connaissance de l'environnement des régions étudiées

La réalisation d'une campagne de mesures à Mexico nous a permis de prendre connaissance de l'environnement de certaines stations du réseau fournissant des mesures de polluants, ce qui est important pour l'interprétation des résultats.

2 - Organisation stratégique de la campagne

2.1 - Choix des sites de mesure

Trois sites, Xalostoc, Merced et Pedregal, correspondant à des stations de mesure du réseau de surveillance de la qualité de l'air (figure 2.12), ont été sélectionnés, en accord avec nos partenaires mexicains, selon les critères suivants :

- ces trois stations se situent sur la trajectoire générale des vents, c'est-à-dire dans la direction nord-est - sud-ouest, ce qui nous permet d'étudier la dispersion des polluants dans la ville,
- les caractéristiques différentes de ces trois sites permettent d'appréhender les différents types d'émission des polluants:

- ★ la station Xalostoc se situe dans une zone fortement industrialisée au nord de la ville (figure 4.1),
- ★ la station Merced, dans le centre de la ville, correspond à une zone essentiellement influencée par la circulation automobile (figure 4.2),
- ★ la station Pedregal, dans le sud de la ville, se situe dans une zone à caractère essentiellement résidentiel (figure 4.3).

2.2 - Chronologie des mesures

Les prélèvements des COV (hydrocarbures et composés carbonylés) ont été effectués les 25, 26, 27, et 29 mars 1993. Ils ont eu lieu simultanément aux trois sites de mesures sélectionnés et selon les horaires suivants :

- avant le début de l'activité photochimique, vers 6 h 30 - 7 h 00 le matin,
- au moment correspondant au trafic urbain maximum, entre 8 h 00 et 10 h 00,
- au moment où l'ozone atteint sa concentration maximale, entre 12 h 00 et 15 h 00.

Le premier prélèvement du matin permet d'obtenir des données qui serviront de paramètres d'initialisation pour la modélisation des processus de formation de l'ozone. Les autres mesures permettront d'étudier le profil des COV en fonction de l'heure, afin de mieux cerner leur comportement vis-à-vis de la formation des photo-oxydants.

Parallèlement à nos manipulations, des prélèvements d'air ont été effectués par l'Institut Mexicain du Pétrole, sur les mêmes sites, essentiellement le matin de 6 h 00 à 9 h 00, en utilisant la technique des canisters. Les résultats des analyses correspondantes, qui nous ont été transmis, ont permis d'effectuer une étude comparative des deux méthodes de prélèvement ainsi utilisées.

Lors de notre départ vers Mexico, nous avons emmené l'ensemble du matériel nécessaire aux prélèvements sur cartouches, ainsi qu'un spectroradiomètre qui nous a permis d'effectuer des mesures du rayonnement solaire sur place. Celles-ci ont été réalisées sur le site de Merced, situé dans le centre-ville, sur une durée approximative de 8 heures par jour et avec un pas de mesure de 15 minutes.

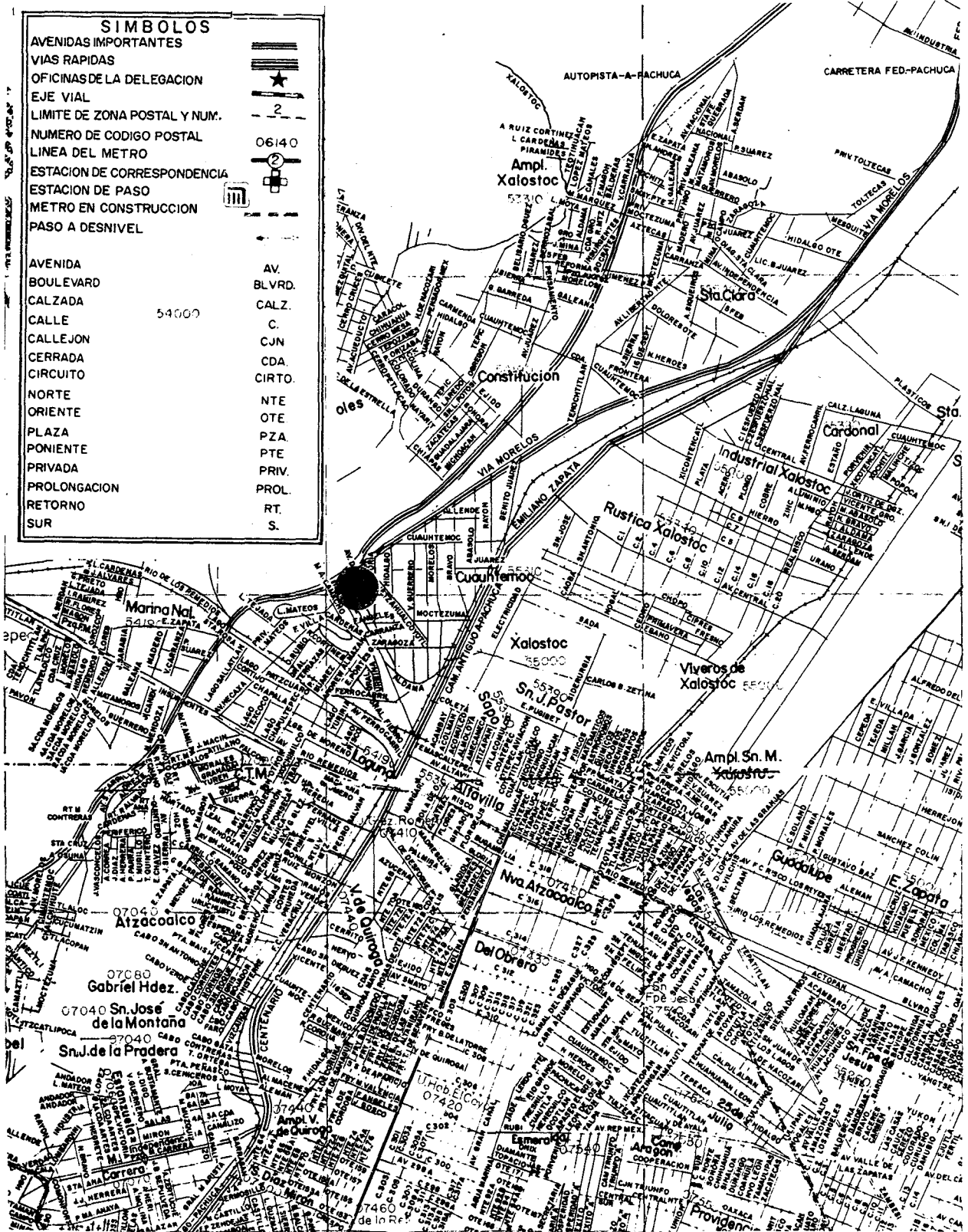


Figure 4.1 : Position de la station de mesure Xalostoc sur la carte routière de Mexico

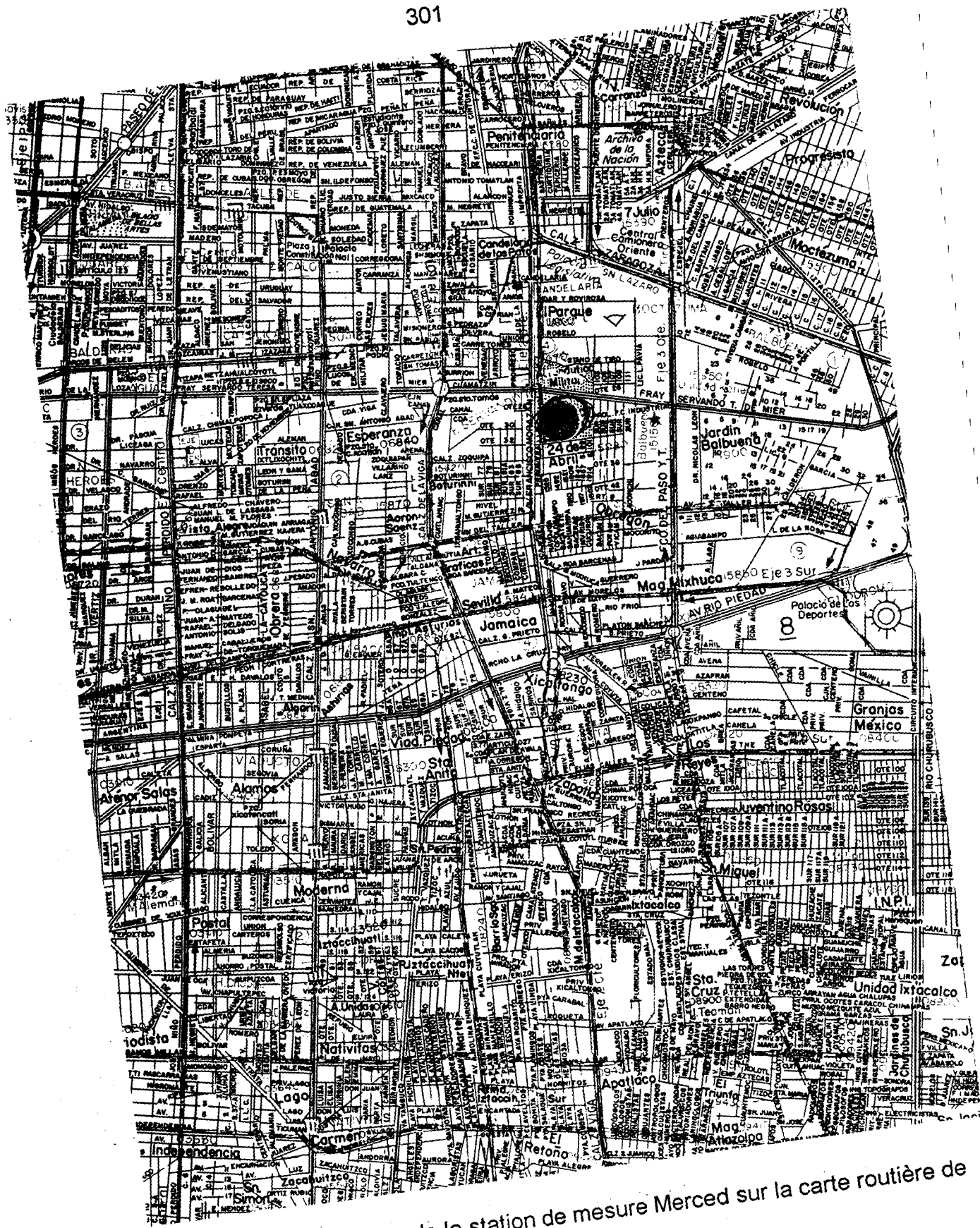


Figure 4.2 : Position de la station de mesure Merced sur la carte routière de Mexico

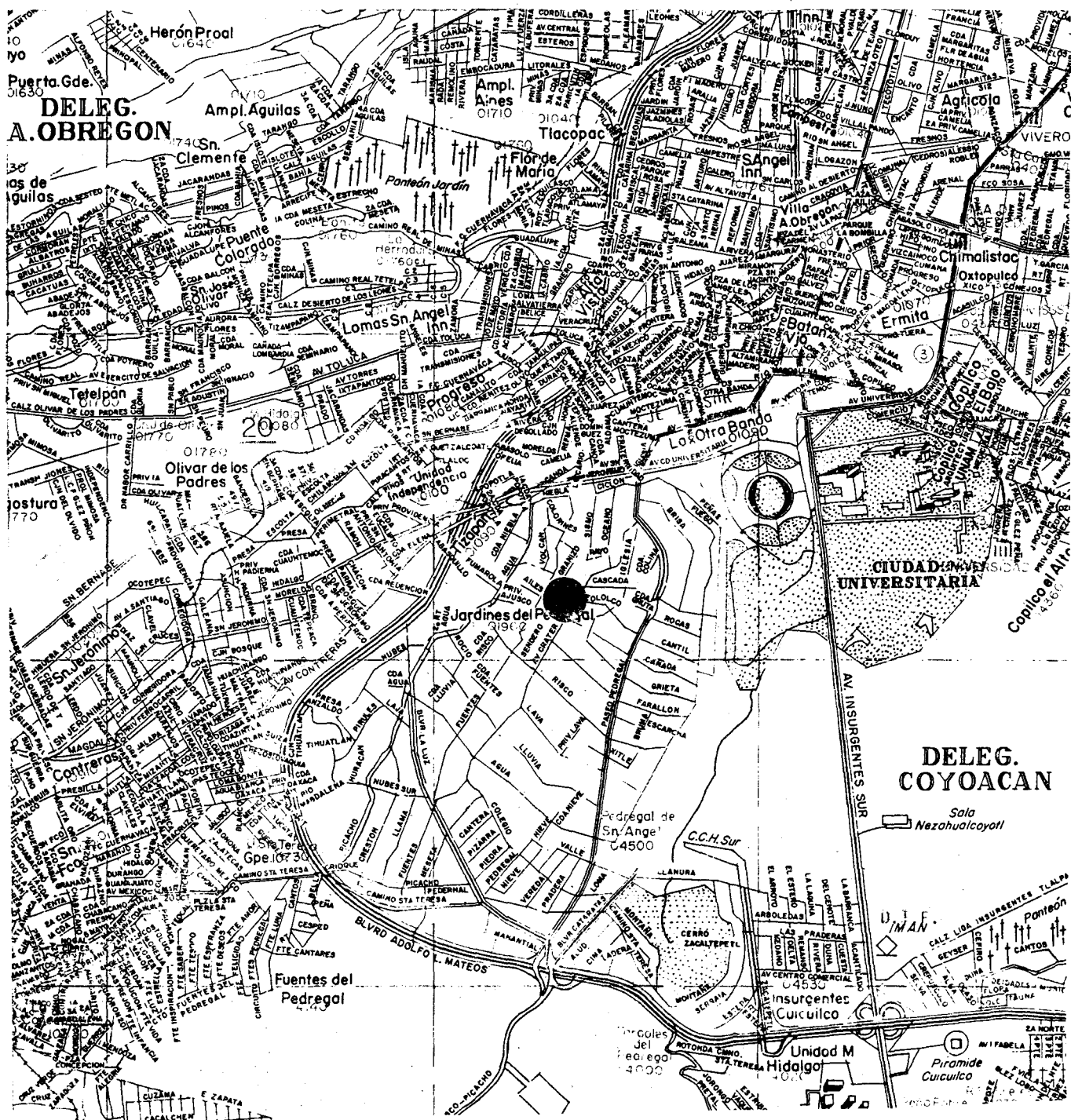


Figure 4.3 : Position de la station de mesure Pedregal sur la carte routière de Mexico

3 - Détermination des concentrations en hydrocarbures

Nous nous intéressons, dans ce paragraphe, aux COV présents dans l'air ambiant, en nous limitant aux hydrocarbures, c'est-à-dire aux composés formés spécifiquement d'atomes de carbone et d'hydrogène.

3.1 - Les techniques de prélèvement

Depuis quelques années, la nécessité d'analyser de façon spécifique les hydrocarbures présents dans l'air ambiant a amené de nombreuses équipes à mettre au point des techniques de prélèvement efficaces de ces composés.

3.1.1 - Prélèvement sur cartouche

La mise au point des conditions de prélèvement sur cartouche a été réalisée à l'Ecole des Mines de Douai, en collaboration avec le laboratoire de Cinétique et de Chimie de la Combustion de Lille (158).

Les COV présents dans l'air à analyser sont piégés dans une cartouche en verre, contenant plusieurs adsorbants solides. L'adsorption des hydrocarbures sur cette cartouche, à des concentrations de l'ordre du ppb, dépend essentiellement des paramètres suivants :

- la nature et la quantité d'adsorbant,
- le débit de prélèvement et le volume de gaz prélevé,
- la température.

Les adsorbants choisis doivent piéger quantitativement les composés hydrocarbonés lors du prélèvement et les restituer ensuite lors de l'analyse.

Les quelque 200 COV présents dans une atmosphère urbaine ne peuvent être retenus sur un seul adsorbant et être analysés en une seule opération.

On distinguera en particulier le cas des COV "légers" comportant deux à cinq atomes de carbone (C_2 à C_5), des COV "lourds" dont la molécule est formée de plus de cinq atomes de carbone ($> C_5$).

Compte tenu de la nature et des caractéristiques physiques de différents adsorbants et à la suite d'essais réalisés en laboratoire, trois adsorbants ont été retenus :

- le Carbosieve SIII qui adsorbe les composés de C_2 à C_5 ,
- le Carbotrap B pour les composés de C_2 à C_8 ,
- le Carbotrap C essentiellement pour les COV lourds $> C_8$.

La cartouche de prélèvement ainsi constituée est représentée sur la figure 4.4 (158).

L'étude de l'influence de la quantité de chaque adsorbant a été effectuée par des tests de rétention sur plusieurs hydrocarbures. A partir de cette étude, les quantités d'adsorbants permettant un prélèvement optimal ont pu être déterminées. Le remplissage des cartouches de prélèvement dans ces conditions est effectué dans nos laboratoires.

D'autre part, différentes études de la rétention des COV sur les cartouches ainsi fabriquées ont permis de définir les volumes à prélever et les débits de prélèvements nécessaires pour obtenir un résultat optimal, à la fois pour les COV légers et lourds.

Enfin, l'étude de l'influence de la température sur les prélèvements a été réalisée ainsi que des recherches sur les éventuelles interactions entre les hydrocarbures et l'ozone présent dans l'atmosphère lors du prélèvement.

La conclusion de ces travaux nous a amené à retenir les conditions précisées dans le tableau 4.1 pour effectuer les prélèvements d'air à Mexico (158).

Il faut noter, par ailleurs, que le Carbosieve, utilisé pour le prélèvement des composés légers, présente un caractère hydrophile. En cas de présence de vapeur d'eau dans l'échantillon, la phase de désorption de la cartouche, suivie d'une phase de piégeage à -180°C , est perturbée par la formation de glace.

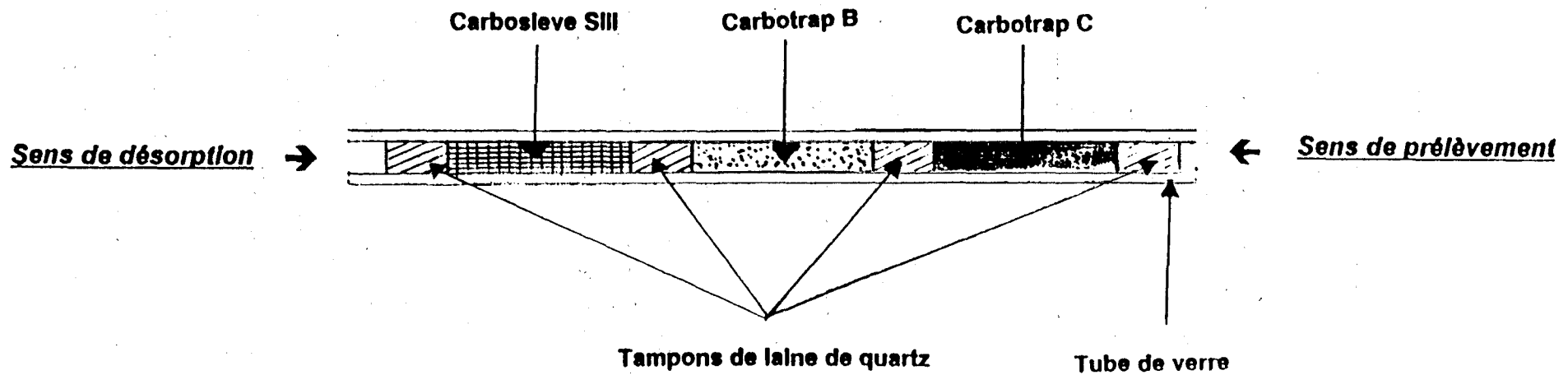


Figure 4.4 : Description d'une cartouche de prélèvement des hydrocarbures atmosphériques (158)

TABLEAU 4.1**Conditions de prélèvement des hydrocarbures atmosphériques (158)**

CONDITIONS DE PRELEVEMENT			HYDROCARBURES LOURDS	HYDROCARBURES LEGERS
CARTOUCHE DE PRELEVEMENT	Adsorbants (type et masse (mg))	Carbotrap C	100	75
		Carbotrap B	200	100
		Carbosieve SIII	-	200
Débit de prélèvement (ml / mn)			200	50
Volume prélevé (ml)			2000	300
SYSTEME DE DESSICATION	Perma pure (nafion)	Référence	-	MD-250-24P
		Débit gaz sécheur (ml / mn)	-	500
		Pression gaz sécheur (bar)	-	0,5

Pour pallier à cet inconvénient majeur, un système de dessiccation constitué d'une membrane à perméation en nafion a été mis au point et testé au sein de notre équipe ; ce système a pu être finalement ajouté à la ligne de prélèvement des COV représentée sur la figure 4.5 (158).

Le plus tôt possible après la fin des prélèvements, les cartouches sont conservées au réfrigérateur à + 4°C jusqu'à leur analyse dans notre laboratoire de Douai. Lors du trajet Mexico-Douai, elles sont ainsi placées dans une enceinte réfrigérée par de la glace carbonique, disposée elle-même dans un compartiment froid de l'avion. Notons que la faible durée de conservation des prélèvements de COV légers (environ huit jours) nous a obligé à réduire au minimum le nombre de cartouches destinées à déterminer les concentrations de ces hydrocarbures à Mexico.

3.1.2 - Prélèvement sur canister

Les prélèvements de COV effectués parallèlement à nos mesures, par l'Institut Mexicain du Pétrole, ont été réalisés sur canisters. Dans ce cas, le prélèvement est effectué dans une enceinte non déformable en métal, appelée canister, qui permet un échantillonnage rapide et simple de l'atmosphère à analyser en n'importe quel site (159 à 161). Avant l'utilisation du canister, le vide est réalisé en laboratoire.

Les canisters utilisés par l'Institut Mexicain du Pétrole, de marque ANDERSEN (figure 4.6), sont commandés par un système automatique permettant la programmation de l'heure de prélèvement.

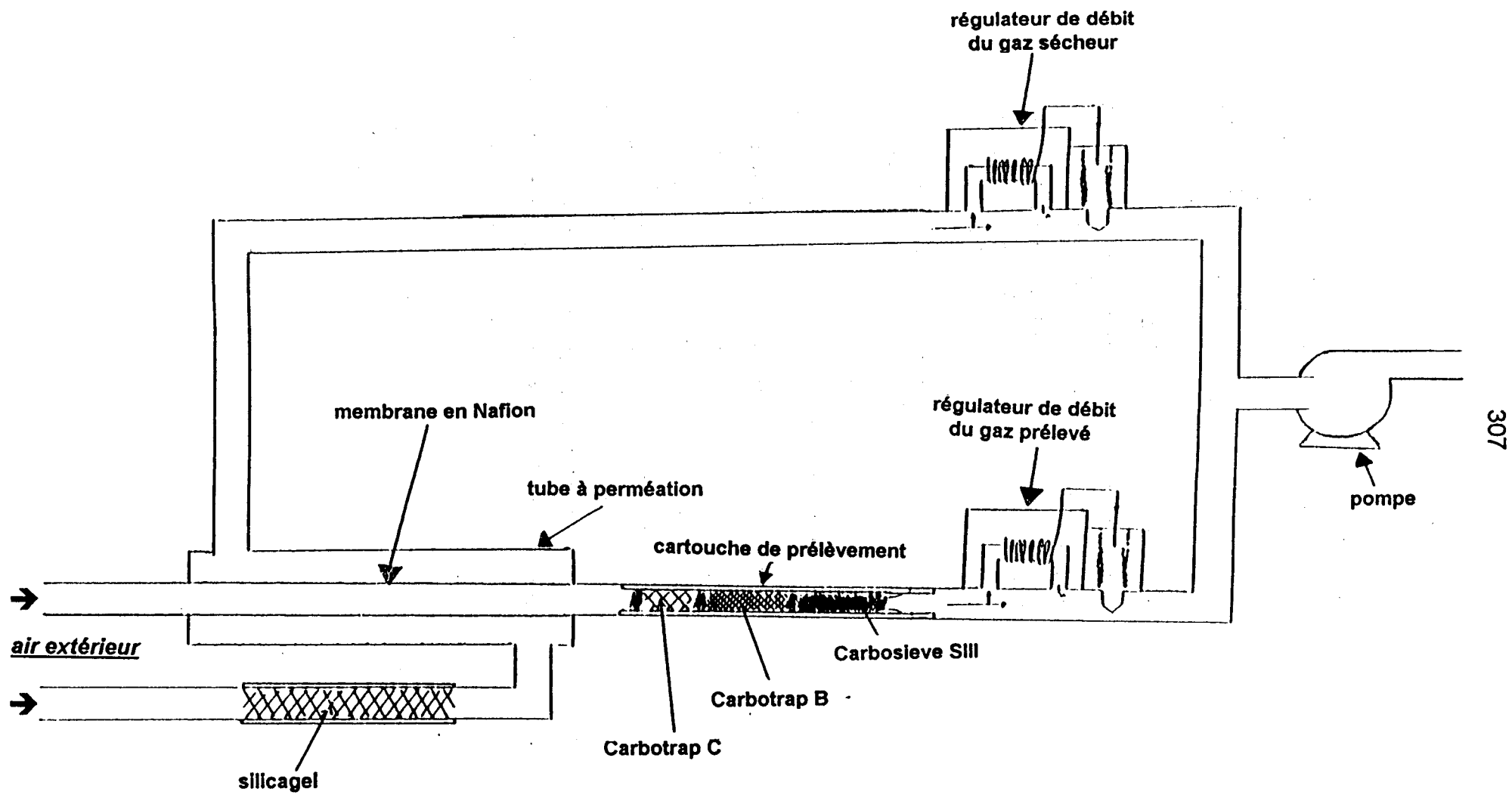


Figure 4.5 : Description de la ligne de prélèvement des hydrocarbures atmosphériques (158)

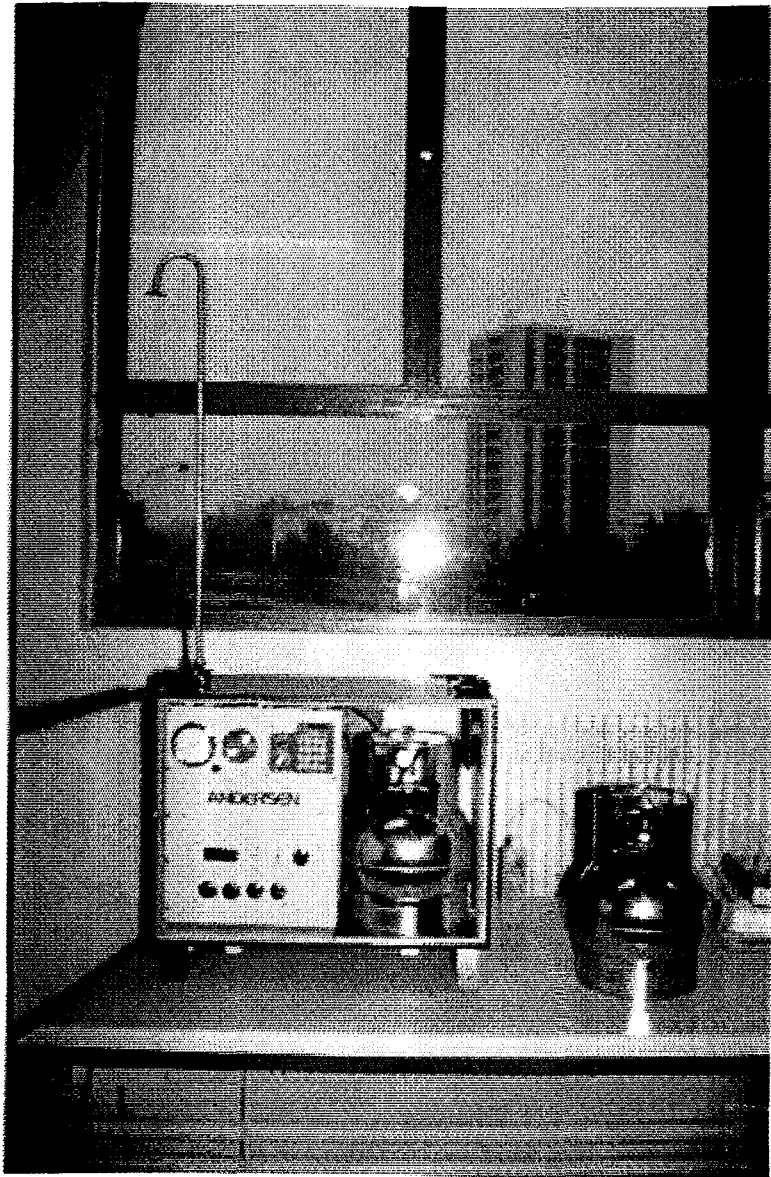


Figure 4.6 : Photographie d'un système de prélèvement automatique des hydrocarbures (de marque Andersen), avec canisters

Une préconcentration des COV retenus dans le canister est ensuite réalisée en laboratoire, juste avant l'analyse, afin d'effectuer une injection flash dans le chromatographe.

3.1.3 - Comparaison des deux méthodes

Le canister présente l'avantage considérable de permettre que l'étape indispensable de préconcentration des hydrocarbures retenus se fasse ultérieurement au prélèvement. Etant donné le volume important d'air échantillonné, plusieurs analyses peuvent être effectuées, sous différentes conditions, au cas où la quantité de COV piégés s'avère insuffisante pour permettre leur détection dans les conditions usuelles, ou alors en cas d'erreur ou de problème technique lors de l'analyse.

La possibilité d'automatiser l'ouverture des canisters pour la mise en route d'un prélèvement évite au personnel de se déplacer à heure fixe, notamment en dehors des horaires de travail, ce qui rend la technique peu contraignante.

Seule la récupération des canisters remplis est effectuée le soir sur chacun des sites, afin d'en assurer le renouvellement.

Il faut noter cependant que la conservation de l'échantillon d'air dans les canisters est soumise à des effets de parois (adsorption, réactions chimiques) qui ne permettent pas l'application de cette technique de prélèvement aux produits de faible tension de vapeur ou aux composés polaires, notamment de faibles concentrations.

L'avantage des cartouches consiste essentiellement en leur faible encombrement; ceci est d'autant plus appréciable que le nombre de prélèvements à effectuer est important, ce qui est généralement le cas au cours d'une campagne de mesures de quelques jours. Cet avantage s'est avéré particulièrement utile dans notre cas, compte tenu de l'éloignement du Mexique et des contraintes du voyage qui nous ont dissuadés d'emporter un matériel trop encombrant.

Enfin, comme tout laboratoire ne peut se permettre de négliger les contraintes financières liées à l'organisation d'une campagne de mesure, nous devons relever le prix élevé des canisters, en comparaison des cartouches préparées en laboratoire. Le nombre peu important de canisters disponibles pour cette raison empêche la réalisation de prélèvements fréquents sur une journée.

3.2 - Les conditions d'analyse

Les hydrocarbures retenus sur les cartouches de prélèvement sont désorbés thermiquement, séparés par chromatographie en phase gazeuse, identifiés par spectrométrie de masse et enfin quantifiés après étalonnage de l'ensemble analytique, ceci au sein de notre laboratoire de Douai.

Il nous a fallu dissocier l'analyse des COV lourds de celle des composés légers, étant donné qu'aucune colonne commercialisée actuellement ne peut séparer, de façon tout à fait satisfaisante, la totalité de ces composés.

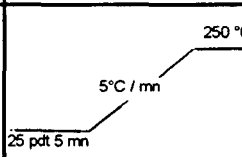
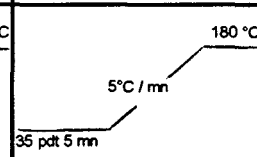
Pour chacun des cas, les meilleures conditions de désorption, de séparation et de détection, ont été mises au point et sont résumées dans le tableau 4.2 (158).

Les canisters ont été envoyés dans un laboratoire de l'EPA (Environmental Protection Agency), aux Etats-Unis, pour leur analyse effectuée par la même technique que celle utilisée par notre équipe.

3.3 - Etude des concentrations en hydrocarbures à Mexico

Les résultats des concentrations en hydrocarbures totaux ont été comparés entre les deux modes de prélèvements utilisés, en faisant la somme des concentrations en hydrocarbures spécifiques. Aucune comparaison n'a pu être cependant réalisée avec les analyseurs du réseau, ceux-ci n'étant pas opérationnels au moment de nos mesures.

TABLEAU 4.2**Conditions d'analyse des hydrocarbures atmosphériques (158)**

CONDITIONS D'ANALYSE DE LA CARTOUCHE		HYDROCARBURES LOURDS	HYDROCARBURES LEGERS	
Désorbeur thermique	Température du four (°C)	250	250	
	Durée de désorption (minute)	10	4	
	Débit de désorption (ml/mn)	12	3	
	Température de cryofocalisation (°C)	-150	-200	
	Pré-colonne mégabore	Tenax (cm)	1	1
		Carbosieve (cm)	-	0,5
	Température d'injection (°C)	200	200	
	Durée de l'injection (minute)	5	5	
Chromatographe en phase gazeuse	Température embase TCT (°C)	200	200	
	Colonne capillaire	Type	SP sil 8 CB	Al ₂ O ₃ / KCl
		Dimensions	0,32 mm x 50 m	0,32 mm x 50 m
	Programmation de la température de la colonne			
	Gaz vecteur	Type	He	N ₂
		Pression bar	1,1	1,1
		Débit à 35°C	2,5	2
Détecteur	Type	Spectromètre de masse ionisation de flamme	ionisation de flamme	
	DIF	Débit H ₂ (ml / mn)	30	30
		Débit air (ml / mn)	300	300
	Température (°C)		250	250

3.3.1 - Les hydrocarbures totaux

3.3.1.1 - Résultats des prélèvements sur canisters

La figure 4.7 résume les concentrations en COV totaux prélevés sur canisters entre 6 h 00 et 9 h 00, sur les trois sites de Mexico étudiés pour les 25, 26 et 27 mars 1993.

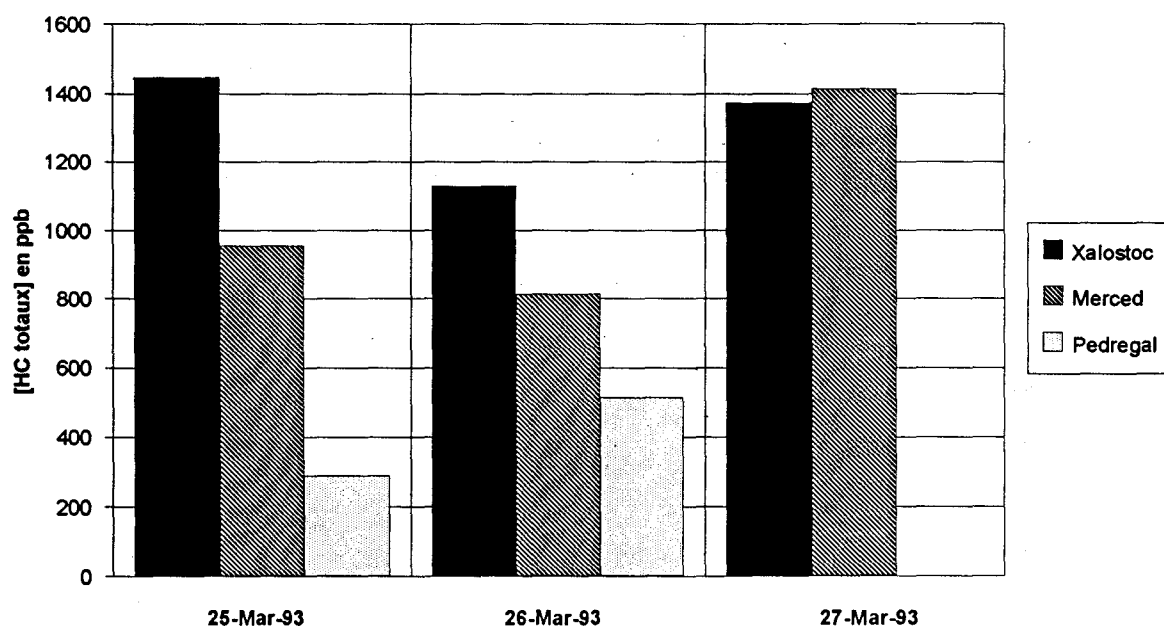


Figure 4.7 : Concentrations en hydrocarbures totaux mesurés à Mexico, sur différents sites de mesures, en mars 1993 (prélèvements sur canisters)

Les valeurs les plus fortes correspondent au site Xalostoc, situé au nord-est de Mexico; la concentration maximale en COV totaux, à cet endroit, est de 1448 ppb pour la journée du 25 mars.

La station Pedregal est située dans la région la moins polluée par les COV, tôt le matin. En effet, à cet endroit, les niveaux en composés organiques sont inférieurs à 515 ppb alors que même à Merced, la teneur minimale est de 814 ppb.

3.3.1.2 - Résultats des prélèvements sur cartouches

A notre retour en France, le nombre peu important de données qui ont pu finalement être exploitées concernant les COV légers prélevés sur cartouches (exclusivement sur le site de Xalostoc), pour diverses raisons que nous citerons par la suite, nous oblige à considérer, dans un premier temps, les hydrocarbures lourds totaux, comme étant représentatifs des composés organiques totaux sur chacun des sites (figure 4.8).

★ Station Xalostoc

Sur ce site, les concentrations en hydrocarbures lourds totaux sont comprises entre 101 et 477 ppb. En général, elles sont maximales le matin.

Ainsi, le niveau maximum de pollution par les composés organiques lourds, correspondant à 477 ppb, a été relevé le 27 mars vers 7 h 20 à la station de mesure Xalostoc. Ce même jour, la concentration la plus faible (101 ppb) a été obtenue à 12 h 50, alors que le niveau maximum en ozone a été enregistré vers 13 heures. Cette observation montre la participation des COV aux réactions de formation des oxydants photochimiques. Le 25 mars, la teneur maximale en COV lourds (430 ppb) est mesurée l'après-midi vers 15 h 15. Cette observation peut être expliquée par le fait que pour cette journée, la concentration maximale en ozone n'a été enregistrée que tardivement, aux alentours de 16 h 00.

★ Station Merced

En ce site situé en plein centre de Mexico, les concentrations en COV lourds sont comprises entre 113 ppb (mesurée le 25 mars vers 15 h 15) et 586 ppb (mesurée le 27 mars aux environs de 8 heures). Les teneurs maximales sont obtenues le matin et diminuent nettement, après la formation de l'ozone.

★ Station Pedregal

D'après nos mesures, cette station semble être la plus polluée par les COV lourds, puisque leurs teneurs sont comprises entre 90 ppb pour le 27 mars à 7 h 30 et 3 711 ppb mesuré le 26 mars vers 7 h 49.

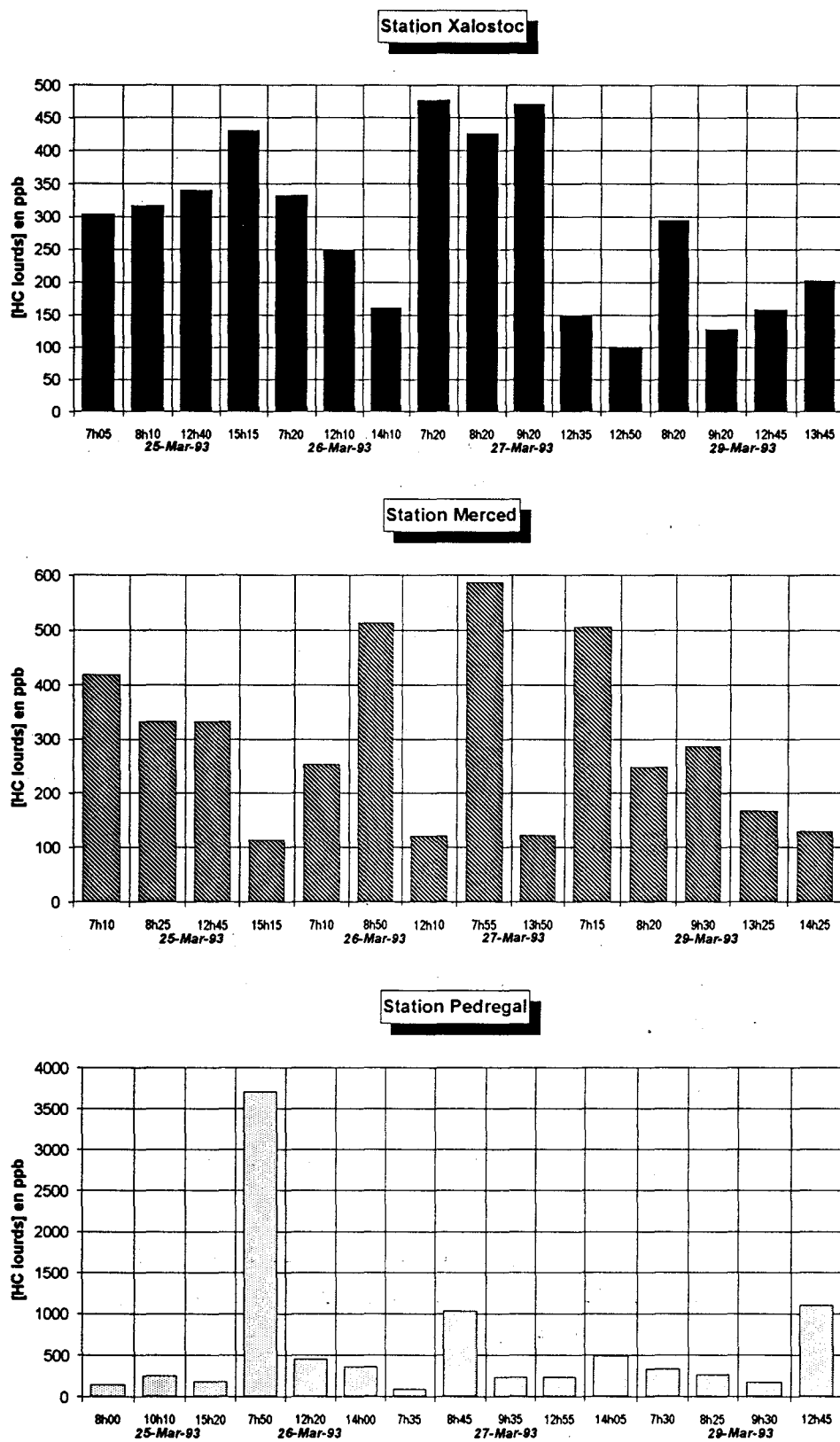


Figure 4.8 : Concentrations en hydrocarbures lourds, obtenues sur trois sites de Mexico en mars 1993, après prélèvements sur cartouches

Cette remarque peut paraître surprenante dans un premier temps, puisque la situation du site, dans un quartier calme résidentiel, ne laissait pas prévoir les résultats obtenus. Il faut noter cependant que la concentration élevée du 26 mars n'a été mesurée qu'une seule fois sur le site de Pedregal, au cours de la campagne de mesures. Il s'agirait donc d'un phénomène que l'on peut qualifier de ponctuel et que nous ne devons pas généraliser.

Contrairement aux autres sites de prélèvement, des concentrations très faibles sont parfois mesurées tôt le matin à Pedregal, mais augmentent souvent dans la matinée.

Cette observation laisse supposer que la zone considérée est plus ou moins soumise à un transport de polluants provenant de régions plus ou moins proches. L'étude du profil des concentrations en composés hydrocarbonés lourds totaux montre d'ailleurs que les teneurs de ceux-ci peuvent augmenter de nouveau après que les niveaux maximums en ozone aient été atteints.

3.3.1.3 - Comparaison canisters-cartouches

Il est nécessaire de rappeler, avant toute étude comparative, que les canisters ont permis l'obtention de concentrations moyennes en hydrocarbures, pour une durée totale de prélèvement de trois heures, contrairement à la technique des cartouches, pour lesquelles les teneurs obtenues peuvent être définies comme ponctuelles, puisque les prélèvements ne durent que dix minutes environ; cette remarque a pour but de souligner que la comparaison des résultats obtenus par les deux modes de prélèvement peut s'avérer délicate.

★ COV totaux

La comparaison des COV totaux prélevés sur des cartouches ou dans des canisters ne peut être effectuée que pour le site de Xalostoc, où les seuls prélèvements de composés organiques légers sur cartouches ont pu être exploités pour certaines heures du matin, parallèlement aux prélèvements des hydrocarbures lourds (figure 4.9).

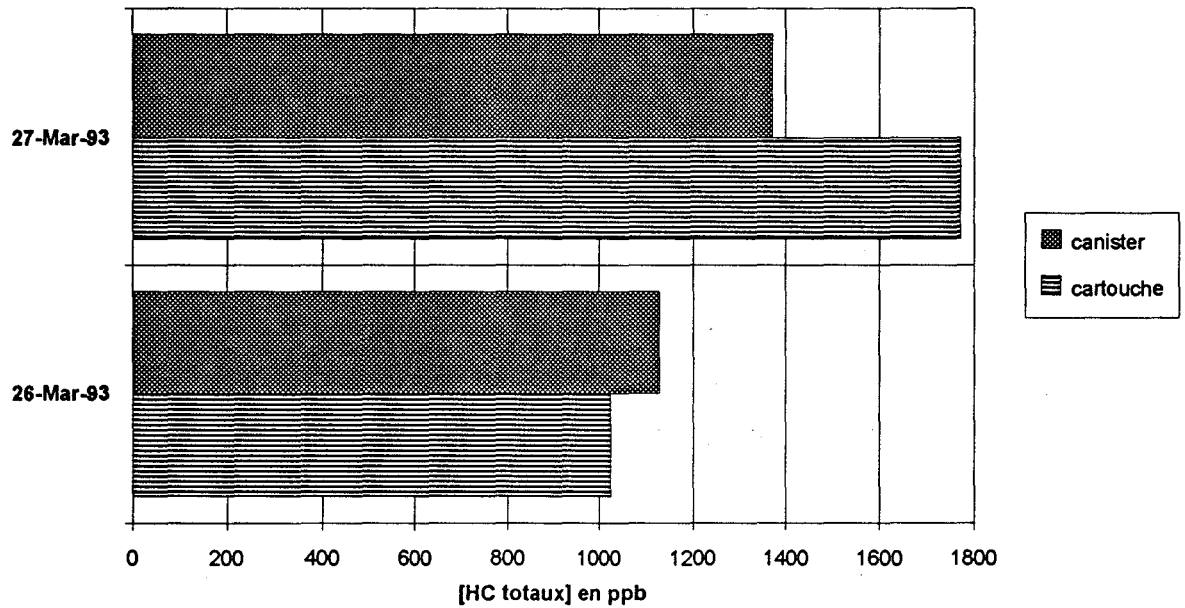


Figure 4.9 : Comparaison des concentrations en hydrocarbures totaux, obtenues en mars 1993 sur le site de Xalostoc, selon deux modes de prélèvements différents.

Il s'avère que l'on obtient une assez bonne concordance des résultats entre les deux techniques d'échantillonnage des COV puisque les écarts entre les résultats des cartouches et ceux des canisters atteignent 9,9 et 22,6 % pour les journées du 26 et 27 mars respectivement. Cependant, nous pouvons noter que seuls deux prélèvements sur cartouches, d'une durée de 10 minutes environ pour les composés lourds et 6 minutes pour les hydrocarbures légers ont été réalisés parallèlement à l'échantillonnage de l'air dans un canister qui a eu lieu pendant trois heures (de 6 h 00 à 9 h 00).

★ COV lourds

Sur les sites Merced et Pedregal, nous nous limiterons à effectuer une comparaison de la concentration totale des COV lourds, selon le type de prélèvement (figure 4.10).

Les valeurs obtenues parallèlement sur cartouches et canisters sont en général très peu différentes, comme l'indique le tableau 4.3.

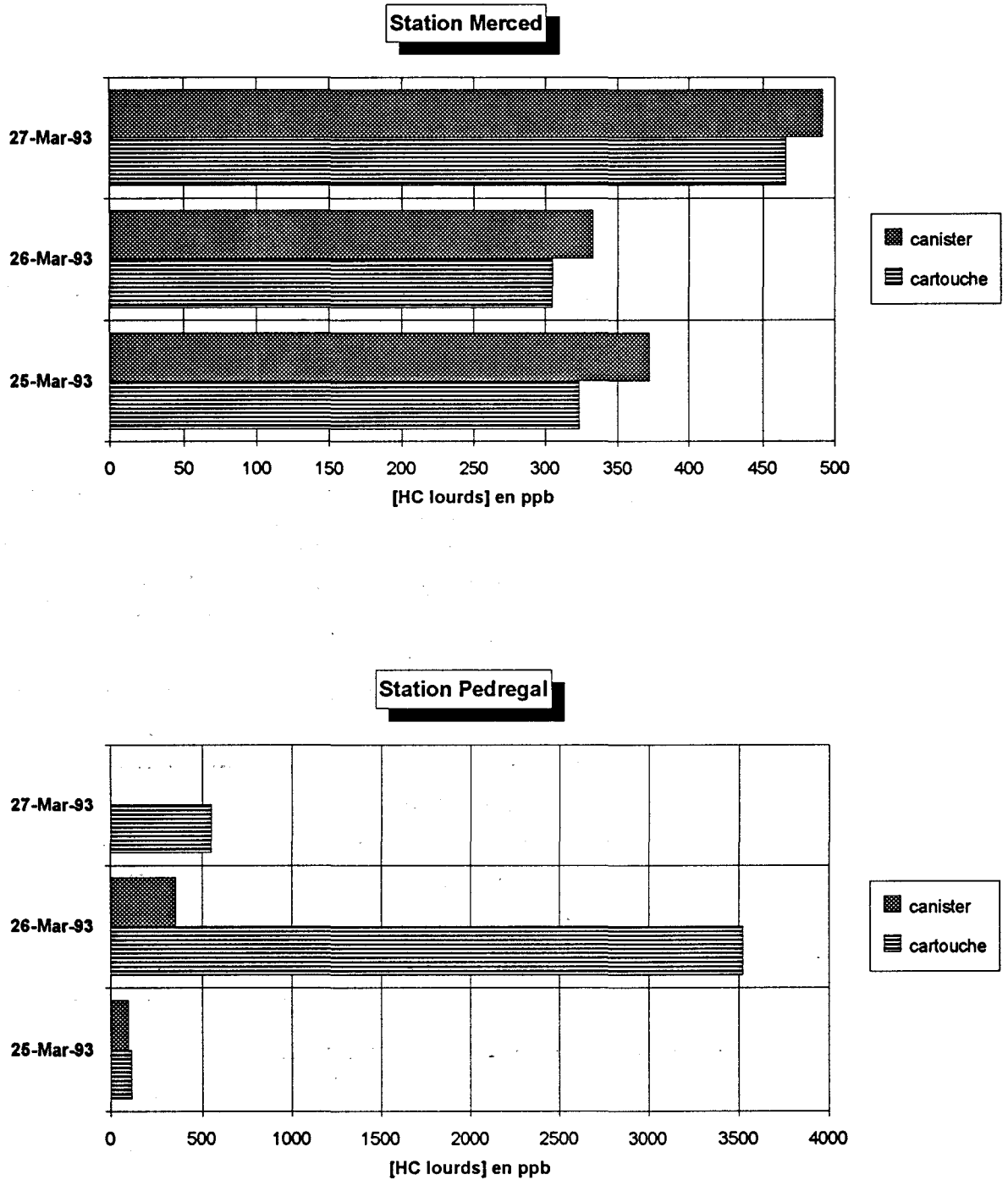


Figure 4.10 : Comparaison des concentrations en hydrocarbures lourds, obtenues en mars 1993 sur les sites de Merced et Pedregal, selon deux modes de prélèvement différents

TABLEAU 4.3

***Pourcentages d'écarts entre les concentrations en COV lourds totaux
obtenues après prélèvements sur cartouches et sur canisters,
aux stations Merced et Pedregal,
pour différents jours de la campagne de mesures***

SITE	JOUR	% ECART (cartouche - canister)*
<i>Merced</i>	25-Mar-93	15,1
	26-Mar-93	9
	27-Mar-93	5,5
<i>Pedregal</i>	25-Mar-93	13,7
	26-Mar-93	89,8

* % écart (cartouche - canister) = $\frac{\text{cartouche} - \text{canister}}{\text{cartouche}} \times 100$

Par contre, la concordance des teneurs en COV lourds mesurés parallèlement avec les canisters et les cartouches est relativement mauvaise pour le cas de Pedregal.

En fait, nous pouvons évoquer deux raisons principales pour tenter d'expliquer les écarts observés sur ce site :

- pour les jours de comparaison, un seul prélèvement sur cartouche a été effectué le matin et n'est pas suffisamment représentatif de la composition en COV de l'atmosphère entre 6 h 00 et 9 h 00,
- la composition qualitative et quantitative des COV lourds présents de l'atmosphère de Pedregal diffère souvent fortement le matin selon les heures de prélèvement.

Ainsi, le 26 mars, la teneur en composés organiques totaux de 3 711 ppb est due à une pollution ponctuelle, survenue aux alentours de 8 heures et caractérisée par la présence dans l'atmosphère, de para- et de méta-xylène, à la teneur globale de 2 060 ppb.

3.3.2 - Les hydrocarbures légers spécifiques

3.3.1.2 - Résultats des prélèvements sur canisters

★ Comparaison des différents sites de mesure

De manière générale, les hydrocarbures légers présents en concentration majoritaire entre 6 h 00 et 9 h 00 sur les différents sites sont les mêmes (figure 4.11).

La figure 4.12 indique le détail des concentrations des composés légers majoritaires analysés sur chacun des sites, après avoir été prélevés sur des canisters, pour chaque jour de la campagne de mesures.

★ Station Xalostoc

Les niveaux maximums de pollution sont relevés pour le propane (423 ppb), le n-butane (191 ppb) et l'acétylène (169 ppb).

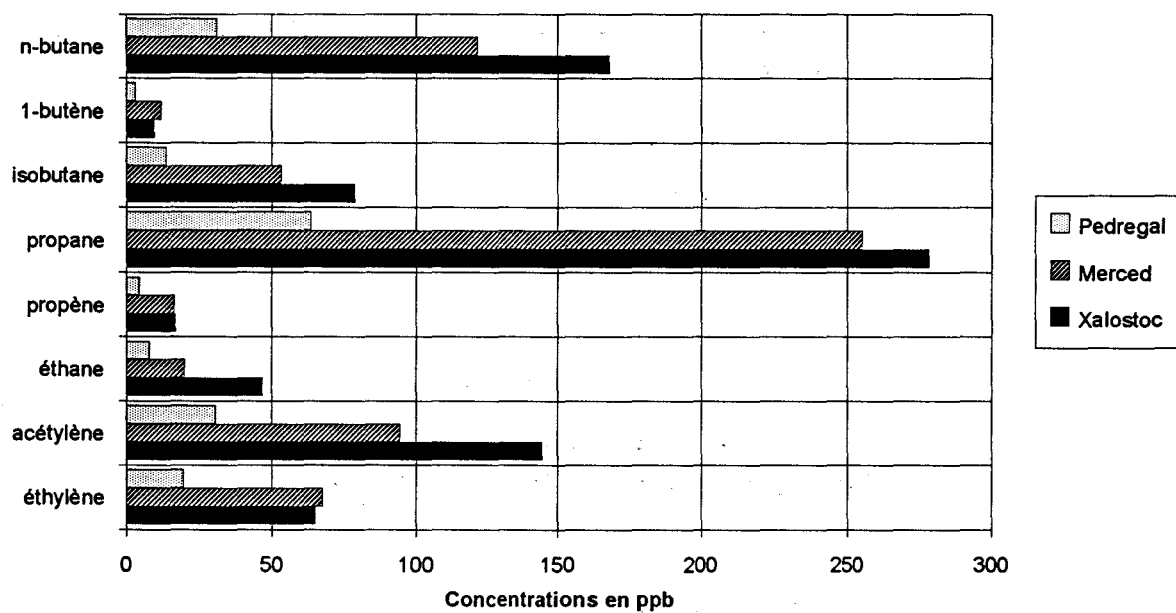


Figure 4.11 : Concentrations moyennes des principaux hydrocarbures légers, prélevés sur canisters, pendant la campagne de mesures du mois de mars 1993

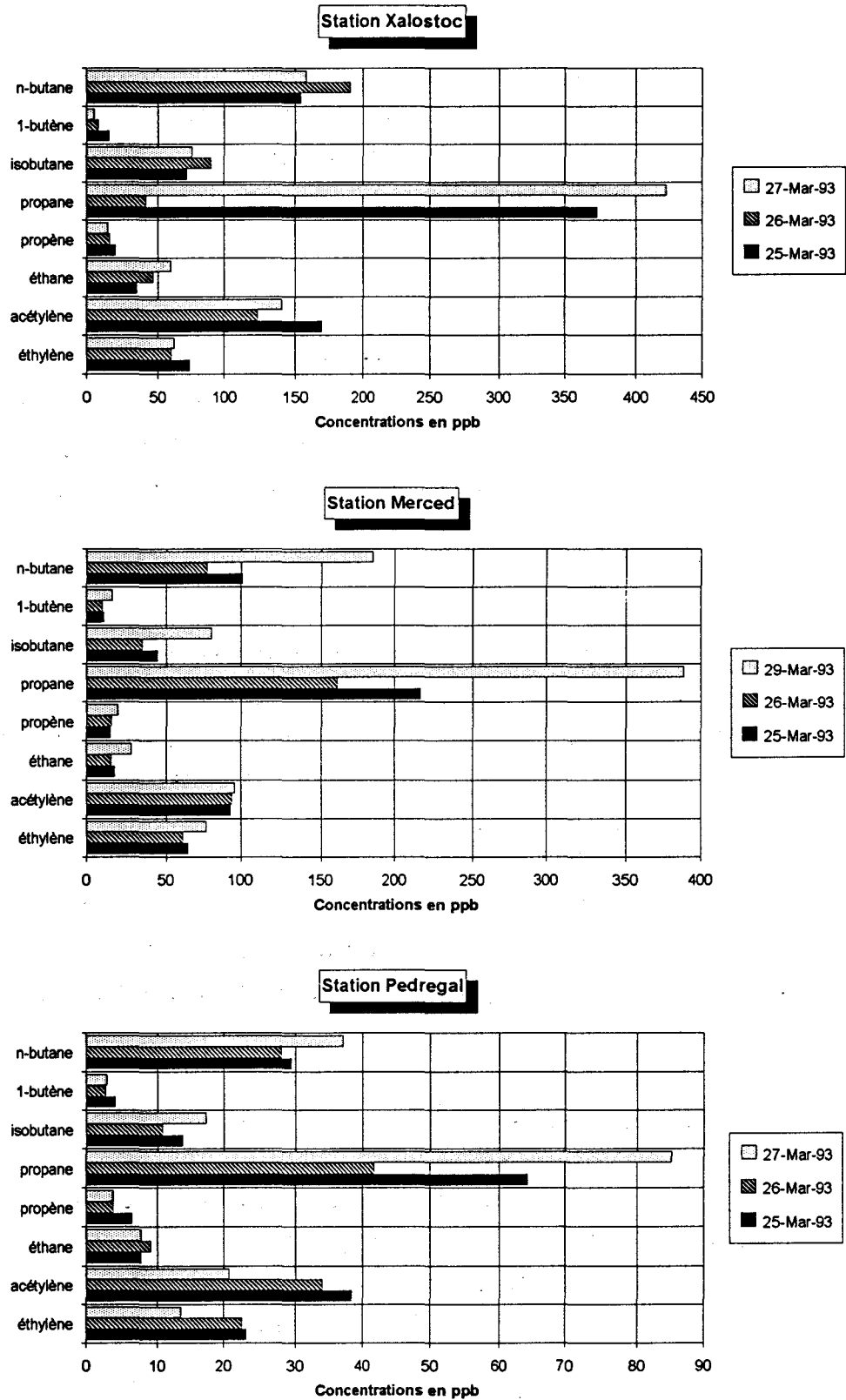


Figure 4.12 : Concentrations des principaux hydrocarbures légers, prélevés sur canisters, sur les trois sites de mesures, pour les 25, 26 et 27 mars 1993

Les ordres de grandeur des teneurs de la plupart des composés ainsi considérés sont en général les mêmes pour les différents jours de mesures. Cependant, on peut noter, par exemple, que le propane a été identifié avec une concentration de 42 ppb le 26 mars matin, alors que la teneur maximale de cet hydrocarbure, relevée le lendemain, est environ dix fois plus élevée.

★ **Station Merced**

Comme pour le cas du site de Xalostoc que nous venons d'étudier, les niveaux de pollution les plus élevés concernent essentiellement le propane (389 ppb), le n-butane (180 ppb) et l'acétylène (96 ppb), qui ont été également relevés à la station de mesure Xalostoc.

★ **Station Pedregal**

Sur ce site, les concentrations de la plupart des COV légers sont beaucoup plus faibles que pour les deux autres stations. Cependant, les composés majoritaires restent le propane, l'acétylène et le n-butane, avec des concentrations maximales comprises entre 82 ppb pour le propane et 38 ppb pour le n-butane.

Comme pour les deux autres sites déjà étudiés, nous pouvons noter la teneur en propane beaucoup plus faible le 26 mars que pour les autres jours. Elle augmente d'un facteur deux entre le 26 et le 27 mars 1993.

★ **Site d'Alvaro Obregon (concentrations en altitude)**

Le site d'Alvaro Obregon est situé au sud-ouest de la ville de Mexico, à une altitude approximative de 1500 mètres dans l'atmosphère de Mexico; nous avons considéré les résultats obtenus pour cette altitude, comme étant représentatifs des concentrations des hydrocarbures en altitude le matin, c'est-à-dire au-dessus de la hauteur de mélange déterminée en début de journée. Un véhicule-laboratoire, équipé des principaux analyseurs, a été placé sur ce site, afin d'obtenir des données de concentrations des polluants en altitude.

Le 30 mars 1993, un prélèvement de COV sur canister et sur cartouche a été effectué le matin, l'exploitation des résultats de la cartouche n'a pu être réalisée, puisque celle-ci s'est cassée durant le trajet retour Mexico-Paris, et ceci malgré nos précautions.

La figure 4.13 présente les concentrations des principaux hydrocarbures légers analysés entre 6 h 00 et 9 h 00, sur le site de Alvaro Obregon.

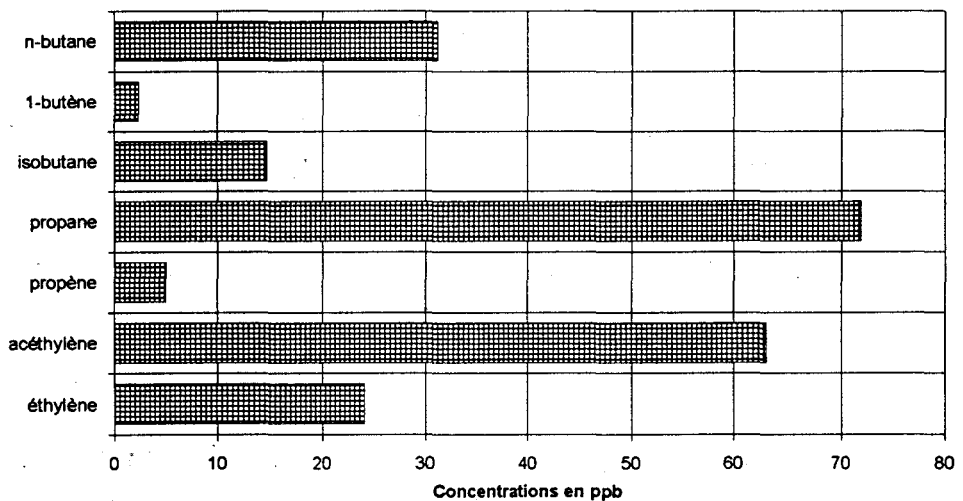


Figure 4.13 : Concentrations des principaux hydrocarbures légers, prélevés sur canister, sur le site d'Alvaro Obregon, le 30 mars 1993

Les composés hydrocarbonés légers dont les concentrations sont les plus importantes sont les mêmes que pour les sites étudiés précédemment, sauf l'éthane. Les teneurs, comprises entre 72 ppb pour le propane et 2,4 ppb pour le 1-butène, sont plus faibles en général que celles enregistrées les matins précédents sur les différents sites, même celui de Pedregal qui s'est avéré le moins pollué par les COV légers en début de matinée.

3.3.2.2 - Résultats des prélèvements sur cartouches

Seules les cartouches provenant de la station Xalostoc ont pu être exploitées. En effet, nous avons dû renoncer à l'analyse des autres échantillons, soit à cause de problèmes de casse des cartouches survenue lors du trajet Mexico-Douai ou de l'apparition d'un bruit de fond important et inexplicable, lors de l'analyse.

Rappelons que les prélèvements de COV légers ont été effectués essentiellement le matin, de façon à obtenir des données permettant l'initialisation du modèle mathématique que nous utilisons.

La figure 4.14 donne les concentrations en hydrocarbures légers analysés à la station Xalostoc les 26, 27 et 29 mars 1993 de 7 h 00 à 7 h 06 le matin.

Un nombre maximum de 11 composés a pu être identifié, avec des teneurs qui varient selon les jours considérés.

Le 26 mars, les composés légers dont les concentrations sont les plus fortes sont le propane (460 ppb), le n-butane (101 ppb), l'éthylène (78 ppb), l'isobutane (56 ppb), l'éthane (32 ppb), l'acétylène (26 ppb) et le propène (22 ppb). Les autres composés, principalement des alcènes, possèdent des teneurs s'échelonnant entre 6,5 ppb pour l'isobutène et 3,7 ppb pour le trans-2-butène.

Le 27 mars, les concentrations maximales ont été relevées pour le propane (695 ppb), le n-butane (315 ppb), l'acétylène (119 ppb), l'isobutane (115 ppb) et l'éthane (64 ppb) et sont fortement supérieures à celles enregistrées pour les mêmes composés le jour précédent.

L'éthylène et le propène sont présents à des teneurs inférieures à celles mesurées le 26 mars matin. Les concentrations des autres COV sont également plus importantes pour la date du 27 mars, notamment le trans-2-butène qui passe de 3,7 ppb le 26 mars à 7,7 ppb le lendemain et l'isobutène, dont la teneur à 6,5 ppb double quasiment le lendemain (11,2 ppb le 27 mars).

Nous noterons que seuls quatre hydrocarbures légers ont été identifiés le 29 mars 1993 à Xalostoc, aux environs de 7 heures. En effet, aucun des composés présents à des teneurs importantes les 26 et 27 mars, tels le propane ou le n-butane n'a été détecté lors des prélèvements effectués le 29 mars. A cette date, les niveaux de concentration s'échelonnent entre 9,2 ppb pour l'isobutène et 3 ppb pour le cis-2-butène ; ces COV possèdent donc des concentrations du même ordre de grandeur que celles mesurées les jours précédents.

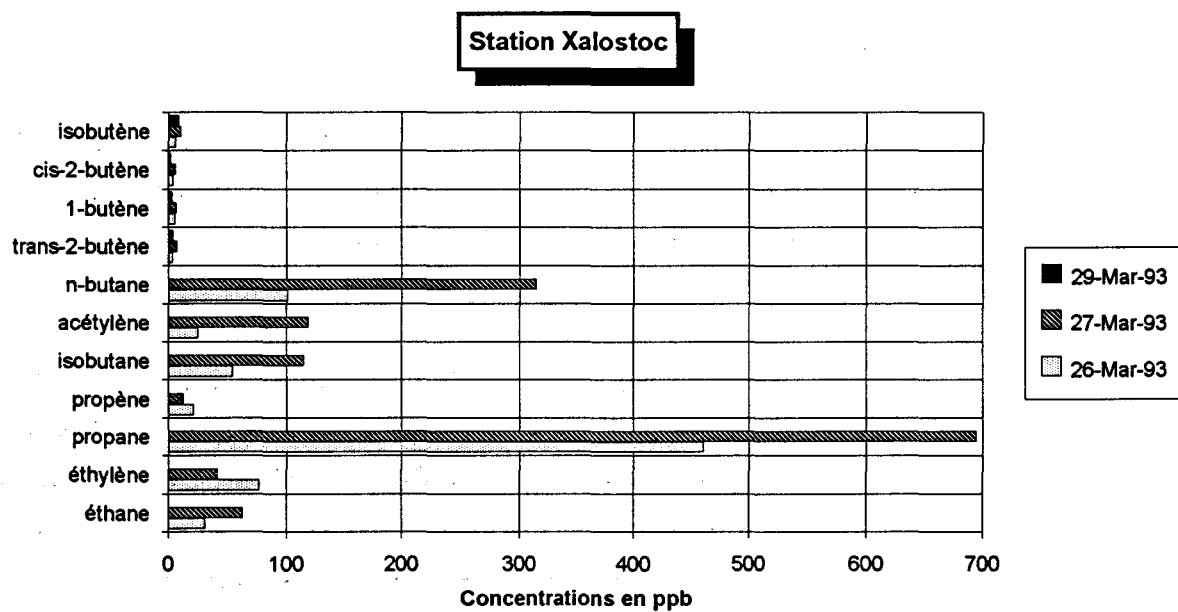


Figure 4.14 : Concentrations en hydrocarbures légers, prélevés sur cartouches, sur le site de Xalostoc, pour les 26, 27 et 29 mars 1993

3.3.2.3 - Comparaison canisters-cartouches

La comparaison des teneurs en COV légers présents dans l'atmosphère de Mexico d'après les deux méthodes de prélèvement différentes est encore plus délicate que pour le cas des hydrocarbures lourds, puisqu'il s'avère qu'un seul prélèvement sur cartouche a été effectué parallèlement à l'échantillonnage d'air sur canister.

La figure 4.15 indique le résultat d'une telle comparaison pour les 26 et 27 mars matin.

La bonne concordance générale des résultats tend à démontrer que, malgré nos réserves, un recouvrement satisfaisant de l'ordre de grandeur des concentrations est obtenu entre les résultats provenant des deux méthodes de prélèvement.

Pour le 26 mars, les différences les plus notables sont observées pour le propane et l'acétylène. Pour le propane, le prélèvement ponctuel sur cartouche a permis la mesure d'une concentration 11 fois plus élevée que celle analysée pour l'air échantillonné sur canister. A l'opposé, la teneur en acétylène varie entre 26 ppb pour la cartouche et 125 ppb pour le canister.

Nous pouvons noter également les différences de résultats concernant le n-butane et l'isobutane, selon la technique de prélèvement utilisée; les teneurs de ces composés sont, en effet, environ deux fois plus importantes d'après les résultats fournis par l'analyse des canisters.

Pour la journée du 27 mars, nous noterons essentiellement une diversité des résultats selon la technique de prélèvement pour le propane (423 ppb pour le canister contre 695 ppb pour la cartouche), l'isobutane (115 ppb pour le canister contre 76 ppb pour la cartouche), ainsi que pour le n-butane (158 ppb pour le canister contre 315 ppb sur cartouche).

Cependant, pour cette journée, un accord satisfaisant des résultats est relevé pour l'acétylène.

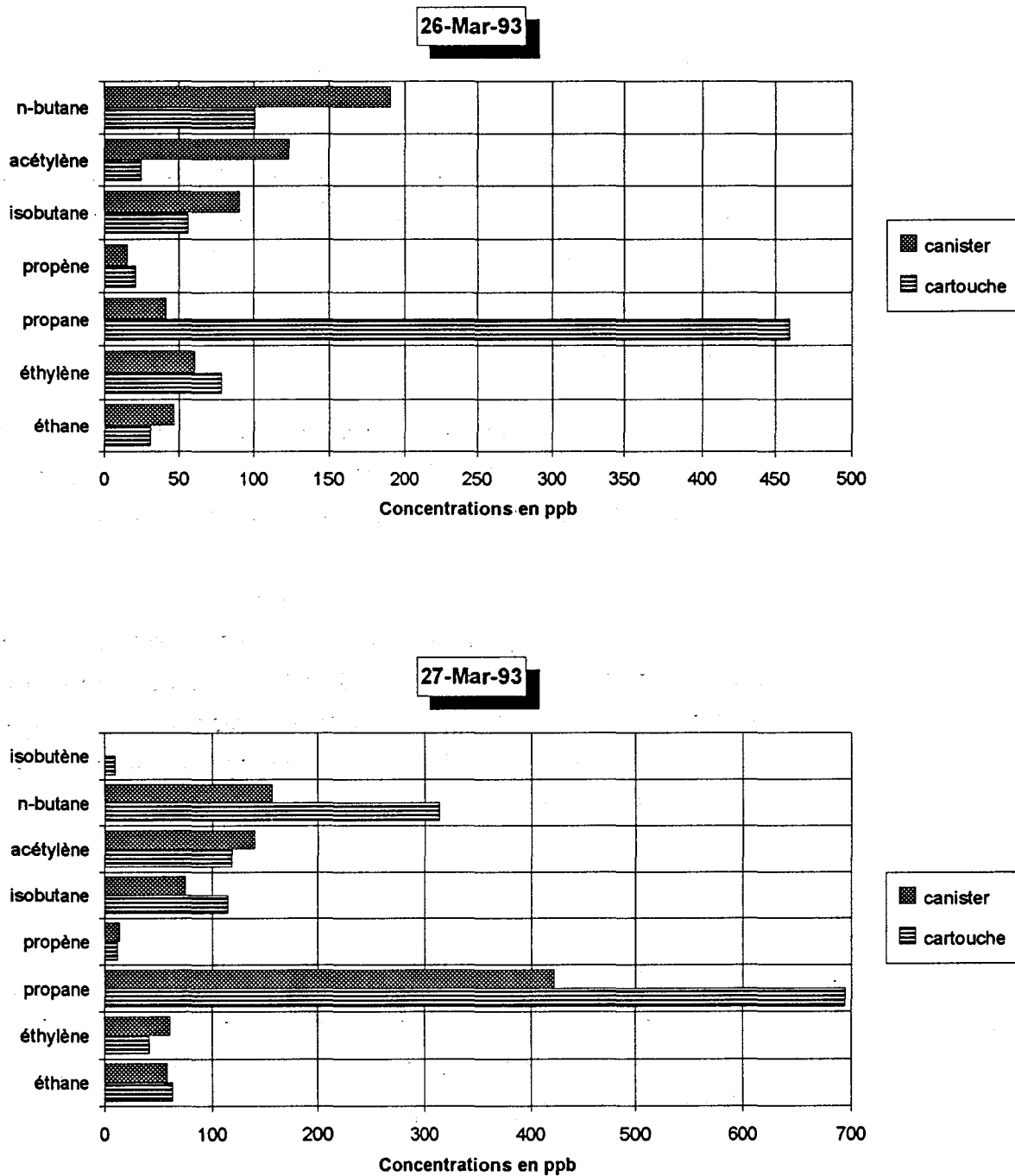


Figure 4.15 : Comparaison des concentrations en hydrocarbures légers, analysés sur le site de Xalostoc, les 26 et 27 mars 1993, selon le mode de prélèvement

3.3.3 - Les hydrocarbures lourds spécifiques

3.3.3.1 - Résultats des prélèvements sur canisters

La figure 4.16 indique les teneurs moyennes et maximales des principaux composés organiques prélevés sur des canisters sur les sites de Xalostoc, Pedregal et Merced, durant la campagne de mesures.

★ Station Xalostoc

Sur ce site situé au nord de l'agglomération de Mexico, les niveaux maximums de pollution sont obtenus pour le toluène (64 ppb en moyenne), l'isopentane (49 ppb en moyenne) et le n-pentane (44 ppb).

D'ailleurs, une teneur maximale de 76 ppb a pu être mesurée pour le toluène. En général, pour ces hydrocarbures, les mesures de concentrations effectuées le 25, 26 et 27 mars sont du même ordre de grandeur. Nous pouvons remarquer la présence non négligeable de méthyltertiobutyléther (MTBE) dans l'atmosphère étudiée, à la teneur moyenne de 20,3 ppb.

★ Station Merced

Comme pour le cas de Xalostoc, les concentrations moyennes les plus importantes en hydrocarbures lourds concernent l'isopentane (53 ppb), le n-pentane (41 ppb) et le toluène (31 ppb). Le niveau maximum de pollution, 76 ppb, relevé sur ce site, concerne l'isopentane.

Il est important de remarquer que l'ordre de grandeur des concentrations en COV sont proches de celles observées à Xalostoc, au nord-est de la ville.

Sur le site de Merced, la présence de MTBE est de nouveau confirmée avec un niveau moyen de 13,2 ppb.

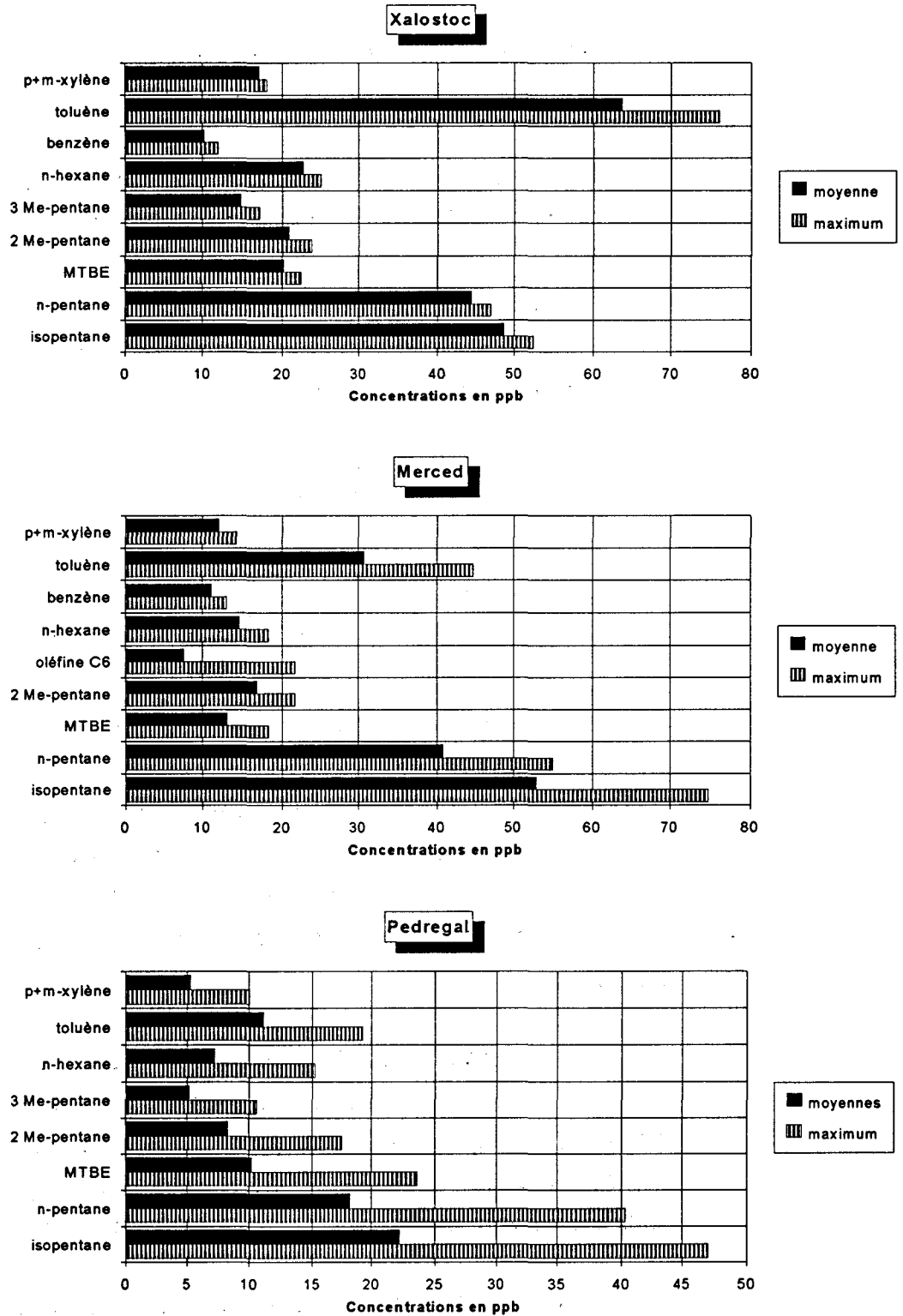


Figure 4.16 : Concentrations maximales et moyennes des hydrocarbures lourds majoritaires, prélevés sur canisters en trois sites de Mexico

★ **Station Pedregal**

Les niveaux moyens et maximums en composés hydrocarbonés lourds, présents sur le site de Pedregal, le matin, sont beaucoup plus faibles qu'aux autres stations étudiées précédemment.

Les concentrations moyennes les plus élevées sont relevées pour l'isopentane (22 ppb) et le n-pentane (18 ppb) essentiellement.

Cependant, comme pour Xalostoc et Merced, le toluène et le MTBE ne sont pas négligeables dans la composition en COV de l'atmosphère proche de Pedregal.

Sur ce site, nous pouvons d'ailleurs également noter une concentration maximale de 10,6 ppb pour le méthyl 3-pentane, présent en quantité plus importante à cet endroit que sur les autres régions de Mexico étudiées. A l'opposé, le benzène ne fait pas partie des composés qui peuvent être classés comme majoritaires, à Pedregal.

★ **Site de Alvaro Obregon (concentrations en altitude)**

Sur la figure 4.17 sont représentées les concentrations des principaux composés hydrocarbonés lourds analysés le 30 mars matin, entre 6 h 00 et 9 h 00, sur le site de Alvaro Obregon où était placé le véhicule-laboratoire chargé d'effectuer des mesures de polluants en altitude.

Les teneurs en COV n'excèdent pas la valeur de 8,0 ppb obtenue pour l'isopentane. Les autres composés présents de façon prépondérante sont le n-pentane (6,0 ppb) et le toluène (5,6 ppb) ; il s'agit donc des mêmes COV que ceux identifiés sur les trois stations de mesures étudiées, mais avec des teneurs beaucoup plus faibles.

Cependant, le résultat d'un seul prélèvement sur canister ne nous permet pas de conclure de façon définitive sur les niveaux de concentrations en COV en altitude.

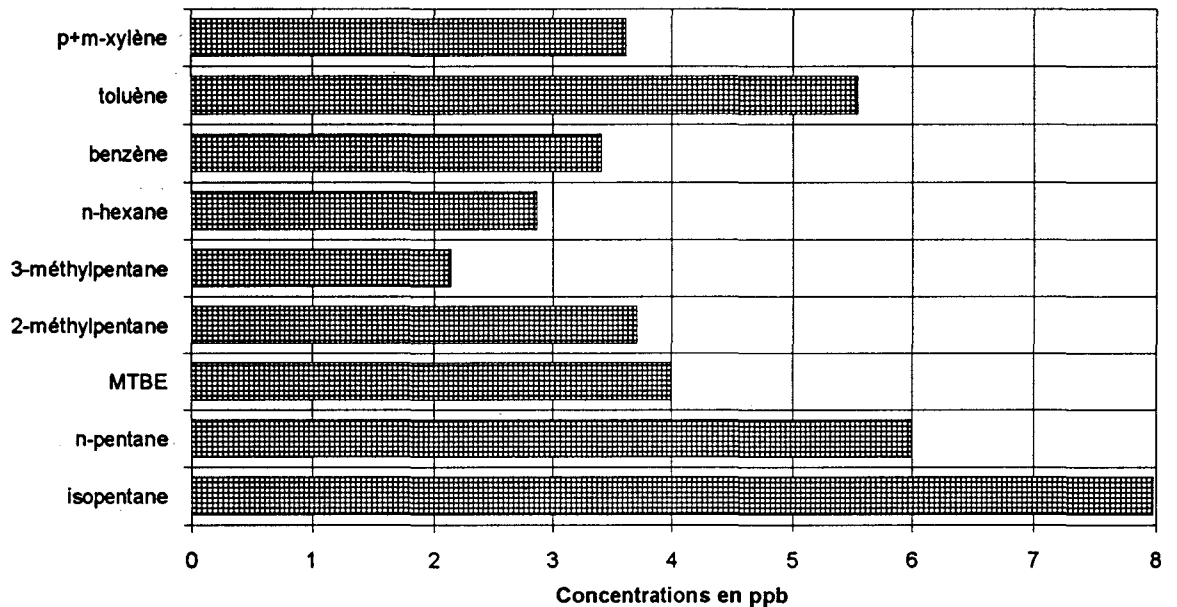


Figure 4.17 : Concentrations des principaux hydrocarbures lourds, prélevés sur canister, le 30 mars 1993, sur le site de Alvaro Obregon

3.3.3.2 - Résultats des prélèvements sur cartouches

★ Principaux résultats en chacun des sites

Pour chacune des stations de mesures étudiées, nous avons mis en évidence, en effectuant la synthèse des concentrations en COV obtenues sur toute la durée de la campagne :

- les hydrocarbures lourds prépondérants "habituels", qui se manifestent par des pointes de pollution très fréquentes,
- les hydrocarbures lourds ayant présenté occasionnellement des pointes de concentrations que l'on peut qualifier de "ponctuelles",
- les composés hydrocarbonés lourds ayant été analysés à de fortes concentrations mais de façon "accidentelle".

Rappelons que les observations qui seront signalées dans ce chapitre ne sont fondées que sur les résultats de quatre jours de mesures (25, 26, 27 et 29 mars 1993), ce qui doit nous permettre de mieux connaître le comportement des COV dans certaines régions de Mexico; en aucun cas, nous ne pouvons nous permettre de généraliser les conclusions qui seront apportées par l'étude de la période considérée.

- Station Xalostoc

Sur ce site, la détermination des concentrations moyennées sur toute la durée de la campagne de mesures, indiquées sur la figure 4.18, a permis l'identification des hydrocarbures lourds présents de façon prépondérante: le toluène (57 ppb en moyenne), le pentane (22 ppb), les p- et m-xylènes (11,4 ppb) et l'hexane (10,6 ppb).

D'après l'analyse globale des résultats, la concentration à partir de laquelle un COV peut être considéré comme faisant partie des composés majoritaires à l'heure du prélèvement, a pu être fixée à 10 ppb.

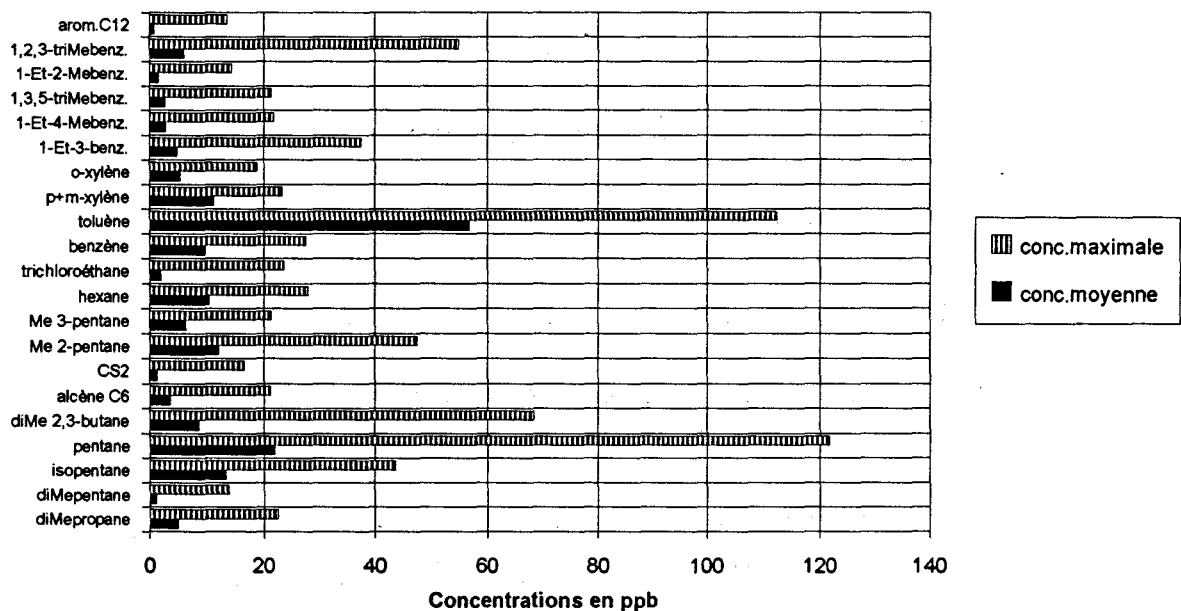


Figure 4.18 : Concentrations moyennes et maximales des principaux hydrocarbures lourds analysés sur le site de Xalostoc, pendant la campagne de mesures de mars 1993 (prélèvements effectués sur cartouches)

Cependant, le relevé des concentrations maximales de chacun des COV mesurés sur le site, a permis l'établissement d'une liste plus détaillée de ces composés, dont les pointes de concentrations ont excédé 10 ppb lors de certaines mesures. Il s'agit essentiellement du pentane avec une teneur maximale de 122 ppb, du toluène (112 ppb), du diméthyl 2,3-butane (69 ppb), du 1,2,3-triméthylbenzène (55 ppb), mais également du méthyl 2-pentane (47 ppb) et de l'isopentane (44 ppb). La figure 4.19 indique la fréquence de dépassement de la valeur de 10 ppb, pour chacun des hydrocarbures et pour l'ensemble des prélèvements d'air effectués sur cartouches. Le toluène correspond à la fréquence la plus élevée; il faut noter que la teneur minimale de ce composé, sur la totalité des échantillons d'air prélevés à Xalostoc, est de 7,5 ppb, ce qui est relativement important.

Les résultats fournis par les figures 4.18 et 4.19 nous ont permis d'établir un classement des principaux hydrocarbures lourds analysés à la station Xalostoc, et représenté dans le tableau 4.4.

Une telle synthèse nous permet d'identifier clairement les composés dont les concentrations particulièrement élevées ne sont le fait que d'un phénomène de pollution ponctuelle, de ceux dont la présence en grande quantité sur le site de Xalostoc, peut être considérée comme générale, pendant la totalité de la durée de la campagne. L'origine probable des différents composés a pu être déterminée à partir des résultats des analyses de gaz d'échappement que nous avons effectuées en 1990 à Mexico, qui sont indiqués dans l'annexe 4, et de données provenant de la Commission Métropolitaine pour la prévention de la pollution atmosphérique à Mexico (142).

Les hydrocarbures lourds classés comme "prépondérants habituels" ou présents en fortes concentrations de façon ponctuelle, sont des composés aromatiques courants, tels que le toluène ou le benzène, ainsi que des paraffines (pentane ou diméthylpropane, par exemple). Les teneurs les plus élevées en COV lourds concernent le pentane (122 ppb) et le toluène (112 ppb).

Nous pouvons remarquer que, parmi les composés présentant des pointes de pollution accidentelles figurent de nombreux aromatiques, un composé chloré (trichloroéthane) et un composé soufré (CS_2). La plupart des COV signalés dans le tableau 4.4 ont une concentration minimale nulle, c'est-à-dire qu'ils ne sont pas constamment présents dans l'atmosphère analysée.

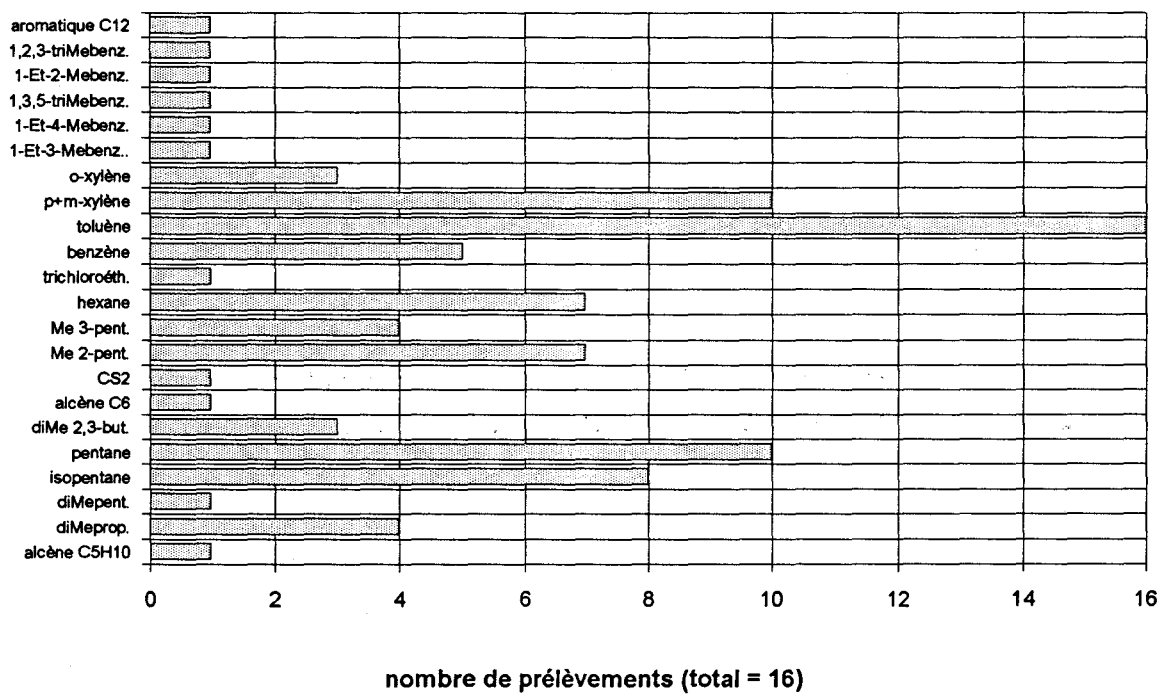


Figure 4.19 : Fréquence de dépassement de la concentration de 10 ppb, pour les principaux hydrocarbures lourds analysés à Xalostoc, (prélèvements effectués sur cartouches)

TABLEAU 4.4

**Classement des principaux hydrocarbures lourds analysés sur le site de
Xalostoc, du 25 au 29 mars 1993**

NOM DU COMPOSE	Concentration moyenne (ppb)	Concentration maximale (ppb)	Concentration minimale (ppb)	Sources probables
----------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	----------------------

Composés prépondérants habituels

toluène	56,8	112,4	6,7	GE + I
pentane	22,1	121,8	1,9	GE
p+m-xylène	11,4	23,5	0,8	GE + I
isopentane	13,5	43,6	0	GE

Composés à concentrations fortes ponctuelles

méthyl 2-pentane	12,2	43,7	1,4	GE
hexane	10,6	28,2	2,8	GE + I
benzène	9,9	27,9	3,5	GE
diméthylpropane	5,2	22,7	0	GE
diméthyl 2,3-butane	8,9	68,7	0	GE
o-xylène	5,6	18,9	0,9	GE + I

Composés à concentrations fortes accidentelles

alcène C5	1,9	10,1	0	?
diméthylpentane	1,3	13,9	0	GE
alcène C6	3,9	21,3	0	GE
CS2	1,5	16,6	0	I
trichloroéthane	2,2	23,9	0	I
1-éthyl-3-méthylbenzène	5,1	37,8	0	GE
1-éthyl-4-méthylbenzène	3	21,9	0	GE
1,3,5-triméthylbenzène	3	21,6	0	GE + I
1-éthyl-2-méthylbenzène	1,8	14,4	0	GE
1,2,3-triméthylbenzène	6,3	54,9	0,3	GE + I
aromatique C12	1	13,6	0	GE

GE = gaz d'échappement

I = industries

Il faut relever cependant le cas de composés tels que le toluène, le benzène et l'hexane, par exemple, dont les teneurs minimales s'échelonnent entre 6,7 et 2,8 ppb.

- Station Merced

Comme pour le cas de Xalostoc, la synthèse de la composition hydrocarbonée de l'atmosphère environnante de la station Merced, à partir des données fournies par les figures 4.20 et 4.21, nous a permis d'établir un classement des principaux composés, représenté sur le tableau 4.5.

Il faut remarquer que les COV lourds prépondérants de façon habituelle sont les mêmes sur le site de Merced, situé dans le centre-ville que ceux identifiés à Xalostoc, au nord-est de la ville, dans une zone qui peut être caractérisée comme industrielle et urbaine.

Cependant, le toluène possède, par exemple, une concentration moyennée sur toute la campagne, environ deux fois moins élevée qu'à Xalostoc. La concentration minimale de ce composé reste néanmoins élevée, puisqu'elle atteint 7,5 ppb. Les concentrations les plus élevées ont pu être attribuées, comme pour le cas de Xalostoc mais dans une moindre mesure, au pentane (64 ppb) et au toluène (64 ppb). Parmi les composés à fortes concentrations accidentelles figurent deux alcènes de même formule brute (pentadiène), quelques alcanes (heptane, isooctane) et des composés aromatiques.

- Station Pedregal

La synthèse des hydrocarbures lourds analysés à la station Pedregal a été réalisée à partir des figures 4.22 et 4.23 et est représentée sur le tableau 4.6. Parmi les composés prépondérants habituels, on peut relever la présence inattendue de phénol, avec une concentration maximale de 300 ppb. Parallèlement, le toluène et le pentane, identifiés également sur les deux autres sites étudiés, sont à des teneurs peu éloignées de celles observées à la station Merced. Le toluène a été analysé à Pedregal avec une teneur minimale sur toute la durée de la campagne de 13,5 ppb, ce qui constitue un niveau de fond important pour ce composé, d'autant plus que l'environnement de la station consiste en une zone résidentielle particulièrement calme.

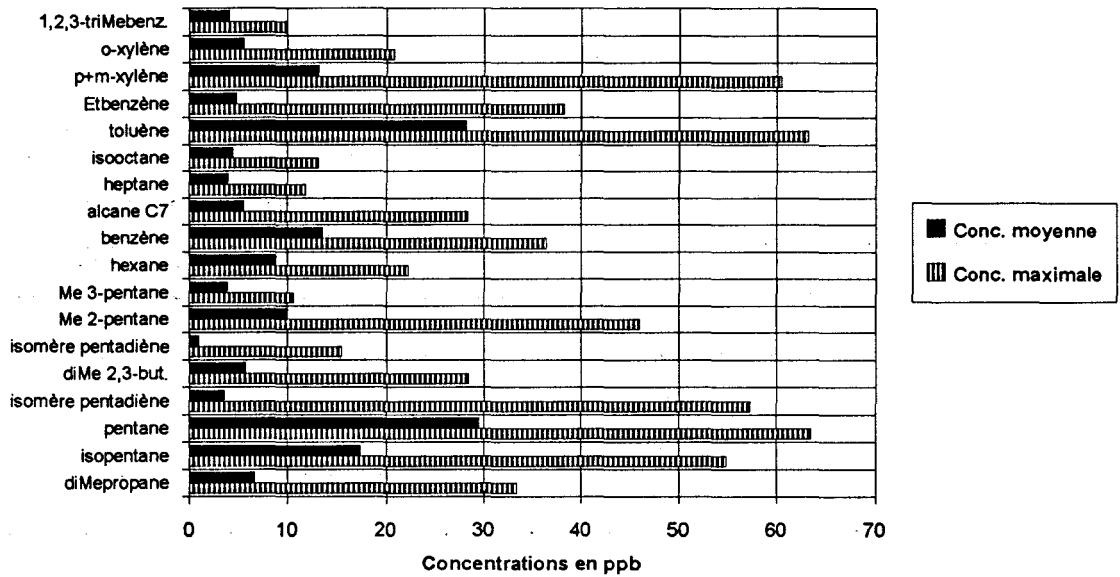


Figure 4.20 : Concentrations moyennes et maximales des principaux hydrocarbures lourds analysés sur le site de Merced, pendant la campagne de mesures de mars 1993 (prélèvements effectués sur cartouches)

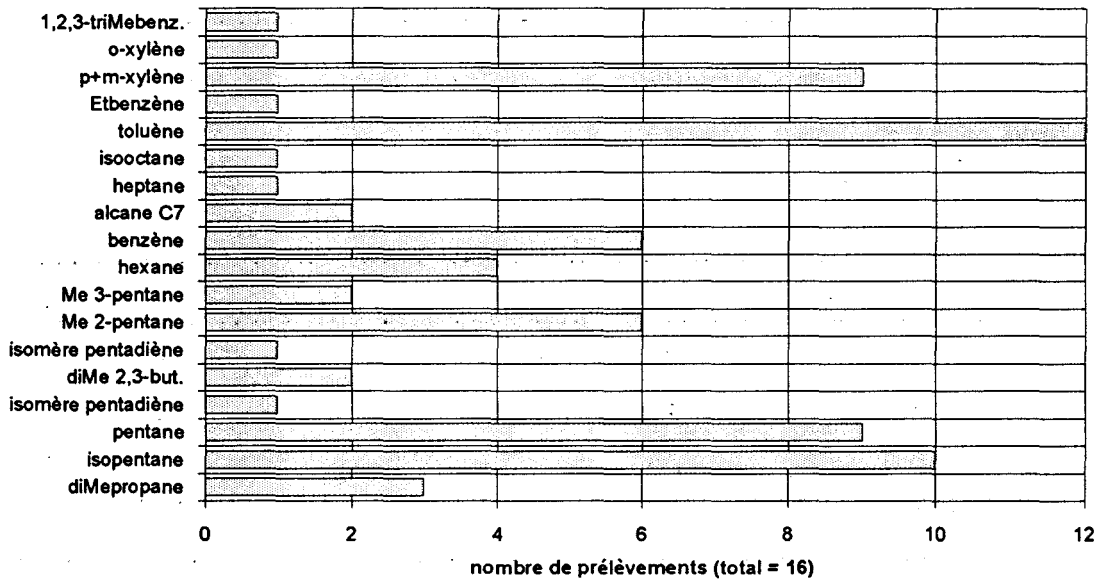


Figure 4.21 : Fréquence de dépassement de la concentration de 10 ppb, pour les principaux hydrocarbures lourds analysés à Merced (prélèvements effectués sur cartouches)

TABLEAU 4.5

**Classement des principaux hydrocarbures lourds analysés sur le site de Merced,
du 25 au 29 mars 1993**

NUM DU COMPOSE	Concentration moyenne (ppb)	Concentration maximale (ppb)	Concentration minimale (ppb)	Sources probables
----------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	----------------------

Composés prépondérants habituels

toluène	28,3	63,3	7,5	GE + I
isopentane	17,4	54,8	2,1	GE
pentane	29,6	63,6	0	GE
p+m-xylène	13,3	60,6	0	GE + I

Composés à concentrations fortes ponctuelles

méthyl 2-pentane	10,1	46,1	0,9	GE
benzène	13,7	36,5	1,1	GE
hexane	8,9	22,3	0	GE + I
diméthylpropane	6,7	33,4	0	GE
diméthyl 2,3-butane	5,8	28,5	0	GE
méthyl 3-pentane	3,9	10,7	0	GE
alcane C7	5,6	28,4	0	GE

Composés à concentrations fortes accidentelles

isomère pentadiène 1	3,6	57,3	0	?
isomère pentadiène 2	1	15,5	0	?
heptane	4	12	0,3	GE
isooctane	4,5	13,2	1,6	GE
éthylbenzène	4,9	38,3	0,3	GE + I
o-xylène	5,6	20,9	0	GE + I
1,2,3-triméthylbenzène	4,1	10	0	GE + I

GE = gaz d'échappement

I = industries

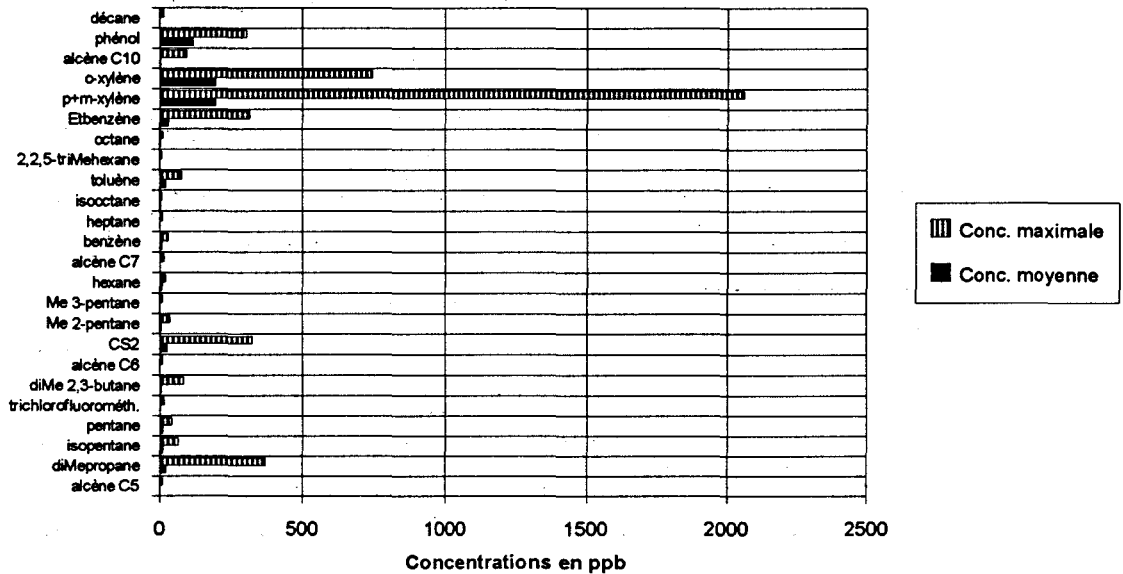


Figure 4.22 : Concentrations moyennes et maximales des principaux hydrocarbures lourds analysés sur le site de Pedregal, pendant la campagne de mesures de mars 1993 (prélèvements effectués sur cartouches)

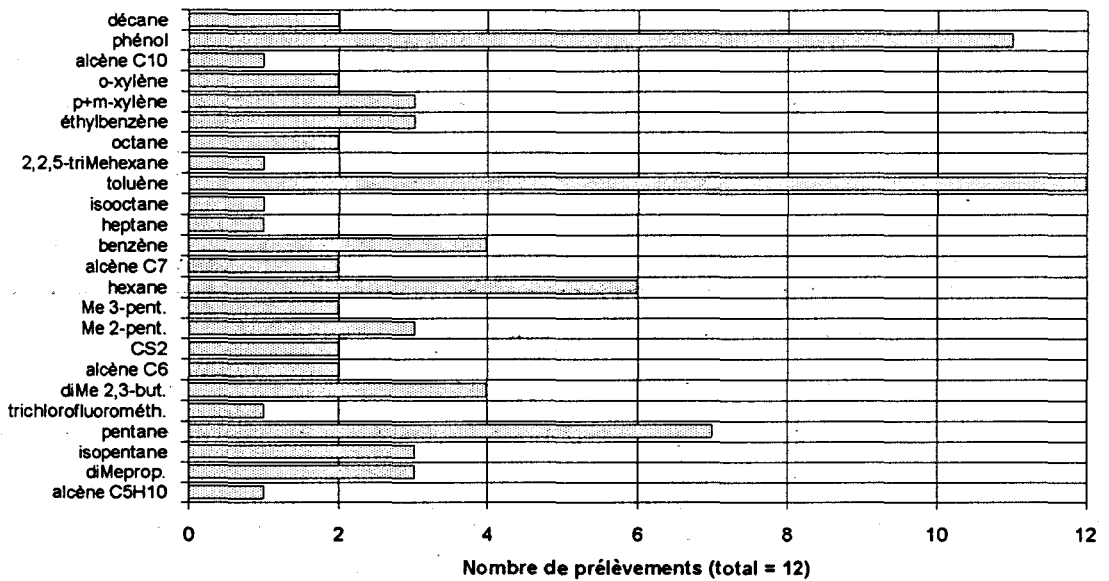


Figure 4.23 : Fréquence de dépassement de la concentration de 10 ppb pour les principaux hydrocarbures lourds analysés à Pedregal (prélèvements sur cartouches)

TABLEAU 4.6

Classement des principaux hydrocarbures lourds analysés sur le site de Pedregal, du 25 au 29 mars 1993

NOM DU COMPOSE	Concentration moyenne (ppb)	Concentration maximale (ppb)	Concentration minimale (ppb)	Sources probables
----------------------	-----------------------------------	------------------------------------	------------------------------------	----------------------

Composés prépondérants habituels

toluène	22,3	75	13,9	GE + I
phénol	114,3	299,6	0	I
pentane	11	41,5	3,1	GE

Composés à concentrations fortes ponctuelles

hexane	8,5	20,1	0	GE + I
diméthyl 2,3-butane	7,7	79	0	GE
benzène	9	30,6	3,4	GE
diméthylpropane	23,1	367,9	0	GE
isopentane	11,2	63	0	GE
méthyl 2-pentane	6,9	36	2,2	GE
éthylbenzène	32,3	310,3	0	GE + I
p+m-xylène	191	2059,6	2,9	GE + I
alcène C6	3,2	12,3	0	GE
CS2	28,2	320,3	0	I
méthyl 3-pentane	2,9	11,2	0	GE
alcène C7	3,5	16,5	0	GE
octane	4,3	13,5	0	GE
o-xylène	191,5	741,2	0	GE + I
décane	2,6	17,4	0	GE

Composés à concentrations fortes accidentelles

alcène C5	1	12,8	0	?
trichlorofluorométhane	1	15,4	0	I
heptane	3	12,1	0	GE
isooctane	3,9	10,3	0	GE
2,2,5-triméthylhexane	2,6	10,2	0	GE
alcène C10	4,7	91,9	0	GE

GE = gaz d'échappement

I = industries

Notons que, à l'opposé des sites précédents, l'isopentane et les p- et m-xylènes ne sont plus classés parmi les COV présents fréquemment en concentration importante.

Enfin, nos observations se porteront sur les niveaux particulièrement élevés de certains COV présentant des pointes de concentrations particulièrement intenses, notamment les p- et m-xylènes (2 060 ppb maximum), l'o-xylène (742 ppb), le diméthylpropane (368 ppb), le disulfure de carbone (320 ppb) et l'éthylbenzène (310 ppb). Le nombre important des composés hydrocarbonés concernés par ces teneurs élevées ponctuelles, ainsi que l'importance des niveaux de concentrations relevées, laissent supposer que la zone étudiée est soumise à des phénomènes ponctuels de transports de polluants. On peut également envisager que la présence proche de barrières montagneuses rend cette région particulièrement propice à l'accumulation des COV.

D'autre part, on peut remarquer parallèlement la présence de certaines oléfines, qui n'étaient pas présentes en quantité si importante sur les autres sites étudiés. D'autres composés apparaissent en concentration importante de façon moins régulière. C'est le cas notamment d'un alcène en C₁₀ dont la structure chimique n'a pas pu être définie avec précision, à une teneur maximale de 92 ppb, mais aussi le trichlorofluorométhane avec une concentration maximale beaucoup plus faible (~ 10 ppb).

★ **Evolution des principaux hydrocarbures lourds sur un site au cours d'une journée**

Les principales tendances de l'évolution des hydrocarbures lourds prépondérants sur chacun des sites de mesures sont décrites pour trois jours consécutifs, soit les 25, 26 et 27 mars 1993.

- Etude de la journée du 25 mars 1993

La figure 4.24 indique l'évolution des concentrations des principaux hydrocarbures lourds sur les sites Xalostoc, Merced et Pedregal, pour la journée du 25 mars.

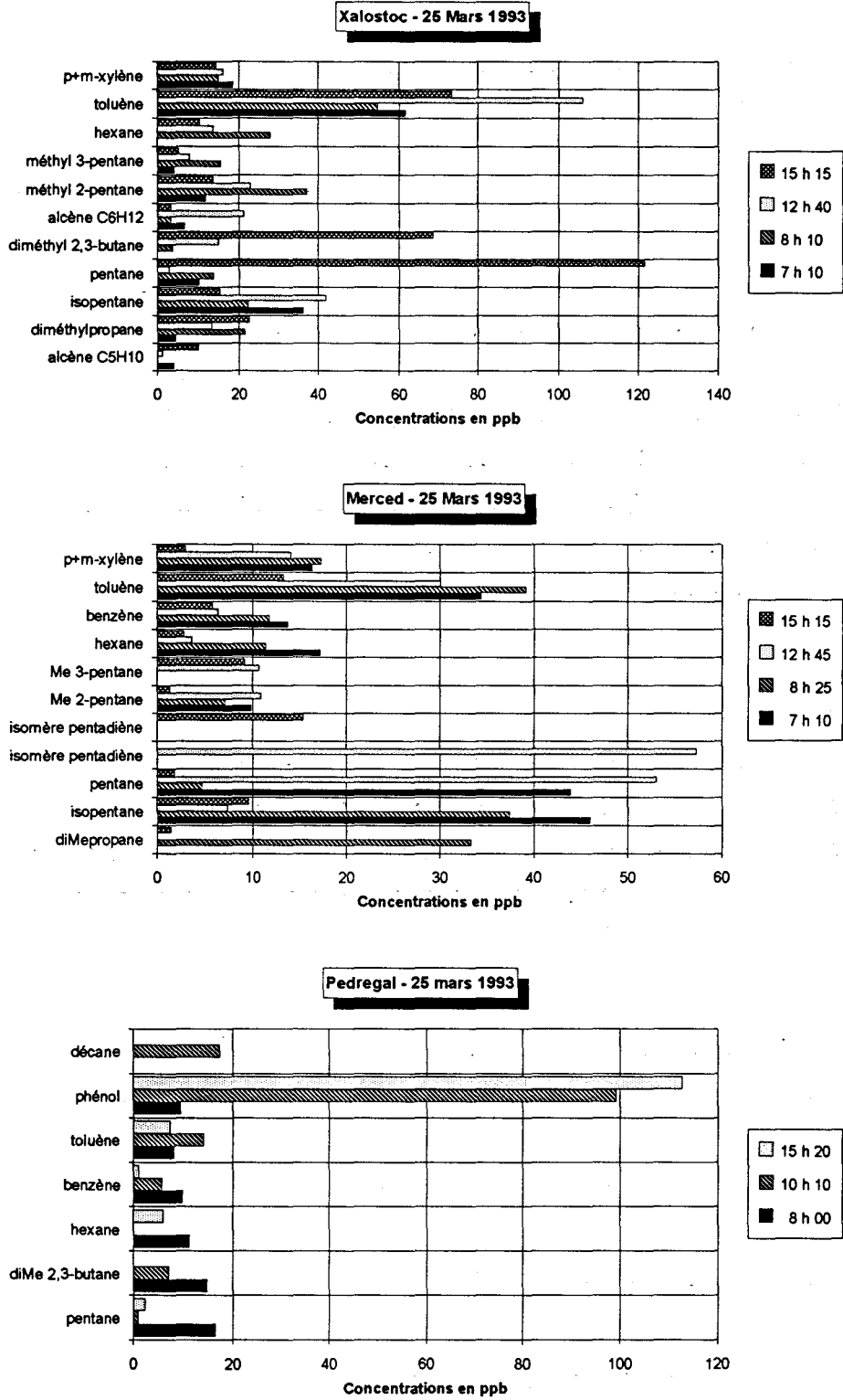


Figure 4.24 : Evolution des concentrations des principaux hydrocarbures lourds présents à Xalostoc, Merced et Pedregal, le 25 mars 1993

- Station Xalostoc

Les composés prépondérants sur ce site, pour la journée du 25 mars 1993, sont le toluène, le pentane et le diméthyl 2,3-butane.

Présent dès le matin avec une teneur de 62 ppb, le toluène est analysé avec une concentration maximale de 106 ppb aux environs de 12 h 00. Celle-ci diminue ensuite pour atteindre 73 ppb à 15 h 15.

Le pentane, quant à lui, atteint sa teneur maximale vers 15 h 00 seulement (122 ppb), puisque sa concentration entre 7 h 00 et 12 h 00 est restée à des niveaux relativement faibles, compris entre 3,1 et 13,7 ppb.

Le diméthyl 2,3-butane n'a été mis en évidence qu'à partir du prélèvement effectué à 8 h 10, avec une teneur relativement faible (3,8 ppb). Cependant, celle-ci a atteint 69 ppb aux environs de 15 h 00.

Pour cette journée du 25 mars 1993, la concentration maximale en ozone a été enregistrée, sur le site de Xalostoc, aux environs de 16 h 00, ce qui explique les teneurs importantes en certains COV relevées vers 15 h 00. En effet, pour cette tranche horaire, la circulation automobile reste aussi intense que les heures précédentes.

- Station Merced

Sur ce site, les composés hydrocarbonés prépondérants sur la totalité de la journée du 25 mars, sont le toluène, l'isopentane, le pentane, le diméthylpropane et un isomère pentadiène non identifié exactement.

De 7 h 10 à 12 h 45, la concentration du toluène varie peu puisqu'elle reste comprise entre 30 et 39 ppb. Cependant, aux environs de 15 h 00, la diminution de la teneur de ce composé (13,4 ppb à 15 h 15) indique sa participation probable aux réactions de formation de l'ozone. Cette hypothèse semble confirmée par le fait que l'ozone ait atteint sa concentration maximale vers 15 h 00, le 25 mars, sur le site de Xalostoc.

L'isopentane, analysé avec une teneur maximale de 46 ppb à 7 h 10, voit sa concentration diminuer fortement à partir de 12 h 45.

Le pentane constitue un cas particulier puisque l'évolution de sa concentration dans l'atmosphère du site étudié, permet d'identifier deux pointes de pollution, à 7 h 10 (44 ppb) et 12 h 45 (57 ppb). Entre ces heures, la teneur de ce COV n'excède pas 4,7 ppb.

- Station Pedregal

A 8 h 00, la classe des composés hydrocarbonés prépondérants peut être représentée par le pentane, le diméthyl 2,3-butane et l'hexane, qui ont des teneurs comprises entre 11,3 et 16,6 ppb, ce qui est relativement faible par rapport aux autres sites de mesures. Le toluène n'est plus considéré comme un composé majoritaire à la station Pedregal, pour cette heure.

Les heures suivantes, il faut surtout s'intéresser à la présence du phénol, dont la concentration passe de 9,7 ppb aux environs de 8 h 00 à 99 ppb lors du deuxième prélèvement d'air à 10 h 10. A 15 h 20, la contribution importante de ce composé, dont l'origine industrielle est quasiment indéniable, est confirmée avec une teneur qui atteint la valeur maximale de 113 ppb pour cette journée

Le pentane et le diméthyl 2,3-butane voient leur concentration diminuer à 10 h10; l'hexane atteint une concentration nulle à cette même heure. Seule la concentration du toluène augmente de 8,3 à 14,2 ppb.

De façon générale, les niveaux de concentrations des COV sont de nouveau importants vers 15 h 20, parce que le maximum de l'ozone a été formé vers 14 h 00.

- Etude de la journée du 26 mars 1993

L'évolution des niveaux de pollution par les principaux hydrocarbures lourds est indiquée sur la figure 4.25 pour les trois sites étudiés.

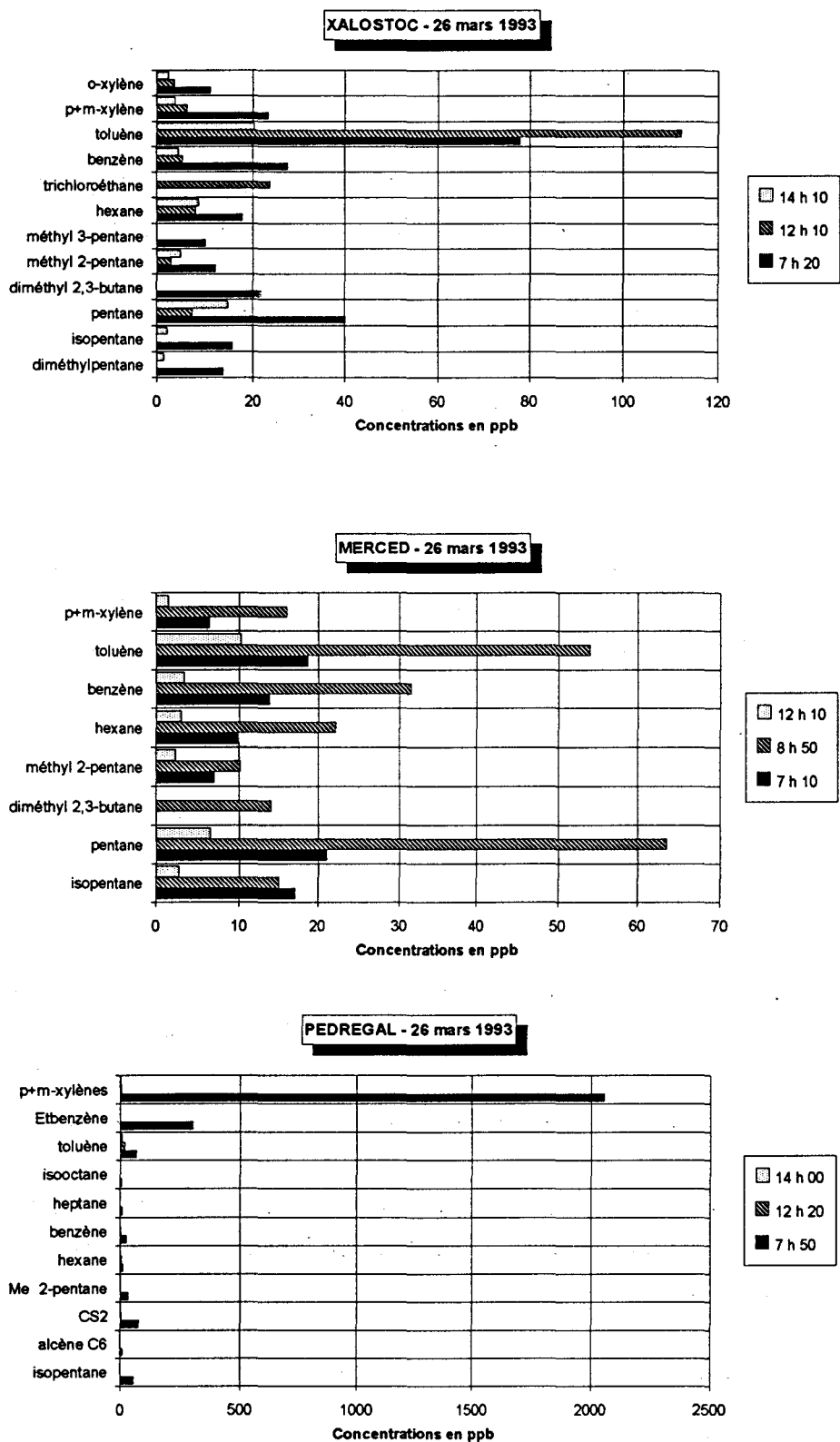


Figure 4.25 : Evolution des concentrations des principaux hydrocarbures lourds présents à Xalostoc, Merced et Pedregal, le 26 mars 1993

- Station Xalostoc

Sur ce site, les composés prépondérants sont de nouveau le toluène et le pentane, comme pour la journée précédente.

La teneur en toluène est très forte le matin, avec un maximum de 112 ppb aux environs de 12 h 00. Elle diminue ensuite pour atteindre 20 ppb à 14 h 10, ce qui suppose la participation du toluène à la formation des oxydants photochimiques en général et notamment l'ozone.

Notons que pour cette journée, la concentration maximale en ozone a été enregistrée vers 15 h 00.

Le pentane, analysé avec une teneur de 44 ppb dès 7 h 22, voit sa concentration diminuer aux environs de 12 h 00 (7,6 ppb à 12 h 10). A 14 h 10, celle-ci subit une nouvelle augmentation et atteint 14,9 ppb.

- Station Merced

Pour la journée du 26 mars 1993, sur le site de Merced, la figure 4.25 montre très clairement la tendance principale des teneurs en COV.

Les concentrations maximales sont en général mesurées le matin, vers 9 h 00 et atteignent 64 ppb pour le pentane, 54 ppb pour le toluène, 32 ppb pour le benzène et 22 ppb pour l'hexane, qui représentent les hydrocarbures prépondérants analysés dans l'air ambiant. A cette heure, notons que du diméthyl 2,3-butane apparaît dans le prélèvement, avec une teneur de 14,1 ppb.

Vers 12 h 00, les teneurs de la plupart des composés hydrocarbonés ont fortement diminué, puisque la concentration maximale à cette heure est de 10,3 ppb pour le toluène.

- Station Pedregal

Les pointes de pollution par les COV relevées au cours de la journée du 26 mars 1993 sont particulièrement intenses.

A 7 h 50, une concentration de 2 060 ppb en p+m-xylène a pu être mesurée. Pour cette même heure, on peut noter les teneurs élevées d'autres composés, tels que l'o-xylène (741 ppb) et l'éthylbenzène (310 ppb). ces composés aromatiques et notamment les xylènes, peuvent avoir une origine automobile ou industrielle (utilisation de solvants et de peintures). D'autre part, on a pu identifier, dans ce même prélèvement effectué aux alentours de 8 h 00, la présence de disulfure de carbone à une teneur de 85 ppb, ce qui tendrait à conforter l'hypothèse de l'origine industrielle de la plupart de ces composés.

Dès 12 h 20, les concentrations de la plupart des COV ont largement diminué, puisque le maximum en ozone (155 ppb) a été relevé vers 12 h 00. Ainsi, les p+m-xylène et o-xylènes atteignent par exemple des teneurs respectives de 7,3 et 5,3 ppb, ce qui semble prouver leur grande réactivité dans les réactions de formation des photo-oxydants en général.

A cette même heure, le phénol a été identifié avec une teneur de 279 ppb, qui reste sensiblement constante pour le prélèvement suivant, effectué aux environs de 14 h 00. Ce composé a certainement une origine industrielle locale, puisqu'il n'est pas mesuré sur les autres sites pour cette journée du 26 mars 1993.

- Etude de la journée du 27 mars 1993 (figure 4.26)

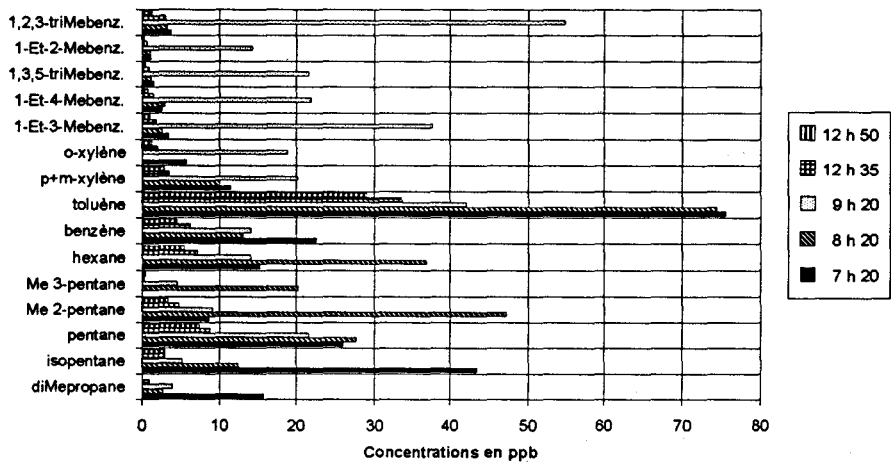
- Station Xalostoc

A 7 h 21, les composés majoritaires sont le toluène (75,5 ppb) et l'isopentane (43,6 ppb).

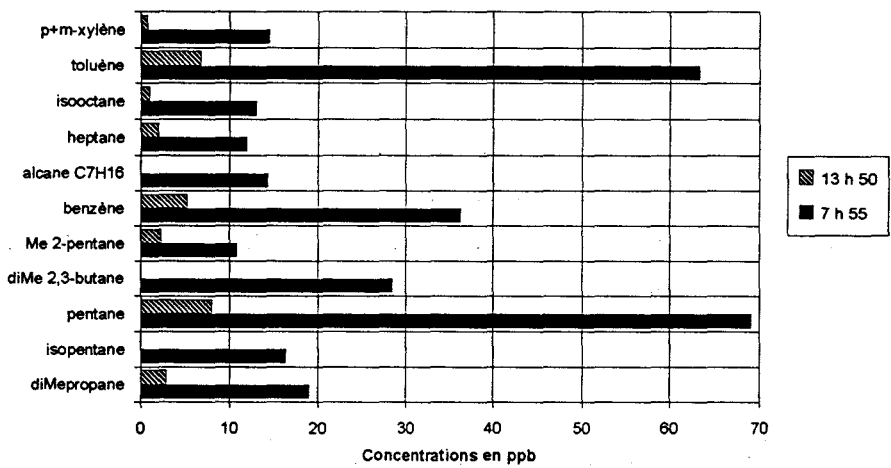
La concentration du toluène reste constante aux environs de 8 h 20 puis diminue à partir de 9 h 15; la teneur minimale, enregistrée vers 12 h 50 atteint tout de même 29,1 ppb. L'isopentane voit sa concentration diminuer de façon importante dès 8 h 20 pour atteindre 3 ppb vers 12 h 50.

Des composés tels que l'hexane et le méthyl 2-pentane sont analysés avec une concentration maximale de 37 et 47 ppb respectivement aux environs de 8 h 20.

XALOSTOC - 27 Mars 1993



MERCED - 27 Mars 1993



PEDREGAL - 27 Mars 1993

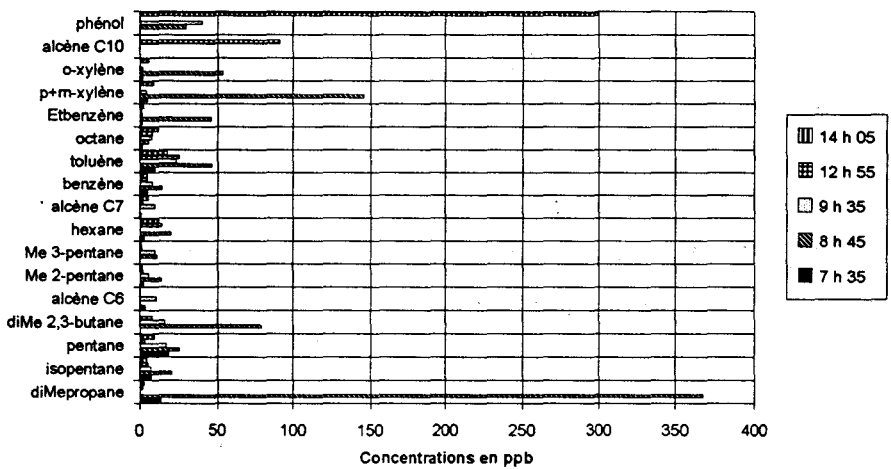


Figure 4.26 : Evolution des concentrations des principaux hydrocarbures lourds présents à Xalostoc, Merced et Pedregal, le 27 mars 1993

En fait, les teneurs de la plupart des COV diminuent pour le prélèvement effectué vers 9 h 15. Cependant, à cette heure, on peut remarquer la présence de quatre composés aromatiques, jusque là en très faible teneur (< 4 ppb), et qui se classent parmi les hydrocarbures majoritaires à 9 h 15. Il s'agit du 1,2,3-triméthylbenzène (54,9 ppb), du 1-éthyl-3-méthylbenzène (37,8 ppb), du 1-éthyl-4-méthylbenzène (21,9 ppb), du 1,3,5-triméthylbenzène (21,6 ppb) et du 1-éthyl-2-méthylbenzène (14,4 ppb). ces composés peuvent être émis dans les gaz d'échappement des véhicules à moteur, mais une origine industrielle n'est pas exclue, étant donné le caractère ponctuel de leur présence à forte concentration.

A 12 h 30, les teneurs de la plupart des COV continuent de diminuer puisqu'ils participent à la formation de l'ozone, dont la concentration maximale a été enregistrée à 12 h 00 pour cette journée du 27 mars.

- Station Merced

A cette station, notons que seules deux analyses de COV lourds ont pu être exploitées pour le 27 mars 1993. Les composés majoritaires mesurés vers 8 h 00 le matin sont le pentane (69 ppb) et le toluène (63 ppb), ce qui était déjà le cas les jours précédents.

Aux alentours de 14 h 00, après le maximum en ozone atteint à 13 heures, les teneurs de la plupart des COV sont beaucoup plus faibles; certains atteignent même une concentration nulle (ex: le 2,3-diméthylbutane, l'isopentane...).

- Station Pedregal

Des teneurs particulièrement élevées en COV ont été mesurées le 27 mars sur le site de Pedregal, vers 8 h 50. En effet, à cette heure, on peut noter l'augmentation importante des niveaux de pollution en diméthylpropane (de 13,5 ppb à 7 h 40 à 368 ppb à 8 h 50), en p+m-xylènes (de 5,4 à 146 ppb), en o-xylène (de 1,5 à 54 ppb) et en éthylbenzène (de 1,5 à 45,9 ppb). D'autres COV, absents dans les prélèvements antérieurs, apparaissent à des teneurs élevées à 8 h 50; il s'agit du 2,3-diméthylbutane (79 ppb) et du phénol (30 ppb).

Dès 9 h 30, les concentrations en composés organiques lourds ont tendance à diminuer, de par leur participation aux réactions de formation des oxydants photochimiques.

Il faut noter que, vers 13 h 00, le composé prépondérant est un alcène en C₁₀, à la teneur de 92 ppb, qui n'a été identifié dans les prélèvements d'air qu'à cette heure.

3.3.3.3 - Comparaison canisters-cartouches

Nous avons pris la précaution d'effectuer la comparaison des teneurs en hydrocarbures lourds spécifiques prélevés sur cartouches et parallèlement sur canisters, seulement pour les jours où deux prélèvements minimums sur cartouches ont été effectués durant l'échantillonnage de l'air dans un canister (c'est-à-dire entre 6 h 00 et 9 h 00). Les figures 4.27 à 4.29 indiquent les résultats de l'étude comparative ainsi menée. En général, le recouvrement de l'ordre de grandeur des concentrations de la plupart des COV, prélevés par les deux techniques d'échantillonnage, est satisfaisant. Notons que, les valeurs obtenues avec les canisters sont indifféremment plus élevées ou plus faibles que celles obtenues avec les cartouches.

Il est important de rappeler, dans ce cadre, que les analyses des cartouches et des canisters ont été effectuées dans deux laboratoires différents, avec des techniques analytiques propres à chacun d'entre eux, ce qui constitue sans nul doute un facteur supplémentaire de discordance entre les résultats finaux. Il nous est donc délicat d'attribuer les écarts observés uniquement à la différence de technique d'échantillonnage des composés hydrocarbonés.

Nous noterons principalement les remarques suivantes :

- l'analyse des canisters n'a permis, dans aucun cas, l'identification de diméthylpropane ou de phénol sur les différents sites de mesures; or, il s'avère que ces composés ont été généralement analysés avec des concentrations non négligeables dans l'air échantillonné sur des cartouches, notamment en ce qui concerne le phénol sur le site de Pedregal.

On peut émettre l'hypothèse que ces différences entre les résultats obtenus à partir de prélèvements sur canisters et sur cartouches peuvent être dues aux moyens analytiques différents, utilisés dans notre laboratoire de Douai et dans celui de l'EPA, aux Etats-Unis.

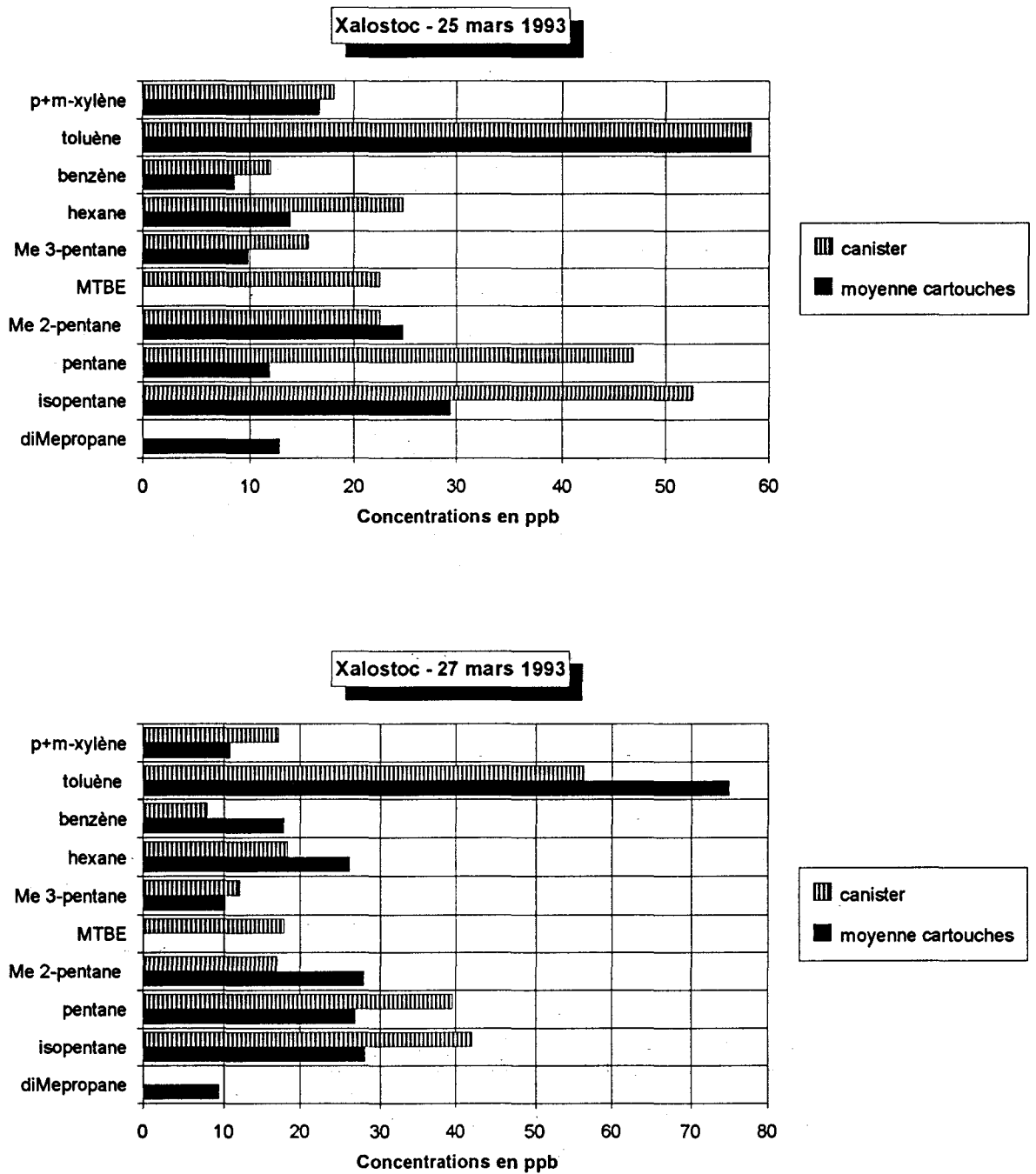


Figure 4.27 : Comparaison des concentrations en hydrocarbures lourds spécifiques, analysés sur le site de Xalostoc, selon la technique de prélèvement employée

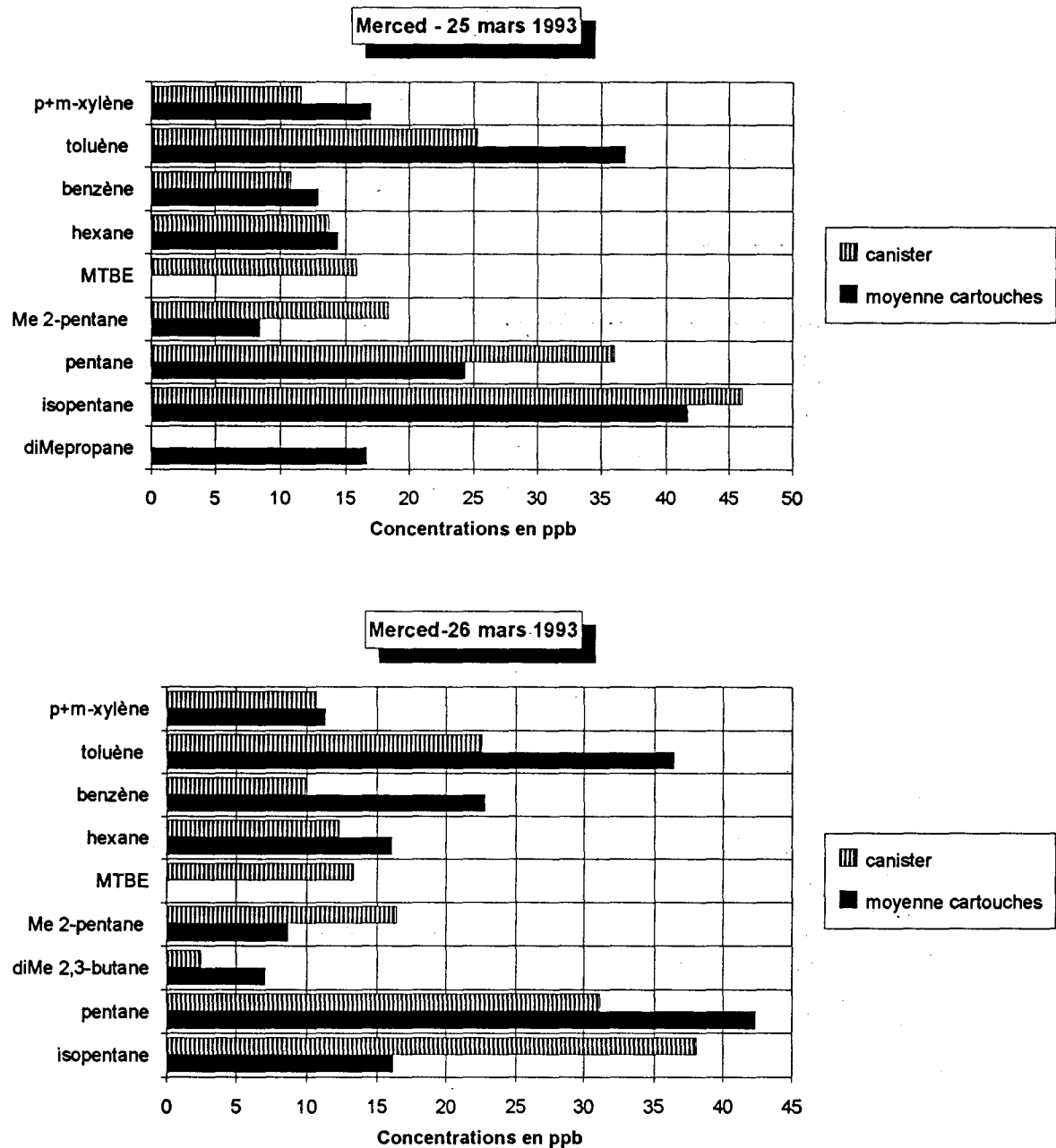


Figure 4.28 : Comparaison des concentrations en hydrocarbures lourds spécifiques, analysés sur le site de Merced, selon la technique de prélèvement employée

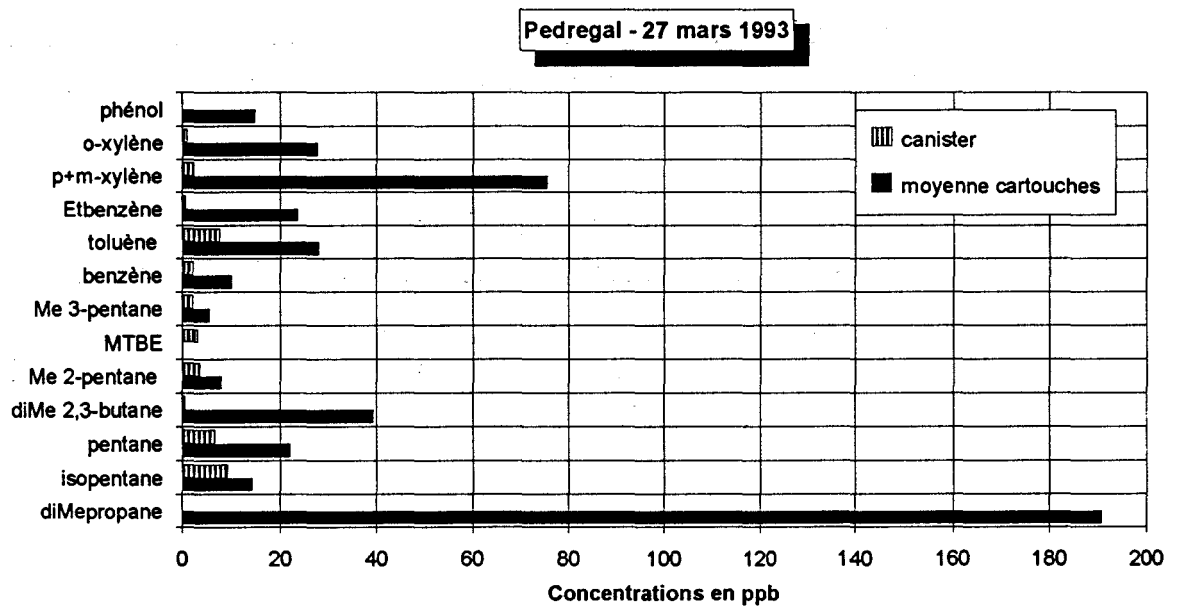


Figure 4.29 : Comparaison des concentrations en hydrocarbures lourds spécifiques, analysés sur le site de Pedregal, selon la technique de prélèvement employée

- Le méthyltertiobutyléther (MTBE) est un composé qui n'a été identifié que pour les prélèvements effectués sur des canisters. Nous avons émis l'hypothèse que le pic correspondant à ce composé pouvait être confondu avec celui du méthyl 2-pentane sur les chromatogrammes que nous avons obtenus pour l'analyse des cartouches, ce qui est effectivement le cas si on considère un mélange étalon. Cependant, l'analyse des canisters a permis l'obtention de concentrations plus importantes en méthyl 2-pentane dans la plupart des prélèvements, ce qui permet de supposer une autre cause à ces différences de concentrations en MTBE selon la technique d'échantillonnage.
- La moins bonne concordance des résultats a été obtenue pour le site de Pedregal. A cet endroit, les prélèvements sur cartouches ont permis d'indiquer la présence ponctuelle, à forte concentration, de polluants tels que le diméthyl 2,3-butane ou l'éthylbenzène. Ceci peut expliquer en partie que les quelques prélèvements sur cartouches réalisés le matin ne soient pas suffisamment représentatifs de la composition moyenne de l'atmosphère entre 6 h 00 et 9 h 00.

3.3.4 - Conclusions

Nous avons effectué une synthèse du profil des COV présents sur les sites Xalostoc, Merced et Pedregal au cours de la campagne de mesures du mois de mars 1993.

Le nombre important de composés hydrocarbonés présents sur chacune des stations nous oblige à définir les COV prépondérants comme étant ceux de concentration supérieure à 10 ppb. De même, les hydrocarbures majoritaires peuvent également être classés selon leur fréquence de présence en forte concentration dans l'atmosphère.

Les polluants majoritaires "habituels" pour les trois sites étudiés sont, le toluène et le pentane, avec des teneurs maximales enregistrées à la station Xalostoc.

Ces deux COV proviennent essentiellement des gaz d'échappement des véhicules à moteur, mais peuvent également avoir une origine industrielle, en particulier pour le toluène.

Les p+m-xylènes et l'isopentane sont communs à l'environnement des sites Xalostoc et Merced, avec des teneurs plus élevées pour ce dernier. Ces composés proviennent, en majorité, des gaz d'échappement, ce qui prouve le caractère urbain prononcé de ces deux zones. Notons cependant que les p+m-xylènes sont également présents dans les solvants utilisés dans la plupart des industries.

Il est important de relever la fréquence des niveaux élevés en phénol à la station Pedregal ; ce composé, probablement émis par une ou plusieurs industries locales, peut atteindre une concentration maximale de 300 ppb.

L'hypothèse d'émissions industrielles locales sur ce site semble confirmée par la présence occasionnelle de CS_2 , avec une teneur maximale de 320 ppb durant la campagne. De la même façon, le trichlorofluorométhane a été détecté avec une concentration de 15,4 ppb au cours d'un prélèvement, ce qui prouve que les conditions météorologiques peuvent être favorables à la mesure de polluants d'origine industrielle à Pedregal, situé dans une région répertoriée comme résidentielle.

De plus, l'importance des niveaux de concentration de certains hydrocarbures lourds, tels que les p+m-xylènes (2 060 ppb), l'o-xylène (741 ppb), le diméthylpropane (368 ppb), le disulfure de carbone, CS_2 (320 ppb) et l'éthylbenzène (310 ppb), semble confirmer l'hypothèse d'un transport de ce type de polluants vers la région de Pedregal. On peut supposer également que la proximité des barrières montagneuses a certainement favorisé l'accumulation des polluants dans cette zone.

Les composés tels que le disulfure de carbone ou le trichloroéthane, dont l'origine ne peut être qu'industrielle, ont été identifiés à Xalostoc pendant un des jours de prélèvements. De nombreux aromatiques sont apparus à certains moments sur ce même site, et ont pu être mis en évidence par les prélèvements effectués à différentes heures.

4 - Détermination de la concentration en composés carbonylés à Mexico

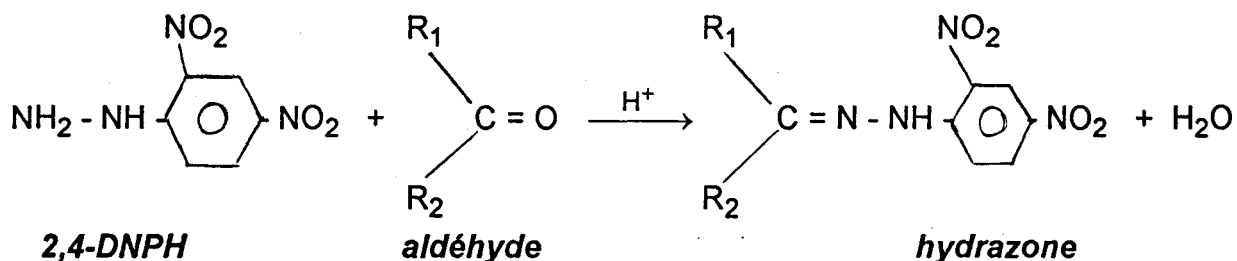
4.1 - Description de la technique et des conditions de prélèvement

4.1.1 - Synthèse des différentes techniques de prélèvement

Trois techniques différentes sont couramment utilisées pour le piégeage des composés carbonylés présents dans l'air ambiant :

- les barboteurs contenant une solution acidifiée de 2,4-dinitrophénylhydrazine (2,4-DNPH) dans de l'acétonitrile (162 à 165),
- les cartouches constituées de gel de silice imprégné de 2,4-DNPH acidifié (166 à 168),
- les dénudeurs annulaires, dont la description est donnée sur la figure 4.30 (169, 170). Les parois intérieures des tubes constituant le dénudeur sont recouvertes de silice et imprégnées d'une solution de 2,4-DNPH acidifiée, comme pour le cas des cartouches. Durant sa préparation, le dénudeur est continuellement soumis à une rotation, afin que le film de 2,4-dinitrophénylhydrazine déposé sur les parois soit le plus homogène possible.

Dans chacun des cas, lors du prélèvement, les composés carbonylés présents dans l'air échantillonné sont piégés par réaction avec le 2,4-DNPH pour fournir une hydrazone, selon la réaction générale suivante (R_1 et R_2 étant deux groupements alkyle):



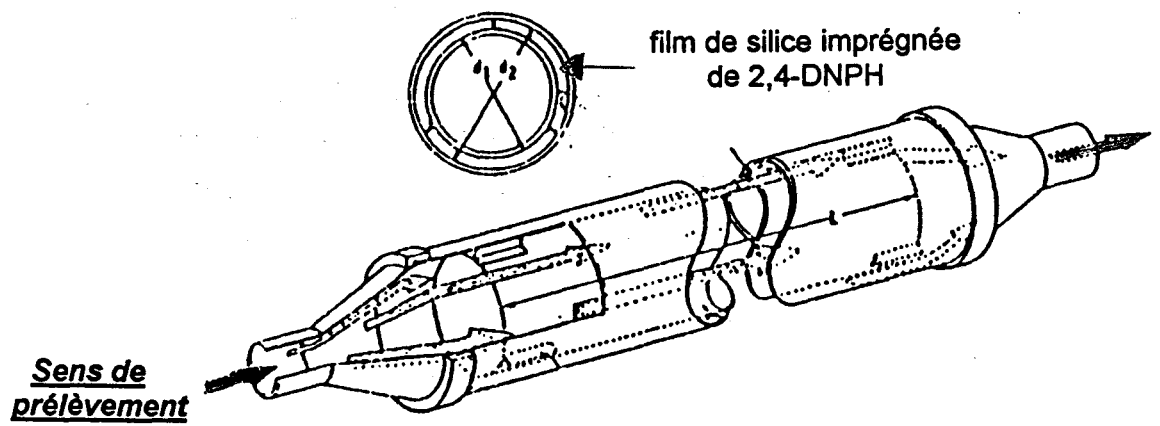


Figure 4.30 : Description d'un dénudeur annulaire (169)

Les acides utilisés pour catalyser la réaction sont indifféremment H_2SO_4 , HCl , $HClO_4$ ou H_3PO_4 .

La technique de prélèvement par barbotage présente l'inconvénient d'être relativement encombrante et donc peu pratique lors de manipulations sur un site éloigné du laboratoire d'origine. De plus, la solution réactive doit être préparée juste avant le prélèvement si on veut éviter toute possibilité de contamination. D'autre part, la préparation délicate des dénudeurs rend cette technique de prélèvement relativement peu courante.

Largement utilisée par différentes équipes, la méthode des cartouches est, à l'opposé, beaucoup plus commode d'utilisation. Son prix de revient est tout à fait correct si les cartouches sont préparées en laboratoire.

4.1.2 - Les conditions de prélèvement utilisées à Mexico

Les prélèvements de composés carbonylés à Mexico ont été réalisés sur des cartouches Sep-Pak DNPH-silice commercialisées par la société Waters et dont le support est en polyéthylène (figure 4.31). Les caractéristiques physiques et chimiques de ces cartouches sont regroupées sur le tableau 4.7.

TABLEAU 4.7

Principales caractéristiques physiques et chimiques des cartouches utilisées à Mexico pour le prélèvement des composés carbonylés

CARACTERISTIQUES	Cartouches Sep-Pak C18 WATERS
Dimensions	longueur totale : 4,3 cm diamètre extérieur : 2,0 cm diamètre intérieur : 1,0 cm
Quantité de 2,4 DNPH - silice	0,35 g / cartouche (soit 1,0 mg 2,4-DNPH / cartouche)
Taille des grains de silice	55 à 105 micromètres
Volume de rétention	0,7 ml
Capacité de rétention	Environ 75 microgrammes de formaldéhyde
Efficacité de prélèvement	> 95 % pour des débits inférieurs à 2 l / minute
Température d'utilisation	de 10°C à 100°C

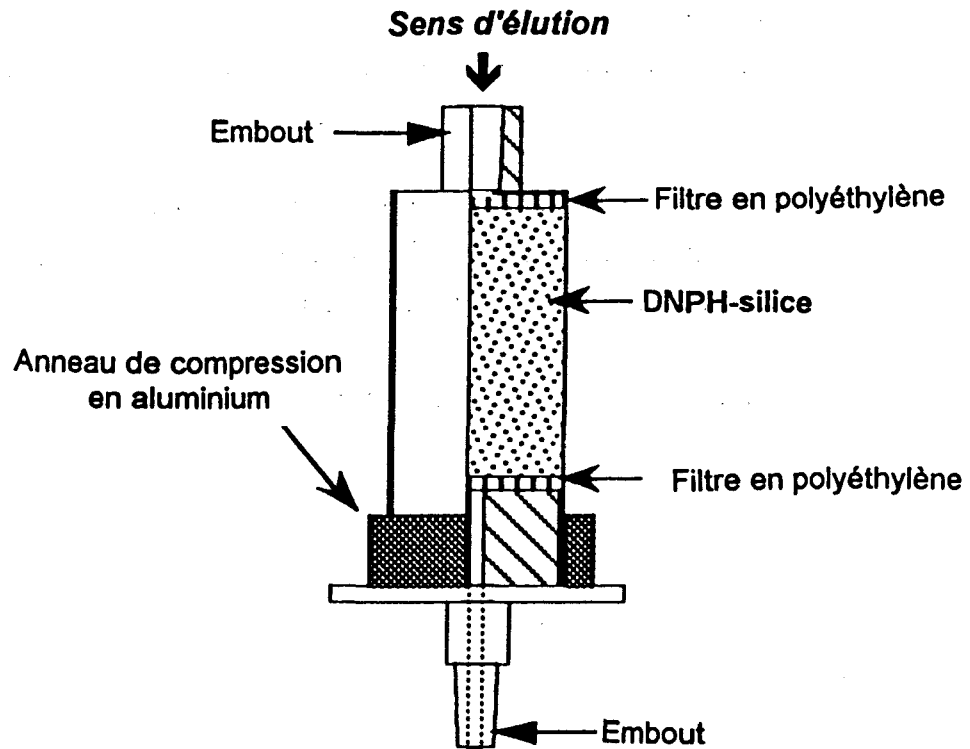


Figure 4.31 : Description de la cartouche C₁₈ Sep-Pak Waters utilisée à Mexico pour le prélèvement des composés carbonylés atmosphériques

Chaque cartouche contient 0,35 g de silice de qualité chromatographique dont le diamètre des grains est compris entre 55 et 105 μm ; ceux-ci sont imprégnés d'une solution acidifiée de 2,4-DNPH. La masse de 2,4-DNPH, présente dans chacune des cartouches, est de 1 mg.

Avant utilisation, la cartouche est rendue hermétique par un bouchon en polyéthylène placé à chacune de ses extrémités. Elle est commercialisée dans un sachet et doit être conservée dans un réfrigérateur à la température de + 4°C.

Le prélèvement est effectué selon le montage représenté sur la figure 4.32. La cartouche étant bidirectionnelle, le flux d'air peut être échantillonné indifféremment dans un sens ou dans l'autre. Nous avons choisi la position de la cartouche telle que le sens de passage de l'air échantillonné soit le même que celui imposé lors de l'élution ultérieure de la cartouche.

Les conditions de prélèvement, que nous avons mises au point au laboratoire, sont :

- débit de prélèvement : 120 L / h,
- volume prélevé : 120 L.

Dès la fin de l'échantillonnage, la cartouche est rebouchée et placée de façon hermétique dans son sachet d'origine ; elle est alors stockée le plus vite possible (généralement en fin de matinée ou d'après-midi) au réfrigérateur. La durée de conservation maximale, conseillée par le fabricant, est de deux semaines avant élution.

4.1.3 - Les conditions d'analyse

Nous avons mis au point les conditions de séparation des composés carbonylés par chromatographie liquide haute performance (modèle Waters 600E) couplé à un détecteur UV (modèle Waters 486) au laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai.

Juste avant son analyse, la cartouche est éluee avec de l'acétonitrile, de façon à obtenir un volume total de 5 mL de solution.

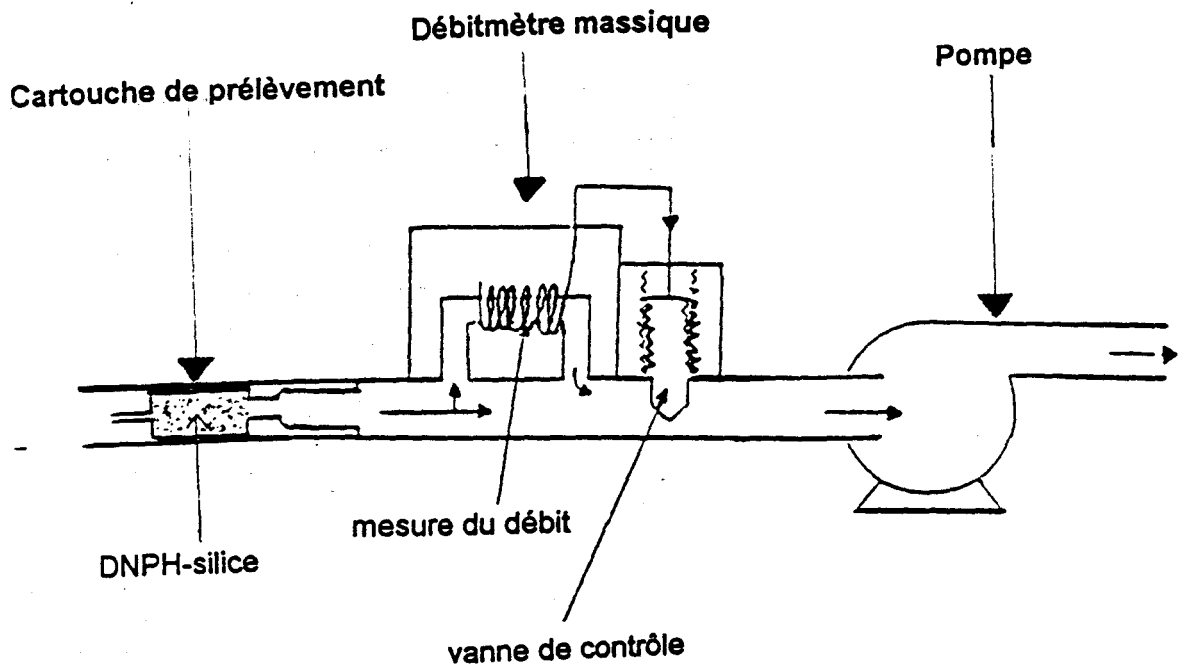


Figure 4.32 : Description de la ligne de prélèvement des composés carbonylés atmosphériques

Les conditions d'analyse de l'échantillon liquide ainsi obtenu sont indiquées dans le tableau 4.8 .

TABLEAU 4.8

Conditions d'analyse des composés carbonylés par chromatographie liquide haute performance

COLONNE	TYPE	C18 Lichrospher MERCK
	POROSITE	5 microns
	DIMENSIONS	4 cm x 4,6 mm (+ précolonne MERCK avec filtre de porosité 5 microns)
PHASE MOBILE	COMPOSITION	solvant A : eau solvant B : acétonitrile solvant C : tétrahydrofuranne
	GRADIENT	
	DEBIT	1,5 ml / mn
VOLUME D'ECHANTILLON INJECTE	20 microlitres	
DETECTION	TYPE	UV
	LONGUEUR D'ONDE	360 nm

4.2 - Prise en compte des éventuelles interférences avec d'autres molécules présentes dans l'air ambiant

4.2.1 - Interférence avec la molécule d'ozone

★ Mise en évidence de l'interférence

ARNTS et TEJADA (171) ont mis en évidence la possibilité d'une interférence due à la molécule d'ozone, confirmée d'ailleurs par d'autres équipes (172), lors de la détermination de concentrations en formaldéhyde par la technique que nous avons décrite ci-dessus.

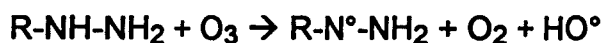
D'après les essais effectués par les auteurs, l'apparition d'une telle interférence serait spécifique à la méthode de prélèvement des composés carbonylés sur des cartouches de silice imprégnée de 2,4-DNPH et ne se produit pas lors de l'utilisation de barboteurs. Ainsi, des étalons gazeux de formaldéhyde, préparés par un système de dilution dynamique, ont été prélevés parallèlement sur des cartouches et des barboteurs, en présence ou en absence d'ozone.

Il faut noter que les principales expériences menées par ARNTS et TEJADA, dans ce cadre, ont été effectuées sur des cartouches contenant du gel de silice imprégné de 2,4-dinitrophénylhydrazine mais dont la surface n'a pas été passivée par une phase organique, comme cela est le cas pour les cartouches de type C₁₈ Sep-Pak commercialisées par la société Waters.

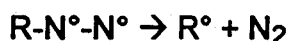
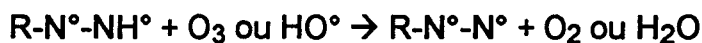
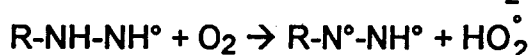
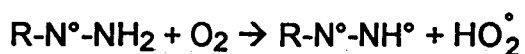
Une interférence a pu être identifiée entre l'hydrazone du formaldéhyde et l'ozone et qui se traduit par une perte de cette hydrazone par rapport à la quantité détectée lors d'un prélèvement sur barboteurs.

La concentration d'ozone, à partir de laquelle ce phénomène se produit, a pu être estimée à 120 ppb.

La réaction entre une hydrazone et l'ozone a été étudiée par ATKINSON et CARTER (173), qui ont proposé le mécanisme suivant :



ou :



R étant un groupement alkyle.

Les réactions décrites sont valables également pour la 2,4-dinitrophénylhydrazine, ce qui explique les pertes observées de ce réactif initialement en excès.

Quelques essais similaires, effectués avec les cartouches Waters, ont montré qu'aucune interférence entre l'ozone et l'hydrazone du formaldéhyde n'est observée jusqu'à une teneur de 120 ppb en ozone. Ces cartouches C₁₈ Sep-Pak Waters sont remplies de gel de silice dont la surface a été passivée avec une phase organique non polaire de type C₁₈.

D'après ARNTS et TEJADA, les radicaux générés lors de l'attaque de la molécule d'ozone sur la 2,4-dinitrophénylhydrazine, placée sur le support C₁₈, sont éliminés par la présence des groupements C₁₈, ce qui stoppe leur attaque sur la 2,4-DNPH ou l'hydrazone du formaldéhyde.

D'après les travaux cités ci-dessus, il nous est impossible de conclure si une interférence entre l'ozone et l'hydrazone du formaldéhyde existe au-dessus d'une concentration de 120 ppb en ozone, dans le cas de l'utilisation des cartouches Waters. Ne disposant pas de système de dilution dynamique permettant la synthèse d'étalons gazeux de formaldéhyde, nous n'avons pu effectuer des essais complémentaires avec des concentrations plus élevées en ozone.

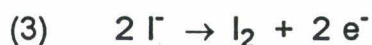
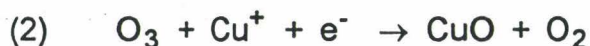
Néanmoins, dans tous les cas, les chercheurs ARNTS et TEJADA recommandent l'utilisation d'un "filtre à ozone", placé en avant du système de prélèvement des composés carbonylés, pour éviter toute possibilité d'interférence de la molécule d'ozone.

★ **Description du filtre à ozone proposé par ARNTS et TEJADA**

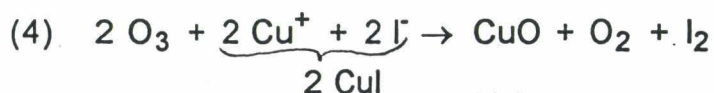
Ce filtre à ozone est constitué d'un tube de cuivre, de longueur 1 mètre et de diamètre intérieur 0,46 cm ; il se présente en forme de serpentín et sa surface intérieure a été imprégnée de iodure de potassium (KI).

Pour sa préparation, le tube de cuivre est rempli avec une solution saturée de KI, diluée à 50 %, et ceci pendant 5 à 10 minutes. Il est ensuite vidé et séché par un courant d'azote, avant d'être opérationnel.

Nous proposons les réactions suivantes pour expliquer le piégeage de l'ozone lors du passage de l'air dans le filtre :



Il résulte des équations (2) et (3) :



Nous avons testé l'efficacité du filtre à ozone ainsi préparé, en faisant passer à l'intérieur de celui-ci un flux d'air étalon contenant différentes concentrations connues en ozone et en mesurant la teneur du polluant à la sortie du filtre, ceci grâce à un analyseur classique d'ozone, pour lequel une courbe de calibration a été auparavant tracée.

Nous avons pu conclure à la totale efficacité du filtre proposé par ARNTS et TEJADA, que nous appellerons dorénavant "filtre AT". Le cas échéant, il aurait été intéressant de tester d'autres types de filtre à ozone, notamment celui proposé récemment par un chercheur de notre équipe (174), qui est constitué tout simplement de coton.

Sur deux sites de Mexico (Xalostoc et Pedregal), deux prélèvements de composés carbonylés sont systématiquement réalisés en parallèle, l'un en utilisant un filtre à ozone "AT" avant le système de prélèvement classique, l'autre sans le filtre.

Ces essais comparatifs, dont les résultats seront présentés par la suite, ont été effectués sur le terrain, avec pour objectif de mieux cerner une éventuelle influence de l'ozone sur nos résultats.

4.2.2 - Interférence avec la molécule de dioxyde d'azote

★ Mise en évidence

Une interférence avec la molécule de dioxyde d'azote a été récemment mise en évidence par des chercheurs allemands (175), lors de la détermination de teneurs en formaldéhyde dans l'air, suite à des prélèvements sur des cartouches.

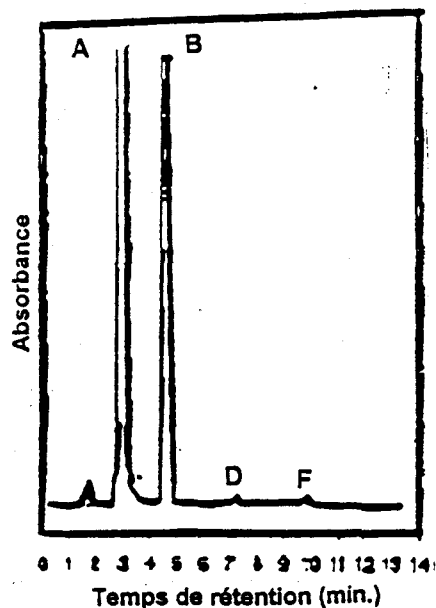
Il semblerait, selon ces auteurs, que le dioxyde d'azote, NO_2 , réagisse avec la 2,4-dinitrophénylhydrazine acidifiée par HCl, pour former un produit principal, la 2,4-dinitrophénylazide et un produit secondaire, qui est le 2,4-dinitrochlorobenzène.

Les résultats des essais effectués dans ce cadre ont indiqué que le 2,4-dinitrochlorobenzène se manifeste, lors d'une détection UV à 341 nm, par la présence d'un pic confondu avec celui de l'hydrazone du formaldéhyde (figure 4.33) (175). De même, la proximité du pic correspondant au 2,4-dinitrophénylazide pourrait gêner, dans certains cas, la quantification du formaldéhyde.

★ Résultats de nos essais en laboratoire

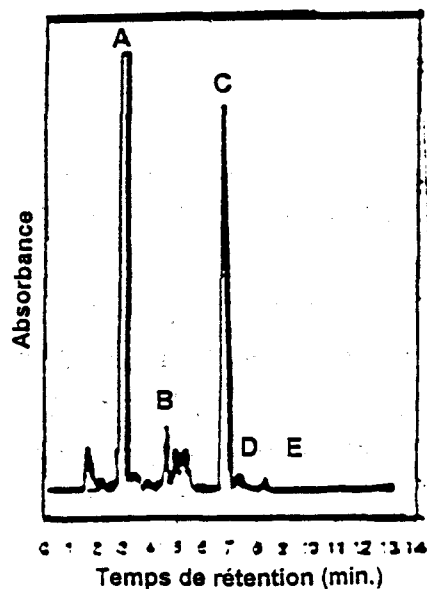
Il est important de signaler que la mise en évidence de l'interférence produite par la molécule NO_2 , effectuée par KARST et son équipe, a été réalisée avec une longueur d'onde de 341 nm, pour laquelle l'absorbance de l'hydrazone du formaldéhyde est maximale.

ESSAI 1 : 10 litres de N_2 passent à travers la cartouche



- A : 2,4-DNPH hydrochlorure
- B : 2,4-DNPH
- D : 2,4-DNPHydrazone du formaldéhyde
- F : 2,4-DNPHydrazone de l'acétaldéhyde

ESSAI 2 : 5 millilitres de NO_2 pur, dilués dans 10 litres de N_2 passent à travers la cartouche



- A : 2,4-DNPH hydrochlorure
- B : 2,4-DNPH
- C : 2,4-dinitrophénylazide
- D : 2,4-DNPHydrazone du formaldéhyde +
2,4-dinitrochlorobenzène
- E : 2,4-DNPHydrazone de l'acétaldéhyde

Figure 4.33 : Mise en évidence de l'interférence de la molécule de dioxyde d'azote sur la détermination du formaldéhyde par chromatographie liquide haute performance (175)

Cependant, les hydrazones formées par la réaction entre la 2,4-dinitrophénylhydrazine et les différents aldéhydes sont détectées, selon nos propres conditions analytiques, à une longueur d'onde de 360 nm. Cette longueur d'onde a été sélectionnée pour permettre une détection optimale de la plupart des hydrazones, formées à partir des aldéhydes les plus couramment présents dans l'atmosphère.

La figure 4.34 représente les spectres d'absorbance UV de la 2,4-formylhydrazone et de la 2,4-dinitrophénylazide (175). L'absorption maximale de l'hydrazone et de l'azide ont lieu pour des longueurs d'onde de 360 et 300 nm respectivement. Toute interférence avec la molécule NO_2 devrait donc être minimisée si la détection des hydrazones est effectuée à 360 nm, au lieu de 341 nm, ce qui est le cas lors de nos analyses.

Le 2,4-dinitrochlorobenzène, dont le pic serait confondu avec celui de l'hydrazone du formaldéhyde, n'est qu'un produit secondaire de la réaction entre NO_2 et la 2,4-DNPH. Cependant, nous avons tout de même tenté de déterminer son influence maximale lors de la quantification du formaldéhyde dans les prélèvements effectués à Mexico.

- Principe des essais effectués

La teneur maximale en dioxyde d'azote enregistrée à Mexico pendant les prélèvements des composés carbonylés présents dans l'atmosphère est de 177 ppb.

Nous avons échantillonné sur deux cartouches C₁₈ Sep-pak Waters, un flux d'air pur (appelé air "zéro") contenant une concentration de 180 ppb de NO_2 , selon les mêmes conditions opératoires que celles utilisées à Mexico. Les cartouches sont ensuite éluées avec de l'acétonitrile, avant d'être analysées par chromatographie liquide haute performance avec une détection UV à 341 nm pour l'une des cartouches et à 360 nm pour l'autre.

- Résultats obtenus

Les résultats des chromatogrammes obtenus sont présentés sur les figures 4.35 et 4.36

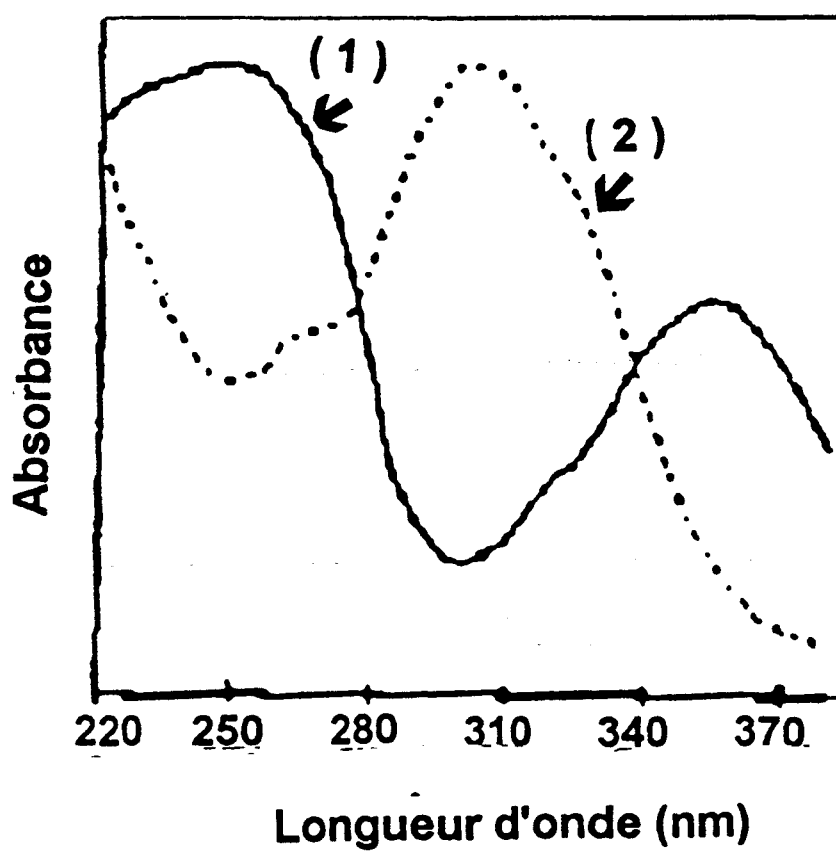
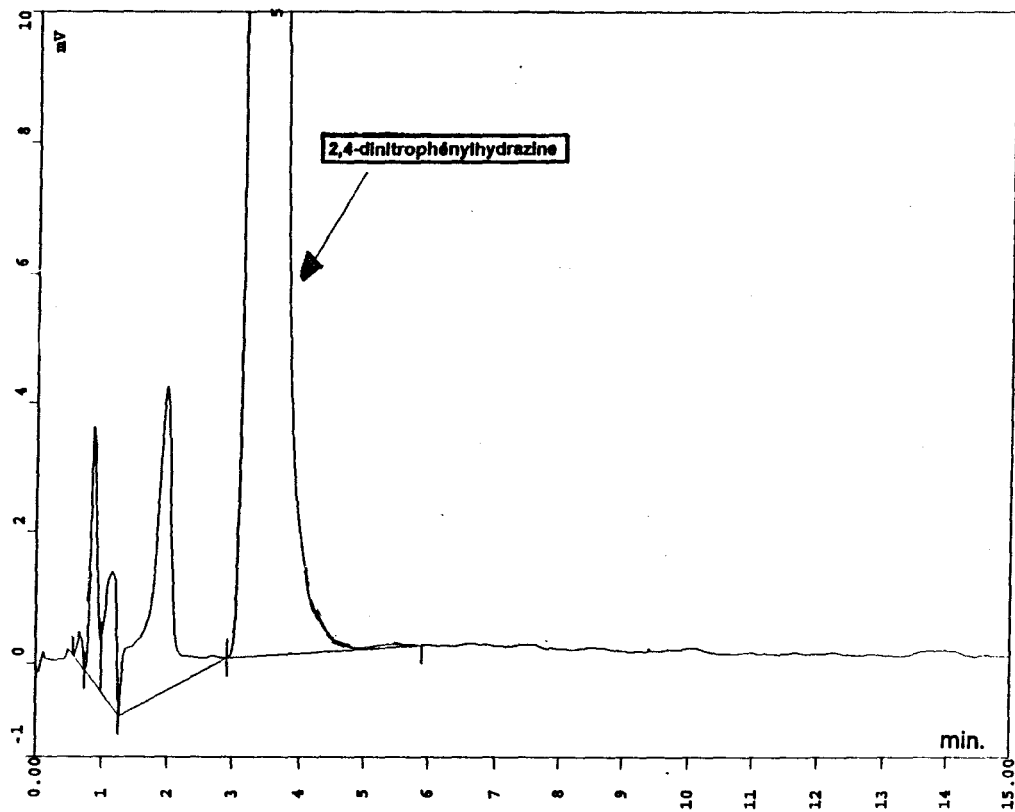
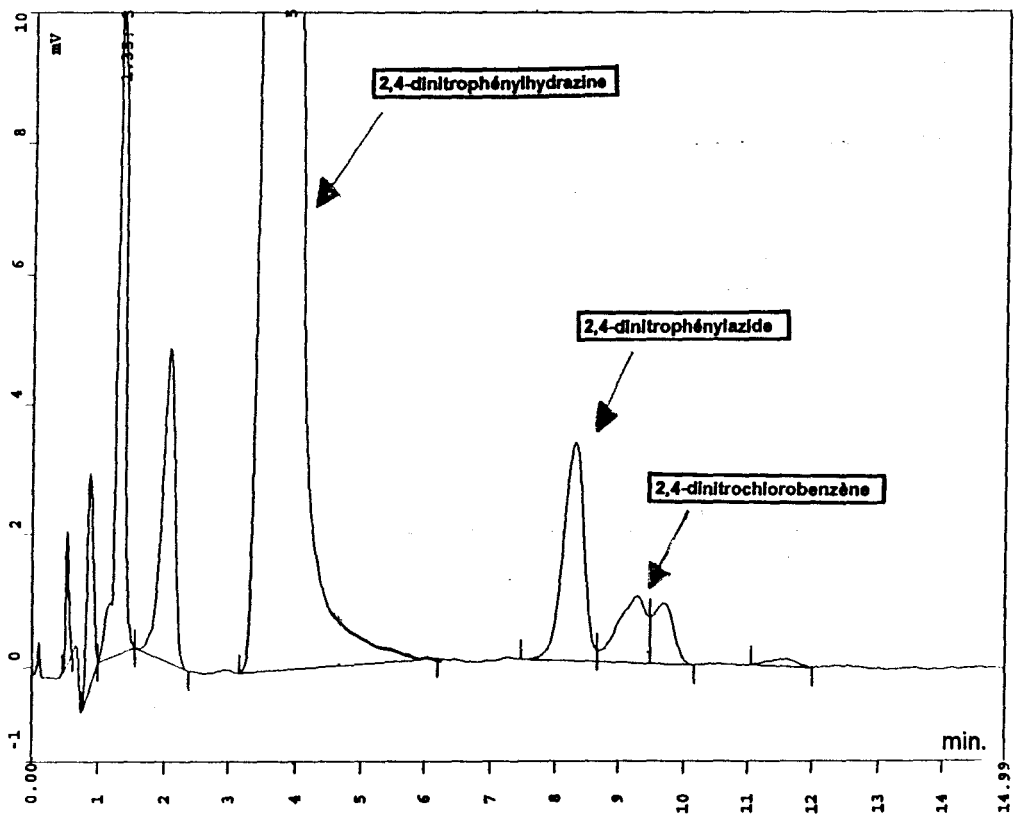


Figure 4.34 : Spectres d'absorbance UV de la 2,4-dinitroformylhydrazone (1) et de la 2,4-dinitrophénylazide (2) (175)

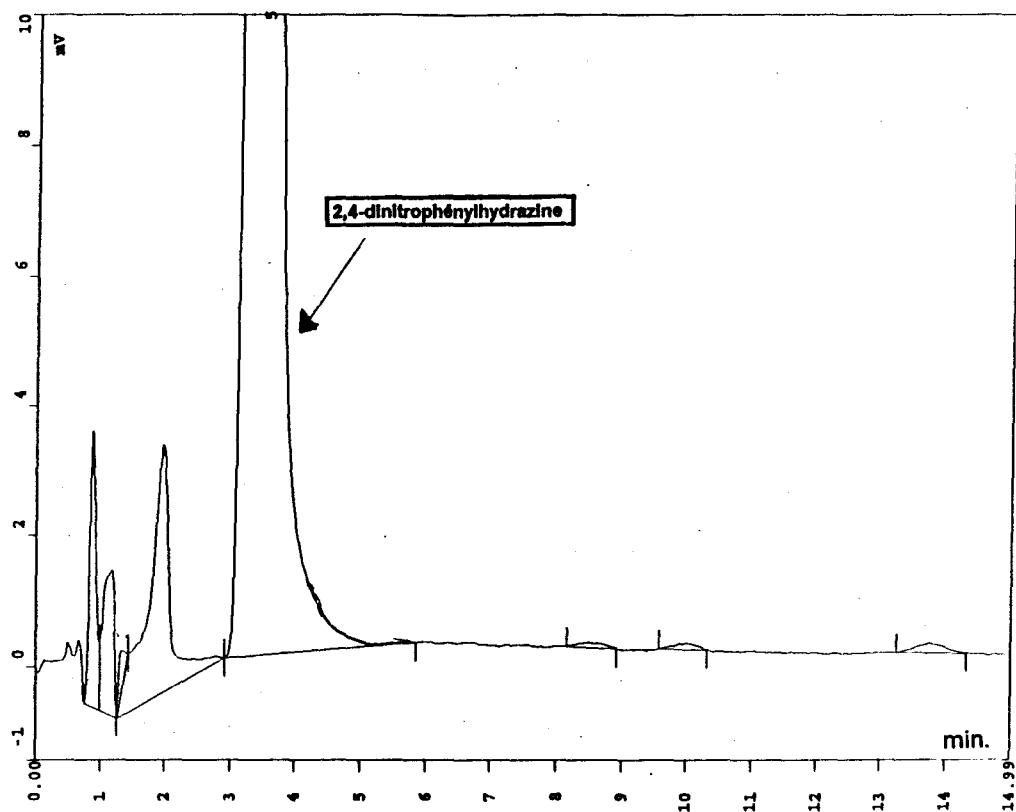


**CARTOUCHE
VIERGE**

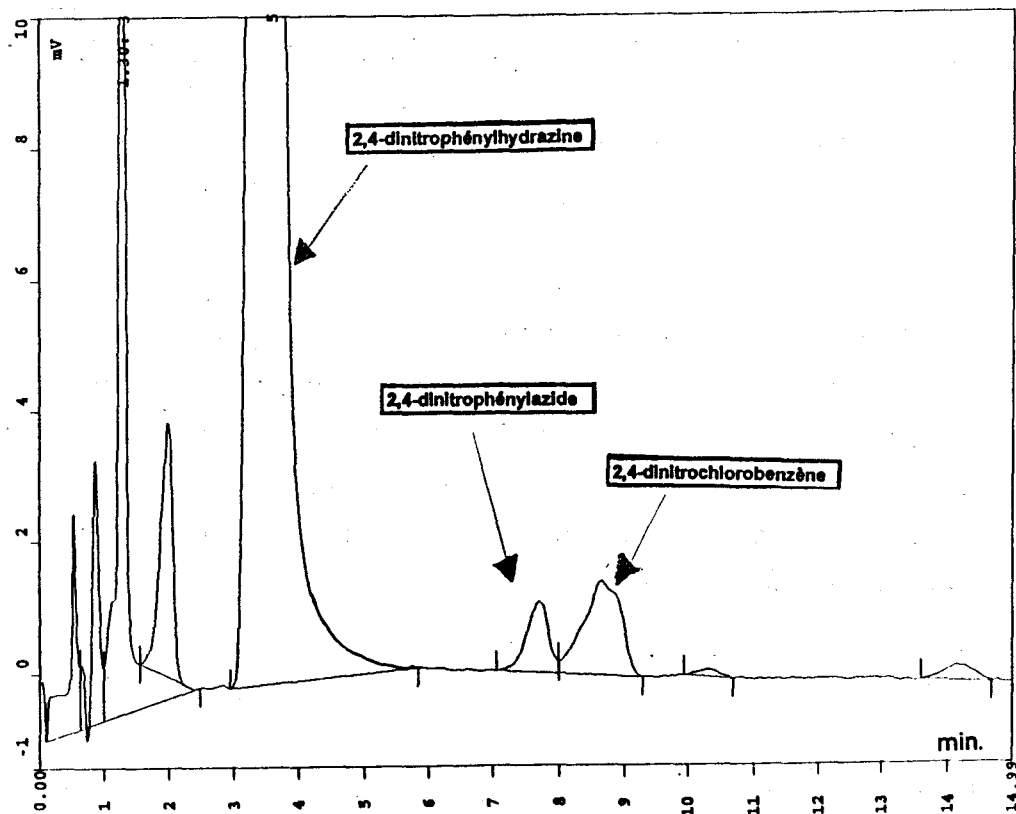


**CARTOUCHE
EXPERIMENTALE**

Figure 4.35 : Chromatogrammes obtenus lors de la mise en évidence de l'interférence produite par la molécule de NO_2 sur la détermination du formaldéhyde par CLHP à $\lambda = 341 \text{ nm}$



**CARTOUCHE
VIERGE**



**CARTOUCHE
EXPERIMENTALE**

Figure 4.36 : Chromatogrammes obtenus lors de la mise en évidence de l'interférence produite par la molécule de NO₂ sur la détermination du formaldéhyde par CHLP à $\lambda = 360 \text{ nm}$

Deux pics, correspondant à des temps de rétention compris entre 7 et 9 minutes apparaissent par comparaison avec le chromatogramme obtenu à partir d'une cartouche Waters vierge.

Après passage d'un étalon de 2,4-dinitrochlorobenzène, qui est un produit commercialisé couramment, nous avons pu identifier celui-ci comme étant responsable de la présence du deuxième pic, avec un temps de rétention proche de 8,6 minutes.

Le premier pic, correspondant donc à de la 2,4-dinitrophénylazide, selon KARST, est d'intensité plus faible lors d'une détection UV effectuée à la longueur d'onde de 360 nm.

Avec nos conditions analytiques, ce produit possède un temps de rétention proche de celui de la 2,4-dinitrophénylhydrazone du formaldéhyde (7,7 et 7,3 minutes respectivement).

Pour la concentration en NO_2 sélectionnée pour nos essais (180 ppb), l'aire du pic correspondant à la présence de la 2,4-dinitrophénylazide qui est donc le produit principal résultant de l'interférence provoquée par la molécule NO_2 , correspond à une concentration maximale de 3 ppb de formaldéhyde.

D'une part, nous pouvons noter que les plus fortes teneurs en dioxyde d'azote sont relevées le matin, parallèlement à des niveaux élevés en formaldéhyde, ce qui rend l'influence du polluant azoté sur les concentrations de ce dernier composé, quasiment négligeable. D'autre part, la teneur de 180 ppb en NO_2 correspond à une situation limite qui ne s'est pas présentée pour tous les jours de la campagne de mesures, durant lesquels des prélèvements de composés carbonylés ont été réalisés.

4.3 - Détermination des concentrations en composés carbonylés à Mexico

L'interprétation des résultats sera effectuée en premier lieu sans tenir compte des prélèvements réalisés avec le filtre à ozone ; l'influence de ce dernier est étudiée ultérieurement.

4.3.1 - Comparaison entre les différents sites de mesures

Les analyses ont montré la présence des mêmes composés aux trois stations avec le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et l'acétone comme majoritaires.

Le tableau 4.9 indique les concentrations moyennes et maximales relevées sur chaque site de mesure.

La station Xalostoc est sans aucun doute la plus polluée par les composés carbonylés ; la teneur maximale enregistrée à cet endroit est de 73,6 ppb et peut être attribuée à l'acétone. Cependant les valeurs moyennées sur toute la durée de la campagne sont comprises entre 42,7 ppb pour l'acétaldéhyde et 1,5 ppb pour le benzaldéhyde.

Les niveaux maximums ont été observés le 27 mars 1993. Seule la concentration maximale en hexanal (11,6 ppb) a pu être relevée le 26 mars.

Sur le site de Merced, l'acétaldéhyde est le composé prépondérant avec une teneur moyenne et maximale de 24,3 et 41,8 ppb respectivement.

Les concentrations moyennes des autres composés carbonylés sont comprises entre 19,6 ppb pour le formaldéhyde et 0,4 ppb pour l'hexanal.

Comme pour Xalostoc, les niveaux maximums de pollution par ces composés ont été observés le 27 mars.

A Pedregal, nous pouvons signaler que les teneurs en aldéhydes et cétones obtenues par l'analyse de l'air ambiant sont plus faibles que pour les autres régions de Mexico étudiées. En effet, l'acétaldéhyde majoritaire sur ce site possède une concentration moyenne qui n'a pas dépassé 18,1 ppb, avec une pointe maximale à 20,1 ppb.

Etant donné la faible dispersion des résultats, obtenue sur toute la durée de la campagne lors de l'étude de ce site, les teneurs maximales sont obtenues à des jours différents selon les composés.

TABLEAU 4.9

Récapitulatif des concentrations maximales et moyennes des composés carbonylés analysés à Mexico, sur les trois sites étudiés

COMPOSES	CONCENTRATION MAXIMALE (jour correspondant) (ppb)	CONCENTRATION MOYENNE (ppb)
----------	--	--------------------------------

Station Xalostoc

formaldéhyde	46,4 (27/03/93)	29,9
acétaldéhyde	70,0 (27/03/93)	42,7
acétone	73,6 (27/03/93)	42,1
benzaldéhyde	2,5 (27/03/93)	1,5
hexanal	11,6 (26/03/93)	4,8

Station Merced

formaldéhyde	30,1 (27/03/93)	19,6
acétaldéhyde	41,8 (27/03/93)	24,3
acétone	27,0 (27/03/93)	17,5
benzaldéhyde	1,2 (27/03/93)	0,6
hexanal	0,6 (27/03/93)	0,4

Station Pedregal

formaldéhyde	14,0 (29/03/93)	11,8
acétaldéhyde	20,1 (27/03/93)	18,1
acétone	12,1 (27/03/93)	11
benzaldéhyde	0,9 (26/03/93)	0,7
hexanal	0,4 (25-26/03/93)	0,3

La figure 4.37 indique les teneurs en composés carbonylés mesurés le matin entre 7 h 00 et 9 h 00 environ sur les trois sites de prélèvements pour le 26 et 27 mars 1993. Pour les autres jours, une mauvaise concordance des périodes de mesures, souvent due à différents problèmes techniques, ne nous permet pas d'effectuer une telle comparaison.

Le 26 mars, les concentrations des composés carbonylés analysées le matin à Merced et Pedregal sont du même ordre de grandeur. En effet, les principaux composés (formaldéhyde, acétaldéhyde et acétone) sont présents à des teneurs très proches, comprises entre 12,5 et 19,7 ppb pour la station Pedregal et entre 11,7 et 15,8 ppb pour Merced. Parallèlement, le benzaldéhyde et l'hexanal n'excèdent pas la concentration de 1 ppb sur chacun de ces deux sites. A Xalostoc, les concentrations sont plus élevées et s'étendent de 21,1 à 34 ppb. Nous pouvons également relever la présence d'hexanal à une teneur de 11,6 ppb, alors que celle-ci n'a pas dépassé 0,4 ppb sur les autres zones étudiées.

Le 27 mars, les teneurs les plus faibles le matin sont de nouveau observées à Pedregal et n'excèdent pas 20,1 ppb, qui correspond à la concentration matinale en acétaldéhyde sur ce site. Aux stations Merced et Xalostoc, les composés majoritaires sont respectivement l'acétaldéhyde (41,8 ppb) et l'acétone (73,6 ppb). Les concentrations matinales les plus fortes de chaque composé identifié dans l'atmosphère de Mexico sont relevées de nouveau dans la région de Xalostoc.

4.3.2 - Evolution des concentrations des composés carbonylés sur un site au cours d'une journée

Les figures 4.38 et 4.39 indiquent l'évolution des principaux aldéhydes et cétones présents sur les trois sites de mesures pour les 25 et 27 mars 1993.

★ le 25 mars 1993

- Station Xalostoc

De 8 h 30 à 10 h 00, l'acétaldéhyde est le composé majoritaire avec une teneur de 70 ppb. L'acétone et le formaldéhyde sont identifiés avec des concentrations de 56 et 46 ppb respectivement. Les niveaux de pollution par le benzaldéhyde et l'hexanal n'excèdent pas 2,2 ppb.

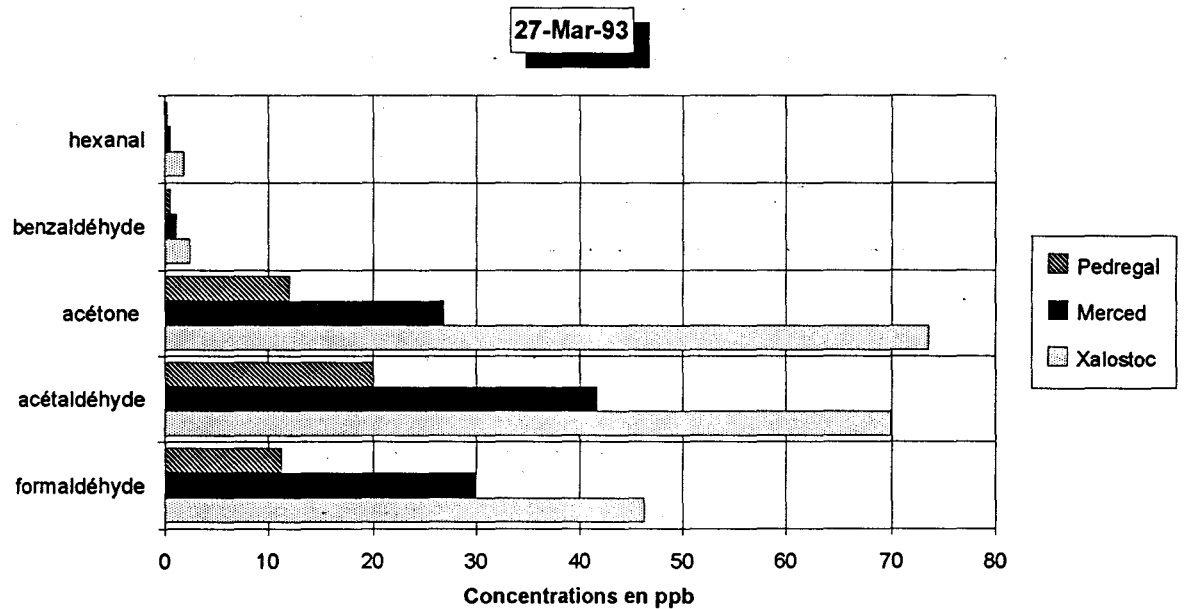
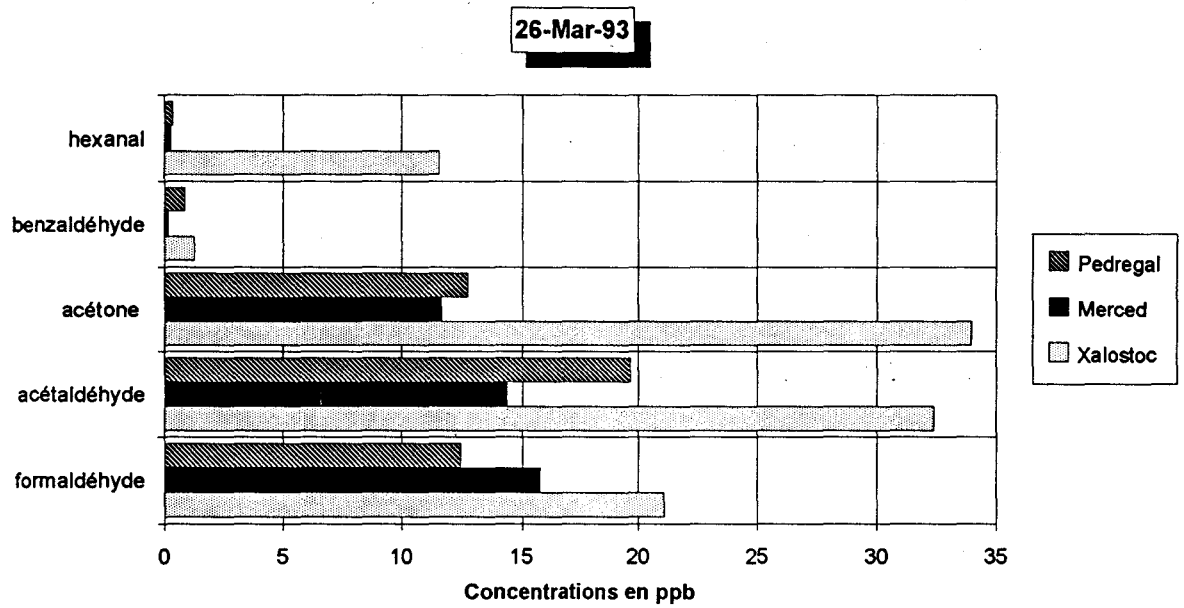


Figure 4.37 : Concentrations des composés carbonylés analysés entre 7 h 00 et 9 h 00 sur les trois sites étudiés, pour les journées du 26 et 27 mars 1993

De 14 h 00 à 15 h 15, les principaux composés carbonylés sont à des teneurs plus faibles mais qui restent importantes ; en effet, elles sont comprises entre 30 ppb pour le formaldéhyde et 40 ppb pour l'acétone.

Au cours de cette journée du 25 mars, la concentration maximale en ozone a été enregistrée vers 16 h 00. Au moment de ce deuxième prélèvement d'air, la plupart des COV n'ont pas encore réagi totalement pour conduire à la formation des photo-oxydants.

- Station Merced

De 7 h 02 à 8 h 32, les concentrations des composés carbonylés majoritaires sont comprises entre 13 ppb pour le formaldéhyde et 17 ppb pour l'acétaldéhyde.

Les teneurs en benzaldéhyde et hexanal sont quasiment négligeables (0,5 et 0,3 ppb respectivement).

De 8 h 35 à 10 h 05, tous les composés sont en concentration un peu plus forte que lors du prélèvement précédent. Ceci est dû essentiellement à l'augmentation du trafic horaire, pendant cette tranche horaire, sur ce site situé en plein centre-ville.

Le composé prépondérant est l'acétaldéhyde, à la teneur de 28 ppb, ce qui est nettement inférieur aux concentrations maximales relevées à Xalostoc.

De 12 h 24 à 13 h 55, les aldéhydes ont participé aux réactions de formation de l'ozone, pour lequel le niveau maximum a été enregistré vers 14 h 00. On observe donc une diminution très marquée des teneurs en composés carbonylés pendant la période de mesure .

- Station Pedregal

De 7 h 50 à 9 h 20, la concentration maximale (~17 ppb) est obtenue pour l'acétaldéhyde. Le formaldéhyde et l'acétone sont présents à des teneurs de 9,5 et 9,9 ppb respectivement.

Les niveaux en benzaldéhyde et hexanal, inférieurs à 0,8 ppb, peuvent être considérés comme négligeables.

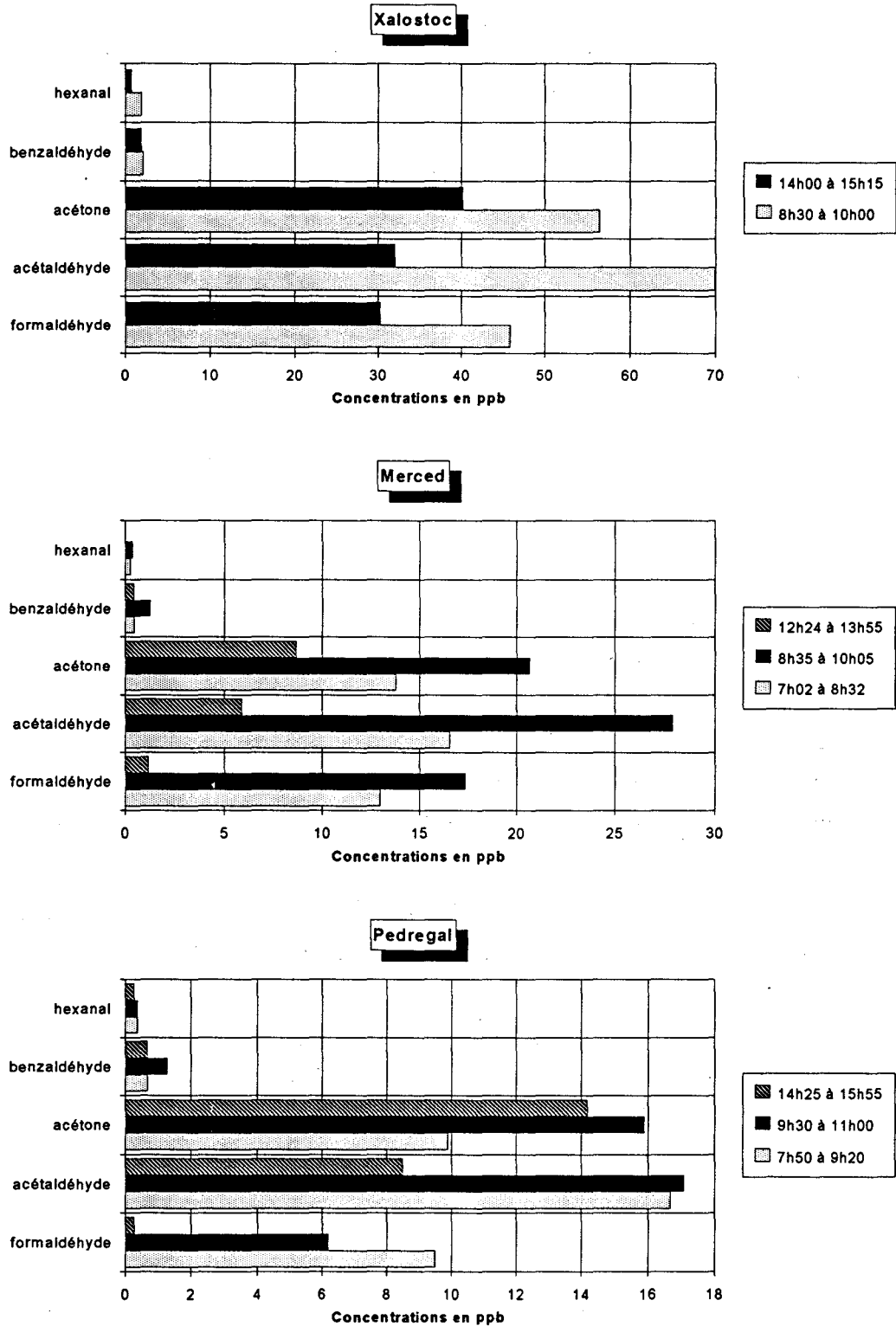


Figure 4.38 : Evolution journalière des concentrations des composés carbonyles sur les différents sites de Mexico, pour la journée du 25 mars 1993

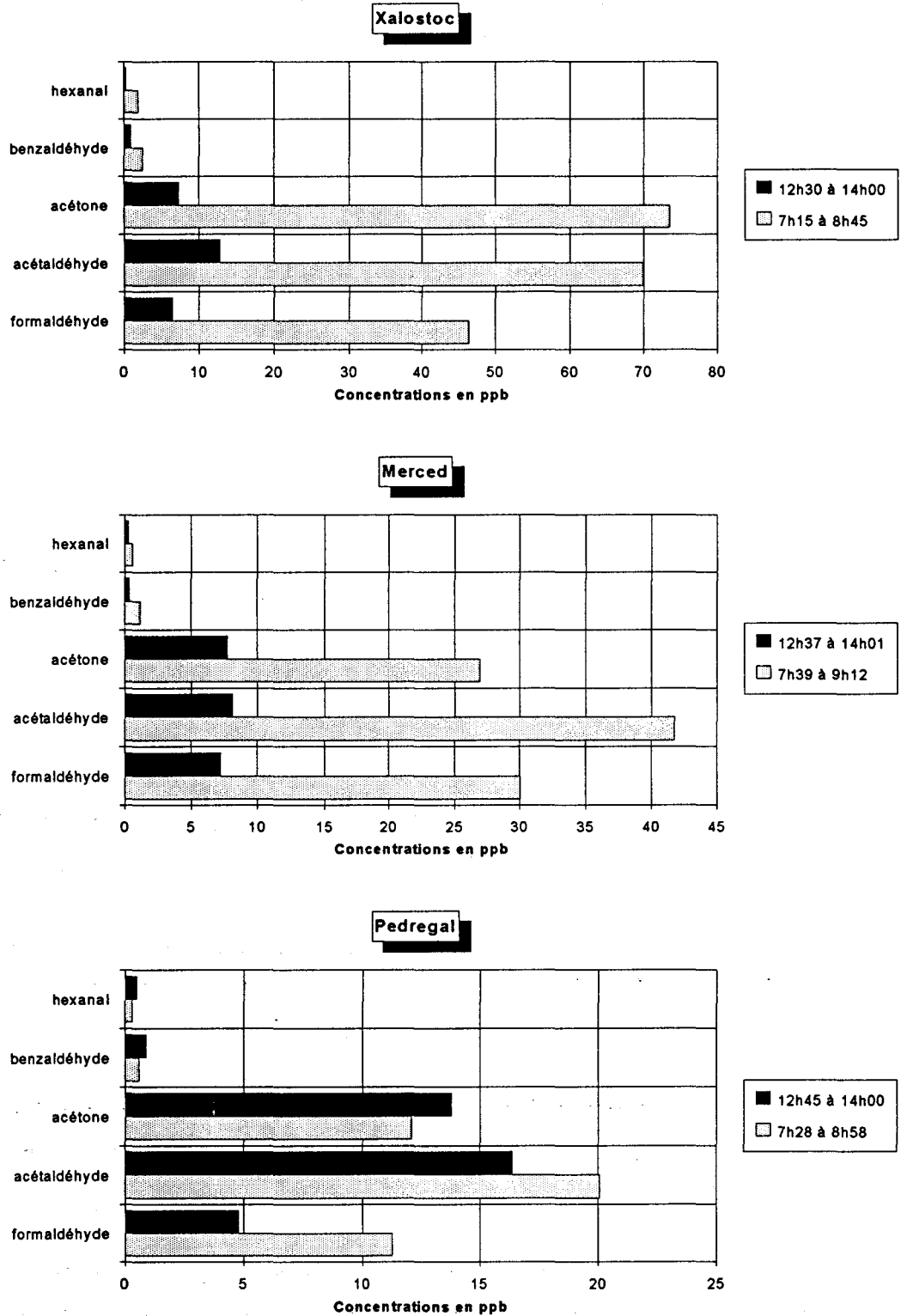


Figure 4.39 : Evolution journalière des concentrations des composés carbonyles sur les différents sites de Mexico, pour la journée du 27 mars 1993

De 9 h 30 à 11 h 00, les concentrations des composés carbonylés identifiés ont peu variées depuis le dernier prélèvement. Le formaldéhyde est passé de 9,5 à 6,2 ppb, tandis que l'acétone a évolué de 9,9 à 16 ppb. Le benzaldéhyde a atteint la teneur de 1,3 ppb.

De 14 h 25 à 15 h 55, la teneur en formaldéhyde devient quasiment nulle (0,3 ppb) ; celle en acétaldéhyde diminue de 17,1 à 8,5 ppb. Par contre, la concentration en acétone a peu varié.

★ le 27 mars 1993

- Stations Xalostoc et Merced

D'une manière généralisée, la forte diminution des composés carbonylés l'après-midi indique leur participation aux réactions de formation de l'ozone en particulier.

- Station Pedregal

La diminution des niveaux en aldéhydes et cétones l'après-midi est beaucoup moins importante que pour les sites étudiés précédemment.

Ainsi, l'acétaldéhyde évolue d'une concentration de 20 ppb vers 8 h 30 à 16,4 ppb vers 12 h 15. Par ailleurs, la teneur en acétone dans l'atmosphère augmente légèrement entre ces deux mêmes heures.

La concentration maximale en ozone (181 ppb) a été enregistrée vers 12 heures, ce qui a donc conduit à une consommation des composés carbonylés entre autres.

Nous pouvons émettre l'hypothèse, déjà émise lors de l'étude des concentrations en hydrocarbures, que le site de Pedregal est soumis, cette journée-là, à un transport de polluants provenant de régions locales ou, à plus grande échelle, du nord ou du centre de la ville.

4.3.3 - Influence de l'utilisation du filtre à ozone

Le tableau 4.10 résume les pourcentages d'écart obtenus entre les concentrations des composés carbonylés, selon que le prélèvement considéré ait été effectué avec ou sans le filtre à ozone AT, proposé par les chercheurs ARNTS et TEJADA, et décrit au début de ce chapitre.

TABLEAU 4.10

Pourcentages d'écart entre les résultats des concentrations en composés carbonylés, obtenus avec ou sans filtre à ozone

SITE	DATE (heure de prélèvement)	% ECART (SANS FILTRE - AVEC FILTRE)					O ₃ atmosphérique (ppb)
		FORMALDEHYDE	ACETALDEHYDE	ACETONE	BENZALDEHYDE	HEXANAL	
<i>Xalostoc</i>	29-Mar-93 (7h15 à 8h45)	0	10,1	8	100	1,2	39
	27-Mar-93 (12h30 à 14h30)	152,3	56,6	168,5	77,8	66,7	137
<i>Pedregal</i>	29-Mar-93 (7h22 à 8h52)	19,3	5	0	100	16,7	18
	27-Mar-93 (12h45 à 14h00)	93,8	25	33,3	100	0	132

Les prélèvements effectués avec et sans le filtre donnent des résultats assez proches, dans le cas de teneurs en ozone dans l'atmosphère relativement faibles, pour la plupart des composés carbonylés, excepté le benzaldéhyde (figure 4.40)

En effet, il s'avère que le benzaldéhyde n'est plus détecté dans les échantillons analysés dans le cas de l'utilisation du filtre à ozone, qui est placé au début de la ligne de prélèvement.

L'origine de cette perte de benzaldéhyde nous est inconnue à ce jour et nécessiterait des études plus poussées, qui seraient réalisées avec des étalons gazeux de ce composé.

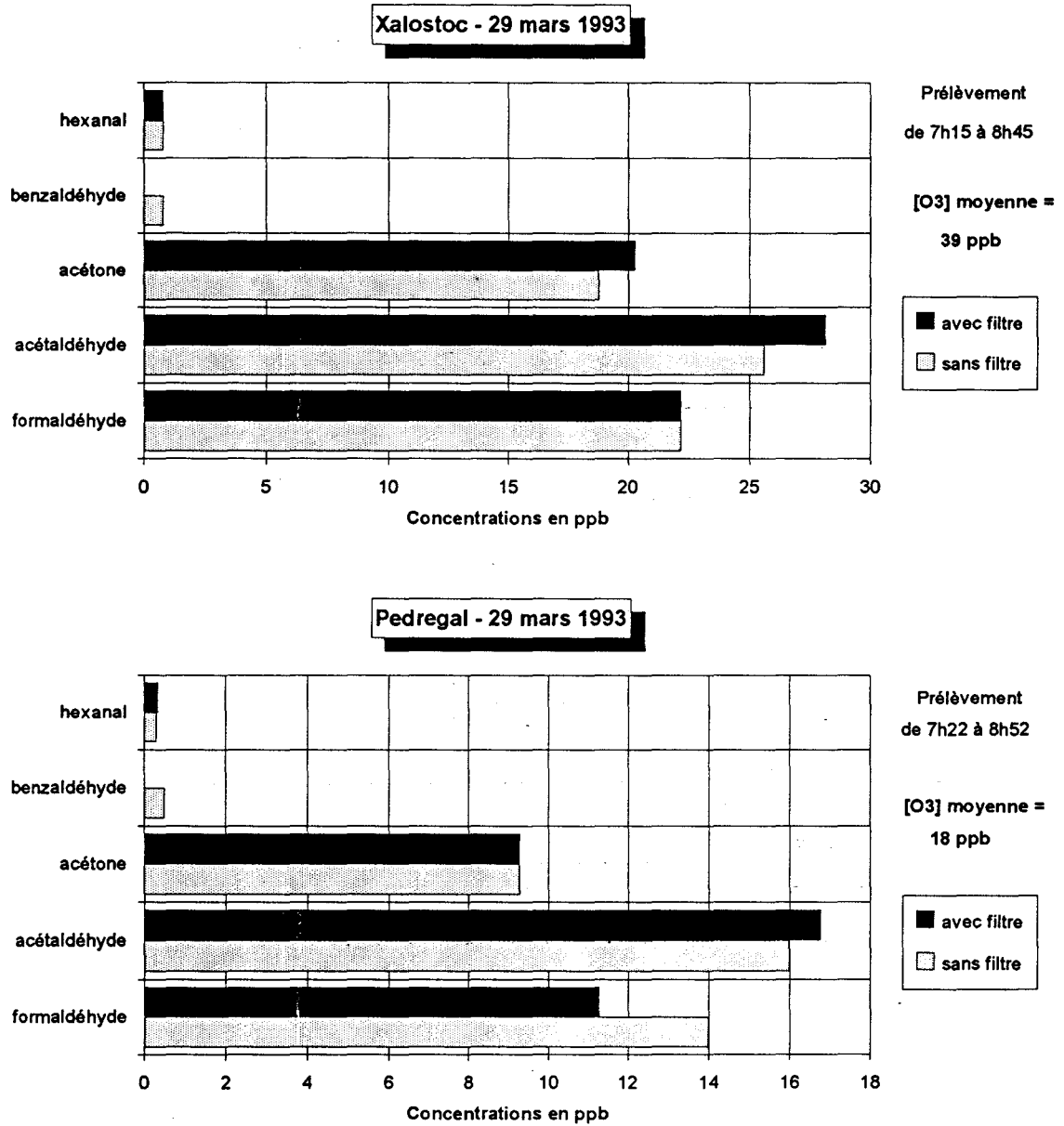


Figure 4.40 : Comparaison des concentrations des composés carbonylés analysés à Mexico, prélevés avec et sans filtre à ozone, dans le cas de $[O_3]$ atmosphériques faibles

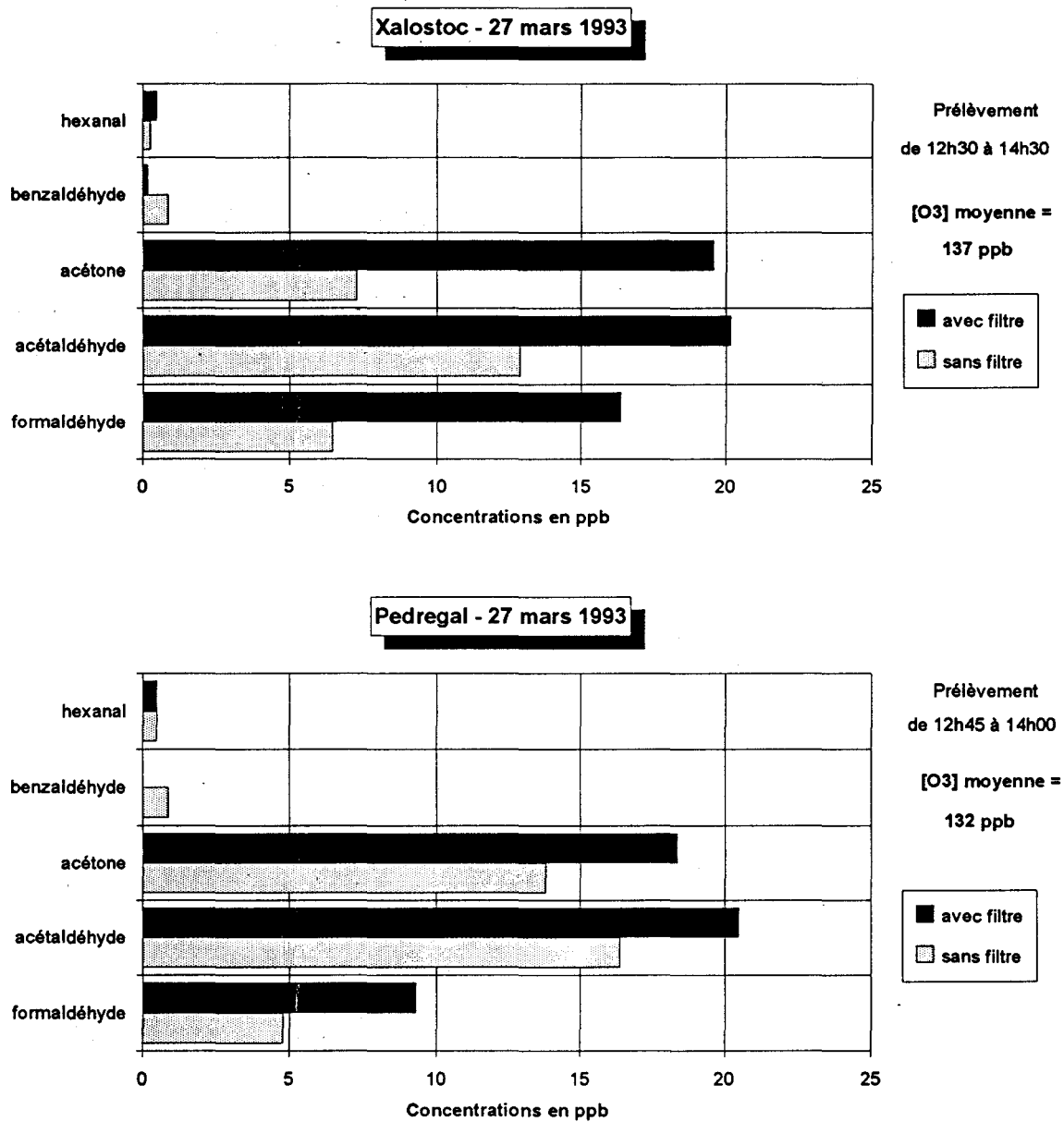


Figure 4.41 : Comparaison des concentrations des composés carbonylés analysés à Mexico, prélevés avec et sans filtre à ozone, dans le cas de [O₃] atmosphériques élevées

Si les concentrations en ozone sont plus importantes et notamment supérieures à 120 ppb, les teneurs des principaux composés carbonylés (formaldéhyde, acétaldéhyde, acétone) sont sous-estimées si le filtre à ozone n'est pas utilisé, comme le confirme la figure 4.41.

Nous venons donc de mettre en évidence l'existence d'une interférence de l'ozone lors de la détermination de plusieurs composés carbonylés, dont le formaldéhyde, effectuée à partir de prélèvements sur cartouches C18 Sep-Pak Waters. De tels essais, effectués dans des conditions réelles, supposent la prise en compte de pointes de pollution par l'ozone, ce qui n'est pas considéré dans les tests en laboratoire.

Dans le cas de niveaux en ozone élevés, la teneur en benzaldéhyde reste de nouveau nulle si on utilise le filtre à ozone pour le prélèvement sur site.

5 - Mesure de la radiation solaire à Mexico

La formation des photo-oxydants dépend fortement des vitesses de réaction des composés précurseurs, essentiellement les COV et les oxydes d'azote. Le mécanisme chimique ainsi considéré comporte certaines réactions photochimiques, dont les constantes de vitesse ne peuvent être déterminées sans données précises sur l'intensité lumineuse du site étudié.

5.1 - Distribution spectrale du rayonnement solaire dans la troposphère

Le rayonnement solaire comporte des longueurs d'onde s'étendant de 130 à 2 400 nm ; celles-ci appartiennent donc, selon leurs caractéristiques, au domaine des rayonnements ultra-violet (entre 130 et 400 nm), visible (entre 400 et 700 nm) où l'intensité est maximale, ou infrarouge (entre 700 et 2 400 nm).

La Terre ne reçoit qu'une infime partie de l'énergie dégagée par le soleil, ce qui correspond environ à un demi-millième de millionième de la quantité totale émise chaque jour.

Lorsqu'elle traverse l'atmosphère terrestre, la radiation solaire subit une modification à la fois dans son intensité et dans sa distribution spectrale, due, en grande partie, à des phénomènes d'absorption et de diffusion par les gaz et les particules présentes dans les différentes couches atmosphériques (figure 4.42).

Notamment, la présence de molécules absorbant certains rayonnements dans les hautes couches de l'atmosphère entraîne que seules les radiations de longueur d'onde supérieure ou égale à 290 nm atteignent la troposphère et interviennent donc lors de l'initiation photochimique des réactions conduisant à la formation des photo-oxydants en général.

5.1.1 - Définitions du flux solaire

On appelle *flux radiatif*, le nombre de photons atteignant chaque unité d'une surface plate et horizontale. Ce flux radiatif peut être ramené à une surface sphérique ce qui correspond alors au flux solaire "vu" par un ensemble de molécules atmosphériques sans orientations fixes.

Ce flux sphérique, désigné sous le terme de *flux actinique*, réfère alors à l'énergie radiante capable d'initier des réactions photochimiques.

5.1.2 - Les phénomènes physiques

L'effet des phénomènes d'absorption et de diffusion du rayonnement solaire sur l'intensité et la distribution spectrale de la lumière à la surface de la terre dépend de deux types de paramètres :

- la nature et la concentration des molécules gazeuses ou particules,
- la distance parcourue par les rayons solaires pour atteindre la surface terrestre.

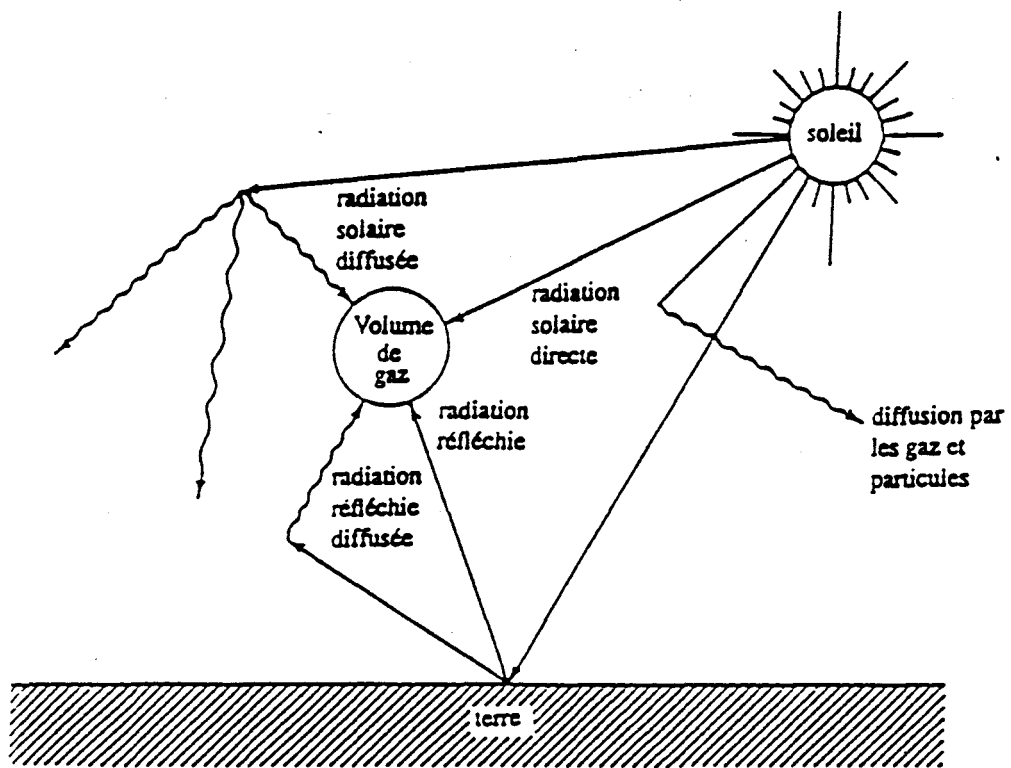


Figure 4.42 : Description des différentes sources de radiation pouvant frapper un volume de gaz dans l'atmosphère

Cette distance est fonction du positionnement de la surface terrestre considérée par rapport au soleil et est caractérisé par la notion d'angle zénithal θ , déjà définie précédemment.

L'atténuation de l'intensité solaire due aux phénomènes physiques d'absorption ou de diffusion peut être formulée selon une équation du type :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-tm}$$

avec : I_0 = intensité de la lumière incidente au sommet de l'atmosphère et à une certaine longueur d'onde,

I = intensité de la lumière transmise à la surface de la terre, à la même longueur d'onde,

m = masse d'air optique.

Le coefficient t correspond à une combinaison des termes représentant l'influence respective des différents phénomènes physiques se produisant lors du passage d'un rayonnement dans l'atmosphère :

$$t = t_{dg} + t_{ag} + t_{dp} + t_{ap}$$

avec : dg = diffusion de la lumière par les gaz,

ag = absorption de la lumière par les gaz,

dp = diffusion de la lumière par les particules,

ap = absorption de la lumière par les particules.

La notion de masse d'air optique, notée m , est définie comme étant le rapport entre la longueur de la trajectoire réelle de la radiation solaire directe à travers l'atmosphère t_R et la longueur d'une trajectoire verticale de cette même radiation, t_V , comme l'indique la figure 4.43.

Notons que si l'angle zénithal est nul, la valeur de la masse d'air optique est de 1.

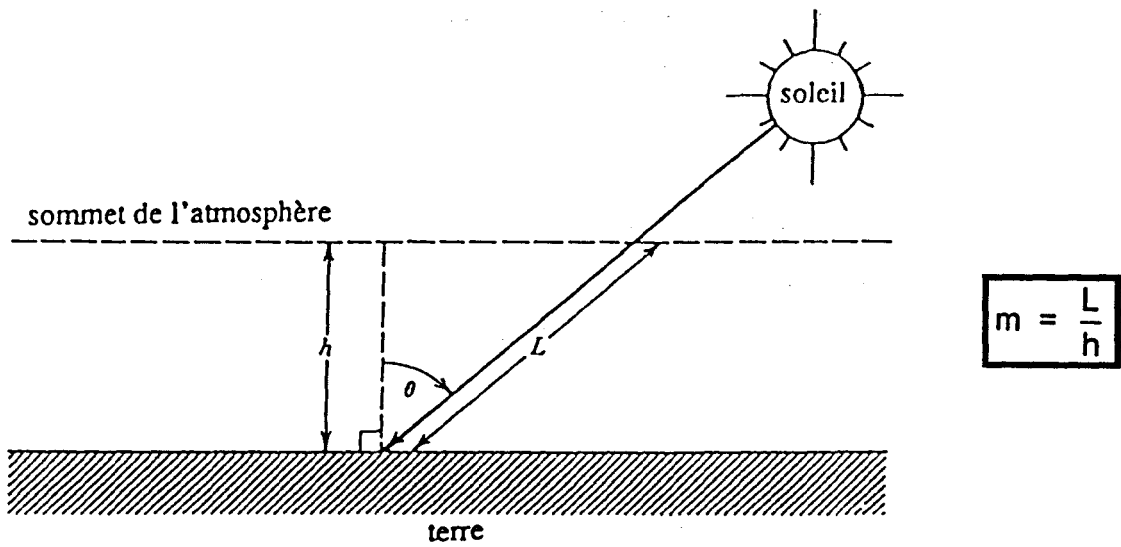


Figure 4.43 : Définition de la notion de masse d'air optique (m)

★ L'absorption sélective en l'absence de nuages

- rôle des molécules gazeuses

A l'extérieur de l'atmosphère, le spectre solaire est proche du spectre d'émission d'un corps noir à la température de 6 000 K environ (figure 4.44).

L'absorption atmosphérique est sélective dans le sens où elle dépend à la fois de la présence dans l'air de certains constituants tels que l'ozone ou la vapeur d'eau, et de la longueur d'onde des radiations incidentes. Elle est liée à la structure électronique des atomes constituant les molécules des corps absorbants.

Les longueurs d'onde intervenant dans la photochimie de la troposphère se situent entre 300 et 800 nm environ. Dans ce domaine spectral, on peut relever le rôle des constituants suivants sur le profil du rayonnement solaire terrestre :

- l'ozone présente une faible bande d'intensité relativement faible entre 450 et 700 nm,
- l'oxygène est responsable de la présence de faibles bandes étroites vers 690 et 760 nm,
- la vapeur d'eau intervient sous la forme d'une bande d'intensité faible, centrée aux environs de 720 nm.

L'absorption de la lumière dans le domaine spectral UV est donc principalement due à la molécule d'ozone, mais celle-ci se produit au niveau de la stratosphère, située entre 15 et 50 km d'altitude.

D'autre part, au niveau de la troposphère, une absorption par H₂O vapeur, CO₂ et O₃ a lieu dans le domaine spectral correspondant aux rayonnements IR.

Notons que la pression et la température atmosphérique agissent sur la forme et la largeur des bandes d'absorption obtenues.

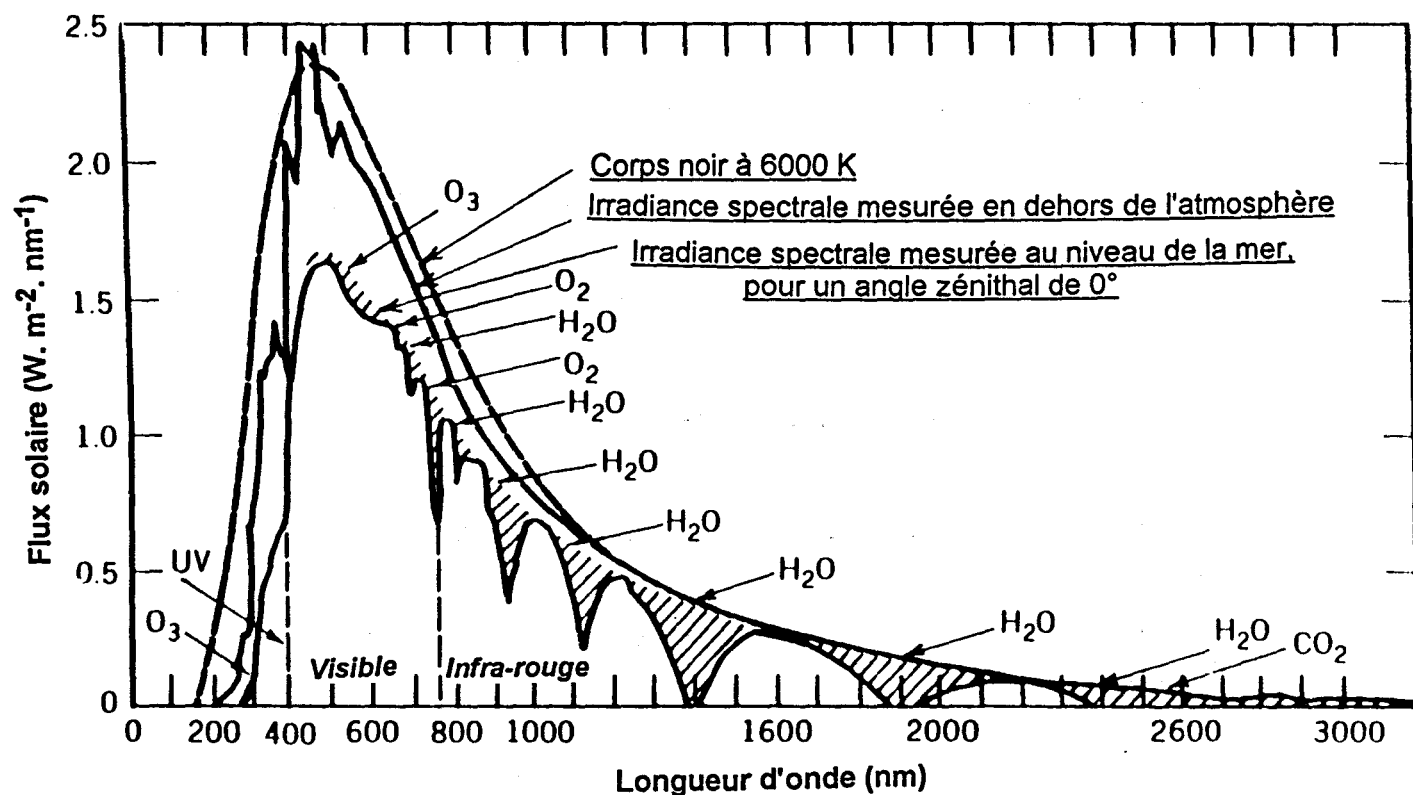


Figure 4.44 : Comparaisons des spectres du rayonnement solaire, à l'extérieur de l'atmosphère et au niveau de la mer pour un angle zénithal de 0° , avec celui provenant de l'émission d'un corps noir à la température de 6000 K

- rôle des particules et des aérosols

Les particules présentes dans l'atmosphère terrestre peuvent se présenter sous forme solide ou liquide, avec des diamètres compris entre 0,002 et 100 μm . Dans le domaine de la chimie atmosphérique, les particules dont le rôle est le plus important possèdent un diamètre compris dans la gamme 0,002 - 10 μm .

Il est nécessaire parfois de prendre en compte, de façon plus générale, la notion d'aérosol.

Ce terme désigne en effet la suspension, dans un mélange gazeux, de particules solides ou liquides, présentant une vitesse de chute négligeable, ce qui, dans l'air et sous des conditions normales, correspond à des particules de dimensions inférieures à 100 μm . En fait, les plus fines d'entre elles ont des dimensions qui n'excèdent pas l'ordre de grandeur de 1 μm . Contrairement au cas des particules seules, la notion d'aérosol inclut à la fois les particules et le gaz dans lequel elles se trouvent en suspension, ce qui fournit un système au moins diphasique.

Les particules les plus petites entraînent une diffusion de la lumière dans l'atmosphère, semblable à celle causée par les molécules (proportionnelle à la puissance -4 de la longueur d'onde); les plus grosses particules, telles que les gouttelettes nuageuses de quelques dizaines de microns de diamètre, provoquent une diffusion neutre, c'est-à-dire indépendante de la longueur d'onde.

Notons, dans ce cadre, que les phénomènes de diffusion sont responsables de la couleur du ciel clair. L'influence des aérosols dans ce domaine est faible devant celle des molécules; cependant, le bleu du ciel peut devenir blanchâtre si la concentration en aérosol est importante. De même, les phénomènes de diffusion permettent d'expliquer la couleur orangée, rose ou rouge du soleil bas sur l'horizon.

Nous compléterons cette présentation générale en différenciant le cas des aérosols absorbants tel que la suie de celui des microgouttelettes nuageuses, par exemple, qui sont pratiquement transparentes au rayonnement solaire.

★ Les autres phénomènes physiques

- Les effets des nuages

En raison de l'importance de la radiation solaire pour leur formation, les niveaux élevés des polluants photo-oxydants s'observent généralement en cas de ciel clair ou relativement peu nuageux.

Il est évidemment très complexe d'étudier le rôle de la couverture nuageuse par la réalisation de mesures expérimentales du flux solaire arrivant à la surface terrestre, tenant compte d'une situation de ciel clair ou nuageux. En effet, le nombre complexe de conditions atmosphériques probables et les différents types de couverture nuageuse possibles rendent les conclusions très imprécises.

Une tentative d'estimation de l'influence des nuages sur le rayonnement solaire terrestre a été effectuée par Atwater et Brown (1976). Ces derniers suggèrent que si des nuages sont présents, le flux solaire parvenu sur terre en cas de ciel clair doit être multiplié par un coefficient C, défini par la formule suivante :

$$C = [1 - C_i (1 - T)]^n$$

avec : n = nombre de couches nuageuses présentes,

C_i = quantité de nuages dans chaque couche,

T = transmission de la radiation solaire à travers le nuage.

La valeur de T est dépendante du type de nuage considéré et a pu être estimée par Atwater et Brown par des mesures du rayonnement solaire dans les conditions de ciel clair et nuageux, en fonction de la notion de masse d'air optique, m, définie précédemment (tableau 4.11).

La grande incertitude des changements du flux actinique due à la présence d'une couverture nuageuse rend toute estimation théorique des constantes de vitesse des réactions photochimiques fortement incertaine dans ces conditions. Notamment, lors d'une campagne de mesures, il est souvent impossible de repérer à l'oeil nu les caractéristiques d'une éventuelle couverture nuageuse.

TABLEAU 4.11

Valeur de la transmission T de la radiation solaire à travers différents types de nuages, en fonction de la masse d'air optique (176)

TYPE DE NUAGE	EQUATION DE CALCUL DE T
Fog	$T = 0,1626 + 0,0054 m$
Stratus	$T = 0,2684 - 0,0101 m$
Stratocumulus	$T = 0,3658 - 0,0149 m$
Cumulus	$T = 0,3658 - 0,0149 m$
Cumulonimbus	$T = 0,2363 + 0,0145 m$
Altostratus	$T = 0,4130 - 0,0014 m$
Alto cumulus	$T = 0,5456 - 0,0236 m$
Cirrus	$T = 0,8717 - 0,0179 m$
Cirrostratus	$T = 0,9055 - 0,0638 m$

- Les effets du sol

Quand il atteint le sol, le rayonnement solaire n'est qu'en partie absorbé. En effet, la quantité de lumière réfléchié à partir de la surface terrestre vers l'atmosphère dépend à la fois de la nature de la surface mais aussi de la longueur d'onde du rayonnement considéré. Le terme utilisé couramment pour quantifier le pouvoir de réflexion d'une surface est l'albedo.

La neige constitue l'une des surfaces les plus réfléchives, contrairement au cas d'un sol goudronné par exemple.

Le rayonnement réfléchi diffus repart vers l'atmosphère qui le rediffuse de nouveau partiellement vers le sol. Si une couverture nuageuse recouvre le ciel, la quantité de lumière réfléchié au total constitue un apport complémentaire qui devient important par rapport au cas d'une surface à albedo faible.

5.2 - Description du spectroradiomètre LICOR

Au cours de la campagne de mesures que nous avons effectuée à Mexico en mars 1993, l'intensité du rayonnement solaire a été mesurée à l'aide d'un spectroradiomètre portable de marque LICOR (type LI-1800), mis au point et commercialisé aux Etats-Unis (figure 4.45).

Cet appareil permet une mesure de l'intensité du rayonnement solaire pour le domaine spectral s'étendant de 300 à 850 nm avec une définition optimale de 2 nm.

5.2.1 - Principe du spectroradiomètre

Un schéma de principe du spectroradiomètre LICOR LI-1800 utilisé à Mexico est représenté sur la figure 4.46.

Le récepteur optique est un dôme translucide en polytétrafluoroéthylène qui permet un champ de captation des rayons correspondant à un angle total de 180 degrés. Il réalise un échantillonnage du flux radiant selon le cosinus de l'angle incident (suivant la loi de cosinus de Lambert).

La lumière radiante collectée passe ensuite à travers un chariot de filtres totalement automatique, composé de sept filtres et d'une cible opaque. Le rôle des filtres est d'éliminer les rayons dont la longueur d'onde n'est pas située dans la zone spectrale étudiée. La cible opaque empêche toute lumière d'atteindre le détecteur et permet ainsi une vérification du niveau zéro, qui peut varier avec la température du détecteur. Cette lecture du niveau zéro est automatiquement réalisée avant et après chaque balayage des longueurs d'onde par le chariot de filtres.

Le monochromateur possède une grille holographique qui permet une dispersion de la radiation polychromatique transmise à travers la roue de filtres en largeur de bandes restreintes qui parviennent au niveau du détecteur.

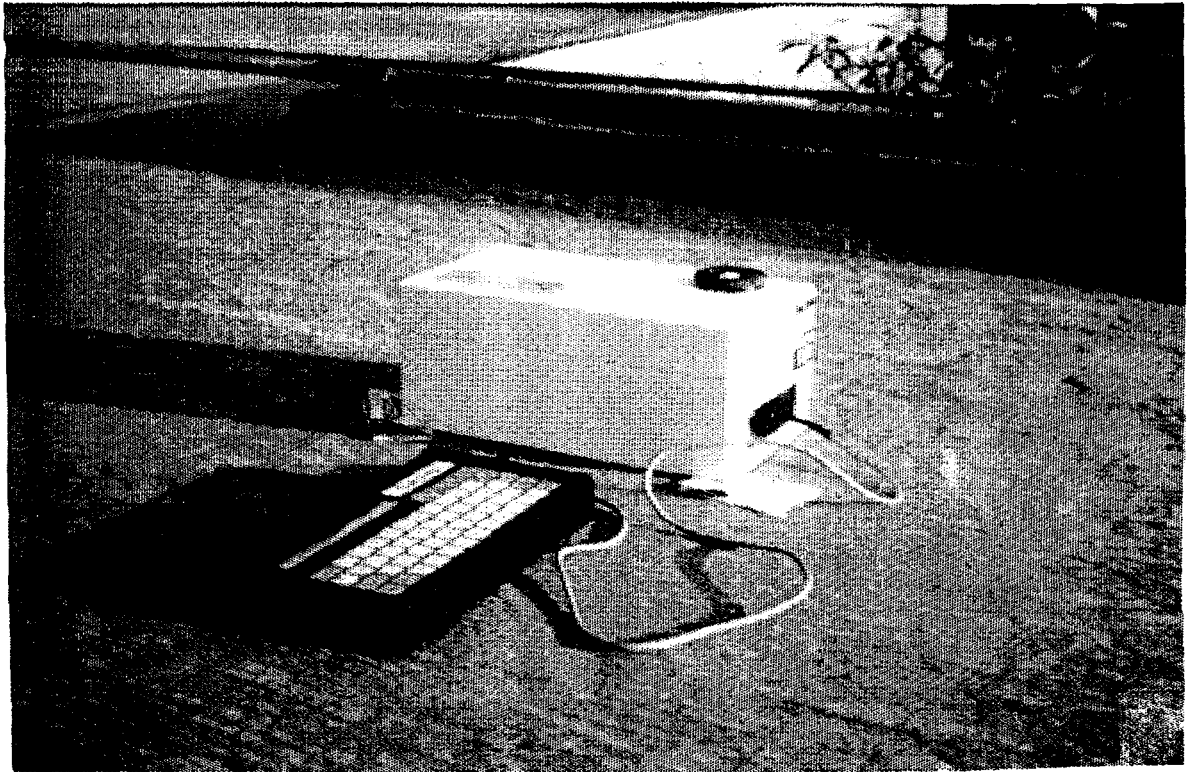


Figure 4.45 : Photographie du spectroradiomètre LICOR pendant la campagne de mesures à Mexico

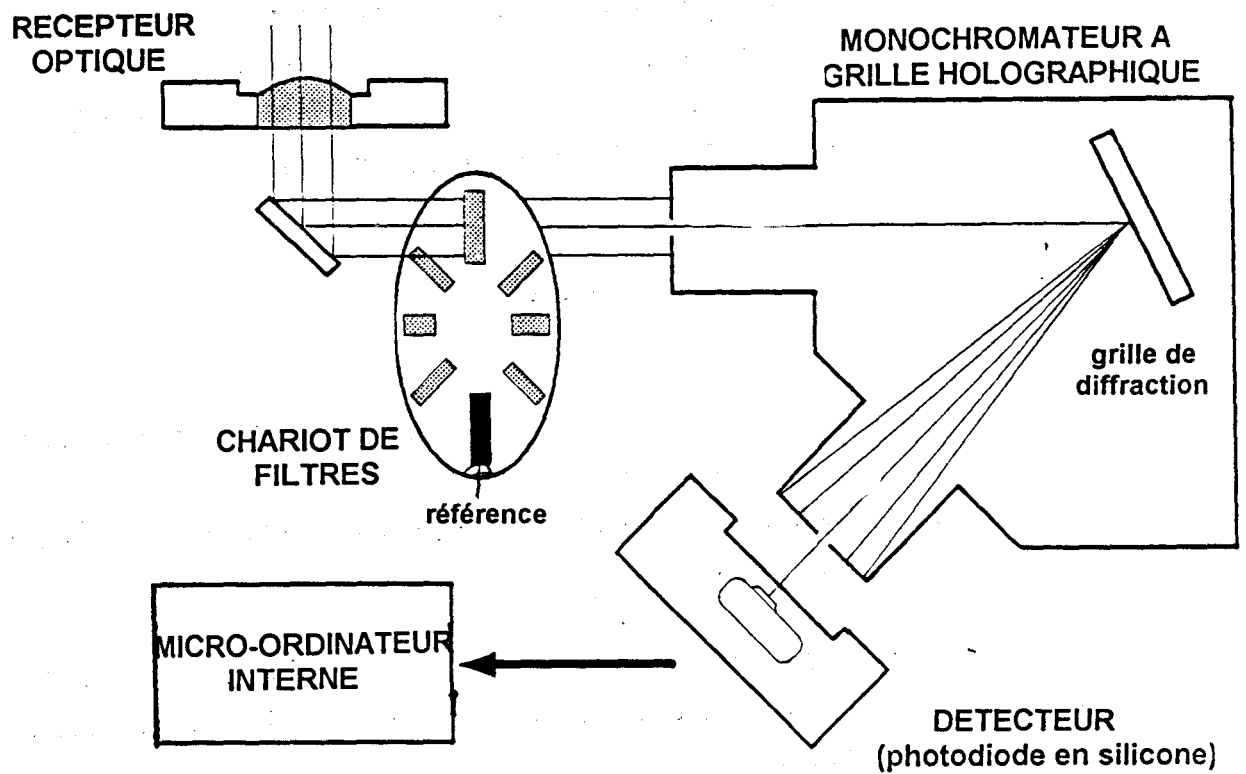


Figure 4.46 : Schéma de principe du spectroradiomètre LICOR LI-1800

La fente de sortie a pour rôle de restreindre la bande de radiation qui atteint le détecteur. En effet, la largeur de la fente de sortie détermine directement la largeur spectrale de chaque bande de longueur d'onde (1, 2, 5 ou 10 nm).

Enfin, le détecteur est une photodiode de silicone travaillant en mode photovoltaïque. Il fournit un courant proportionnel à la quantité de radiation reçue ; ce courant est ensuite amplifié, converti en voltage et passé à travers un convertisseur analogique digital.

5.2.2 - Calibration du spectroradiomètre

La calibration du détecteur est effectuée à l'aide d'une lampe étalon de distribution spectrale connue (lampe halogène de tungstène dans notre cas), afin de définir sa réponse par rapport aux valeurs réelles.

Le fichier de calibration du spectroradiomètre est ainsi obtenu par division du fichier de réponse du détecteur par un fichier comportant le spectre réel de la lampe de calibration fourni par le "U.S. National Bureau of Standards" (U.S. N.B.S.), pour la température de 25°C. Pour chaque longueur d'onde, le fichier de calibration fournit ainsi un facteur de correction K_λ (exprimé en $\text{mV.m}^2.\text{nm.W}^{-1}$), défini par la relation suivante :

$$K_\lambda = \frac{D_s(\lambda)}{E_s(\lambda)}$$

avec : $D_s(\lambda)$ = réponse du détecteur pour la longueur d'onde λ , avec la source étalon (en mV),

$E_s(\lambda)$ = étalonnage absolu de l'irradiance spectrale à la longueur d'onde λ . (en $\text{W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$)

En général, un écart de ± 3 à 10 %, variable selon les longueurs d'onde, peut être relevé entre la réponse du spectrophotomètre LICOR et les données du U.S. N.B.S.

Cependant, si le spectroradiomètre est utilisé à des températures fortement différentes de 25°C, il est recommandé par le constructeur de calibrer l'appareil à cette température ou à une température proche de celle-ci. Le tableau 4.12 donne les pourcentages d'écarts de la mesure du spectroradiomètre par degré de différence entre la température de mesure et celle de calibration, qui est variable en fonction de la longueur d'onde.

TABLEAU 4.12

Pourcentages d'écart de la mesure du spectroradiomètre par degré de différence entre la température de mesure et celle de calibration en fonction de la longueur d'onde

LONGUEUR D'ONDE	% D'ECART DE LA MESURE PAR °C
350 nm	-0,10%
400 - 950 nm	0,05%
1000 nm	0,50%
1100 nm	1 - 2%

Pour notre campagne sur le site de Mexico, la calibration a été effectuée dans notre laboratoire de Douai, avant notre départ et après notre retour. Nous avons estimé que la température moyenne pendant les jours de mesures serait d'environ 25°C, ce qui a été effectivement vérifié et a permis la validation de nos mesures.

La mesure d'une source de radiation inconnue, E_i , sera déterminée pour chaque longueur d'onde λ par la relation suivante:

$$E_i(\lambda) = \frac{D_i(\lambda)}{K_\lambda}$$

avec: $D_i(\lambda)$ = réponse du détecteur pour la longueur d'onde λ , avec la source inconnue (en mV),

K_λ = coefficient de réponse du spectroradiomètre pour la longueur d'onde λ , d'après le fichier de calibration (en $W \cdot m^{-2} \cdot nm^{-1}$).

5.3 - Résultats des mesures effectuées à Mexico

La radiation solaire a été mesurée pendant les jours de campagne en un site de Mexico situé au centre de la ville et correspondant à la station de mesures multi-polluants Merced. Durant les mesures de radiation solaire, le spectroradiomètre LICOR a été placé à une hauteur de quelques mètres du sol, sur le toit de la station même, à l'abri de toute ombre potentielle.

Pour chacun des jours de campagne, les mesures ont été effectuées selon les horaires suivants :

- 26 mars : de 6 h 51 à 14 h 55 par pas de 15 minutes,
- 27 mars : de 7 h 47 à 16 h 32 par pas de 15 minutes,
- 29 mars : de 13 h 30 à 20 h 15 par pas de 15 minutes.

Le nombre de mesures journalières est obligatoirement limité par la place de mémoire disponible au niveau du spectroradiomètre. Aucune donnée n'a pu être exploitée pour la journée du 25 mars, en raison de l'apparition d'un problème technique mineur sur le spectroradiomètre -blocage du chariot de filtres- résolu pour le lendemain.

La figure 4.47 représente la courbe de réponse du détecteur (coefficient K_λ) en fonction de la longueur d'onde, qui a pu être établie à notre retour de Mexico. Elle est semblable à celle obtenue avant notre départ, ce qui suppose que le détecteur n'a subi aucune altération durant le voyage. Les spectres du rayonnement solaire, obtenus pour la journée du 26 mars, sont représentés sur la figure 4.48.

5.3.1 - Détermination de l'heure de démarrage de l'activité photochimique à Mexico

Lors des processus de formation des photo-oxydants, les premières réactions sont initiées par le rayonnement solaire. Dans le but d'effectuer une modélisation la plus fiable possible des paramètres physico-chimiques intervenant dans la formation de l'ozone, il est important de déterminer avec le plus de précision possible l'heure correspondant aux premières initiations photochimiques des réactions.

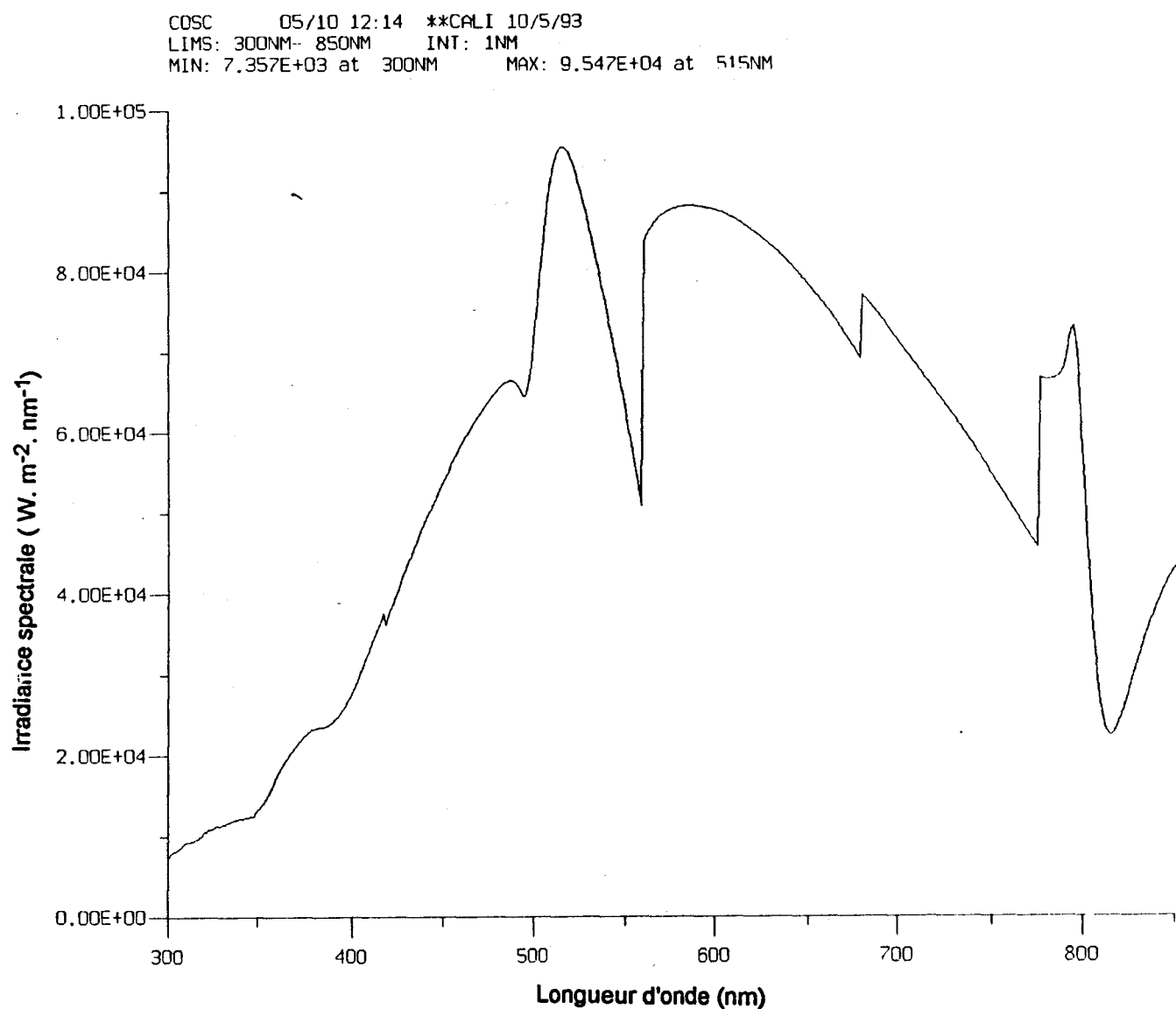


Figure 4.47 : Courbe de réponse du détecteur du spectroradiomètre LICOR LI-1800 utilisé à Mexico, en fonction de la longueur d'onde (coefficient K_λ)

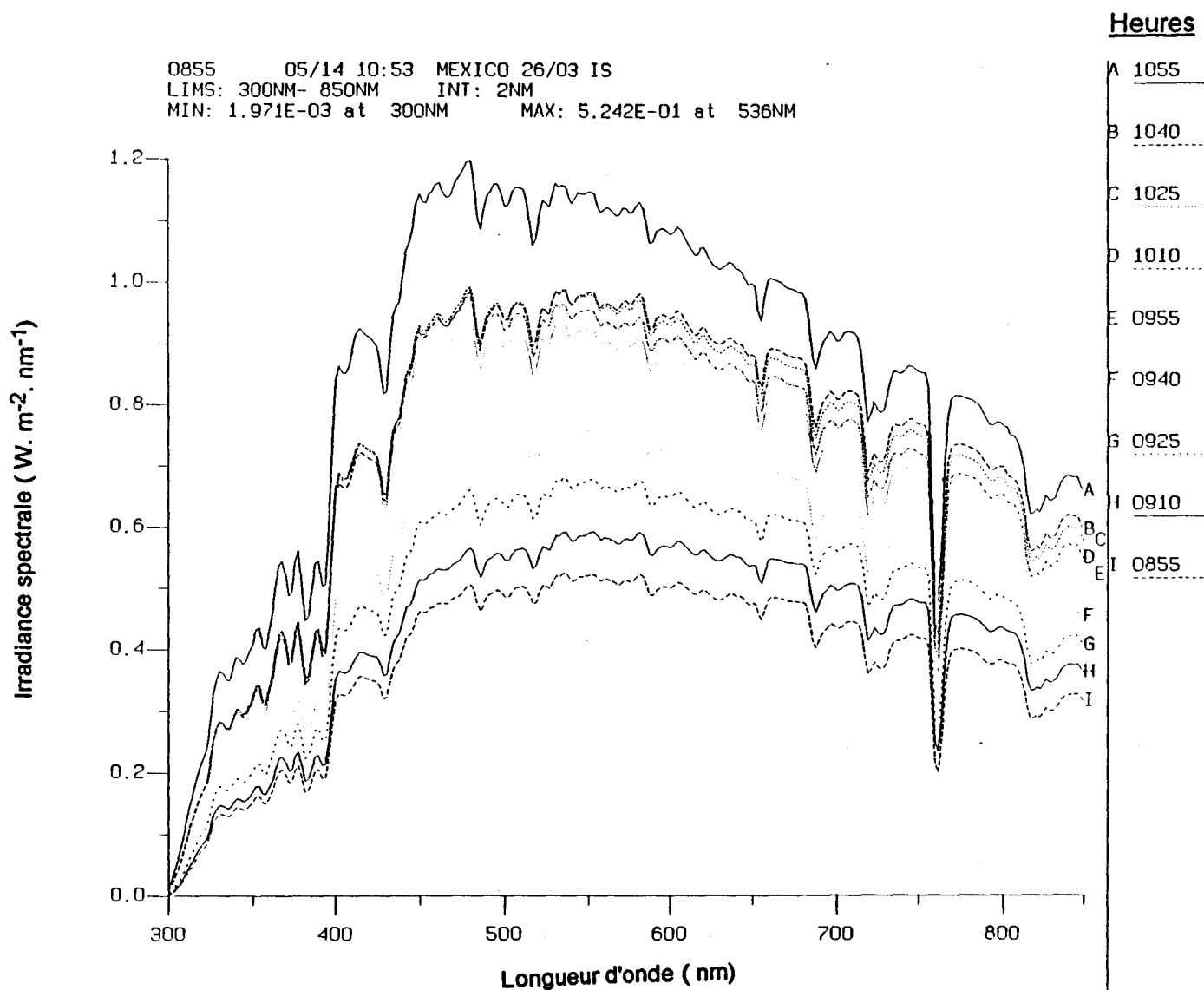


Figure 4.48 : Profil des spectres du rayonnement solaire obtenus pour le site de Mexico, le 27 mars 1993, à différentes heures de la journée

La figure 4.49 indique l'évolution de l'irradiance spectrale maximale (mesurée vers 480 nm) en fonction de l'heure, pour le 26 mars 1993, date à laquelle les mesures ont débuté plus tôt le matin.

La première heure à laquelle l'irradiance spectrale n'est plus nulle correspond, d'après nos mesures, à 7 h 06. Nous pouvons donc considérer que l'initiation des réactions photochimiques à Mexico a lieu dès 7 heures le matin.

5.3.2 - Evolution de l'irradiance spectrale au cours de la journée

La figure 4.50, présentée précédemment, montre clairement que l'intensité maximale de l'irradiance spectrale est mesurée vers 12 h 25 le 26 mars. La même courbe, définie pour la journée du 27 mars, permet de repérer une intensité maximale pour la mesure effectuée à 12 h 32, ce qui concorde avec les résultats de la veille.

Enfin, l'exploitation des résultats de la journée du 27 mars montre que l'activité photochimique est stoppée dès 18 h 45. A ce moment, les réactions photochimiques n'ont plus lieu: certains polluants vont alors s'accumuler pour réagir le lendemain avec les premiers rayons du soleil; d'autres vont subir un processus chimique différent caractéristique, dans ce cas, de la chimie troposphérique nocturne.

La méthodologie de détermination des constantes de photolyse à Mexico, à partir des mesures de l'irradiance spectrale, ainsi que les résultats obtenus, sont présentés dans le chapitre 5.

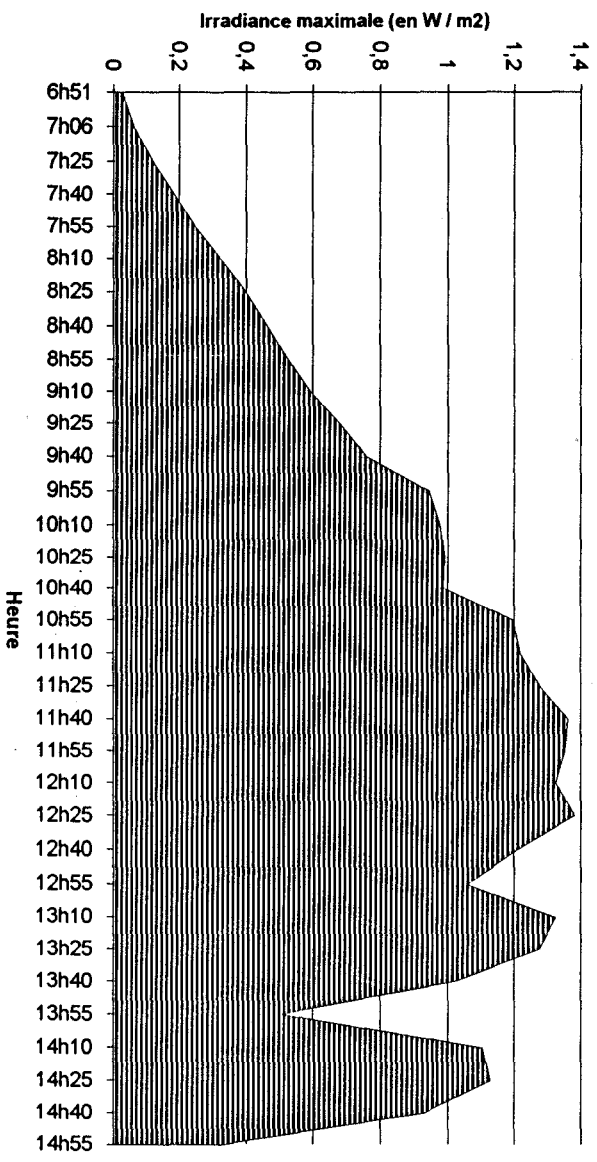


Figure 4.49 : Evolution de l'irradiance spectrale maximale, en fonction de l'heure, mesurée à Mexico le 26 mars 1993

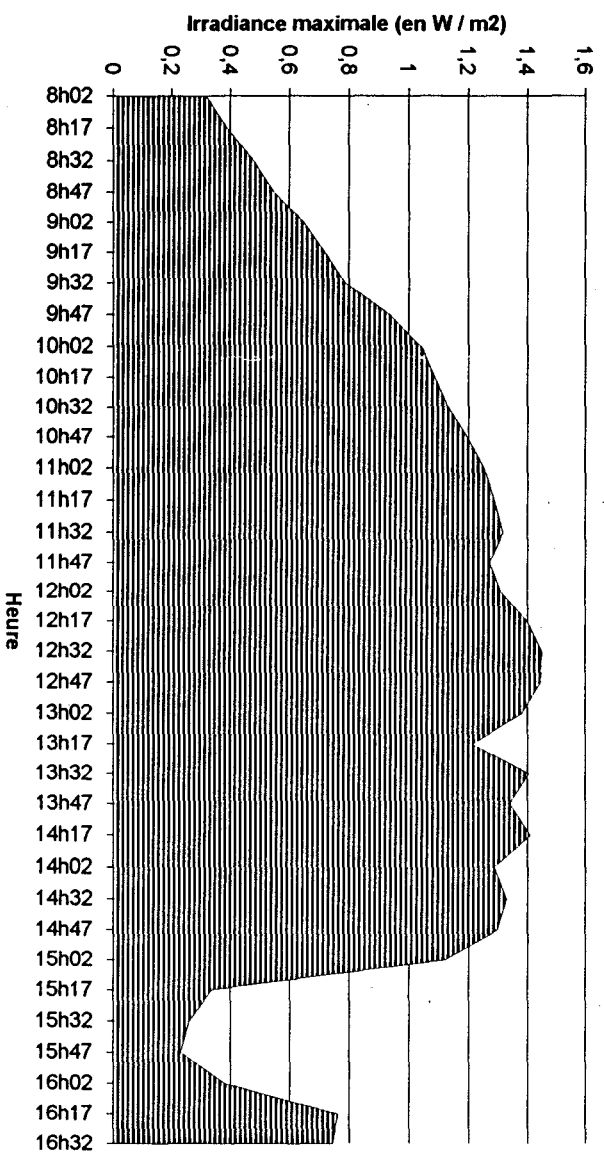


Figure 4.50 : Evolution de l'irradiance spectrale maximale, en fonction de l'heure, mesurés à Mexico le 27 mars 1993

CHAPITRE 5

MODELISATION DU PROCESSUS DE FORMATION DE L'OZONE A MEXICO

1 - Exploitation des données du Réseau Automatique de Surveillance de la Qualité de l'Air à Mexico

5.1 - Distribution géographique des concentrations maximales des polluants

5.1.1 - Concentrations en ozone

★ Principe de l'analyseur utilisé dans le réseau

Les concentrations en ozone sont mesurées sur les différents sites du réseau à l'aide d'analyseurs par spectrophotométrie UV, de marque Thermoelectron.

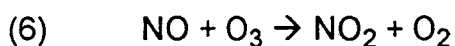
L'ozone est une molécule dont l'absorption maximale se mesure pour une longueur d'onde de 253,7 nm. En envoyant un rayonnement de cette longueur d'onde sur une cellule contenant de l'ozone, celui-ci sera en partie absorbé. L'absorbance de l'échantillon ainsi testé est fonction de la concentration en ozone, qui peut être déterminée après calibration de l'appareil.

★ **Concentrations maximales en ozone enregistrées**

La figure 5.1 indique les teneurs maximales horaires en ozone enregistrées au cours de la campagne de mesures de mars 1993 (25, 26, 27 et 29 mars), sur toutes les stations équipées d'un analyseur.

Globalement, les niveaux maximums sont très élevés et dépassent nettement la norme mexicaine de la qualité de l'air pour ce polluant, fixée à 110 ppb pour une heure. Seule la station Enep-Acatlan, située au nord-ouest de la ville, a permis l'enregistrement de teneurs en ozone qui n'ont pas excédé 86 ppb pendant la totalité des jours étudiés. Les pointes de pollution les plus intenses concernent les sites Azcapotzalco, Xalostoc et Pedregal, situés respectivement au nord-ouest, nord-est et sud-ouest de la ville.

Il est intéressant de constater que, pour la station Merced, positionnée dans le centre de Mexico, le niveau maximal en ozone est plus faible que pour la plupart des stations situées à la périphérie de la ville. Cette observation confirme la conclusion de nombreux travaux antérieurs, notamment effectués par notre équipe (177), selon laquelle l'ozone se formerait de façon prépondérante dans les régions périphériques aux grandes villes. Rappelons que l'on peut attribuer ce phénomène, déjà cité dans le chapitre 1 (paragraphe 5.2.3.1), en partie à la consommation de l'ozone près des sources intenses de monoxyde d'azote (cas des centre-villes en général), qui met en jeu la réaction (6) :



Des concentrations plus ou moins importantes de dioxyde d'azote, NO_2 , peuvent être observées dans ce cas. Il faut également prendre en compte les phénomènes de transport des polluants primaires, du centre-ville vers la périphérie, pendant lesquels la cinétique de formation de l'ozone continue de se produire.

Dans certaines zones périphériques de Mexico, les émissions de monoxyde d'azote sont généralement moins importantes, ce qui permet d'obtenir des niveaux en ozone plus élevés. L'heure à laquelle l'ozone atteint sa concentration maximale varie à la fois selon les journées et les sites considérés; cependant, elle est généralement comprise entre 12 et 16 heures, ce qui correspond à une gamme de temps relativement étendue.

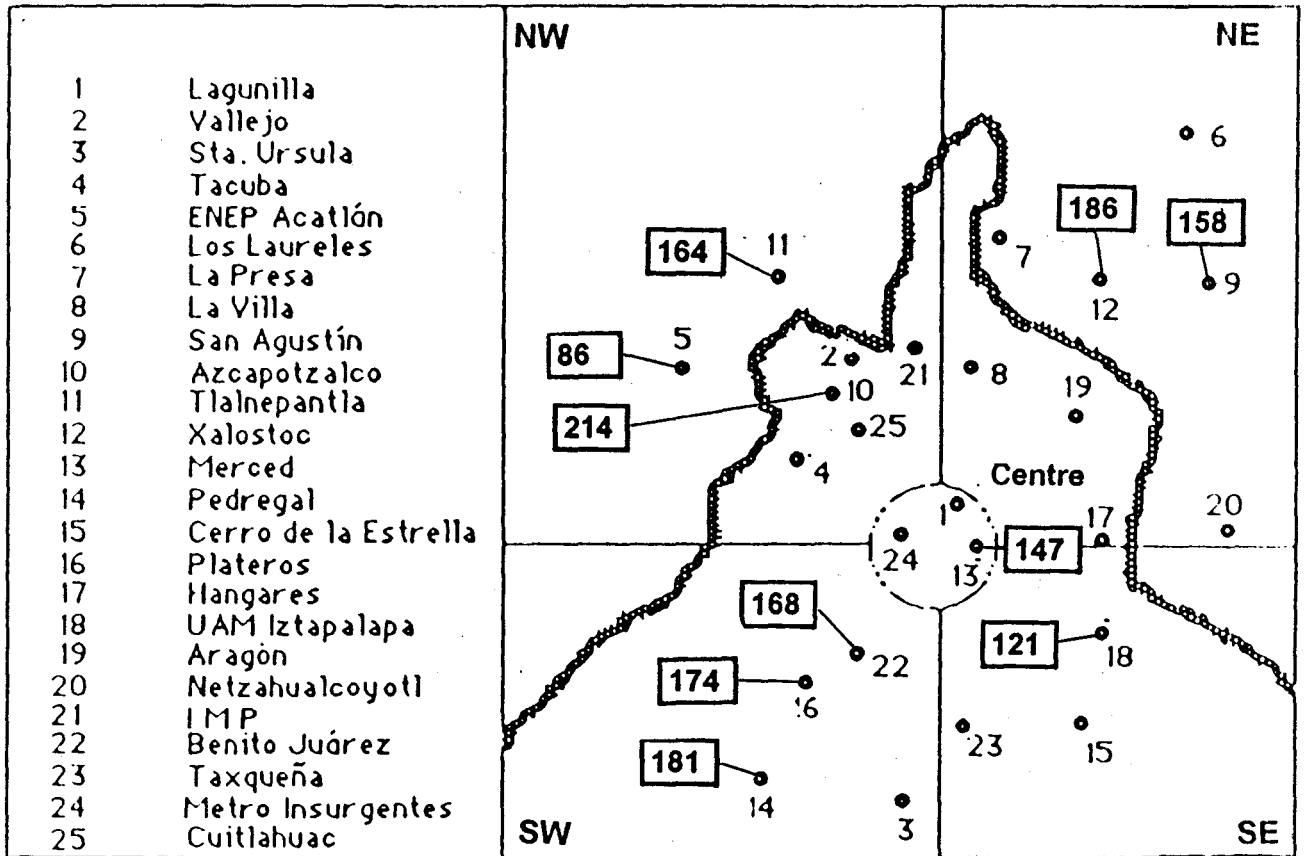


Figure 5.1 : Concentrations maximales en ozone mesurées sur chacune des stations du réseau de Mexico, durant la campagne de mesures de mars 1993.

5.1.2 - Concentrations en oxydes d'azote

★ Principe de l'analyseur utilisé dans le réseau

Le principe de la mesure des oxydes d'azote, à partir des analyseurs utilisés dans les différentes stations du réseau automatique de mesure de la pollution atmosphérique à Mexico, est basé sur la notion de chimiluminescence.

Le procédé consiste à faire réagir le monoxyde d'azote, NO, avec un excès d'ozone, ce qui permet d'obtenir du dioxyde d'azote, NO₂, à l'état excité. Dans le cas de la présence de NO₂ directement dans l'air, celui-ci est réduit préalablement en NO par voie thermocatalytique dans un convertisseur, ceci avant réaction avec l'ozone. La molécule de dioxyde d'azote, à l'état excité, retourne à l'état fondamental après émission de lumière; un système de détection, constitué d'un filtre optique relié à un photomultiplicateur de haute sensibilité, permet de quantifier l'intensité de la lumière émise, qui est proportionnelle à la quantité de NO initialement présente dans l'échantillon.

Au cours de travaux récents, des chercheurs de notre équipe ont montré que les analyseurs utilisés couramment dans les réseaux de mesures permettaient, en fait, la mesure simultanée d'autres espèces azotées que les monoxyde et dioxyde d'azote (178, 179).

Ces autres composés détectés par le principe de chimiluminescence sont notamment le PAN, les acides nitreux (HNO₂) et nitrique (HNO₃), et l'aérosol de nitrate d'ammonium. Etant donné que ces composés sont alors considérés dans les mesures comme étant du NO₂, les concentrations atmosphériques de ce polluant sont alors surestimées de 15 à 20 %, d'après les estimations qui ont pu être effectuées.

Pour le cas de Mexico, il est difficile d'estimer l'influence des molécules autres que NO et NO₂ dans la mesure des espèces azotées, en l'absence de données précises, issues de mesures sur le terrain, concernant les composés qui pourraient interférer.

★ **Concentrations maximales en NO enregistrées**

Rappelons que le monoxyde d'azote est un polluant émis lors de toute combustion, qu'elle soit d'origine industrielle, automobile ou tertiaire. La figure 5.2 indique les concentrations maximales horaires en NO relevées sur les différentes stations du réseau automatique de Mexico, pendant les jours correspondant à la campagne de mesures de mars 1993.

La concentration maximale en monoxyde d'azote, 482 ppb, a été relevée à Xalostoc. Les activités de nombreuses industries environnantes, ajoutées à une densité de trafic relativement dense aux alentours, font de la station Xalostoc un site privilégié pour la mesure de concentrations importantes en NO.

Parallèlement, les valeurs les plus faibles correspondent à la station Tlalnepantla, située au nord-est de l'agglomération de Mexico. Notons que la concentration de 283 ppb, enregistrée sur le site de Pedregal, correspond à la journée du 26 mars, pendant laquelle les niveaux de pollution se sont avérés être particulièrement importants dans cette zone. Pour les autres jours, en effet, les teneurs en NO n'ont pas dépassé 144 ppb sur ce site.

Il semble donc que les concentrations en NO soient particulièrement importantes dans la zone industrielle au nord-est de Mexico, ainsi que dans le centre-ville, notamment le matin, entre 7 et 9 heures. Il est important de remarquer cependant que certaines pointes de pollution par le monoxyde d'azote ont été enregistrées couramment la nuit, entre 22 heures et 1 heure du matin, sur plusieurs stations du réseau, telles que Xalostoc, Pedregal ou Hangares. Nous pouvons attribuer une partie de ce phénomène à l'intensité du trafic routier, qui reste relativement importante pendant cette tranche horaire, alors que les réactions photolytiques n'ont plus lieu. De plus, la présence d'une couche d'inversion thermique nocturne bloque les polluants au niveau du sol.

Il faut également tenir compte du fait que, si les concentrations en ozone sont faibles pendant la nuit, le monoxyde de carbone ne peut être suffisamment consommé selon la réaction $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$, ce qui explique son accumulation.

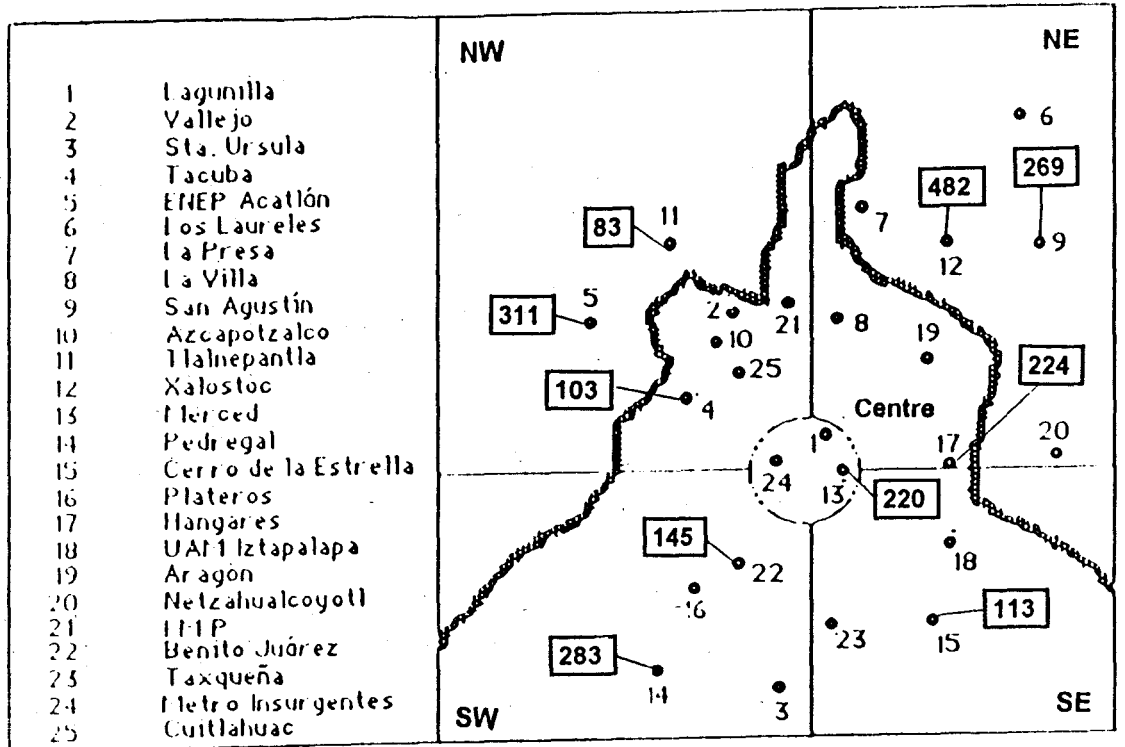


Figure 5.2 : Concentrations maximales en NO mesurées sur chacune des stations du réseau de Mexico, durant la campagne de mesures de mars 1993.

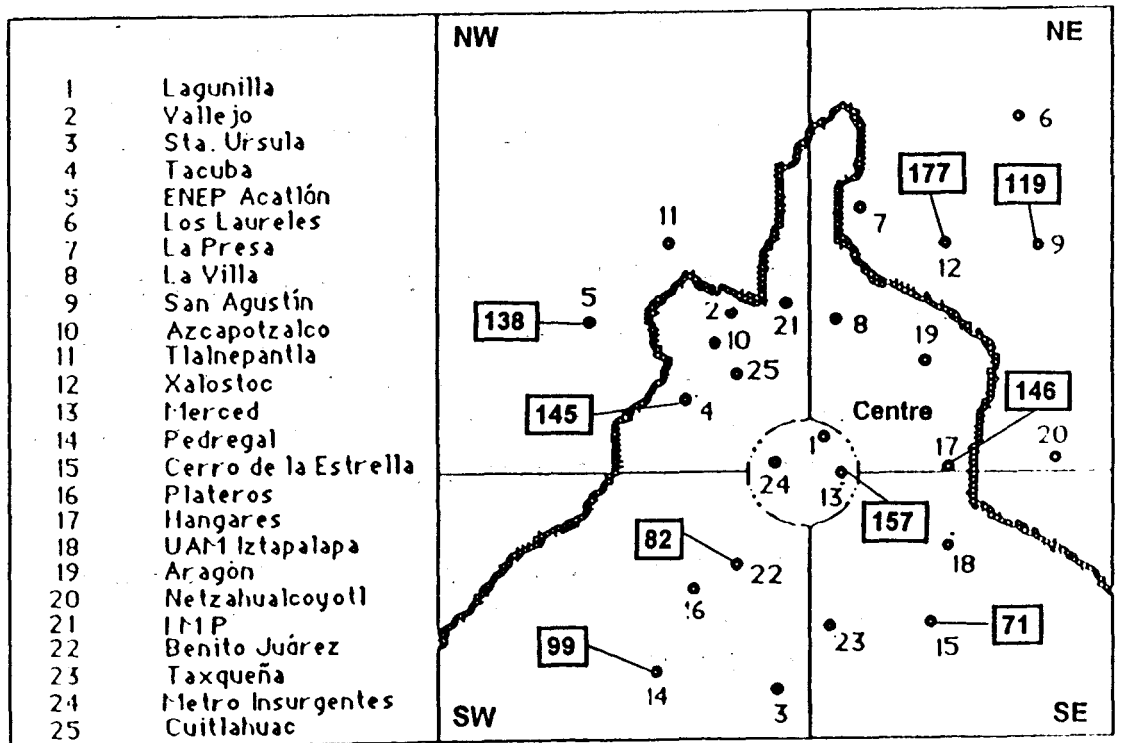


Figure 5.3 : Concentrations maximales en NO₂ mesurées sur chacune des stations du réseau de Mexico, durant la campagne de mesures de mars 1993.

★ Concentrations maximales en NO₂ enregistrées

Rappelons que la norme mexicaine de la qualité de l'air en ce qui concerne le dioxyde d'azote, fixe une teneur limite de 210 ppb pour une heure.

Pendant notre campagne de mesures, cette valeur n'a jamais été atteinte, puisque la concentration maximale enregistrée est de 177 ppb et correspond au site Xalostoc (figure 5.3). Pour les autres stations du réseau de Mexico, les niveaux en NO₂ sont compris entre 157 ppb à Merced et 71 ppb sur le site de Cerro de la Estrella, au sud-est de la ville.

D'une façon générale, les teneurs maximales en NO₂ sont observées le matin, aux alentours de 10 heures. A cette période horaire, les différentes réactions photolytiques ont permis la transformation d'une partie du monoxyde d'azote NO, émis par les activités humaines, en dioxyde d'azote NO₂.

5.1.3 - Concentrations en Composés Organiques Volatils

Le faible nombre d'analyseurs des hydrocarbures non-méthaniques, opérationnels sur la totalité des stations du réseau de Mexico, ne nous a pas permis d'obtenir des données exploitables, pendant la durée de la campagne de mesures.

A titre indicatif, la figure 5.4 résume les teneurs maximales en COV, obtenues sur les sites Xalostoc, Merced et Pedregal, à partir des prélèvements effectués sur cartouches (hydrocarbures + composés carbonylés). Il est important de noter que ces données consistent en des concentrations moyennées sur la durée de prélèvement.

La concentration la plus forte, 3 711 ppb, a été obtenue à Pedregal, pour la journée du 26 mars. Sur les deux autres sites, les niveaux maximums restent proches de 500 ppb.

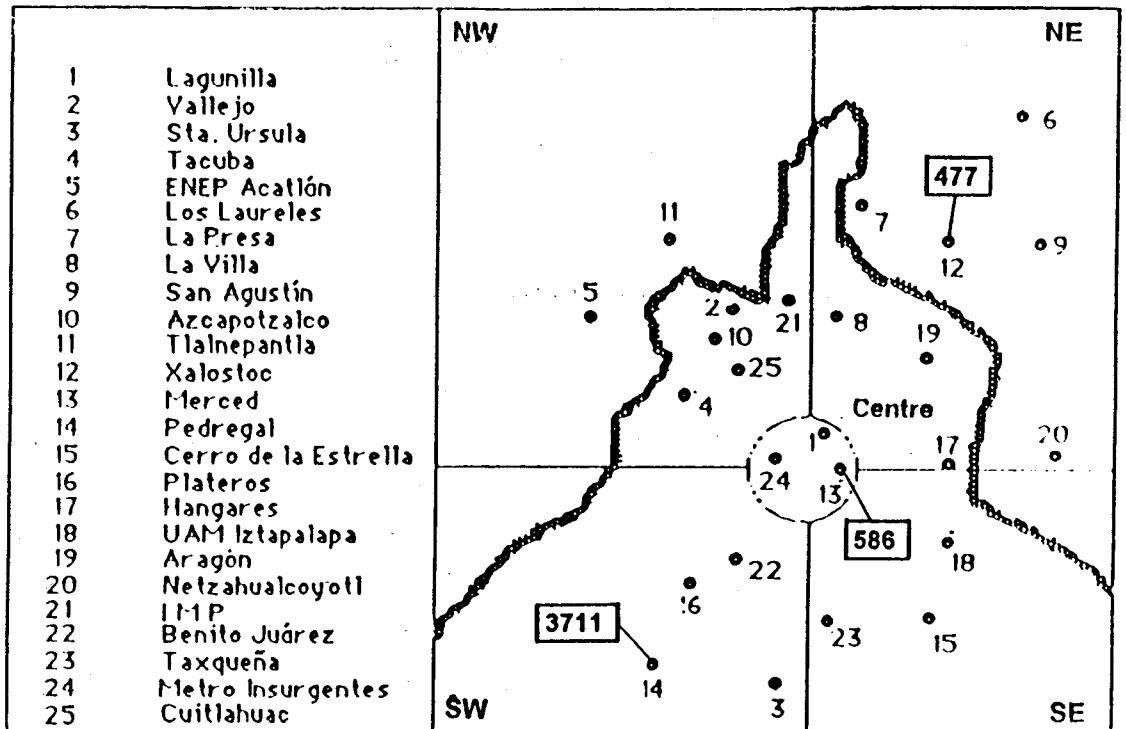


Figure 5.4 : Concentrations maximales en COV mesurées sur chacune des stations du réseau de Mexico, durant la campagne de mesures de mars 1993.

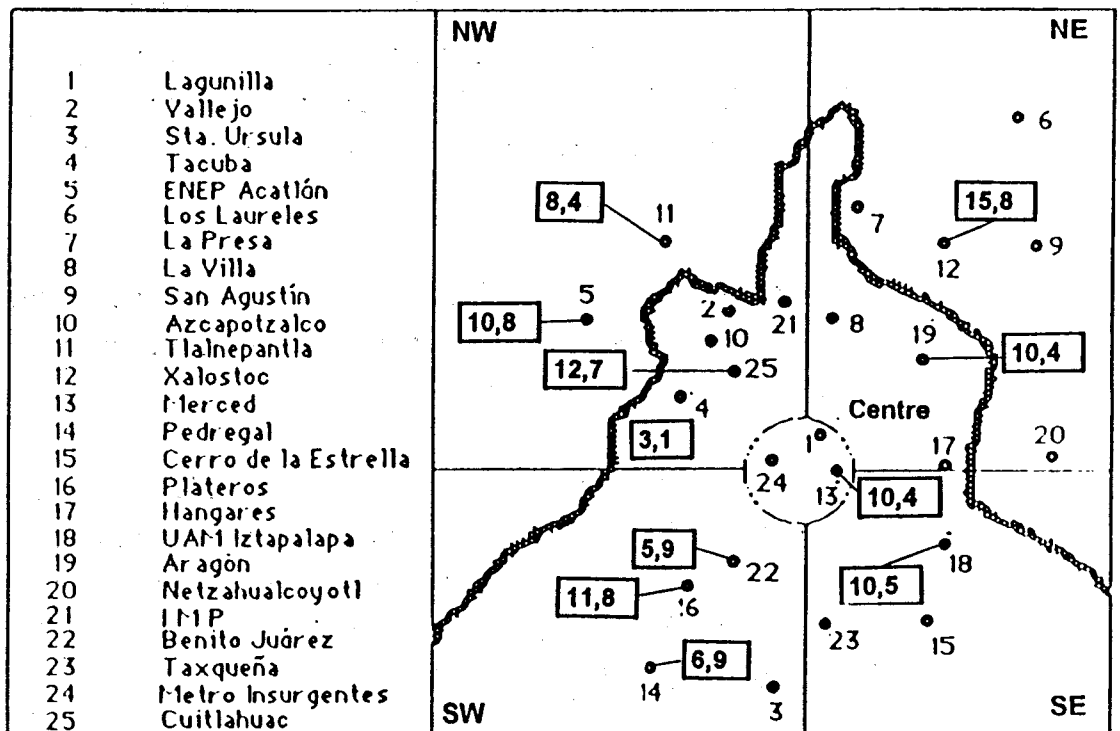


Figure 5.5 : Concentrations maximales en CO mesurées sur chacune des stations du réseau de Mexico, durant la campagne de mesures de mars 1993.

5.1.4 - Concentrations en monoxyde de carbone

★ Principe de l'analyseur utilisé dans le réseau

La détection du monoxyde de carbone est basée sur le principe de l'absorption de ce gaz dans l'infrarouge.

Un rayonnement infrarouge de longueur d'onde donnée passe successivement dans une cellule contenant le CO et dans une cellule de référence. La présence de CO, qui absorbe une partie du rayonnement incident, atténue l'intensité du rayonnement à la sortie de la cellule contenant le gaz, qui est donc plus froide que la cellule de référence. La différence de température ainsi observée est transformée en signal électronique, dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de CO initialement présente dans l'échantillon.

★ Concentrations maximales en CO enregistrées

Les concentrations maximales en CO relevées pendant la campagne de mesures de mars 1993 sont comprises entre 3,1 ppm, mesurée à la station Tacuba, au nord-est de l'agglomération de Mexico, et 15,8 ppm pour la station Xalostoc (figure 5.5). L'importance des niveaux en CO observés sur ce dernier site peut être attribuée, une fois de plus, au double caractère, urbain et industriel, de la région concernée.

La norme de la qualité de l'air, en vigueur au Mexique pour le monoxyde de carbone, est de 13 ppm sur 8 heures; cette valeur limite n'a été dépassée que sur le site de Xalostoc.

Les concentrations maximales les plus faibles concernent les sites Tacuba (3,1 ppm) et Benito Juarez (5,9 ppm), à l'est du centre-ville; cependant, d'autres stations de mesures, situées dans cette même zone, ont permis l'enregistrement de teneurs en CO plus élevées, atteignant 12,7 ppm pour la station Cuitlahuac, pourtant proche de Tacuba.

En fait, l'emplacement des sites de mesures du réseau par rapport aux voies de circulation est souvent un facteur déterminant pour l'étude des teneurs en CO; ce polluant est d'ailleurs souvent considéré comme un composé traceur de la pollution automobile.

Nous citerons également le cas de Pedregal, située dans un quartier résidentiel au sud-ouest de la ville, où les niveaux maximums en CO restent inférieurs à 7 ppm.

Par ailleurs, l'heure à laquelle les concentrations maximales en CO sont enregistrées varient entre 7 heures (Xalostoc) et 10 heures (Cuitlahuac et Benito Juarez), ce qui correspond aux premières pointes de trafic automobile.

5.2 - Distribution journalière des concentrations maximales des polluants

Un bilan détaillé des concentrations maximales en polluants relevées pendant la campagne de mars 1993 est indiqué sur le tableau 5.1.

TABLEAU 5.1

Bilan des concentrations maximales des polluants relevés pendant la campagne de mesures, sur les différents sites

STATIONS	JOURS	Concentrations maximales des polluants (heure)			
		[O ₃] (ppb)	[NO _x] (ppb)	[COV] (ppb)	[CO] (ppm)
<i>Xalostoc</i>	25-Mar	186 (16h)	500 (7h)	430 (15h15)	9,1 (7h)
	26-Mar	126 (15h)	427 (8h)	333 (7h25)	9,5 (8h)
	27-Mar	133 (13h)	385 (7h)	477 (7h20)	9,1 (7h)
	29-Mar	118 (13h)	500 (7h)	295 (8h20)	11,2 (7h)
<i>Merced</i>	25-Mar	147 (14h)	195 (9h)	419 (7h10)	7,3 (9h)
	26-Mar	108 (15h)	235 (9h)	513 (8h55)	8,5 (9h)
	27-Mar	121 (13h)	262 (8h)	586 (7h55)	7,3 (9h)
	29-Mar	104 (13h)	252 (8h)	506 (7h15)	10,4 (8h)
<i>Pedregal</i>	25-Mar	148 (14h)	178 (9h)	255 (10h10)	4,6 (9h)
	26-Mar	155 (12h)	289 (8h)	3711 (7h50)	6,9 (8h)
	27-Mar	181 (12h)	191 (1h)	1030 (8h45)	4,6 (9h)
	29-Mar	94 (12h)	206 (8h)	1100 (12h45)	4,4 (8h)

A Xalostoc, les niveaux maximums de pollution par l'ozone sont compris entre 118 ppb. pour le 29 mars à 13 heures et 186 ppb pour le 25 mars à 16 heures. En général, les concentrations en oxydes d'azote, et notamment en NO, sont très importantes le matin et ont même atteint la valeur de 500 ppb les 25 et 29 mars.

Parallèlement, les niveaux maximum de pollution par les COV sont observés entre 7 et 9 heures et sont compris entre 295 ppb pour le 29 mars et 477 ppb pour le 27 mars. Pour la journée du 25 mars, rappelons que la concentration maximale en COV a été obtenue l'après-midi, vers 15 heures, ce qui peut expliquer qu'une pointe de pollution par l'ozone, relativement intense, ait été enregistrée vers 16 heures.

Sur le site de Merced, les teneurs maximales en ozone s'échelonnent entre 104 ppb pour le 29 mars à 13 heures et 147 ppb pour le 25 mars à 14 heures. Si on compare cette station à celle de Xalostoc, on peut remarquer que les concentrations en oxydes d'azote sont nettement inférieures en général (maximum = 262 ppb le 27 mars à 8 heures). Parallèlement, les teneurs en COV le matin sont légèrement plus élevées que sur le site de Xalostoc (maximum = 586 ppb le 27 mars à 8 heures).

A Pedregal, les plus fortes teneurs en ozone sont comprises entre 94 ppb pour le 29 mars à 12 heures et 181 ppb pour le 27 mars à 12 heures également. Si les concentrations en oxydes d'azote sont proches de celles enregistrées dans le centre de la ville, représenté par la station Merced, avec un maximum de 289 ppb le 26 mars matin, rappelons que les niveaux de pollution par les COV sont nettement plus importants que pour les deux autres sites étudiés précédemment.

Parallèlement, les teneurs en CO sont relativement faibles à Pedregal et restent inférieurs à 7 ppb le matin.

5.2 - Profil journalier des concentrations de l'ozone et de ses précurseurs

Un exemple de profil journalier des concentrations des polluants est représenté sur la figure 5.6 pour le 25 mars à Xalostoc. Pour cette journée et sur ce site, la teneur la plus forte en ozone enregistrée pendant la campagne de mesures (186 ppb) a pu être observée aux environs de 16 heures.

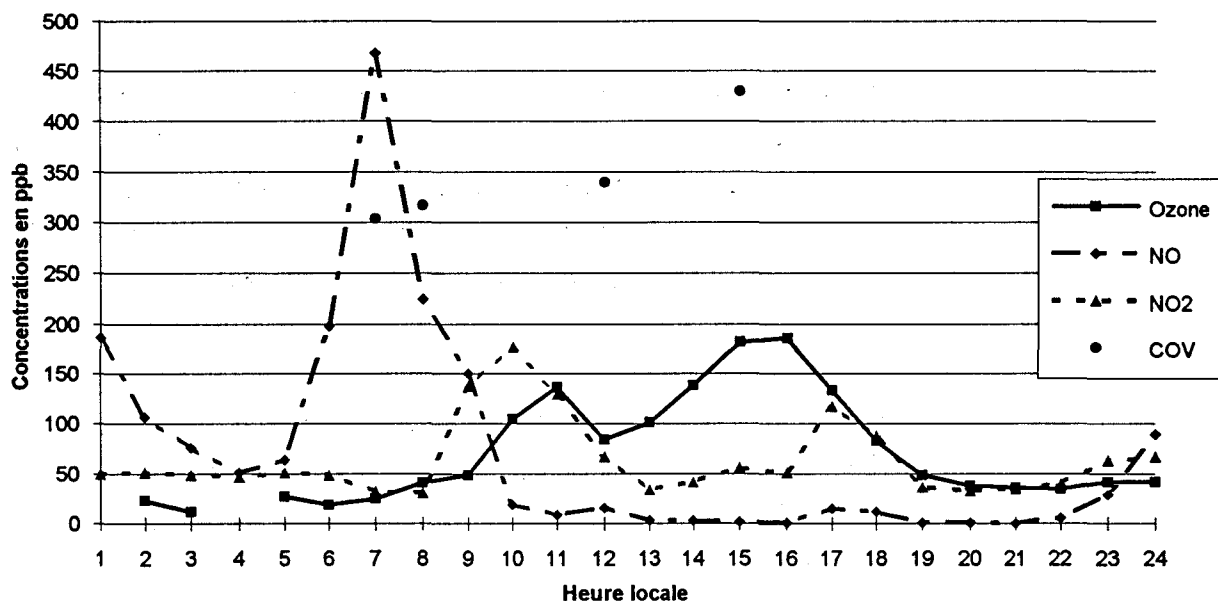


Figure 5.6 : Profil journalier des concentrations en ozone, oxydes d'azote et COV, pour le 25 mars 1993, à Xalostoc

Dès 7 heures le matin, le démarrage des activités urbaines provoque une pointe de concentration en NO très intense. Ce composé azoté se transforme rapidement en NO₂, par l'intermédiaire de réactions initiées par le rayonnement solaire. Sa transformation en NO₂ empêche le monoxyde d'azote de réagir de façon importante avec l'ozone, selon la réaction $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$; la teneur en ozone dans la troposphère augmente donc. À 10 heures, une concentration maximale en NO₂ est enregistrée, alors que les niveaux en NO sont très faibles.

Une première pointe de pollution par l'ozone est mesurée vers 11 heures, alors que les COV continuent d'augmenter et atteignent la concentration de 430 ppb aux environs de 15 heures. Une heure plus tard, la concentration la plus forte en ozone peut être relevée.

Tout au long de l'après-midi, les niveaux en NO restent très faibles, puisque ce polluant se transforme continuellement en NO₂. Cependant, aux environs de 23 heures, le monoxyde d'azote voit sa concentration augmenter pour atteindre environ 100 ppb à 24 heures. Ce phénomène, dont nous avons tenté de cerner l'origine dans le chapitre 5.1.4, a également été observé le matin même, puisque la concentration en NO mesurée à 1 heure est de 187 ppb.

2 - APPLICATION DU MODELE EKMA A LA VILLE DE MEXICO

Le modèle EKMA est conçu pour être appliqué à des régions situées à une altitude proche de 640 mètres au dessus du niveau de la mer, ce qui est loin d'être le cas pour la ville de Mexico (2240 mètres au dessus du niveau de la mer). Pour une altitude si élevée, l'intensité du rayonnement solaire est très différente, ce qui influe sur les constantes de vitesse des réactions photolytiques intervenant dans les processus de formation des réactions photolytiques.

Dans les travaux précédents réalisées par notre équipe, une première tentative a été réalisée dans le but de faire varier les constantes de vitesse des réactions photochimiques afin de tenir compte de la présence éventuelle d'une couverture nuageuse au dessus des régions étudiées.

Pour ces études, les mesures de l'irradiance solaire ultraviolette ont été réalisées à l'aide d'un appareil nommé " black-ray ultraviolet meter J-221" (Ultra-violet products Inc.). Contrairement au spectroradiomètre LICOR utilisé à Mexico, celui-ci ne permet qu'une mesure de l'irradiance totale entre 300 et 400 nm.

Dans ces conditions, une méthode d'estimation de l'influence de la couverture nuageuse sur les valeurs des constantes de photolyse utilisées dans les mécanismes chimiques a pu être mise au point (180). Cette dernière est basée sur une comparaison du flux réellement mesuré au flux estimé dans des conditions de ciel clair, qui permet d'estimer l'influence de la diminution de la radiation attribuée à la présence d'une couverture nuageuse.

Dans le cas de la ville de Mexico, l'utilisation d'un spectroradiomètre LICOR, permettant la mesure de l'irradiance spectrale spécifique pour chaque longueur d'onde entre 300 et 800 nm, nous a amenés à mettre au point une nouvelle méthodologie, afin d'estimer l'influence principale de l'altitude sur les constantes de photolyse présentes dans les mécanismes chimiques utilisés par le modèle EKMA.

Celle-ci consiste en un nouveau calcul des constantes de photolyse des molécules, à partir des mesures du rayonnement solaire réalisées en mars 1993.

Ces constantes de photolyse seront modifiées dans le modèle EKMA afin de rendre celui-ci plus adapté à la situation spécifique de Mexico. Une telle démarche nous permet parallèlement de prendre en compte l'influence de la présence d'une couverture nuageuse, pour les jours étudiés.

2.1 - Calcul de la constante de photolyse de NO₂

Rappelons que la constante de photolyse de NO₂ peut se calculer par la formule suivante:

$$k_{\text{NO}_2}(\theta, h) = \sum_{\lambda = 290 \text{ nm}}^{400 \text{ nm}} J(\lambda, \theta, h) \cdot \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) \cdot \phi_{\text{NO}_2}(\lambda)$$

avec : $k_{\text{NO}_2}(\theta, h)$ = constante de vitesse photolytique de NO₂, pour un angle zénithal θ et une altitude h (en s⁻¹),

$J(\lambda, \theta, h)$ = flux énergétique moyenné sur un intervalle $\Delta\lambda$ centré autour de λ , pour un angle zénithal θ et une altitude h (en photons.cm⁻².s⁻¹),

$\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ = section efficace d'absorption pour NO₂, moyennée sur un intervalle $\Delta\lambda$ centré autour de λ (en cm²),

$\phi_{\text{NO}_2}(\lambda)$ = rendement quantique primaire de NO₂, moyennée sur un intervalle $\Delta\lambda$ centré autour de λ .

2.1.1 - Détermination des sections efficaces d'absorption et des rendements quantiques primaires

Les valeurs de $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ et $\phi_{\text{NO}_2}(\lambda)$ sont déterminées à partir de données sélectionnées récemment par la NASA (181), qui sont déterminées à partir de la synthèse de différentes études. Elles sont indiquées dans les tableaux 5.2 et 5.3 pour les longueurs d'onde comprises entre 290 et 424 nm; cette longueur d'onde maximale correspond à un rendement quantique qui devient nul pour la molécule de NO₂.

Les valeurs de section efficace d'absorption $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ sont dépendantes de la température. En effet, aux basses températures, une fraction significative de NO_2 forme N_2O_4 . A partir de 273,93 nm, la détermination des sections efficaces d'absorption de NO_2 à différentes températures se fait selon la formule:

$$\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda, t) = \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda, 0^\circ) + a(\lambda).t$$

avec : $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda, t)$ = section efficace d'absorption (en cm^2) pour NO_2 , pour la longueur d'onde λ et à la température t (en degrés celsius),

$\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda, 0^\circ)$ = section efficace d'absorption (en cm^2) pour NO_2 , pour la longueur d'onde λ et à la température de 0°C ,

$a(\lambda)$ = coefficient dont la valeur est indiquée dans le tableau 5.2, en fonction de λ (en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{degré}^{-1}$),

t = température (en degrés celsius).

2.1.2 - Détermination des valeurs du flux énergétique

Les valeurs de $J(\lambda, \theta, h)$ sont déterminées à partir des résultats des mesures effectuées à l'aide du spectroradiomètre LICOR. Celles-ci doivent être exprimées en $\text{photons} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{sec}^{-1}$. Les mesures de l'irradiance spectrale à Mexico ont été réalisées pour la gamme de longueur d'onde comprise entre 300 et 800 nm, avec un pas de 2 nm.

L'irradiance spectrale à Mexico a été mesurée pour différentes heures de la journée. Cependant, pour rapporter ces valeurs aux différents angles zénithaux, il est nécessaire de connaître l'angle zénithal correspondant aux différentes heures de la journée, pour lesquelles des mesures ont été réalisées. LEIGHTON (182) a déterminé la relation existant entre l'heure solaire et l'angle zénithal, pour différentes latitudes (figure 5.7).

TABLEAU 5.2

*Sections d'absorption de la molécule NO₂,
en fonction de la longueur d'onde (181)*

LONGUEURS D'ONDE (nm)	σ . E+20 moyenne à 0°C (cm ² . molécule ⁻¹)	a. E+22 (cm ² . molécule ⁻¹ . degré ⁻¹)
289,85 - 294,12	9,72	-0,031
294,12 - 298,51	11,54	-0,162
298,51 - 303,03	13,44	-0,284
303,03 - 307,69	15,89	-0,357
307,69 - 312,50	18,67	-0,536
312,5 - 317,5	21,53	-0,686
317,5 - 322,5	24,77	-0,786
322,5 - 327,5	28,07	-1,105
327,5 - 332,5	31,33	-1,355
332,5 - 337,5	34,25	-1,277
337,5 - 342,5	37,98	-1,612
342,5 - 347,5	40,65	-1,89
347,5 - 352,5	43,13	-1,219
352,5 - 357,5	47,17	-1,921
357,5 - 362,5	48,33	-1,095
362,5 - 367,5	51,66	-1,322
367,5 - 372,5	53,15	-1,102
372,5 - 377,5	55,08	-0,806
377,5 - 382,5	56,44	-0,867
382,5 - 387,5	57,57	-0,945
387,5 - 392,5	59,27	-0,923
392,5 - 397,5	58,45	-0,738
397,5 - 402,5	60,21	-0,599
402,5 - 407,5	57,81	-0,545
407,5 - 412,5	59,99	-1,129
412,5 - 417,5	56,51	0,001
417,5 - 422,5	58,12	-1,208

TABLEAU 5.3

*Rendement quantique de la photolyse de la molécule NO₂,
en fonction de la longueur d'onde (181)*

LONGUEURS D'ONDE (nm)	RENDEMENT QUANTIQUE	LONGUEURS D'ONDE (nm)	RENDEMENT QUANTIQUE
< 285	1.000	393	0.953
290	0.999	394	0.950
295	0.998	395	0.942
300	0.997	396	0.922
305	0.996	397	0.870
310	0.995	398	0.820
315	0.994	399	0.760
320	0.993	400	0.695
325	0.992	401	0.635
330	0.991	402	0.560
335	0.990	403	0.485
340	0.989	404	0.425
345	0.988	405	0.350
350	0.987	406	0.290
355	0.986	407	0.225
360	0.984	408	0.185
365	0.983	409	0.153
370	0.981	410	0.130
375	0.979	411	0.110
380	0.975	412	0.094
381	0.974	413	0.083
382	0.973	414	0.070
383	0.972	415	0.059
384	0.971	416	0.048
385	0.969	417	0.039
386	0.967	418	0.030
387	0.966	419	0.023
388	0.964	420	0.018
389	0.962	421	0.012
390	0.960	422	0.008
391	0.959	423	0.004
392	0.957	424	0.000

Nous avons établi cette même relation pour le cas spécifique de la ville de Mexico, à l'aide du modèle mathématique EKMA. Pour chaque heure d'une journée, celui-ci fournit, dans le détail de ses calculs, l'angle zénithal correspondant. La figure 5.8 indique la correspondance angle zénithal - heure locale à Mexico, pour les jours correspondant à la campagne de mesures que nous avons réalisée.

2.1.3 - Méthodologie de calcul à partir des différentes données

Les valeurs du flux énergétique pour une heure donnée, et donc un angle zénithal fixe, sont connues avec un pas de 2 nm dans la gamme 300-800 nm. Les termes correspondant aux sections efficaces d'absorption et aux rendements quantiques de la molécule NO₂ doivent être connus également tous les 2 nm, ce qui n'est pas forcément le cas dans les données que nous possédons (tableaux 5.2 et 5.3).

Pour estimer les valeurs de $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ et $\phi_{\text{NO}_2}(\lambda)$ à des intervalles de 2 nm, nous avons effectué des interpolations linéaires entre chaque point connu.

Pour chaque angle zénithal pour lequel des mesures de l'irradiance spectrale ont été réalisées, la courbe $f(\lambda) = \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) \cdot \phi_{\text{NO}_2}(\lambda) \cdot J(\lambda, \theta, h)$ est tracée. Le résultat de l'intégration de $f(\lambda)$ donne directement la valeur de k_{NO_2} à Mexico, pour un angle zénithal donné. La figure 5.9 représente, à titre d'exemple, les résultats obtenus pour les calculs correspondant au 27 mars à 6 h 50, heure qui correspond à un angle zénithal proche de 70°.

2.2 - Présentation des résultats obtenus

2.2.1 - Constantes de photolyse de NO₂

La figure 5.10 indique les valeurs de la constante de vitesse de la réaction de photolyse de NO₂, à Mexico, en fonction de l'angle zénithal, pour la journée du 27 mars 1993. Pour cette journée considérée comme représentative de l'ensemble des résultats obtenus, le nombre important de mesures du rayonnement solaire, pour divers angles zénithaux, a permis l'obtention de résultats relativement précis.

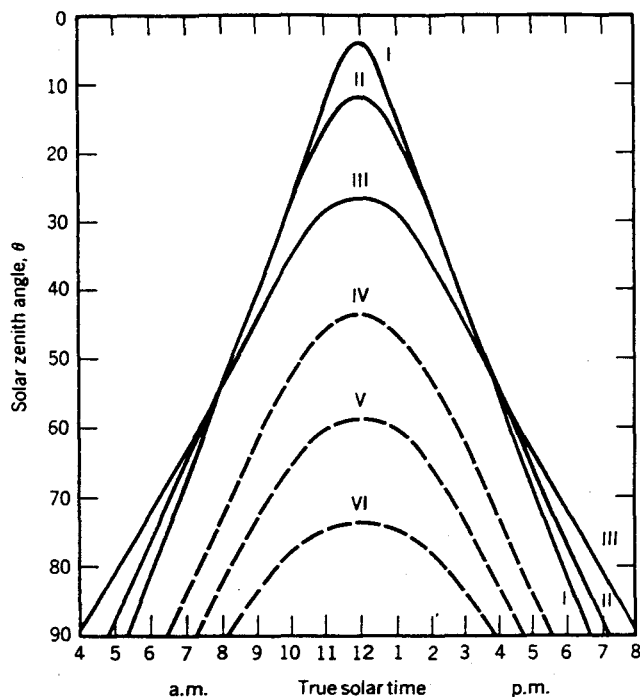


Figure 5.7 : Correspondance angle zénithal - heure locale pour différentes latitudes: I= 20°N, solstice d'été, II= 35°N, solstice d'été, III= 50°N, solstice d'été, IV= 20°N, solstice d'hiver, V= 35°N, solstice d'hiver, V= 50°N, solstice d'hiver (182)

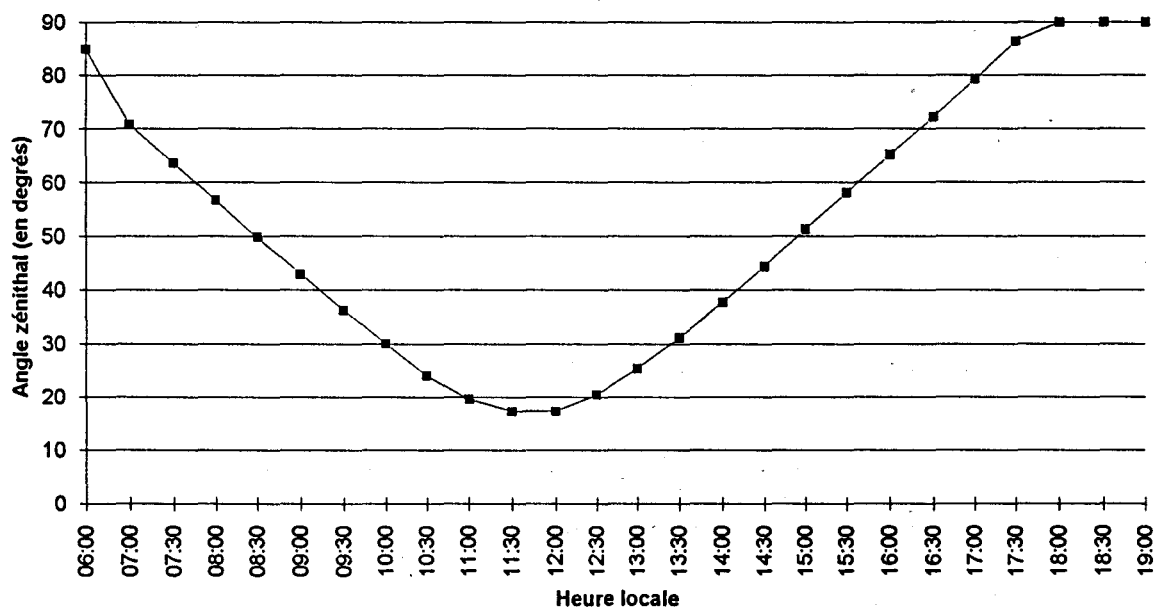


Figure 5.8 : Correspondance angle zénithal - heure locale à Mexico, pour les 25, 26, 27 et 29 mars 1993.

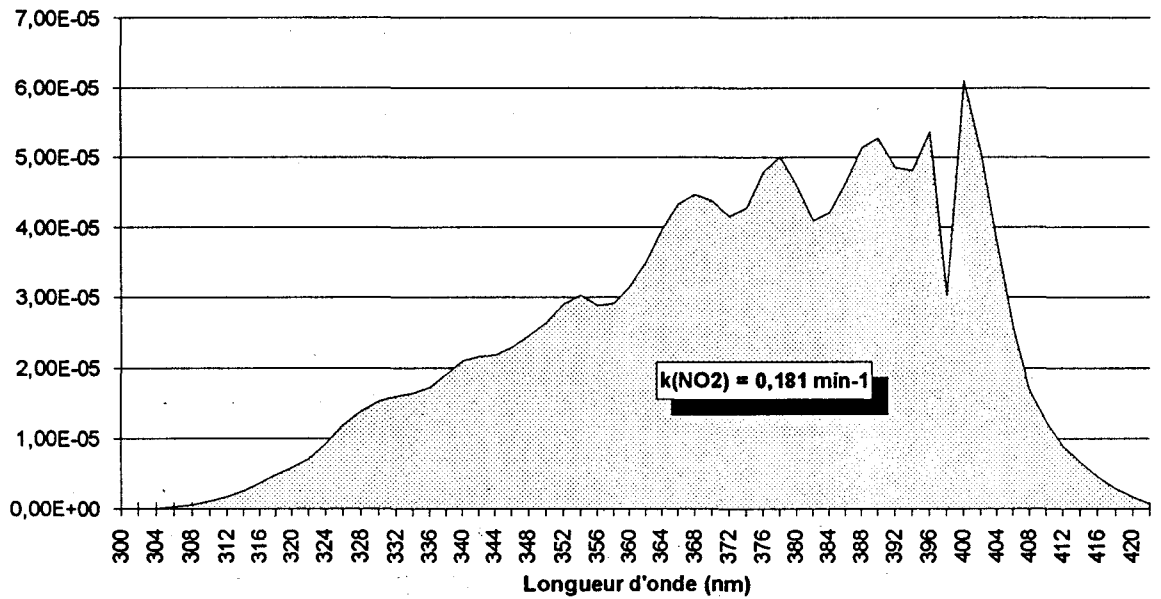


Figure 5.9 : Tracé de la courbe $f(\lambda) = \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) \cdot \phi_{\text{NO}_2}(\lambda) \cdot J(\lambda, \theta, h)$ en fonction de la longueur d'onde, pour le 27 mars 1993, à 6 h 50 (angle zénithal $\sim 70^\circ$)

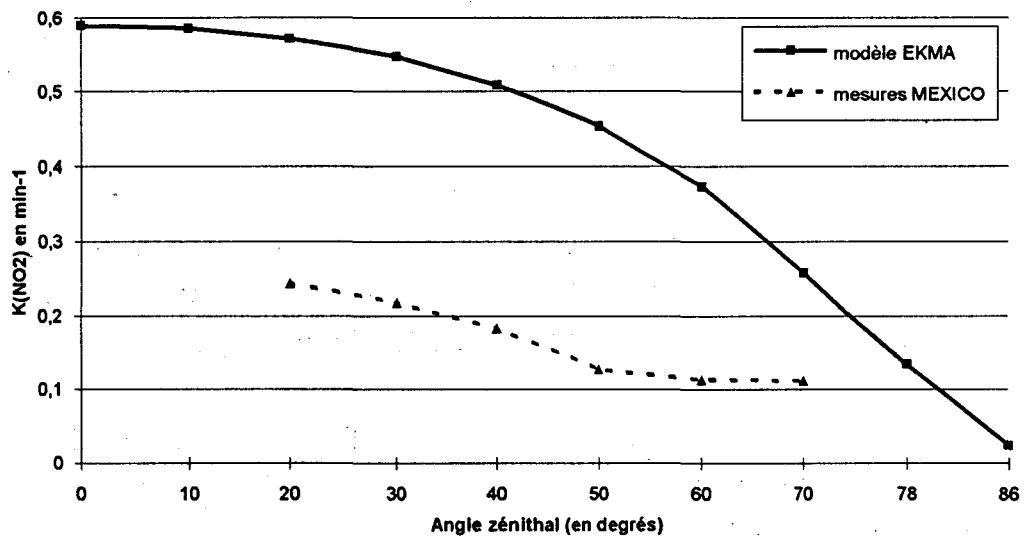


Figure 5.10 : Comparaison des constantes de photolyse de NO_2 , obtenues par calcul pour le 27 mars 1993 à Mexico et utilisées par le modèle EKMA, en fonction de l'angle zénithal

Le tableau 5.4 résume les valeurs de K_{NO_2} obtenues pour chaque angle zénithal, le 27 mars 1993, à Mexico. Le rapport moyen entre les valeurs de K_{NO_2} calculées et celles du modèle EKMA est proche de 0,4. Ce résultat peut paraître étonnant si on considère que Mexico est une ville située à une altitude de plus de 2200 mètres au dessus du niveau de la mer.

TABLEAU 5.4

Comparaison des valeurs de la constante de photolyse de NO_2 , calculées pour la ville de Mexico et utilisées par défaut dans le modèle EKMA

ANGLE ZENITHAL	K(NO2) EKMA	K(NO2) MEXICO	RAPPORT Ekma / Mexico
0	0,5893	-	-
10	0,5851	-	-
20	0,5713	0,2439	0,43
30	0,547	0,2183	0,4
40	0,5073	0,1835	0,36
50	0,4537	0,1273	0,27
60	0,374	0,1132	0,31
70	0,2578	0,114	0,41
78	0,1341	-	
86	0,0242	-	

De par cette situation, les valeurs de l'irradiance spectrale sont supposées être beaucoup plus fortes que pour une altitude de 640 mètres, prise en compte par le modèle EKMA, ce qui devrait entraîner une augmentation des constantes de vitesse des réactions photolytiques en général.

On peut cependant tenter d'expliquer les écarts obtenus entre nos calculs à Mexico et les valeurs utilisées par défaut dans le modèle, par les remarques suivantes:

- la présence éventuelle d'une couverture nuageuse pour le jour étudié; il s'agirait dans ce cas de nuages en altitude, puisque ceux-ci se sont avérés difficilement observables à l'oeil nu,

- la présence d'un brouillard ou smog photochimique, qui atténue l'intensité des rayonnements solaires arrivant au niveau du sol,
- il est important de noter, d'autre part, que les valeurs de $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ et $\phi_{\text{NO}_2}(\lambda)$ que nous avons utilisées pour nos calculs de K_{NO_2} , sont des valeurs actualisées par rapport à celles utilisées dans le modèle EKMA, mais qui s'avèrent être inférieures à celles-ci, pour la plupart des longueurs d'onde, ce qui peut expliquer une partie des écarts obtenus.

On peut également ajouter que les problèmes de pollution par les particules, et les aérosols en général, sont importants dans la ville de Mexico, et provoquent, sans aucun doute, une atténuation des rayonnements solaires, lors de leur passage dans la couche troposphérique.

2.2.2 - Constantes de photolyse des espèces autres que NO₂

Les valeurs des constantes de photolyse des espèces i autres que le dioxyde d'azote sont déterminées pour chaque angle zénithal, à partir de la constante de vitesse de la photolyse de NO₂ par la formule suivante déjà citée dans le premier chapitre de ce mémoire:

$$k_i(\theta) = f \cdot kc_i(\theta) \cdot k_{\text{NO}_2}(\theta)$$

- avec $k_{\text{NO}_2}(\theta)$ = constante de photolyse de NO₂ pour l'angle zénithal θ ,
- $kc_i(\theta)$ = coefficient de correction pour l'espèce i , en fonction de l'angle zénithal θ si les constantes de vitesse de photolyse de celles-ci ne varient pas de la même façon que celle de la photolyse de NO₂,
- f = facteur multiplicatif permettant la modification de la constante de vitesse de photolyse de l'espèce i , pour l'angle zénithal θ , au choix de l'utilisateur ; il peut être utilisé, par exemple, pour tenir compte de l'effet d'atténuation du flux photolytique par la présence d'une éventuelle couverture nuageuse.

Nous n'avons pas modifié les valeurs de $k_{ci}(\theta)$ et de f , qui correspondent à celles stockées dans la version OZIPM4 du modèle EKMA et indiquées lors de la présentation du modèle dans le chapitre 1 (tableaux 1.24 et 1.25).

La figure 5.11 indique l'influence des nouvelles constantes de photolyse de NO_2 calculées pour Mexico sur la constante de vitesse concernant la réaction photolytique $\text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$.

Nous avons mené une étude sur l'influence de la prise en compte des nouvelles constantes de photolyse calculées pour le cas de Mexico sur les résultats du modèle; les résultats sont variables selon les situations étudiées et consistent en une diminution des concentrations maximales en ozone qui peut atteindre 20 à 80% selon les cas étudiés et les mécanismes chimiques utilisés.

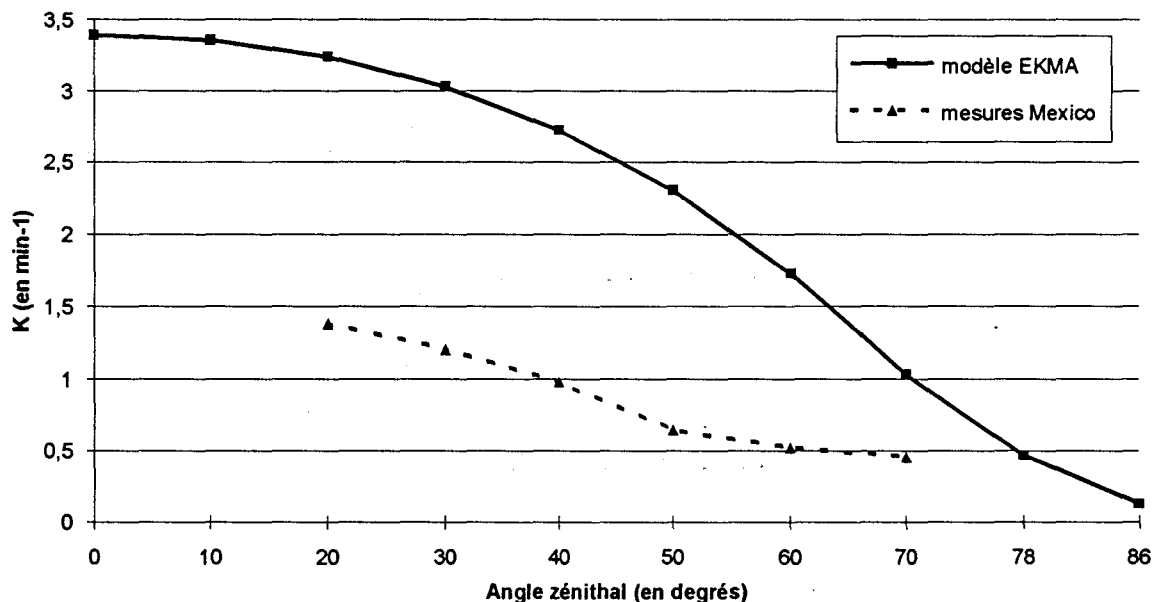


Figure 5.11 : Comparaison des constantes de photolyse du formaldéhyde selon la réaction $\text{HCHO} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}$, estimées à Mexico pour le 27 mars et utilisées par défaut dans le modèle EKMA, en fonction de l'angle zénithal

3 - MODELISATION DES PROCESSUS DE FORMATION DE L'OZONE DANS LA VILLE DE MEXICO

3.1 - Obtention des données d'entrées principales

3.1.1 - Les températures (option TEMP)

La température de l'atmosphère aux différentes heures de la journée nous est fournie par les mesures effectuées dans chacune des stations du réseau automatique de mesure de la pollution atmosphérique, et notamment les sites Xalostoc, Merced et Pedregal, qui représentent les régions que nous avons étudiées pendant notre campagne de mesures.

3.1.2 - Les hauteurs de mélange (option DILU)

Les valeurs des hauteurs de mélange sont obtenues à partir de la station météorologique installée sur le site de l'aéroport de Mexico, à proximité du centre-ville. Elles ont été déterminées à partir de mesures de la température à différentes altitudes, réalisées par des radiosondages.

Les radiosondages de l'atmosphère sont effectués à l'aide de ballons ascendants, gonflés à l'hydrogène (ou l'hélium), dont le diamètre varie entre un et deux mètres. Ces ballons sont reliés à une radiosonde comprenant généralement un thermomètre, un hygromètre et un baromètre anéroïde, qui permettent les mesures simultanées de la température, de l'humidité de l'air et de la pression aux différentes altitudes de la couche atmosphérique (jusqu'à environ 30 kilomètres d'altitude). A partir de la radiosonde, un émetteur est chargé de renvoyer les données météorologiques ainsi collectées vers une station où elles sont captées et peuvent être transmises.

Les valeurs obtenues sont alors reportées sur des diagrammes appelés "émagrammes", permettant d'obtenir des renseignements sur la stabilité des basses couches atmosphériques (annexe 4).

La hauteur comprise entre le niveau du sol et celui de la première inversion de température correspond à la hauteur de mélange, à une heure donnée, et peut donc être directement déterminée à partir de chaque radiosondage.

A Mexico, les radiosondages sont effectués systématiquement chaque jour à 0 heure et à 12 heures. Cependant, notre objectif était l'obtention de résultats de radiosondages toutes les heures, afin de prendre en compte dans le modèle la variation horaire du profil des hauteurs de mélange à Mexico. Pour des raisons techniques, des mesures horaires de la hauteur de mélange n'ont pu être réalisées pour les jours correspondant à la campagne de mesures.

Seules les valeurs des hauteurs de mélange initiales (estimées comme étant celles mesurées à 0 heure) et maximales (estimées comme étant celles mesurées à 12 heures) sont alors prises en compte. A partir de ces données, le modèle EKMA estime les hauteurs de mélange à chaque heure de la journée, selon un algorithme défini par SCHERE et DEMERJIAN (121) et décrit pour un exemple sur la figure 5.12.

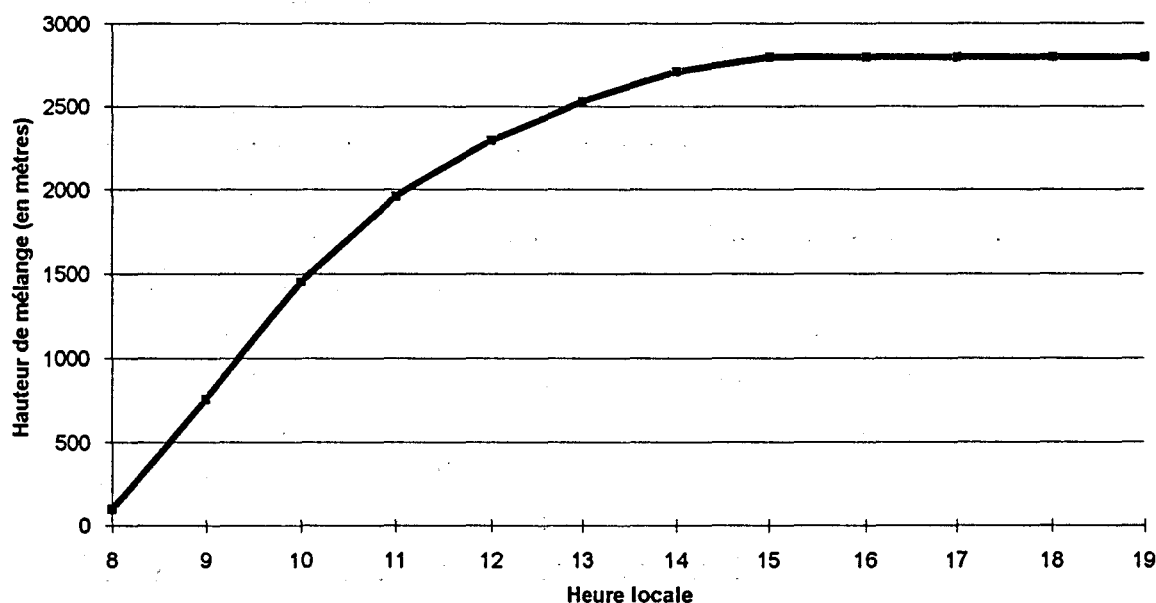


Figure 5.12 : Exemple d'application de l'algorithme de Schere et Demerjian pour l'obtention d'un profil horaire de la hauteur de mélange à Mexico (journée du 25 mars 1993, hauteur de mélange initiale: 100 mètres, hauteur de mélange maximale: 2800 mètres)

3.1.3 - Les émissions des polluants précurseurs (option MASS)

Les densités horaires d'émissions des principaux polluants précurseurs de l'ozone (CO, COV et NO_x) sont fournies par les données obtenues à partir du logiciel de quantification des émissions d'origine automobile que nous avons mis au point et qui a été décrit dans le chapitre 3.

Il nous est impossible de tenir compte des émissions de polluants d'origine industrielle, puisque aucune donnée sur les types de composés émis et leurs quantités n'est, à l'heure actuelle, réellement connue. L'approximation que nous effectuons en négligeant l'impact des sources industrielles sur la formation de l'ozone sera de portée différente selon les régions étudiées. Peu importante sur le site de Merced, essentiellement influencé par la circulation automobile, elle sera beaucoup plus notable pour la station Xalostoc, située dans une zone industrielle ou même pour la station Pedregal, pour laquelle nous avons pu cerner, dans le chapitre précédent, l'influence polluante de certaines industries locales.

3.1.4 - Les concentrations initiales des polluants

3.1.4.1 - Dans la colonne d'air (options CALC et INIT)

Rappelons que le principe du modèle EKMA fixe le début des simulations à l'heure pour laquelle les activités photochimiques démarrent, ce qui correspond à la première initiation des réactions photolytiques intervenant dans la formation de l'ozone. L'exploitation des mesures du rayonnement solaire effectuée à Mexico, et décrite dans le chapitre 4 de ce mémoire, nous a permis de déterminer cette période horaire comme étant proche de 7 heures.

3.1.4.2 - Au dessus de la colonne d'air (option TRAN)

Afin de déterminer les concentrations en altitude des principaux polluants (O₃, NO_x et CO), nous avons pu disposer un véhicule-laboratoire, appartenant à la SEDESOL et équipé d'analyseurs de polluants classiques, sur un site de Mexico situé en altitude.

La région de Alvaro Obregon, située à une altitude d'environ 1500 mètres au dessus du niveau du sol, a été sélectionnée, en raison de ses facilités d'accès.

Malheureusement, le véhicule-laboratoire n'a pu être opérationnel sur ce site qu'à partir du 26 mars après-midi. D'autre part, nous avons également déploré l'absence d'analyseurs des hydrocarbures totaux non-méthaniques à l'intérieur du camion et une panne de l'analyseur de monoxyde de carbone, pendant les jours effectifs de la campagne.

Pour les journées du 25 et 26 mars 1993 et dans le cas de données manquantes, nous avons estimé les concentrations initiales des polluants au dessus de la colonne comme étant égales aux concentrations minimales des polluants mesurés la veille. Celles-ci correspondent, en plus, à la présence d'une hauteur de mélange maximale, ce qui suppose que des phénomènes de convection ont favorisé l'homogénéisation des concentrations dans la masse d'air étudiée. En général, les teneurs en polluants obtenues dans ces conditions sont relativement proches de celles relevées par les analyseurs disposés dans le véhicule-laboratoire sur le site d'Alvaro Obregon.

En ce qui concerne les COV, un seul prélèvement sur canister a été effectué sur le site d'Alvaro Obregon, pour la journée du 30 mars 1993. Cette donnée étant insuffisante pour représenter les teneurs en COV en altitude pour les jours de campagne, nous avons utilisé une valeur conseillée par défaut par l'U.S.EPA. Il faut remarquer que nous avons effectué auparavant une étude de sensibilité du modèle à ce paramètre, qui nous a permis de prendre en compte cette approximation, en limitant les risques d'erreurs sur les résultats finaux.

3.1.5 - La réactivité initiale des mélanges hydrocarbonés

3.1.5.1 - Dans la colonne (option REAC)

La détermination de la réactivité des mélanges hydrocarbonés au démarrage de l'activité photochimique, est effectuée à partir des résultats de l'analyse des COV atmosphériques, obtenus à partir des prélèvements effectués chaque jour aux environs de 7 heures. Les hydrocarbures et les composés carbonylés sont pris en compte simultanément.

Chaque espèce hydrocarbonée est répartie dans les différentes familles de réactivités propres au mécanisme chimique choisi pour modéliser les processus de formation de l'ozone, selon une méthode que nous avons explicitée dans le chapitre 1, lors de la présentation du modèle utilisé pour cette étude.

Les pourcentages de chacune de ces familles sont calculés par rapport à la concentration totale des COV, exprimée en ppmC; ils sont pris en compte dans le modèle dans une option spécifique nommée REAC et définissent directement la réactivité des différentes familles de COV. La concentration de chaque famille est alors calculée par le modèle par la relation suivante:

$$[\text{FAMILLE}](\text{en ppm}) = \frac{[\text{COV}](\text{en ppm}) \cdot (\text{coefficient REAC})}{\text{nombre de C de la famille}}$$

Deux exemples de fichier de répartition des COV provenant de l'analyse de cartouches d'hydrocarbures et de composés carbonyles à Mexico sont présentés dans l'annexe 6.

3.1.5.2 - Au dessus de la colonne (option TRAN)

La seule mesure des COV spécifiques en altitude a été effectuée le 30 mars, sur le site d'Alvaro Obregon, à partir d'un prélèvement sur canister. Les résultats obtenus pour la journée du 30 mars ne sont pas forcément représentatifs des autres jours correspondant à la période de la campagne de mesures. Nous avons donc choisi de déterminer la réactivité initiale des mélanges de COV en altitude, en effectuant des calculs de proportionnalité à partir de la composition moyenne en COV au sol et en altitude, conseillée par l'U.S. EPA dans la version la plus récente du modèle que nous utilisons (tableau 5.5).

Le pourcentage en altitude de chacune des familles de COV, qui correspond directement à la réactivité de cette famille au dessus de la colonne d'air définie par le modèle EKMA, est calculé par la relation suivante:

$$[\text{FAMILLE}]_{\text{alt}} = [\text{FAMILLE}]_{\text{sol}} [R + 1]$$

Nous avons déterminé les valeurs du paramètre R, indiquées dans le tableau 5.5, à partir des concentrations au sol et en altitude conseillées par l'U.S. EPA pour chaque famille de COV, en appliquant la formule

$$R \text{ (en \%)} = \frac{\% \text{ altitude (famille)} - \% \text{ sol (famille)}}{\% \text{ sol (famille)}} \times 100.$$

TABLEAU 5.5

Composition moyenne standard en COV au sol et en altitude, considérée par l'U.S. EPA

FAMILLES	SIGLES	% au sol	% en altitude	Rapport R
Ethyléniques	ETH	3,7	3,4	-8%
Oléfiniques	OLE	3,5	2	-43%
Acétaldéhyde	ALD2	5,2	3,7	-29%
Formaldéhyde	FORM	2,1	7	233%
Toluène	TOL	8,9	4,2	-53%
Xylène	XYL	11,7	2,6	-78%
Paraffiniques	PAR	56,4	49,8	-12%
Non réactifs	NR	8,5	27,3	221%

3.2 - Création d'un modèle simple de détermination des champs de vent à Mexico

Dans le but de reconstituer la trajectoire des masses d'air dans la ville de Mexico à partir de données météorologiques fixes provenant des différentes stations du réseau mexicain, nous nous sommes intéressés à la mise au point d'un logiciel permettant le tracé des champs de vent dans cette agglomération.

L'objectif est d'obtenir un profil de concentrations mesurées au cours du déplacement d'un panache de pollution, ce qui peut constituer un point de comparaison avec les simulations. L'utilisation de résultats provenant d'un réseau fixe pour la détermination d'une trajectoire implique que le réseau de mesures soit étendu à toute la zone étudiée et que le maximum de stations fournisse des mesures de vitesse et de direction du vent, ce qui est effectivement le cas pour la ville de Mexico. Cependant, les seuls résultats exploitables devront correspondre à une trajectoire passant sur les stations de mesure de la pollution.

Les mesures enregistrées sur ces stations permettront de connaître l'évolution des concentrations des principaux polluants et notamment l'ozone dans la masse d'air ainsi suivie, en fonction de l'heure de la journée.

3.2.1 - Principe du programme de détermination des champs de vent

Le programme a été mis au point avec la collaboration de Mr DENIVRY, professeur de mathématiques à l'Ecole des Mines de Douai, d'après une note de travail de DESROZIERES du Centre National de Recherche Météorologique (183). Le logiciel développé dans ce cadre, considère une zone d'étude qui peut être définie par l'utilisateur, représentée par un rectangle gradué en coordonnées cartésiennes, dans lequel les stations du réseau de Mexico mesurant la vitesse et la direction du vent sont positionnées. A partir des valeurs de la vitesse V et de l'angle θ existant entre sa direction et la verticale, le programme calcule, pour une heure donnée, les coordonnées $X = V \cdot \sin\theta$ et $y = V \cdot \cos\theta$ du vecteur représentant le vent, sur chacune des stations. La méthode de détermination des champs de vent à partir des données précédentes consiste en une pondération du type barycentrique basée sur une interpolation en $\frac{1}{D^2}$, D étant la distance entre deux points fixes.

En premier lieu, le logiciel effectue un quadrillage du rectangle avec une dimension de mailles choisie par l'utilisateur (par exemple 1 km²). Il calcule ensuite la distance $D(G, M)$, qui sépare chaque point fictif (G) de la grille de chacune des stations de mesure (M). Les coordonnées X_G et Y_G du vecteur vent, calculées pour un point donné G de la grille, sont données par les relations suivantes:

$$X_G = \frac{\sum_{i=1}^n X_M \cdot \frac{1}{D^2(G, M)}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{D^2(G, M)}} \quad \text{et} \quad Y_G = \frac{\sum_{i=1}^n Y_M \cdot \frac{1}{D^2(G, M)}}{\sum_{i=1}^n \frac{1}{D^2(G, M)}}$$

avec : X_G, Y_G = coordonnées du vecteur vent calculées au point de grille G ,

X_M, Y_M = coordonnées du vecteur vent mesuré par un capteur à la station de mesure M ,

$D(G, M)$ = distance qui sépare la station M du point de grille G .

Par le choix d'une fonction en $\frac{1}{D^2(G, M)}$, on favorise l'influence des

stations proches du point de grille considéré, tout en diminuant celle des stations plus éloignées. Nous avons pu valider cette méthode d'interpolation pour la ville de Mexico, en réalisant manuellement des essais avec des points de mesures connus.

3.2.2 - Méthode de détermination d'une trajectoire des masses d'air

Le logiciel de détermination des champs de vent que nous avons mis au point permet également la détermination de la trajectoire d'une masse d'air pendant un temps fixé par l'utilisateur.

Initialement, les champs de vent sont déterminés en chaque point de la maille considérée à 7 heures (avant le démarrage de l'activité photochimique). On considère alors une masse d'air, positionnée à 7 heures au dessus d'une station du réseau, ce qui permet de connaître les concentrations initiales en polluants dans le panache ainsi considéré. L'heure suivante, les champs de vent sont de nouveau systématiquement calculés. En positionnant la masse d'air suivie à l'endroit final du trajet précédent, le modèle détermine la suite de la trajectoire de celle-ci. Ainsi, de proche en proche, il est possible de déterminer le parcours d'un panache de pollution au cours d'une journée.

La figure 5.12 indique les trajectoires des masses d'air reconstituées à partir de chacune des stations Xalostoc, Merced et Pedregal, à partir de 7 heures, pour chacune des journées correspondant à la campagne de mesures réalisée en mars.

Pour ces jours, il nous a été cependant impossible de reconstituer une trajectoire exploitable pouvant servir à la détermination d'un profil de concentration en ozone sur plusieurs heures. Dans certains cas, en effet, les masses d'air fictives se dirigent vers l'extérieur de la ville; cependant, le logiciel de détermination des champs de vent, appliqué à Mexico, ne prend pas en compte les phénomènes météorologiques engendrés par la présence d'un relief, et notamment les barrières montagneuses qui entourent l'agglomération. Dans certaines conditions, on peut penser que celles-ci peuvent gêner l'évacuation des masses d'air vers l'extérieur de la ville, ce qui n'est pas pris en compte dans le modèle.

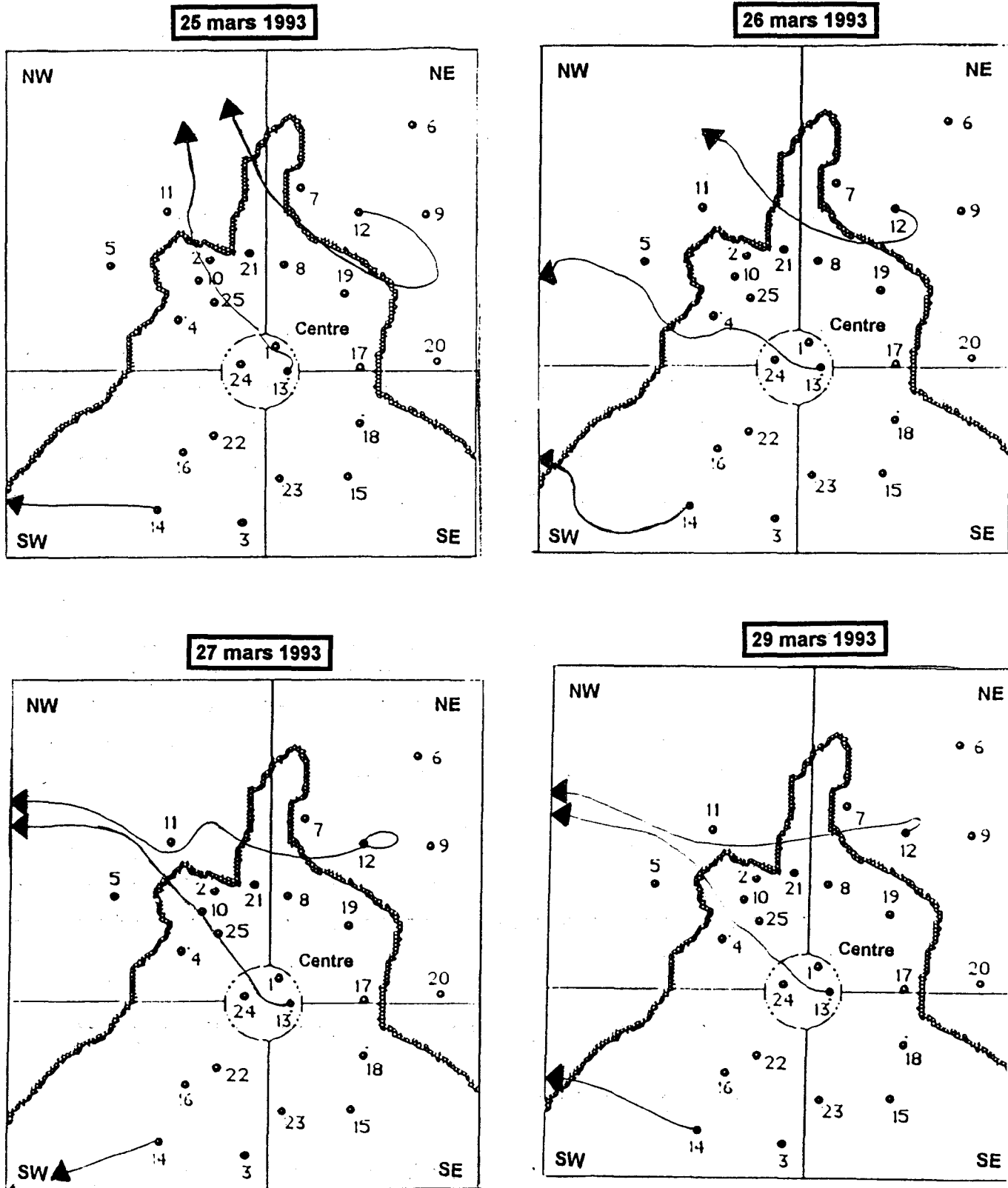


Figure 5.12 : Reconstitution des trajectoires des masses d'air à partir des stations de mesure Xalostoc, Merced et Pedregal, pour les jours de campagne, d'après le modèle de champs de vent (heure initiale: 7 heures)

3.3 - Résultats de la modélisation des processus de formation de l'ozone à Mexico

La modélisation des processus de formation de l'ozone à Mexico peut se concevoir selon deux méthodologies différentes. On peut considérer, par exemple, que la colonne d'air prise en compte dans le modèle est positionnée le matin au dessus d'une station de mesure du réseau automatique de surveillance de la qualité de l'air.

Etant donné l'impossibilité de reconstituer une trajectoire exploitable des masses d'air sur une journée, à partir du logiciel de calcul des champs de vents présenté précédemment, nous avons sélectionné les situations pour lesquelles la détermination des champs de vent a permis de considérer la quasi-stagnation des masses d'air au dessus d'une même station du réseau (vitesse du vent < 5 m/s).

Comme le diamètre de la colonne peut être variable, nous avons également effectué l'hypothèse selon laquelle, le matin, une grosse colonne d'air unique englobe la totalité de l'agglomération de Mexico. Dans ce cas, on considère une homogénéité des concentrations en polluants dans la ville, qui est obtenue en moyennant les données provenant des stations Xalostoc, Merced et Pedregal, disposées du nord au sud de Mexico.

Pour chaque situation, les simulations ont été effectuées avec et sans prise en compte des valeurs des constantes photolytiques calculées pour la ville de Mexico, à partir des mesures du rayonnement solaire. Les résultats les plus proches de la réalité sont présentés dans les lignes suivantes.

3.3.1 - Stagnation des masses d'air au dessus d'une station du réseau

3.3.1.1 - Station Xalostoc

Pour cette station du réseau de Mexico, les résultats sont présentés pour la journée du 25 mars 1993, pour laquelle les résultats du modèle se sont avérés les plus corrects par rapport aux mesures réelles sur le terrain. Rappelons que cette condition est nécessaire à la validation du modèle utilisé pour le cas de Mexico.

★ Données d'entrée

Les principales données d'entrées pour la journée du 25 mars 1993 sont présentés ci-dessous:

- Hauteurs de mélange

Hauteur de mélange initiale (à 7 heures) : 100 mètres

Hauteur de mélange maximale : 2800 mètres

- Concentrations initiales :

Polluants	Ozone (ppm)	COV (ppmC)	Oxydes d'azote (ppm)	Monoxyde de carbone (ppm)
Concentrations initiales dans la colonne	0,018	3,094	0,385	6,36
Concentrations initiales au dessus de la colonne	0,017	0,03	0,049	0,469

- Répartition des COV par familles de réactivité:

FAMILLES	SIGLES	% au sol	% en altitude
Ethyléniques	ETH	0	0
Oléfiniques	OLE	3,7	2,11
Acétaldéhyde	ALD2	4,89	3,47
Formaldéhyde	FORM	1,51	5,03
Toluène	TOL	18,75	8,81
Xylène	XYL	9,64	2,12
Paraffiniques	PAR	49,39	43,46
Non réactifs	NR	12,14	35

- Emissions des COV, NO_x et du CO

Tranche horaire	Emissions des polluants (en kg. km ⁻² . h ⁻¹)		
	NO _x	COV	CO
6 à 7	2	5,1	77
7 à 8	3	7,6	115,5
8 à 9	3,2	8,1	123,2
9 à 10	3,2	8	121,3
10 à 11	3	7,6	115,5
11 à 12	3	7,5	113,6
12 à 13	3	7,6	115,5
13 à 14	3	7,6	115,5
14 à 15	3	7,6	115,5
15 à 16	3	7,6	115,5
16 à 17	2,9	7,2	109,7
17 à 18	3	7,5	113,6
18 à 19	3	7,6	115,5

★ Résultats

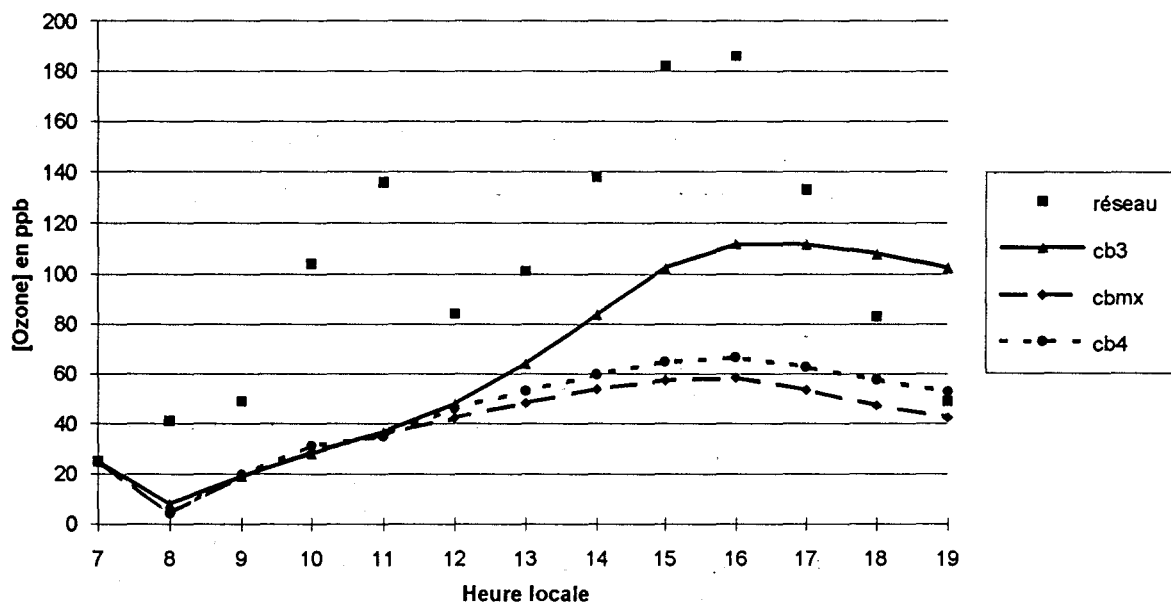


Figure 5.14 : Comparaison simulations-mesures le 27 mars 1993, sur le site de Merced, sans prise en compte des constantes photolytiques calculées à Mexico

Le meilleur accord entre les résultats du réseau de mesure de la pollution atmosphérique et ceux obtenus par modélisation concernant le mécanisme CB3, dans le cas où l'atténuation des constantes photolytiques calculée à partir de l'exploitation des mesures du rayonnement solaire à Mexico, n'est pas prise en compte (figure 5.14).

A titre indicatif, la figure 5.15 montre l'influence de la prise en compte des constantes de vitesse photolytiques calculées pour la ville de Mexico, sur les résultats fournis par le modèle avec le mécanisme CB3. La concentration maximale en ozone, initialement à 112,1 ppb, atteint la valeur de 22,9 ppb seulement, ce qui représente une diminution de plus de 79 % qui apparaît défavorable à une validation du modèle dans ces conditions.

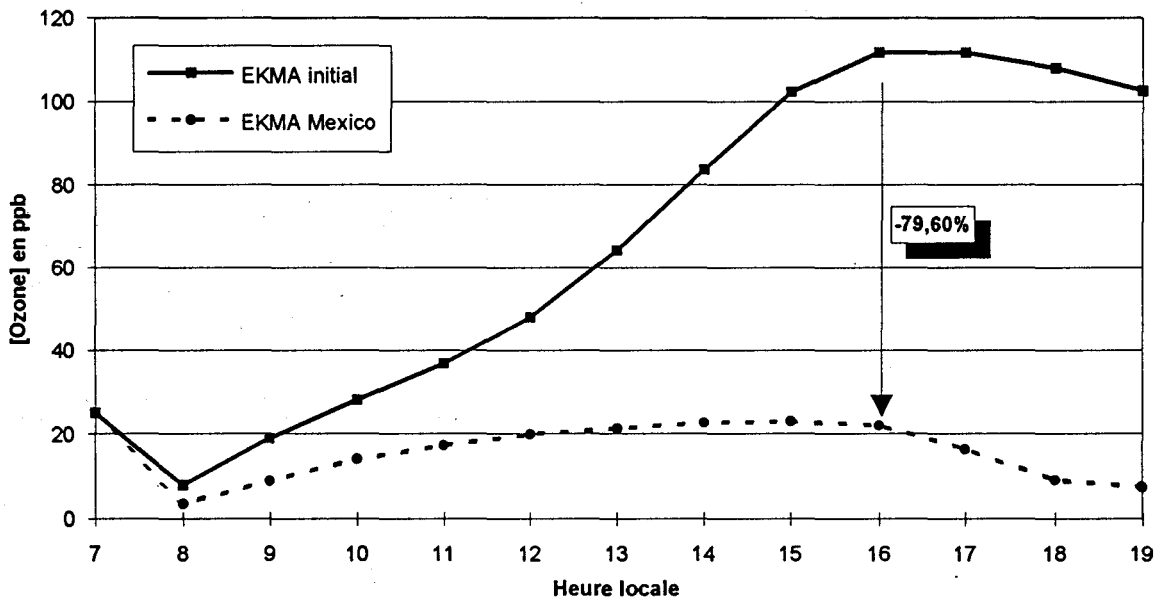


Figure 5.15 : Influence de la prise en compte des constantes photolytiques calculées pour le cas de la ville de Mexico, dans les résultats fournis par le modèle EKMA, avec le mécanisme CB3, (Xalostoc, 25 mars 1993)

L'écart entre les concentrations maximales en ozone réelles et calculées par le modèle, est relativement important pour le cas de la station Xalostoc, puisqu'il s'étend entre + 39,9% pour le mécanisme CB3 et - 68,5% pour le mécanisme CB4, pour le 27 mars, concernant les meilleurs résultats obtenus sans prendre en compte les constantes de photolyse calculées pour Mexico.

Sur ce site, la concordance simulations-mesures s'est avérée en général particulièrement mauvaise; on peut attribuer en partie cette conclusion au fait que nous n'ayons pas tenu compte des émissions industrielles lors de nos calculs, alors que dans cette zone, la densité d'industries locales est particulièrement importante.

3.3.1.2 - Station Merced

★ Données d'entrée pour le 26 mars 1993

- Hauteurs de mélange

Hauteur de mélange initiale (à 7 heures) : 200 mètres

Hauteur de mélange maximale : 2800 mètres

- Concentrations initiales :

Polluants	Ozone (ppm)	COV (ppmC)	Oxydes d'azote (ppm)	Monoxyde de carbone (ppm)
Concentrations initiales dans la colonne	0,008	1,427	0,102	2,72
Concentrations initiales au dessus de la colonne	0,016	0,03	0,034	1,377

- Répartition des COV par familles de réactivité:

FAMILLES	SIGLES	% au sol	% en altitude
Ethyléniques	ETH	0	0
Oléfiniques	OLE	4,34	2,47
Acétaldéhyde	ALD2	2,06	1,46
Formaldéhyde	FORM	1,11	3,7
Toluène	TOL	10,85	5,1
Xylène	XYL	15,36	3,38
Paraffiniques	PAR	59,74	52,57
Non réactifs	NR	6,54	31,32

- Emissions des COV, NO_x et du CO

Tranche horaire	Emissions des polluants (en kg. km-2. h-1)		
	NO _x	COV	CO
6 à 7	4	9,8	139,8
7 à 8	5,9	14,6	209,6
8 à 9	6,3	15,6	223,6
9 à 10	6,2	15,4	220,1
10 à 11	5,9	14,6	209,6
11 à 12	5,8	14,4	206,1
12 à 13	5,9	14,6	209,6
13 à 14	5,9	14,6	209,6
14 à 15	5,9	14,6	209,6
15 à 16	5,9	14,6	209,6
16 à 17	5,6	13,9	199,1
17 à 18	5,8	14,4	206,1
18 à 19	5,9	14,6	209,6

★ Résultats

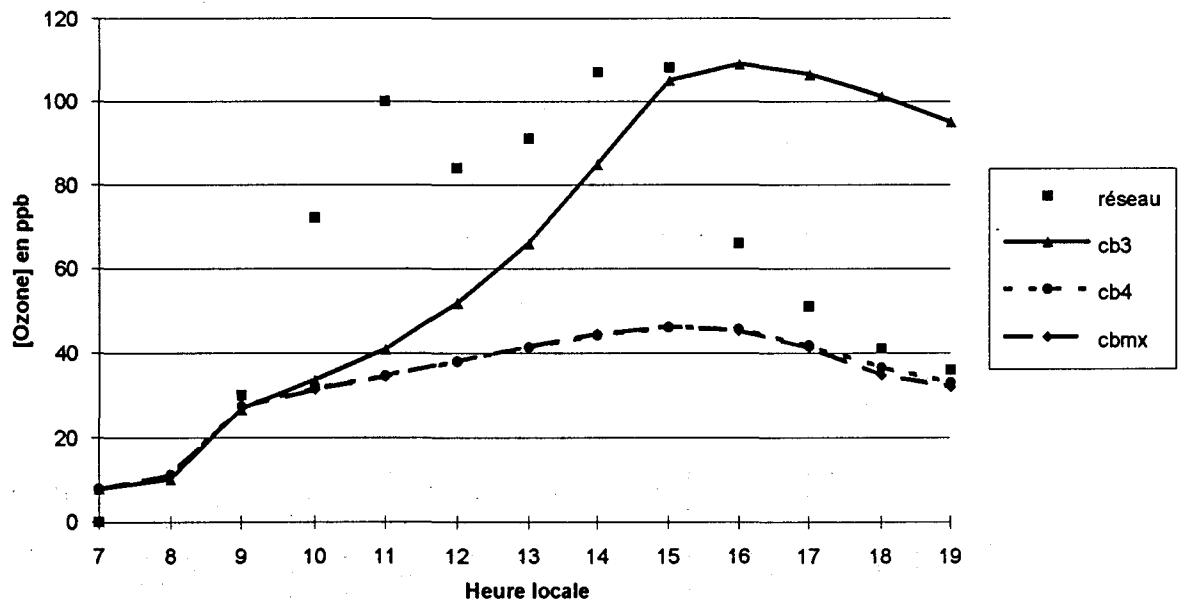


Figure 5.16 : Comparaison simulations-mesures le 26 mars 1993, sur le site de Merced, sans prise en compte des constantes photolytiques calculées à Mexico

Comme l'indique la figure 5.16, la meilleure concordance simulations-mesures est obtenue pour le mécanisme CB3, avec la prise en compte dans les calculs des constantes photolytiques insérées à l'origine dans le modèle. On peut noter cependant, un décalage de l'heure du maximum en ozone; la différence entre la concentration maximale obtenue par modélisation et mesurée sur le terrain est de + 0,8% pour ce mécanisme. La concentration maximale en ozone diminue de 108,8 ppb à 76,2 ppb, si les constantes de photolyse calculées pour la ville de Mexico sont prises en compte dans les calculs.

Les mesures réelles montrent l'existence de deux pointes de concentrations en ozone, respectivement à 11 heures et 15 heures, alors que les résultats fournis par le modèle ne représentent que la concentration maximale en ozone enregistrée l'après-midi. Les résultats obtenus avec les mécanismes CB4 et CBMX, sans atténuation des constantes photolytiques, montrent des profils de concentration en ozone très proches (confondus d'ailleurs sur la figure 5.16), mais nettement sous-prédictifs par rapport à la réalité (- 57% sur la teneur maximale en ozone).

★ **Données d'entrée pour le 27 mars 1993**

Pour cette journée, le premier prélèvement de COV a été effectué aux environs de 8 heures, ce qui nous oblige à initialiser le modèle avec des données correspondant à cette heure.

- Hauteurs de mélange

Hauteur de mélange initiale (à 8 heures) : 250 mètres

Hauteur de mélange maximale : 2500 mètres

- Concentrations initiales :

Polluants	Ozone (ppm)	COV (ppmC)	Oxydes d'azote (ppm)	Monoxyde de carbone (ppm)
Concentrations initiales dans la colonne	0,034	3,409	0,262	8,825
Concentrations initiales au dessus de la colonne	0,009	0,03	0,042	1,795

- Répartition des COV par familles de réactivité:

FAMILLES	SIGLES	% au sol	% en altitude
Ethyléniques	ETH	0,1	0,09
Oléfiniques	OLE	3,07	1,75
Acétaldéhyde	ALD2	2,49	1,77
Formaldéhyde	FORM	0,9	3
Toluène	TOL	14,83	6,97
Xylène	XYL	14,07	3,09
Paraffiniques	PAR	57,7	50,78
Non réactifs	NR	6,84	32,55

- Emissions des COV, NO_x et du CO

Les densités d'émissions horaires des principaux polluants précurseurs pour le 27 mars 1993 sur le site de Merced sont les mêmes que celles indiquées pour le 26 mars .

★ Résultats

Le mécanisme CB3 fournit, dans ce cas, des résultats nettement sur-prédictifs par rapport aux données du réseau avec les constantes de photolyse utilisées par défaut dans le modèle (figure 5.17). Si on prend en compte l'atténuation des constantes de vitesse photolytiques, estimée d'après les mesures du rayonnement solaire effectuées à Mexico, les résultats de la modélisation obtenus avec ce dernier mécanisme, concordent davantage avec les données réelles fournies par le réseau, comme l'indique la figure 5.18.

Pour les mécanismes CB4 et CBMX, la différence entre la concentration maximale en ozone calculée et mesurée sur le terrain est respectivement de - 11,6% et - 38,3%, sans la prise en compte, dans les calculs, de l'atténuation des constantes de photolyse

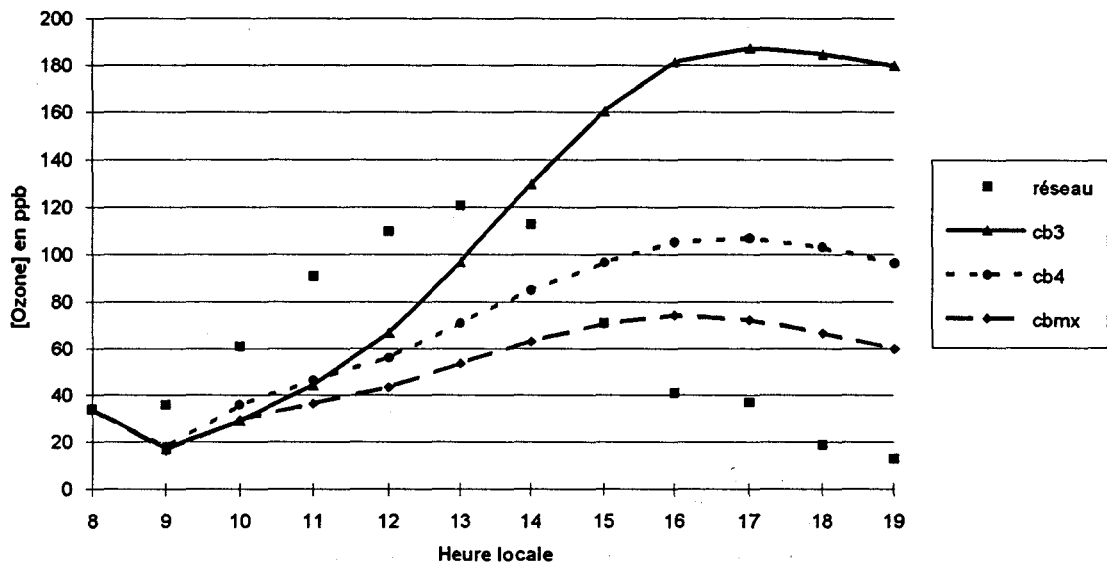


Figure 5.17 : Comparaison simulations-mesures le 27 mars 1993, sur le site de Merced, sans prise en compte des constantes photolytiques calculées à Mexico

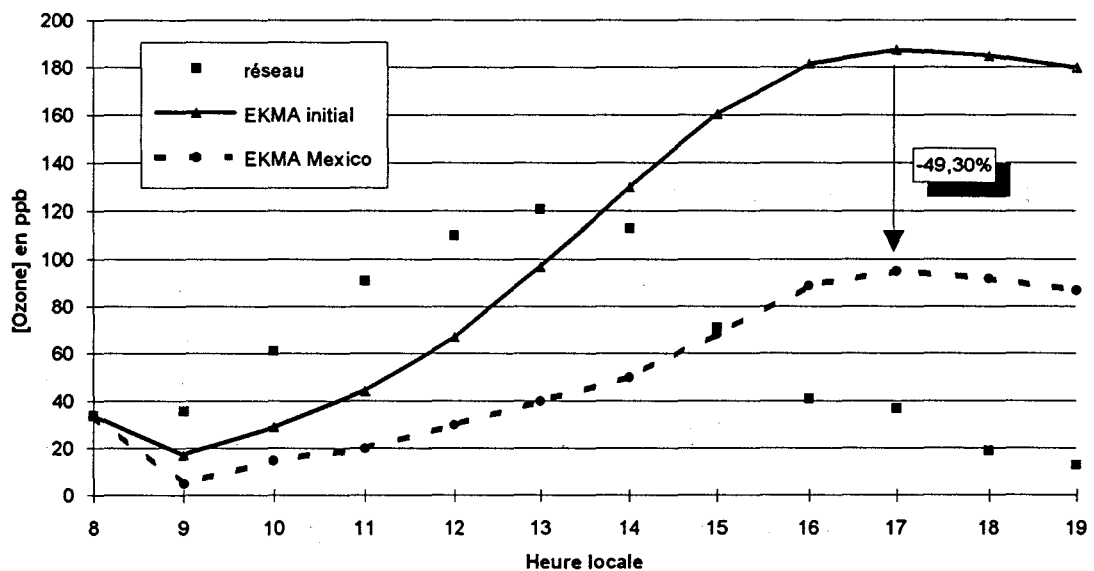


Figure 5.18 : Influence de la prise en compte des constantes photolytiques calculées pour le cas de la ville de Mexico, dans les résultats fournis par le modèle EKMA, avec le mécanisme CB3, (Merced, 27 mars 1993)

Cependant, l'allure générale des courbes obtenues par modélisation n'est pas suffisamment représentative, à la fois de l'heure à laquelle se produit le maximum en ozone, mais également de la diminution notable des niveaux en ozone à partir de cette heure. Le décalage important entre l'heure réelle à laquelle a été enregistrée la concentration en ozone (17 heures) et celle calculée par le modèle (13 heures) peut être attribué, en partie, au fait que l'initialisation du modèle a été effectuée pour 8 heures, alors qu'en réalité, l'activité photochimique a déjà commencé. Cette observation est confirmée par le résultat de travaux antérieurs, réalisés par notre équipe, avec le modèle EKMA (37).

3.3.1.3 - Station Pedregal

Les meilleurs résultats de modélisation ont été obtenus sur ce site pour la journée du 26 mars 1993. De nouveau, l'heure tardive du premier prélèvement de COV effectué sur ce site (aux environs de 7 h 45), nous oblige à initialiser le modèle à 8 heures, alors que l'activité photochimique démarre une heure plus tôt dans la ville de Mexico

★ Données d'entrée

- Hauteurs de mélange

Hauteur de mélange initiale (à 8 heures) : 200 mètres

Hauteur de mélange maximale : 2800 mètres

- Concentrations initiales :

Polluants	Ozone (ppm)	COV (ppmC)	Oxydes d'azote (ppm)	Monoxyde de carbone (ppm)
Concentrations initiales dans la colonne	0,019	27,23	0,289	6,683
Concentrations initiales au dessus de la colonne	0,017	0,03	0,036	1,01

Nous noterons, pour cette journée, la concentration particulièrement importante des COV le matin, qui peut être attribuée à une proportion importante de p+m-xylènes dans le mélange hydrocarboné, comme l'indique d'ailleurs le tableau ci-dessous:

- Répartition des COV par familles de réactivité:

FAMILLES	SIGLES	% au sol	% en altitude
Ethyléniques	ETH	0	0
Oléfiniques	OLE	0,25	0,14
Acétaldéhyde	ALD2	0,22	0,16
Formaldéhyde	FORM	0,05	0,17
Toluène	TOL	10,16	4,77
Xylène	XYL	82,39	18,12
Paraffiniques	PAR	5,97	5,25
Non réactifs	NR	0,98	71,39

- Emissions des COV, NO_x et du CO

Tranche horaire	Emissions des polluants (en kg. km ⁻² . h ⁻¹)		
	NO _x	COV	CO
6 à 7	8,6	12,5	169,2
7 à 8	12,8	18,8	253,8
8 à 9	13,7	20	270,7
9 à 10	13,5	19,7	266,5
10 à 11	12,8	18,8	253,8
11 à 12	12,6	18,5	249,6
12 à 13	12,8	18,8	253,8
13 à 14	12,8	18,8	253,8
14 à 15	12,8	18,8	253,8
15 à 16	12,8	18,8	253,8
16 à 17	12,2	17,8	241,1
17 à 18	12,6	18,5	249,6
18 à 19	12,8	18,8	253,8

★ Résultats

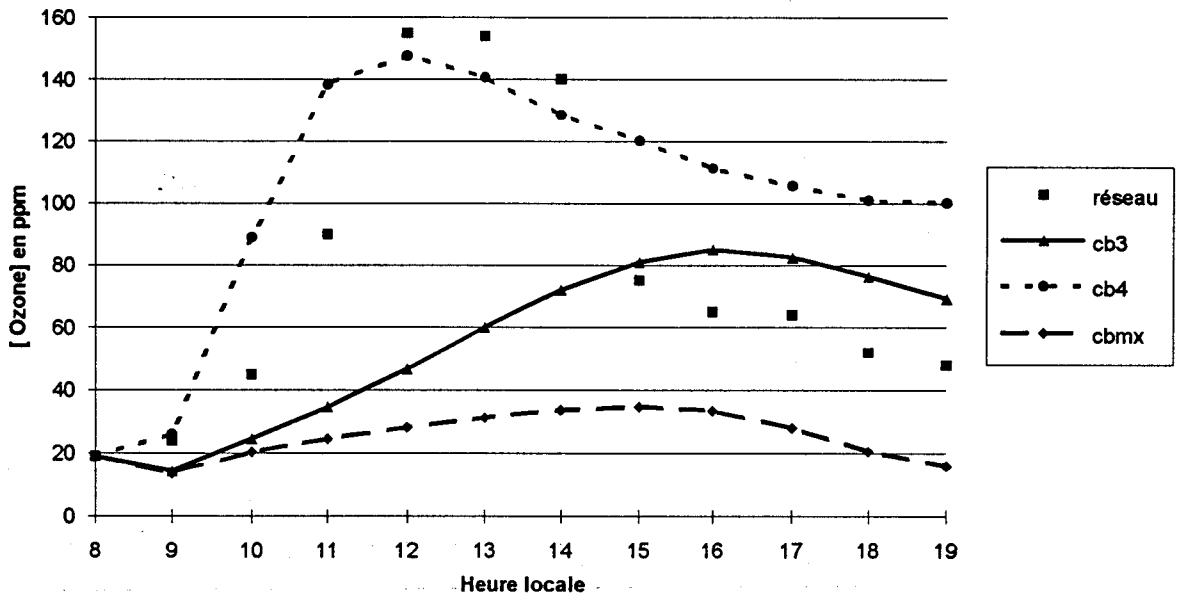


Figure 5.19 : Comparaison simulations-mesures le 26 mars 1993, sur le site de Pedregal, avec prise en compte des constantes photolytiques calculées à Mexico

La meilleure corrélation entre les mesures sur le terrain et les résultats fournis par le modèle sont obtenus pour le mécanisme CB4, avec la prise en compte des constantes de photolyses calculées pour le cas de Mexico (figure 5.19). En effet, l'écart entre la concentration maximale en ozone calculée par le modèle et mesurée sur le terrain n'excède pas - 4,7%, alors qu'il s'étend de - 45,1 à - 77,6% pour les mécanismes respectifs CB3 et CBMX.

3.3.2 - Stagnation des masses d'air au dessus de l'ensemble de l'agglomération de Mexico

En effectuant l'hypothèse que la colonne d'air considérée dans le modèle reste positionnée sur la totalité de ville de Mexico pendant une journée, les résultats les plus concluants ont été obtenus pour les 25 et 29 mars 1993.

Il faut noter que dans ce cas, on considère que les concentrations à l'intérieur de la colonne sont homogènes, ce qui n'est pas le cas en réalité, étant donné l'hétérogénéité des différentes régions de la ville de Mexico.

3.3.2.1 - Journée du 25 mars 1993

★ Données d'entrée

- Hauteurs de mélange

Hauteur de mélange initiale (à 7 heures) : 200 mètres

Hauteur de mélange maximale : 2800 mètres

- Concentrations initiales :

Polluants	Ozone (ppm)	COV (ppmC)	Oxydes d'azote (ppm)	Monoxyde de carbone (ppm)
Concentrations initiales dans la colonne	0,028	1,701	0,237	4,75
Concentrations initiales au dessus de la colonne	0,014	0,03	0,037	1,277

- Répartition des COV par familles de réactivité:

FAMILLES	SIGLES	% au sol	% en altitude
Ethyléniques	ETH	0,09	0,08
Oléfiniques	OLE	2,48	1,41
Acétaldéhyde	ALD2	6,37	4,52
Formaldéhyde	FORM	1,51	5,03
Toluène	TOL	13,9	6,53
Xylène	XYL	10,94	2,41
Paraffiniques	PAR	56,78	49,97
Non réactifs	NR	8,02	30,06

- Emissions des COV, NO_x et du CO

Tranche horaire	Emissions des polluants (en kg. km ⁻² . h ⁻¹)		
	NO _x	COV	CO
6 à 7	2	5,1	77
7 à 8	3	7,6	115,5
8 à 9	3,2	8,1	123,2
9 à 10	3,2	8	121,3
10 à 11	3	7,6	115,5
11 à 12	3	7,5	113,6
12 à 13	3	7,6	115,5
13 à 14	3	7,6	115,5
14 à 15	3	7,6	115,5
15 à 16	3	7,6	115,5
16 à 17	2,9	7,2	109,7
17 à 18	3	7,5	113,6
18 à 19	3	7,6	115,5

★ Résultats

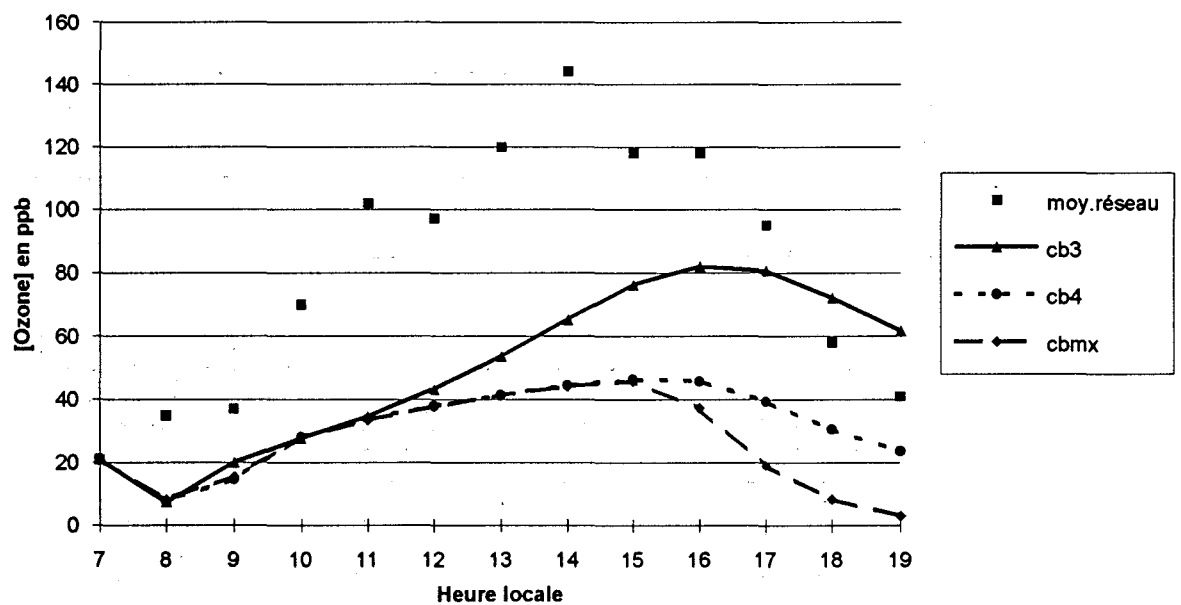


Figure 5.20 : Comparaison simulations-mesures le 25 mars 1993, sans prise en compte des constantes photolytiques calculées à Mexico (simulation moyennée sur toute la ville)

La comparaison des profils en ozone obtenue pour la journée de 25 mars et représentée sur la figure 5.20, fait apparaître que les différents mécanismes étudiés fournissent des résultats déjà sous-prédictifs, alors qu'aucune atténuation n'a été prise en compte pour tenir compte des calculs des constantes photolytiques spécifiques à Mexico. Les écarts sur les concentrations maximales en ozone obtenues par modélisation, par rapport à la valeur réelle, s'étendent de - 43,1% pour le mécanisme CB3 à - 68,0% pour les mécanismes CB4 et CBMX.

3.3.2.2 - Journée du 29 mars 1993

★ Données d'entrée

- Hauteurs de mélange

Hauteur de mélange initiale (à 7 heures) : 100 mètres

Hauteur de mélange maximale : 2300 mètres

- Concentrations initiales :

Polluants	Ozone (ppm)	COV (ppmC)	Oxydes d'azote (ppm)	Monoxyde de carbone (ppm)
Concentrations initiales dans la colonne	0,03	1,8	0,276	7,42
Concentrations initiales au dessus de la colonne	0,016	0,03	0,023	0,694

- Répartition des COV par familles de réactivité:

FAMILLES	SIGLES	% au sol	% en altitude
Ethyléniques	ETH	0,07	0,06
Oléfiniques	OLE	3,22	1,83
Acétaldéhyde	ALD2	3,66	2,6
Formaldéhyde	FORM	1,07	3,55
Toluène	TOL	14,55	6,84
Xylène	XYL	12,81	2,82
Paraffiniques	PAR	57,05	50,21
Non réactifs	NR	7,58	32,09

- Emissions des COV, NO_x et du CO

Les valeurs des émissions horaires de polluants, moyennées pour toute la ville de Mexico, pour la journée du 29 mars 1993, sont les mêmes que celles calculées pour le 25 mars 1993.

★ Résultats

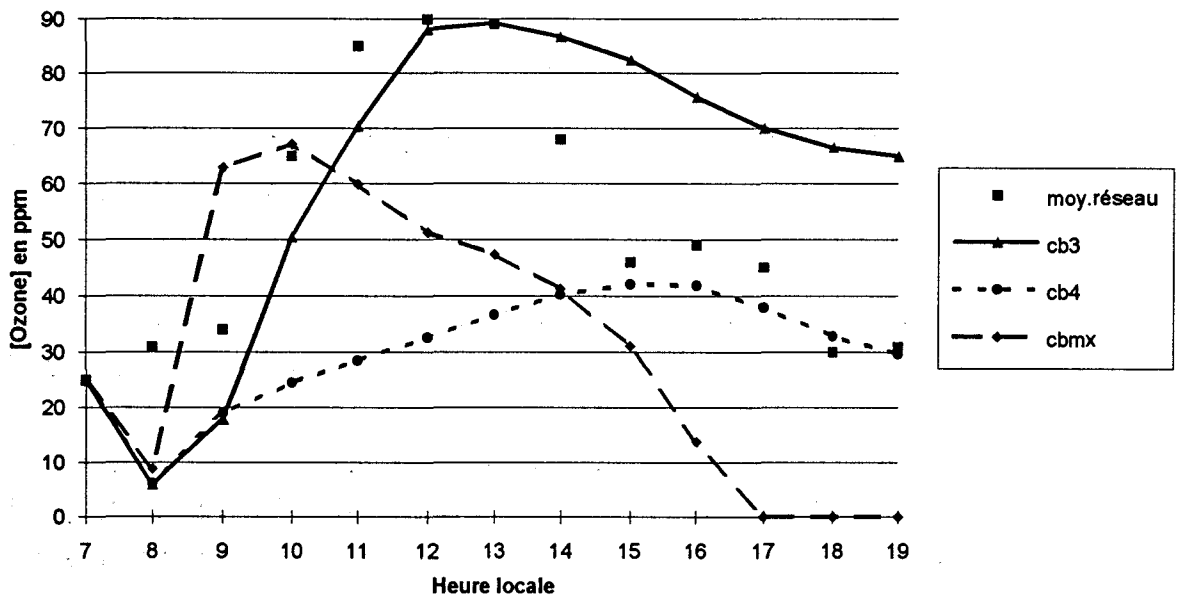


Figure 5.21 : Comparaison simulations-mesures le 29 mars 1993, sans prise en compte des constantes photolytiques calculées à Mexico (simulation moyennée sur toute la ville)

Comme le montre la figure 5.21, la simulation effectuée avec le mécanisme CB3 a permis l'obtention d'un profil horaire des concentrations en ozone proche de celui mesuré sur le terrain, en moyennant les résultats sur les sites Xalostoc, Merced et Pedregal. La différence entre la teneur maximale en ozone calculée et mesurée dans ce cas est de - 0,9%, ce qui constitue un résultat tout à fait satisfaisant pour une étude de modélisation des processus de formation de l'ozone.

Cependant, si on prend en compte les constantes de photolyse calculées pour la ville de Mexico avec ce mécanisme, les résultats du modèle s'avèrent nettement sous-prédictifs par rapport aux mesures réelles, puisque la concentration maximale calculée par le modèle avec le mécanisme CB3 diminue de 55%.

Avec le mécanisme CBMX, la concentration maximale en ozone s'avère sous-estimée (- 25,3%) et est obtenue vers 10 heures, soit deux heures plus tôt que ne l'indiquent les mesures sur le terrain.

3.4 - Origine des écarts observés entre les résultats des différents mécanismes

Dans les simulations présentées précédemment, nous avons utilisé de façon systématique trois principaux mécanismes chimiques du type Carbon-Bond: CB3, CB4 et CBMX, dont la description est donnée dans l'annexe 7. Ces mécanismes présentent de nombreuses différences, à la fois dans la prise en compte de la chimie des différentes molécules, mais aussi dans les constantes de vitesse et les énergies d'activation considérées pour une même équation chimique.

Le mécanisme le plus ancien est le CB3. Il est issu indirectement d'un premier mécanisme du nom de CB1, utilisé dans les premières versions du modèle EKMA, avec une mise à jour de certaines constantes de vitesse (provenant d'études faites en chambre de simulation) et une amélioration de la chimie des aldéhydes. De plus, la structure du mécanisme d'oxydation des hydrocarbures aromatiques a été modifiée, afin de mieux correspondre à la réalité (184).

Le mécanisme CBMX correspond à une version du CB3 développée spécifiquement pour une utilisation dans les versions les plus récentes du modèle EKMA (185). Il contient beaucoup plus de réactions et d'espèces chimiques qu'il n'était possible d'inclure dans les versions précédentes du mécanisme qui peut être inséré dans EKMA.

Le mécanisme CB4 est une version largement condensée d'un mécanisme noté CBMXR qui correspond au CBMX auquel a été ajoutée la chimie de l'isoprène. Notons que la condensation d'un mécanisme permet de diminuer le temps d'exécution d'un calcul par l'élimination des produits peu importants et des espèces stables. Cependant, lors de certaines études, un mécanisme condensé peut s'avérer ne pas être suffisamment représentatif de la réalité. Par exemple, le radical hydroxyméthylperoxy (noté FROX) a été éliminé dans le mécanisme CB4. Son cycle est en général insignifiant du point de vue de sa contribution à la formation des oxydants photochimiques, mais il ne peut être négligé pour les cas où une forte concentration en NO existe.

Lors de la modélisation de la formation de l'ozone dans la ville de Mexico, les principales différences de résultats sont obtenues entre le mécanisme CB3, d'une part, et les mécanismes CBMX et CB4, d'autre part.

Comme le mécanisme CB4 ne correspond qu'à une version condensée du CBMX, nous avons tenté de cerner l'influence des différences entre les mécanismes CB3 et CBMX sur les concentrations en ozone calculées par le modèle. La principale différence concerne la chimie des composés carbonylés et des aromatiques qui s'avère être beaucoup plus détaillée dans le mécanisme CBMX.

L'étude est présentée ici pour le cas de la famille de réactivité FORM, qui est la plus influente en matière de formation de l'ozone, pour le cas de la ville de Mexico, d'après une étude de sensibilité sur la réactivité des COV que nous avons menée par ailleurs (9); le détail des résultats obtenus sera décrit par la suite.

Les figures 5.22 et 5.23 indiquent l'influence des réactions concernant la famille FORM sur les résultats fournis par le modèle pour les mécanismes respectifs CB3 et CBMX. Pour cela, nous avons retiré toutes les réactions faisant intervenir l'espèce FORM, que ce soit pour sa formation ou sa consommation, dans chacun des mécanismes. Les concentrations maximales en ozone calculées par le modèle dans ces conditions sont alors comparées à celles obtenues avec les mécanismes chimiques respectifs pris dans leur intégralité.

Nous avons pu ainsi montrer que les réactions mettant en jeu cette famille sont responsables de 54,2% de la concentration maximale en ozone obtenue avec le mécanisme CB3, contre 32,5% pour le mécanisme CBMX. Ce résultat peut en partie expliquer l'obtention de teneurs en ozone plus élevées, dans le cas où la modélisation des processus de formation des oxydants photochimiques est effectuée avec le mécanisme CB3, par rapport au mécanisme CBMX, à concentrations en famille FORM égales.

Une étude plus détaillée a ensuite été réalisée, afin de cerner l'influence de chacune des réactions mettant en jeu la famille FORM, sur la concentration maximale de l'ozone calculée par le modèle EKMA, à la fois pour les mécanismes CB3 et CBMX.

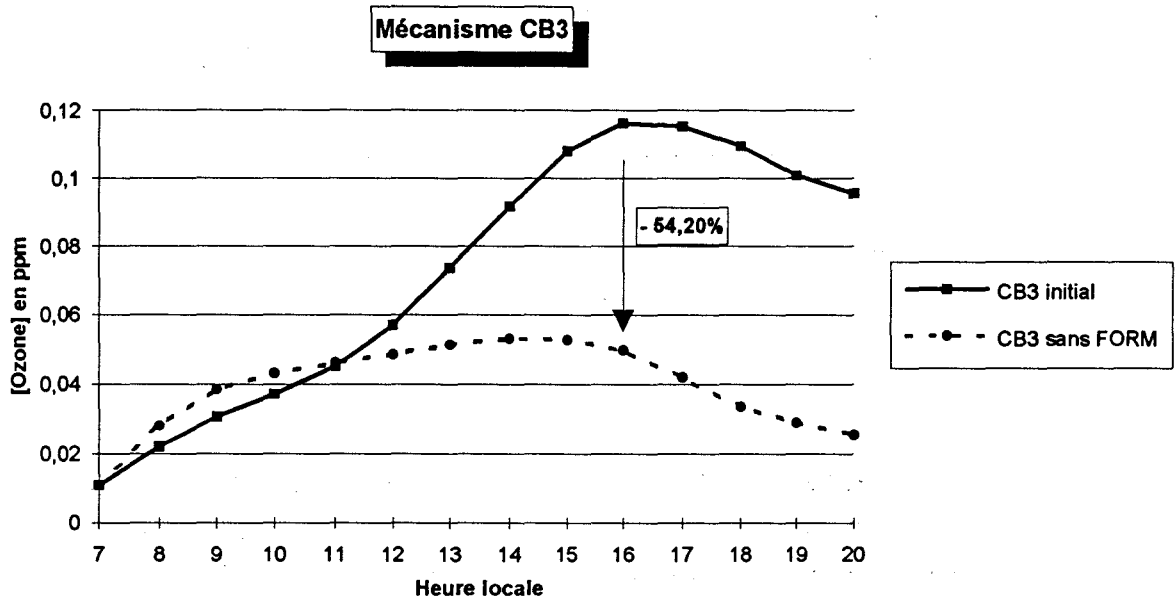


Figure 5.22 : Influence de la chimie de la famille FORM sur les concentrations en ozone calculées par le modèle EKMA, avec le mécanisme CB3

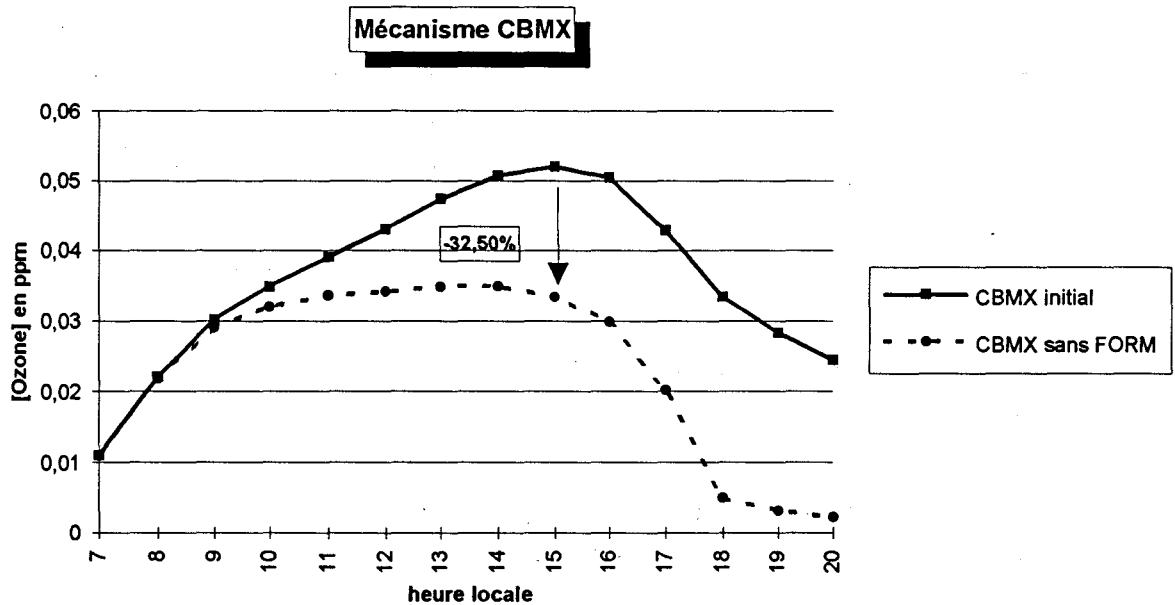


Figure 5.23 : Influence de la chimie de la famille FORM sur les concentrations en ozone calculées par le modèle EKMA, avec le mécanisme CBMX

Les tableaux 5.6 et 5.7 indiquent, pour les mécanismes respectifs CB3 et CBMX, le pourcentage de variation de la concentration maximale en ozone calculée par le modèle, si on retire une seule équation du mécanisme étudié, par rapport au cas où ce mécanisme intervient dans les calculs, dans son état initial. Par exemple, si on retire l'équation $\text{FORM} \rightarrow \text{CO}$ du mécanisme CB3 (équation 37), la concentration maximale en ozone calculée par le modèle diminue de 4,6%, par rapport au résultat obtenu si le mécanisme est considéré dans son état initial.

Les résultats obtenus montrent l'importance de certaines réactions qui interviennent dans la chimie du FORM, ceci pour les différents mécanismes du carbon-bond. Cette observation confirme que le formaldéhyde, qui est le composé pris en compte de façon majoritaire dans la famille FORM, est un intermédiaire primordial dans les processus de formation des oxydants photochimiques. Il faut noter que les différences observées entre les différents mécanismes du carbon.bond portent principalement sur le nombre et le type des espèces mises en jeu, mais également sur les valeurs des constantes de vitesse et les énergies d'activation pour des réactions chimiques identiques.

La réaction mettant en jeu la famille FORM et qui influe le plus sur les concentrations maximales en ozone calculées par le modèle consiste en la photolyse du FORM selon $\text{FORM} \rightarrow \text{QQ}$ dans le mécanisme CB3 (QQ représentant une espèce inconnue issue de la photolyse du formaldéhyde et qui n'intervient plus dans la suite des réactions), et $\text{FORM} \rightarrow 2 \text{HO}_2 + \text{CO}$ dans le mécanisme CBMX. Si cette réaction est retirée de leur mécanisme respectif, la teneur maximale en ozone diminue de 45,0% dans le cas du CB3, contre 24,3% dans le cas du CBMX (figures 5.24 et 5.25).

4 - PROPOSITION D'UNE STRATEGIE DE REDUCTION DE L'OZONE A MEXICO

4.1 - Méthodologie appliquée

La mise au point d'une stratégie de réduction de l'ozone, spécifique aux problèmes de pollution rencontrés dans la ville de Mexico, est effectuée à partir de l'interprétation de **diagrammes isopleths**. Ces diagrammes, mis au point initialement par l'U.S. EPA, reposent sur le tracé de courbes d'isoconcentrations en ozone, en fonction des concentrations initiales en COV et en NO_x .

TABLEAU 5.6

Influence des différentes réactions faisant intervenir la famille FORM, sur la concentration maximale calculée par le modèle EKMA, pour le mécanisme CB3

N°	Réaction	k (ppm ⁻¹ . min ⁻¹)*	E (K)	% variation [O ₃] _{max} sans la réaction
18	OLE + O → FORM + PAR	2,7.10 ³	325	+ 0,06%
20	OLE + O ₃ → FORM + CRIG	8.10 ⁻³	190	+ 0,03%
21	OLE + O ₃ → FORM + MCRG + X	8.10 ⁻³	190	- 2,7%
23	ETH + O → FORM + PAR	6.10 ²	800	~ 0%
25	ETH + O ₃ → FORM + CRIG	2,4.10 ²	2560	0%
27	RBO ₂ + NO → NO ₂ + HO ₂ + 2 FORM	1,2.10 ⁴	0	- 0,34%
28	RAO ₂ + NO → NO ₂ + HO ₂ + 2 FORM	1,2.10 ⁴	0	- 7,07%
29	MeO ₂ + NO → NO ₂ + MeO ₂ + FORM + X	3,7.10 ³	0	- 13,50%
30	MeO ₂ + NO → NO ₂ + FORM + HO ₂	7,4.10 ³	0	+ 35,50%
32	RBO ₂ + O ₃ → 2 FORM + HO ₂	5	0	0%
33	RAO ₂ + O ₃ → 2 FORM + HO ₂	20	0	0%
34	OH + FORM → CRO ₂ + X	10 ²	0	0%
35	FORM + OH → HO ₂ + CO	9.10 ³	0	+ 0,06%
36	FORM + OH → X + ACO ₃	8,2.10 ³	0	+ 3,44%
37	FORM → CO	2,4.10 ^{-1**}	0	+ 4,57%
38	FORM → QQ	5,64.10 ^{-1**}	0	- 45,00%
43	CRIG + NO → NO ₂ + FORM	1,2.10 ⁴	0	- 0,06%
44	CRIG + NO → NO ₂ + FORM	8.10 ³	0	- 0,65%
45	CRIG + FORM →	2.10 ³	0	~ 0%
46	MCRG + NO → NO ₂ + FORM + PAR	1,2.10 ⁴	0	+ 0,39%
47	MCRG + NO ₂ → NO ₃ + FORM + PAR	8.10 ³	0	- 0,76%
48	MCRG + FORM →	2.10 ³	0	+ 0,08%
55	MCRG → FORM + 2 HO ₂ + CO	8,5.10 ^{1**}	0	- 0,08%
60	APRC → ALD ₂ + FORM + CO + X	1.10 ^{4**}	0	+ 4,15%
61	APRC → 2 FORM + 2 CO	1.10 ^{4**}	0	- 3,78%
66	OH + PHEN → HO ₂ + APRC + PAR + FORM	3.10 ⁴	0	- 2,61%
69	CRO ₂ + NO → NO ₂ + FORM + ACO ₃ + X	1,2.10 ⁴	0	- 0,36%

* 1 ppm⁻¹. min⁻¹ = 1 cm³. molécule⁻¹.s⁻¹ / (6,77.10⁻¹⁶) (réactions d'ordre 2)

** Unité = min⁻¹ (réactions d'ordre 1)

TABLEAU 5.7

**Contribution des différentes réactions faisant intervenir la famille FORM,
à la concentration maximale calculée par le modèle EKMA,
pour le mécanisme CBMX**

N°	Réaction	k (ppm ⁻¹ .min ⁻¹ *)	E (K)	% variation [O ₃] _{max} sans la réaction
36	FORM + HO ₂ → FROX	1,48.10 ¹	0	0%
37	FORM + OH → HO ₂ + CO	1,5.10 ⁴	0	+ 0,83%
38	FORM → 2 HO ₂ + CO	1,1**	0	- 24,30%
39	FORM → CO	1,06**	0	+ 13,40%
40	FORM + O → OH + HO ₂ + CO	2,37.10 ²	1550	- 0,04%
41	FORM + NO ₃ → HNO ₃ + HO ₂ + CO	9,3.10 ⁻¹	0	- 0,04%
43	FROX → HO ₂ + FORM	9.10 ⁻¹ **	0	0%
48	ALD ₂ + HO ₂ → MeO ₂ + FORM	5	0	0%
56	MeO + NO → HO ₂ + FORM + NO	1,92.10 ³	0	0%
58	MeO → FORM + HO ₂	3,94.10 ⁵ **	1313	- 20,70%
59	MeN ₃ + OH → FORM + NO ₂	2,22.10 ³	360	0%
60	MNIT + OH → FORM + NO	2,37.10 ³	0	0%
62	2 MeO ₂ → 0,7 MeO + 0,65 FORM	5,03.10 ²	-220	0%
68	AONE + OH → XO ₂ + FORM + C ₂ O ₃	5,8.10 ²	0	- 0,08%
69	GLY → 1,79 CO + 0,21 FORM + 0,19 HO ₂	7,5.10 ⁻³ **	0	- 1,12%
84	O ₃ + OLE → 0,5 ALD ₂ + 0,516 FORM + 0,3 MCRG + 0,8 OH	1,8.10 ⁻²	1897	~ 0%
87	OH + ETH → MeO ₂ + FORM	1,2.10 ⁴	-382	- 0,44%
88	O ₃ + ETH → FORM + 0,37 CRIG + 0,37 CO + 0,13 HO ₂	2,7.10 ⁻³	284	~ 0%
89	CRIG + NO → FORM + NO ₂	10 ⁴	0	~ 0%
90	CRIG + NO ₂ → FORM + NO ₃	10 ³	0	~ 0%
92	CRIG + FORM →	3.10 ¹	0	~ 0%
97	MCRG + FORM →	3.10 ¹	0	~ 0%

* 1 ppm⁻¹. min⁻¹ = 1 cm³. molécule⁻¹.s⁻¹ / (6,77.10⁻¹⁶) (réactions d'ordre 2)

** Unité = min⁻¹ (réactions d'ordre 1)

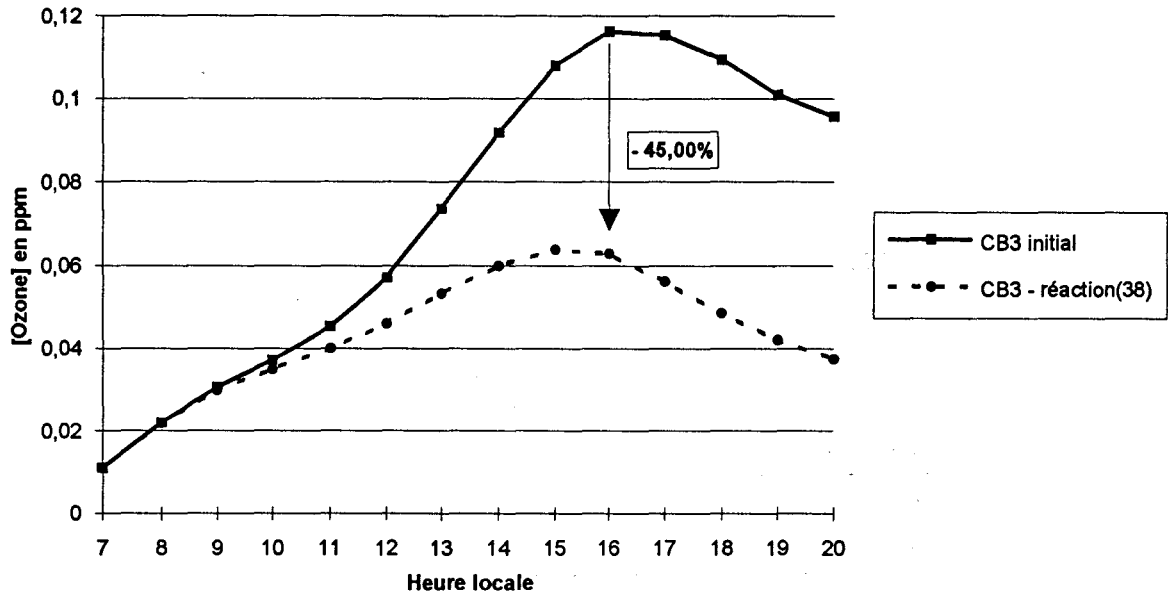


Figure 5.24 : Influence de la réaction (38) $\text{FORM} \rightarrow \text{QQ}$ du mécanisme CB3 sur les concentrations en ozone calculées par le modèle pour la ville de Mexico

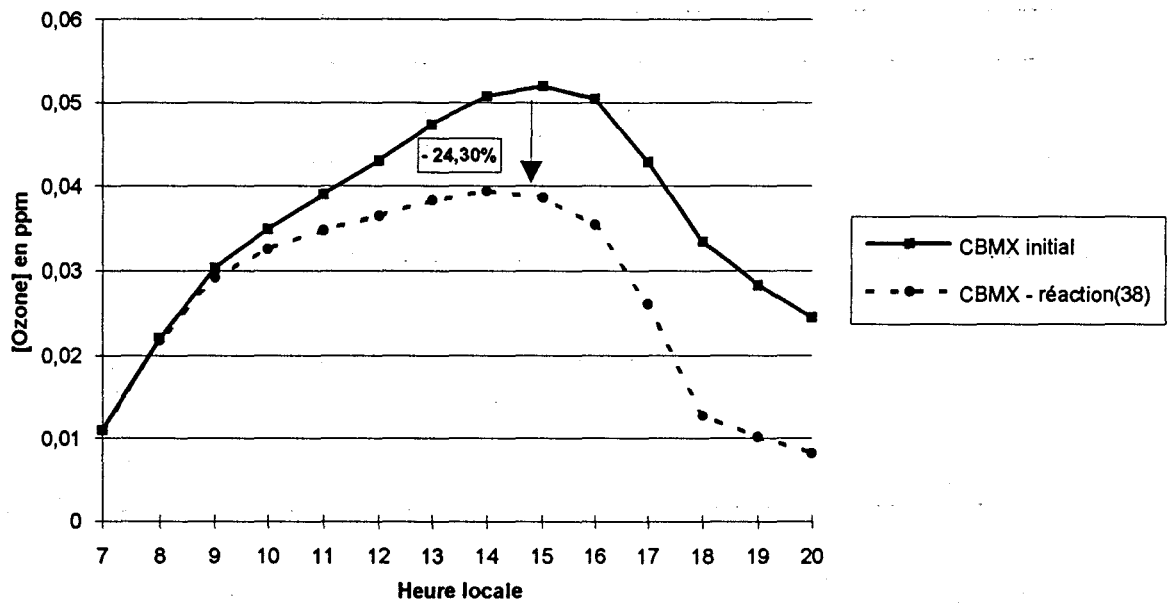


Figure 5.25 : Influence de la réaction (38) $\text{FORM} \rightarrow 2\text{HO}_2 + \text{CO}$ du mécanisme CBMX sur les concentrations en ozone calculées par le modèle pour la ville de Mexico

A notre niveau, l'ultime objectif de l'étude des isopleths est de pouvoir fournir, à la fois aux autorités et aux scientifiques mexicains, une proposition concernant les réductions des concentrations des COV et NO_x à envisager pour contribuer à la diminution des niveaux en ozone dans l'agglomération de Mexico.

4.2 - Interprétation de diagrammes isopleths spécifiques à Mexico

Le tracé de diagrammes isopleths a été effectué pour les situations correspondant aux meilleures corrélations obtenues entre les concentrations en ozone mesurées sur le terrain et calculées par le modèle, qui permettent de considérer la validation du modèle EKMA pour la ville de Mexico.

Nous présentons ainsi les isopleths réalisés à partir des simulations effectuées le 29 mars en considérant la totalité de l'agglomération de Mexico, et le 26 mars, pour la station de mesure Pedregal; les mécanismes chimiques retenus sont respectivement le CB3 et le CB4

A titre indicatif, nous noterons que les conclusions obtenues à partir de ces diagrammes isopleths ont été, en majorité, confirmées par l'examen des autres cas de figures non sélectionnés.

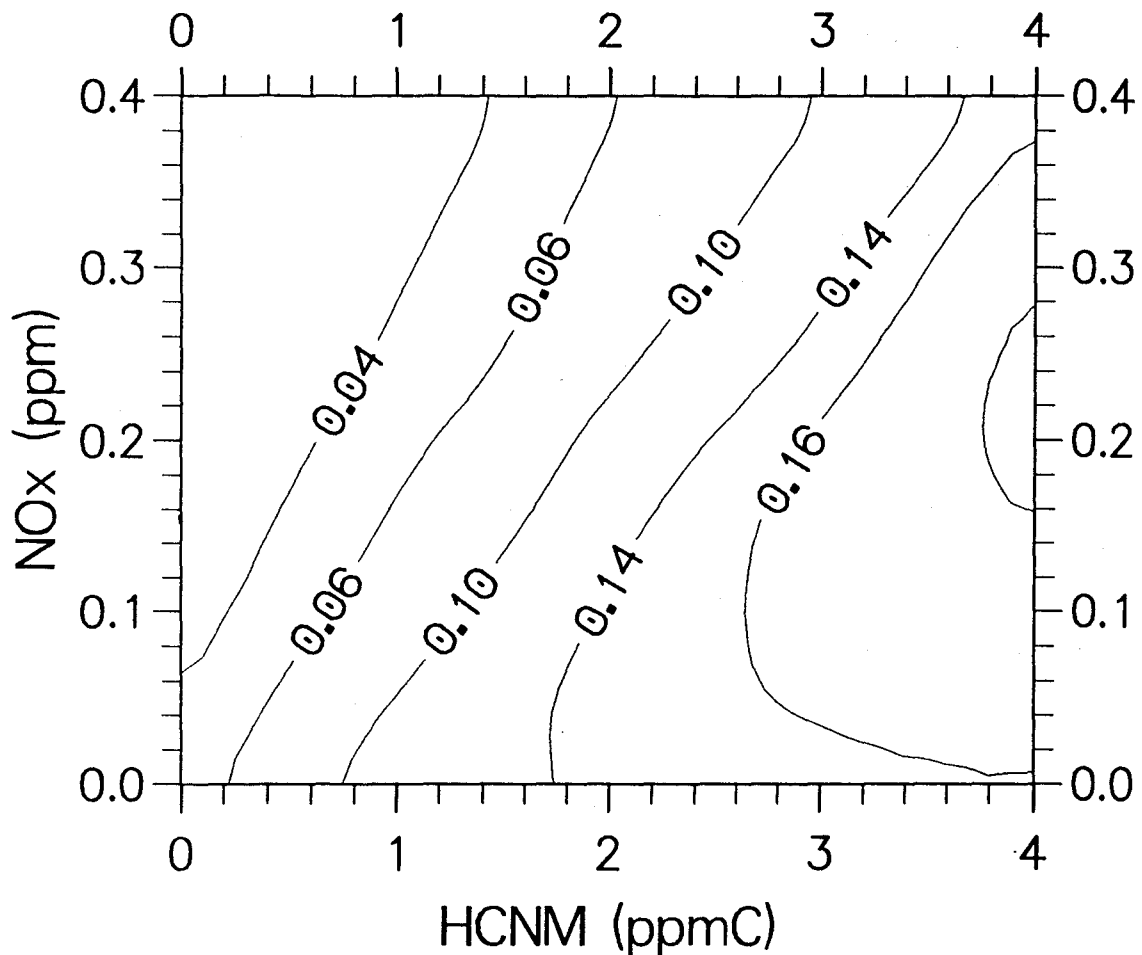
★ Isopleth du 29 mars 1993; simulation moyennée sur la totalité de Mexico

Rappelons que, dans ce cas, le modèle EKMA a été utilisé sans prendre en compte l'atténuation des constantes photolytiques, d'après les résultats des mesures du rayonnement solaire effectuées sur le site de Mexico, pendant la campagne de mesures.

Une simple observation du diagramme isopleth obtenu, représenté sur la figure 5.26, permet immédiatement de conclure sur les tendances de la stratégie de contrôle de l'ozone à envisager. Une diminution des COV tout en gardant une concentration en oxydes d'azote constante permet d'obtenir des concentrations en ozone plus faibles.

Campagne de Mexico : le 29/03/93

Isoconcentrations en ozone Unite : ppm



Mecanisme carbon-bond, CB3

Figure 5.26 : Diagramme isopleth obtenu pour la journée du 29 mars à partir d'une simulation moyennée sur toute la ville de Mexico, (mécanisme CB3 sans prise en compte des constantes photolytiques calculées pour le cas de la ville de Mexico)

Cependant, si on envisage une diminution des oxydes d'azote seuls, les niveaux de l'ozone dans la troposphère pourraient subir une augmentation importante, d'après les prédictions fournies par le modèle.

Le tableau 5.8 résume l'influence de diverses stratégies de réduction des polluants précurseurs sur les concentrations en ozone à Mexico, d'après le diagramme isopleth tracé pour la journée du 29 mars 1993. Pour cette journée, notons que le rapport initial $\frac{[\text{COV}]}{[\text{NO}_x]}$ est de 6,5.

La réduction des concentrations en COV de 25%, permet d'obtenir, pour une teneur en NO_x constante, une diminution de 25% de la teneur maximale en ozone à Mexico.

Une stratégie de réduction des niveaux en ozone, basée sur une réduction combinée des composés organiques volatils et des oxydes d'azote, fournit, dans le cas étudié, des résultats moins efficaces que si seules les concentrations en COV sont diminuées. Certaines combinaisons peuvent même amener une augmentation importante des teneurs en ozone, notamment si les oxydes d'azote sont fortement diminués par rapport aux COV. Parallèlement, il est important de noter que si les COV restent en concentration constante, une réduction des oxydes d'azote ne permet pas la diminution des teneurs maximales en ozone, mais au contraire les augmente fortement (13 à 125%).

★ Isopleth du 26 mars 1993; simulation sur le site de Pedregal.

Contrairement au cas présenté précédemment, l'étude portant sur la journée du 26 mars 1993 a été effectuée en tenant compte des résultats du calcul des constantes photolytiques spécifiques à la ville de Mexico. Pour cette journée, la teneur initiale en COV est de 27,2 ppmC, avec un rapport $\frac{[\text{COV}]}{[\text{NO}_x]} = 94,1$, qui est donc nettement supérieur au cas du 26 mars, étudié précédemment.

Les résultats des différentes stratégies de réduction des composés précurseurs, d'après l'analyse de l'isopleth présenté sur la figure 5.27, sont rassemblés sur le tableau 5.9.

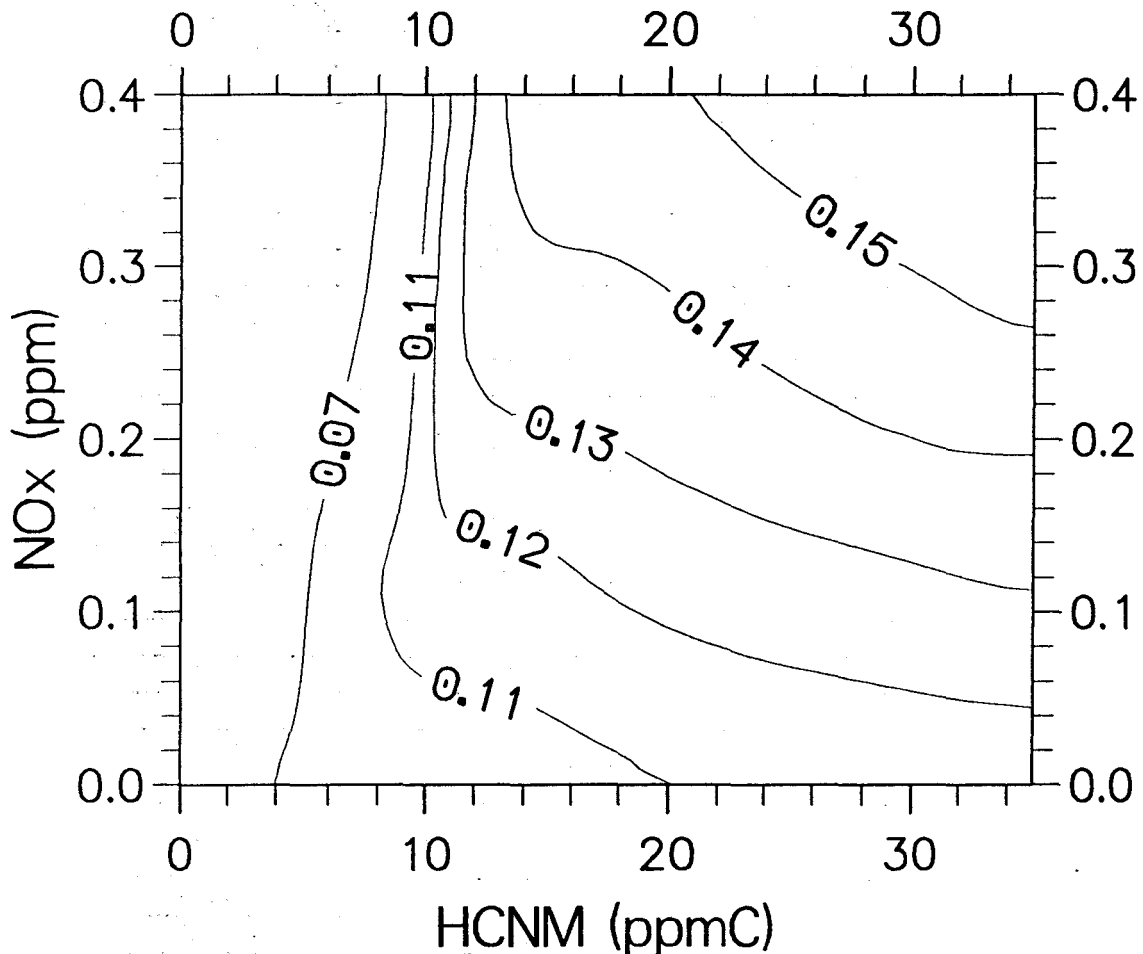
TABLEAU 5.8

**Variation des concentrations maximales en ozone calculées par le modèle,
en fonction de différentes stratégies de réduction des précurseurs,
pour le 29 mars 1993**

TYPE DE REDUCTION	% variation [COV]	% variation [NOx]	% variation [O3] maximale
COV	-25%	0%	-24,60%
	-50%	0%	-41,00%
	-75%	0%	-54,10%
	-100%	0%	-62,30%
NOx	0%	-14,30%	13,10%
	0%	-28,60%	31,10%
	0%	-42,80%	59,00%
	0%	-57,10%	86,90%
	0%	-71,40%	114,70%
	0%	-85,70%	126,20%
	0%	-100,00%	124,60%
COV + NOx		0%	-24,60%
		-14,30%	-14,80%
		-28,60%	-1,60%
	-25%	-42,80%	16,40%
		-57,10%	39,30%
		-71,40%	65,60%
		-85,70%	100%
		-100,00%	106,60%
COV + NOx		0%	-41,00%
		-14,30%	-36,10%
		-28,60%	-27,90%
	-50%	-42,80%	-16,40%
		-57,10%	-1,60%
		-71,40%	18,00%
		-85,10%	52,40%
		-100%	75,40%

Campagne de Mexico : le 26/03/93

Isoconcentrations en ozone Unite : ppm



Mecanisme carbon-bond, CB4

Figure 5.27 : Diagramme isopleth obtenu pour la journée du 26 mars sur le site de Pedregal (mécanisme CB4 avec prise en compte des constantes photolytiques calculées pour le cas de Mexico)

TABLEAU 5.9

**Variation des concentrations maximales en ozone calculées par le modèle,
en fonction de différentes stratégies de réduction des précurseurs,
pour le 26 mars 1993**

TYPE DE REDUCTION	% variation [COV]	% variation [NOx]	% variation [O ₃] maximale
COV	-12,50%	0%	-2,00%
	-25,00%	0%	-4,80%
	-37,50%	0%	-7,50%
	-50,00%	0%	-7,50%
	-62,50%	0%	-10,90%
	-75,00%	0%	-56,50%
	-87,50%	0%	-87,80%
	-100,00%	0%	-89,80%
NOx	0%	-14,30%	-3,40%
	0%	-28,60%	-6,10%
	0%	-42,80%	-9,50%
	0%	-57,10%	-12,90%
	0%	-71,40%	-16,30%
	0%	-85,70%	-20,40%
	0%	-100,00%	-19,00%
	COV + NOx		0%
		-14,30%	-5,40%
		-28,60%	-7,50%
-12,50%		-42,80%	-10,90%
		-57,10%	-13,60%
		-71,40%	-17,00%
		-85,70%	-21%
		-100,00%	-25,20%
COV + NOx		0%	-4,80%
		-14,30%	-7,50%
		-28,60%	-9,50%
	-25%	-42,80%	-12,20%
		-57,10%	-15,60%
		-71,40%	-19,00%
		-85,10%	-22,40%
		-100%	-25,80%
COV + NOx		0%	-7,50%
		-14,30%	-9,50%
		-28,60%	-12,20%
	-37,50%	-42,80%	-15,00%
		-57,10%	-17,70%
		-71,40%	-20,40%
		-85,10%	-23,80%
		-100%	-27,20%

Pour des rapports $\frac{[\text{COV}]}{[\text{NO}_x]}$ très élevés et avec une atténuation des constantes photolytiques calculée pour le cas spécifique de Mexico, les résultats du modèle montrent qu'une réduction des COV conduit à une diminution des teneurs en ozone, moins importante cependant que celle envisagée lors de l'analyse de l'isopleth précédent. En effet, si on diminue les teneurs en COV de 25%, les niveaux troposphériques en ozone devraient décroître de 5% selon l'isopleth du 26 mars, contre 25% selon l'isopleth obtenu pour la journée du 29 mars 1993.

D'après les résultats indiqués dans le tableau 5.8, une diminution des oxydes d'azote tout en gardant une concentration en COV constante peut conduire à une diminution de 3,4 à 19% des teneurs en ozone. Nous pouvons remarquer également, dans ce cas, qu'une réduction combinée des COV et des oxydes d'azote semble plus efficace qu'une simple diminution des COV.

Des résultats tout à fait contraires ont pu être obtenus lors de l'analyse de l'isopleth du 29 mars 1993.

Les figures 5.28 et 5.29 indiquent l'évolution des concentrations maximales en ozone calculées par le modèle en fonction du rapport $R = \frac{[\text{COV}]}{[\text{NO}_x]}$, pour des teneurs en COV ou NO_x constantes, pour les deux cas de figures étudiés précédemment.

Dans le cas de valeurs de R inférieures à 100, une augmentation des concentrations en ozone calculées par le modèle peut être relevée si le rapport R augmente, que ce soit pour des teneurs en COV ou en NO_x constantes.

Cependant, l'amplitude de l'augmentation des niveaux en ozone est différente selon la stratégie adoptée et le mécanisme chimique avec lequel le modèle a pu être validé pour la ville de Mexico.

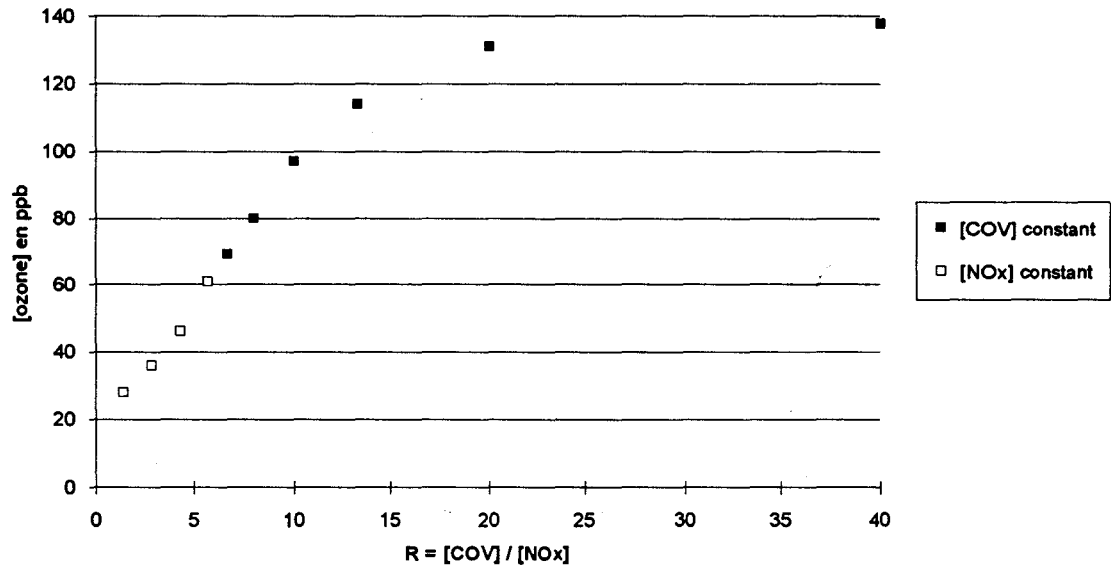


Figure 5.28 : Evolution des concentrations en ozone calculées par le modèle, en fonction du rapport R, pour le 29 mars 1993 (mécanisme CB3 sans atténuation des constantes photolytiques)

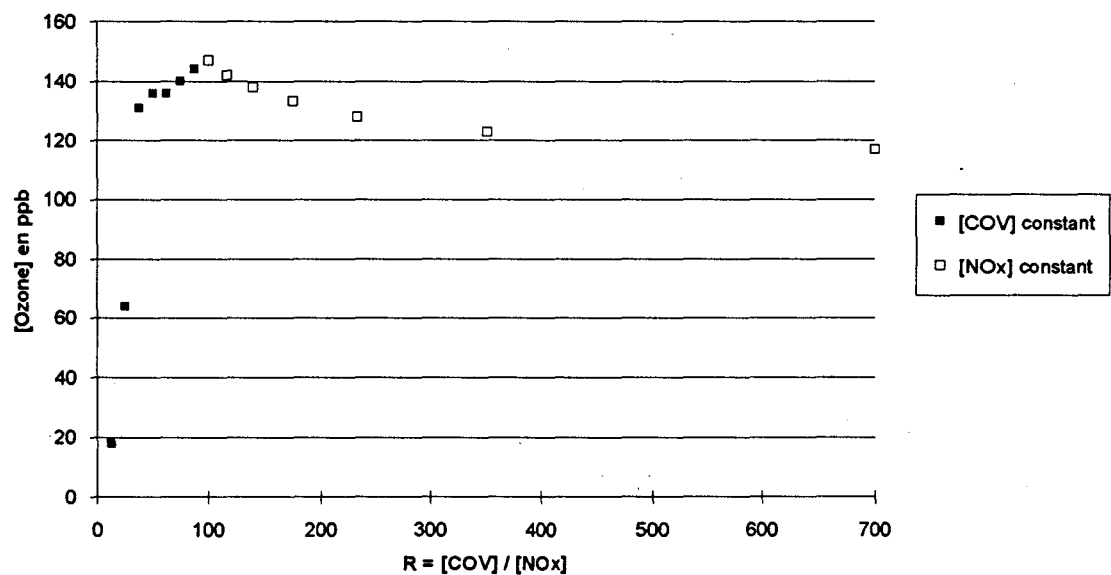


Figure 5.29 : Evolution des concentrations en ozone calculées par le modèle, en fonction du rapport R, pour le 26 mars 1993 (mécanisme CB4 avec atténuation des constantes photolytiques)

A partir des valeurs de R supérieures à 100, l'augmentation du rapport $\frac{[\text{COV}]}{[\text{NO}_x]}$ avec des concentrations en oxydes d'azote constantes permet d'obtenir une diminution des teneurs en ozone, selon le mécanisme CB4.

4.3 - Importance de la prise en compte de la réactivité des COV sur la détermination d'une stratégie efficace de réduction de l'ozone

Les résultats cités précédemment indiquent qu'une diminution des niveaux en ozone à Mexico devrait être obtenue à partir de la réduction des COV seuls, ce qui tendrait à confirmer d'ailleurs la conclusion des études préliminaires que nous avons effectuées concernant le problème de la pollution photo-oxydante à Mexico (186). Cependant, plutôt que de s'orienter vers une diminution globale des COV, il nous semble beaucoup plus judicieux de proposer une stratégie de réduction de quelques COV spécifiques. Celle-ci concernerait les composés hydrocarbonés qui sont les plus réactifs vis-à-vis de la formation de l'ozone, et dont les teneurs sont importantes à Mexico.

Une étude menée au cours de notre DEA sur la réactivité des différentes classes de COV utilisées dans les mécanismes chimiques, pour des situations relevées à Mexico, a montré clairement le rôle important des familles du formaldéhyde (FORM) et des xylènes (XYL) sur la formation de l'ozone (figure 5.30) (9).

Cependant, une stratégie de contrôle basée sur une réduction des composés intervenant dans la famille FORM s'avèrerait moins efficace, si on considère la faible contribution de cette famille par rapport à celle de la famille XYL, ceci d'après les analyses de COV effectuées à Mexico.

Le tableau 5.10 donne, à titre indicatif, la contribution de chaque famille de COV prise en compte dans les mécanismes carbon-bond, dans la composition de deux essences commercialisées par la Société des Pétroles Mexicains (PEMEX) entre 1986 et 1989, que nous avons analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse lors d'une première étude sur la pollution d'origine photochimique dans la ville de Mexico (9).

TABLEAU 5.10

Contribution des différentes familles de COV à la composition de deux essences mexicaines, commercialisées en 1986 et 1989 (9)

FAMILLES	SIGLES	Essence de 1986	Essence de 1989
Ethyléniques	ETH	0,00%	0,00%
Oléfiniques	OLE	5,36%	4,50%
Acétaldéhyde	ALD2	0,04%	0,03%
Formaldéhyde	FORM	0,00%	0,00%
Toluène	TOL	5,77%	6,79%
Xylène	XYL	18,25%	13,84%
Paraffiniques	PAR	69,94%	73,92%
Non réactifs	NR	0,64%	0,93%

Le pourcentage moyen de la famille XYL est d'environ 16%, mais varie de 24% entre l'essence de 1986 et celle de 1989. Une étude que nous avons réalisée en 1990 nous a permis de démontrer qu'un carburant contenant moins d'aromatiques et davantage de paraffines contribue à diminuer les teneurs en ozone dans la troposphère (187, 188).

Si on prend le cas de la journée du 26 mars 1993, le pourcentage de la famille XYL dans le mélange hydrocarboné initial a atteint 82,39%; il peut être attribué d'ailleurs à une pointe de pollution par les p-et m-xylènes.

La figure 5.31 indique la diminution de la teneur maximale en ozone, si on réduit le pourcentage de xylènes dans le mélange hydrocarboné initial, que l'on remplace successivement par des non-réactifs (famille NR). Les résultats obtenus indiquent qu'une réduction de 10 % des xylènes devrait conduire à une diminution de près de 9% de la teneur maximale en ozone dans la troposphère (de 147,7 ppb à 134,4 ppb). Or, d'après l'isopleth tracé pour la journée du 26 mars 1993, dans les conditions initiales, il faudrait envisager une réduction de plus de 50 % des COV totaux pour atteindre ce même objectif.

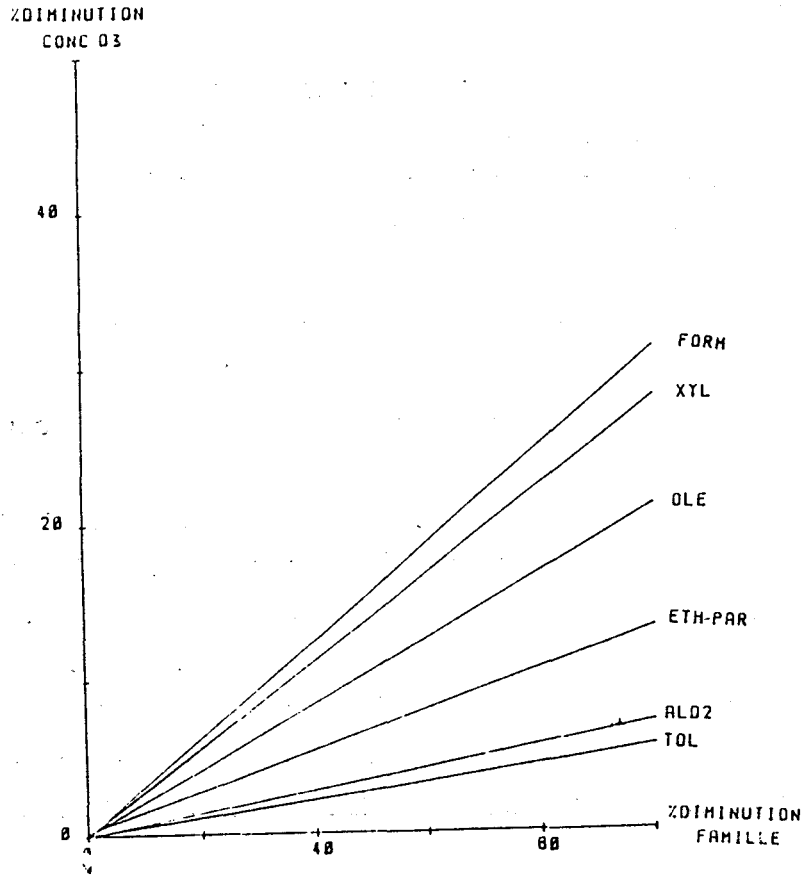


Figure 5.30 : Sensibilité du modèle EKMA aux différentes familles d'hydrocarbures pour le cas de la ville de Mexico

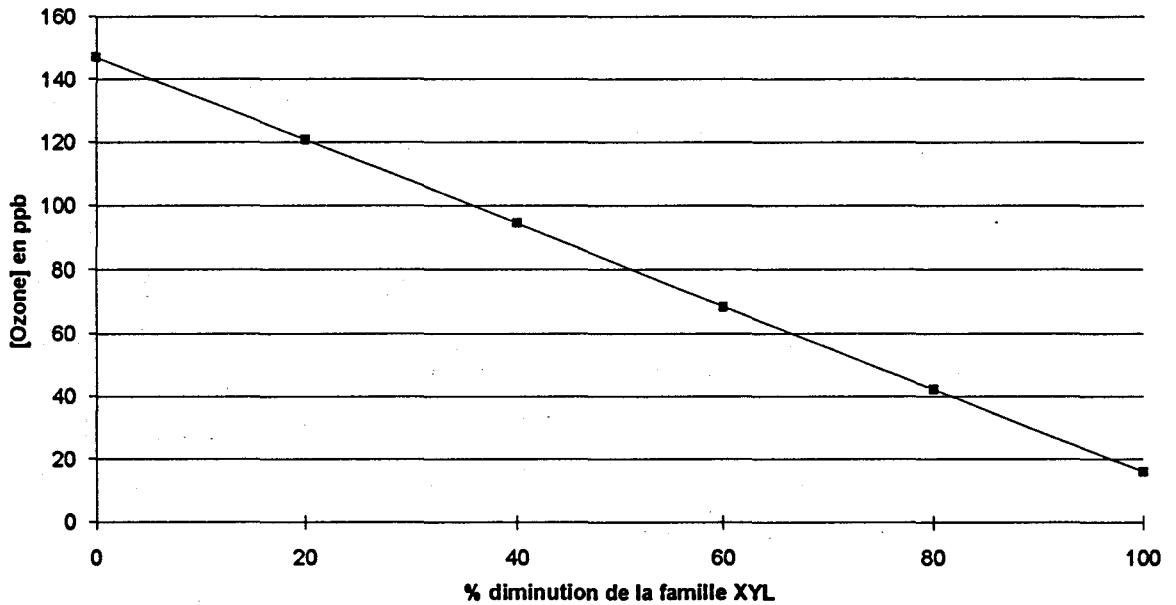


Figure 5.31 : Evolution de la concentration maximale en ozone calculée par le modèle, en fonction de la diminution des xylènes dans le mélange hydrocarboné initial (journée du 26 mars 1993)

Dans le cas étudié, il faudrait envisager une réduction de 30 % des composés intervenant dans la famille des xylènes (essentiellement les para- et méta-xylènes), pour atteindre la valeur de 110 ppb en ozone sur une heure, fixée par la norme en vigueur au Mexique.

Pour compléter cette observation, la figure 5.32 représente une comparaison des diagrammes isopleths obtenus pour le 26 mars, dans les conditions normales et dans le cas où les xylènes sont réduits de 10 %.

Les courbes d'isoconcentrations en ozone gardent le même profil; cependant, une réduction des COV totaux aura plus d'impact sur les teneurs en ozone, dans le cas où les xylènes auront été préalablement réduits. En effet, pour le cas étudié, si on diminue de 50% les COV totaux (de 27,2 à 13,6 ppmC), nous aboutirons à une réduction de 7,5% des niveaux en ozone; une diminution égale des COV, dans le cas où les xylènes sont réduits de 10%, conduira à diminuer la teneur maximale en ozone de 12,0%. Ce résultat, confirmé par des études précédentes réalisées en France, pour la région Vosges-Alsace (10), montre clairement qu'une stratégie de réduction de l'ozone à Mexico ne peut être envisagée, de façon efficace, sans une réduction des xylènes, même si par la suite, on envisage une diminution des COV dans leur totalité ou par l'intermédiaire de la réduction d'une autre famille de composés hydrocarbonés.

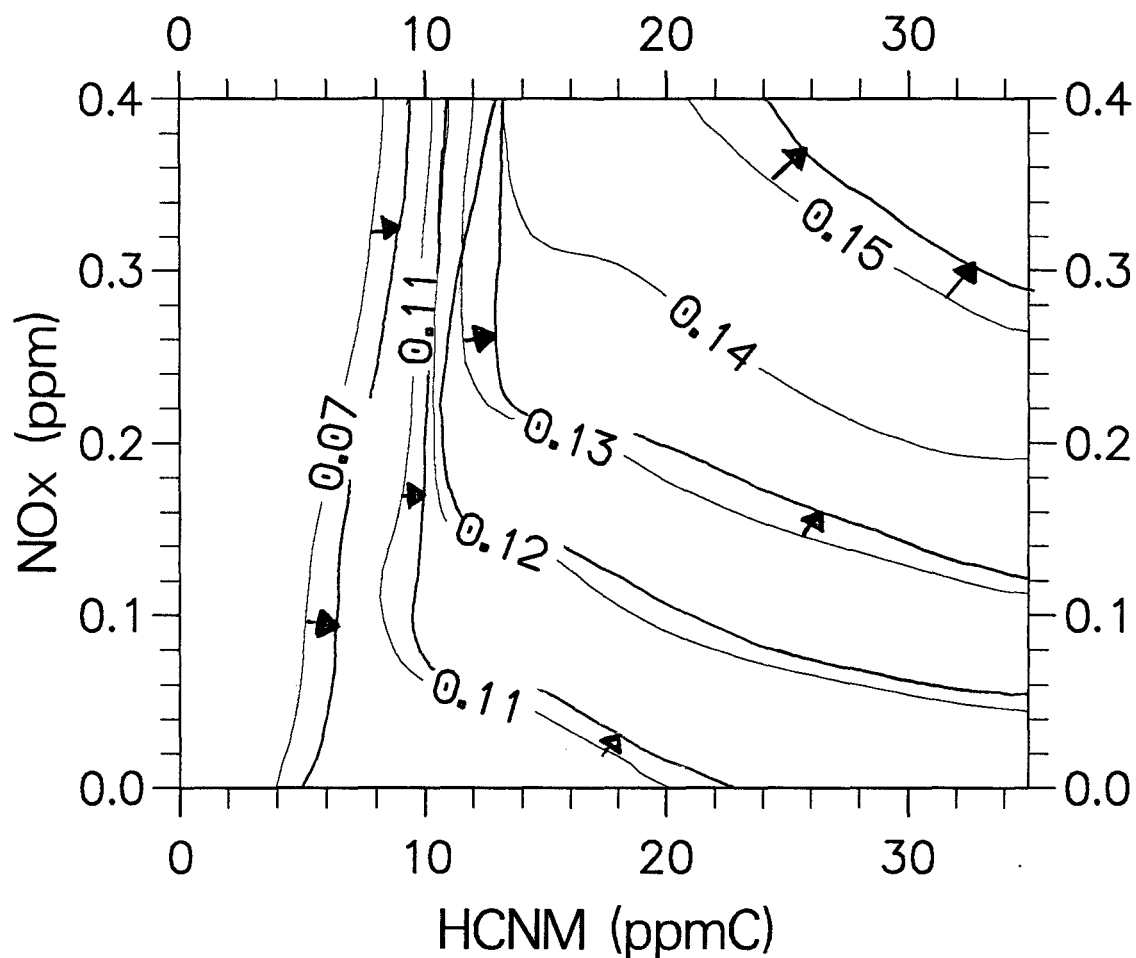
Les effets sur la teneur en ozone troposphérique seront d'autant plus efficaces que le pourcentage de réduction initial des xylènes est important.

D'après l'exploitation des résultats de l'analyse des cartouches de prélèvement de COV à Mexico, les xylènes sont des composés prépondérants que l'on trouve fréquemment dans l'atmosphère environnante des sites Xalostoc et Merced, avec des concentrations maximales pouvant atteindre respectivement 24 et 61 ppb respectivement; leur origine peut être automobile ou industrielle. A la station Pedregal, ces composés sont mesurés de façon plus ponctuelle, mais avec des teneurs en général importantes.

Les autres composés mesurés de façon majoritaire sont des paraffines (isopentane, pentane) et le toluène, dont les réactivités vis-à-vis de la formation de l'ozone sont nettement moins importantes que pour les xylènes. Il semblerait plus judicieux de s'orienter, dans un deuxième temps, vers une réduction du

Campagne de Mexico : le 26/03/93

Isoconcentrations en ozone Unite : ppm



Mecanisme carbon-bond, CB4

Figure 5.32 : Comparaison des diagrammes isopleths obtenus pour le 26 mars, sans changement au mélange hydrocarboné initial ou avec une réduction de 10% de la famille XYL

CONCLUSION

Les études présentées dans ce mémoire ont été menées en collaboration avec l'Institut National de l'Ecologie du Mexique, dans le but de contribuer à une meilleure connaissance des processus de formation de l'ozone dans la ville de Mexico, qui représente, à l'heure actuelle, l'un des sites mondiaux les plus sévèrement touchés par ce type de pollution. Le but final de nos travaux était de parvenir à des propositions de réduction des teneurs en ozone troposphérique à Mexico, à partir de l'utilisation du modèle mathématique EKMA.

Dans un premier temps, la détermination des quantités de polluants primaires émis par les véhicules à moteur nous est apparu comme primordiale, étant donné leur contribution importante aux concentrations des composés précurseurs de l'ozone dans la troposphère. Dans cet objectif, nous avons mis au point un logiciel qui permet de quantifier, pour chaque heure de la journée et chaque kilomètre carré de l'agglomération de Mexico, les émissions de COV, NO_x et CO, provenant des véhicules en circulation. Le caractère original de ce travail est marqué par la finesse des échelles spatiale et temporelle prises en compte. De plus, les facteurs d'émissions des polluants par les automobiles, utilisés dans les calculs, proviennent de mesures réelles sur le terrain, effectuées par une équipe de l'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité, avec laquelle nous avons collaboré.

Dans une éventuelle suite des travaux, il serait intéressant de vérifier les différentes hypothèses qui ont été supposées au cours de la méthodologie de quantification des émissions de polluants, dans le but de pallier au manque de certaines données. Ainsi, une approche plus affinée du problème nécessiterait sans aucun doute de disposer de davantage de résultats de comptages de véhicules ou de photographies aériennes dans certaines zones de Mexico, avec une prise en compte de plusieurs critères tels que le mois de l'année ou le jour concerné, c'est-à-dire en différenciant les semaines des week-end, mais aussi de la distribution horaire du trafic propre aux différents types de voies.

L'estimation des facteurs d'émissions réels sur le site de Mexico pourrait également être améliorée par une prise en compte de davantage de véhicules testés, et la réalisation de mesures plus spécifiques à certaines catégories de véhicules, telles que les voitures diesel et les autobus qui sont responsables notamment de l'émission non négligeable d'oxydes d'azote, ceci en dépit de leur nombre relativement faible dans l'agglomération de Mexico.

Les mesures de polluants effectuées dans les différentes stations du réseau de surveillance de la qualité de l'air à Mexico nous ont servi de données d'entrées en vue de la modélisation des processus de formation de l'ozone. Cependant, les mécanismes chimiques utilisés nécessitent une répartition des COV spécifiques en familles de réactivité structurale, ce qui implique de connaître séparément les teneurs de ces différents composés au niveau troposphérique. Les mesures globales réalisées dans quelques stations du réseau s'avèrent donc insuffisantes pour répondre à cette demande.

Au cours d'une campagne de mesures que nous avons organisée, ne technique de mesures sélectives des hydrocarbures, à partir de prélèvements sur cartouches, a pu être appliquée sur trois sites différents, situés du nord au sud de Mexico. Parallèlement, une équipe de l'Institut Mexicain du Pétrole a effectué des prélèvements de COV sur canisters. La comparaison des deux techniques utilisées pour quantifier les COV a permis d'obtenir un recouvrement correct des résultats obtenus dans les deux cas. Nous avons également mis au point l'analyse des composés carbonylés par chromatographie liquide haute performance, en vue de son application à Mexico.

L'ensemble des résultats concernant les COV a montré que les composés majoritaires sont généralement les mêmes pour les trois sites étudiés, mais à des teneurs différentes. Les hydrocarbures les plus fréquemment présents en forte concentration sont des paraffines (isopentane, pentane), le toluène et les para et méta-xylènes. Quant aux composés carbonylés, il s'agit essentiellement du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et de l'acétone.

L'éclairement solaire a été mesuré à Mexico pendant toute une journée, pour une gamme du rayonnement ultra-violet comprise entre 300 et 850 nm, et par pas de 2 nm. Les résultats ont été utilisés pour modifier les constantes de vitesse des réactions photolytiques intervenant dans la formation de l'ozone, afin de tenir compte de l'altitude élevée de la ville (2240 mètres) et de la présence éventuelle de nuages.

A partir de ces différentes données, le tracé de courbes d'isoconcentrations en ozone a montré qu'il faut s'orienter vers une stratégie de contrôle de l'ozone basée sur une réduction unique des COV. Une réduction des oxydes d'azote seuls ou combinée avec une diminution des COV pourrait, d'après certains résultats, avoir un effet aggravant sur la pollution par l'ozone. Enfin, l'efficacité de la réduction des COV est augmentée si celle-ci porte sur les composés les plus réactifs vis-à-vis de la formation des photo-oxydants, que sont les xylènes et le formaldéhyde.

Nous avons montré, à partir d'une situation pour laquelle le modèle a pu être tout à fait validé, qu'une réduction de 30 % des xylènes, qui peuvent avoir une origine automobile ou industrielle, permet de réduire de 148 ppb à 110 ppb les concentrations maximales en ozone et satisfaire ainsi la norme pour la qualité de l'air, en vigueur au Mexique pour ce polluant. En adoptant une stratégie de réduction des COV totaux, qui ne tiendrait pas compte de leur réactivité spécifique, il faudrait envisager une réduction de 63 % de la totalité des composés hydrocarbonés, pour atteindre une valeur maximale en ozone de 132 ppb.

Il est important de noter que les principaux résultats obtenus à l'issue de ce travail, possèdent l'inconvénient majeur de ne pas prendre en compte les émissions de polluants d'origine industrielle, puisque celles-ci sont encore, de nos jours, mal connues, tout au moins à fine échelle. Si les transports routiers sont responsables de la majorité des quantités de COV, NO_x et CO émises dans l'atmosphère de Mexico, l'impact des sources industrielles est non négligeable dans certaines régions de Mexico. De plus, la réactivité de certains COV d'origine industrielle en font des composés fortement impliqués dans la formation du smog photo-oxydant. Il apparaît donc nécessaire de poursuivre les travaux dans leur état actuel, par la détermination qualitative et quantitative des émissions des polluants précurseurs de l'ozone par les sources industrielles.

Bien que d'autres paramètres auront également à être précisés, tels que les concentrations en altitude ou la prise en compte des turbulences des masses d'air dans la détermination de leur trajectoire, la campagne de mesures réalisée a permis de progresser dans la connaissance du processus complexe de formation de l'ozone dans l'agglomération de Mexico.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) **FINLAYSON-PITTS B.J. and PITTS J.N.** - Atmospheric chemistry : fundamentals and experimental techniques. - Wiley-Interscience Ed, 1986.
- (2) **HAAGEN-SMIT A.J.** - Chemistry and physiology of Los Angeles smog. - *Indust. Eng. Chem*, 1952, 44, 1342.
- (3) **HAAGEN-SMIT A.J. and FOX M.M.** - Automobile exhaust and ozone formation. - *SAE trans.*, 1955, 63, 575.
- (4) **Rapport O.C.D.E.** - Photochemical smog : contribution of Volatile Organic Compounds. - 1982.
- (5) **DARNALL K.R., LLYOD A.C., WINER A.M. and PITTS J.N.** - Reactivity scale for atmospheric hydrocarbons based on reaction with hydroxyl radical. - *Environ. Sci. Technol.*, 1976, 10, 692.
- (6) **CARTER W.P.L. and ATKINSON R.** - An experimental study of incremental reactivity. - *Environ. Sci. Technol.*, 1987, 21, 7, 670.
- (7) **HOUGH A.M. and DERWENT R.G.** - Computer modelling studies of the distribution of photochemical ozone production between different hydrocarbons. - *Atmos. Environ.*, 1987, 21, 9, 2015.
- (8) **DERWENT R.G. and JENKIN M.E.** - Hydrocarbons and the long range transport of ozone and PAN across Europe. - *Atmos. Environ.*, 1991, 25A, 8, 1661.
- (9) **BUGAJNY C.** - Elaboration d'une stratégie de contrôle de la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques dans la ville de Mexico. - DEA de Spectrochimie, Université de Lille 1, Juillet 1990.

- (10) **NOLLET V.** - 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. - Thèse de doctorat, Université de Lille 1, Avril 1992.
- (11) **ATKINSON R.** - Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds : a review. - Atmos. Environ., 1991, 24A, 1, 1.
- (12) **SCHMIDT V., ZHU G.Y., BECKER K.H. and FINK E.H.** - Absolute rate constant measurements of OH reactions under atmospheric conditions by laser photolysis / Dye Laser Fluorescence. - Processes of the Third European Symposium on the physico-chemical behaviour of atmospheric pollutants, Varese (Italy), April 1984.
- (13) **ATKINSON R., CARTER W.P.L. and WINER A.M.** - Effects of pressure on product yields in the NO_x photooxidations of selected aromatics hydrocarbons. - J. Phys. Chem., 1983, 87, 1605.
- (14) **GERY M.W., FOX D.L., JEFFRIES H.E., STOCKBURGER L. and WEATHERS W.** - A continuous stirred tank reactor investigation of the gas-phase reaction of hydroxyl radicals and toluene. - Int. J. Chem. Kinet., 1985, 17, 931.
- (15) **CALVERT J.G. and PITTS J.N.** - Photochemistry - Wiley Ed., 1966.
- (16) **HOROWITZ A. and CALVERT J.G.** - The quantum efficiency of the primary processes in formaldehyde photolysis at 3130 Å and 25°C. - Int. J. Chem. Kinet., 1978, 10, 713.
- (17) **HOROWITZ A. and CALVERT J.G.** - Wavelength dependence of the quantum efficiencies of the primary processes in formaldehyde photolysis at 25°C. - Int. J. Chem. Kinet., 1978, 10, 805.
- (18) **MOORTGAT G.K. and WARNECK P.** - CO-H₂ quantum yields in the photodecomposition of formaldehyde in air. - J. Chem. Phys., 1979, 70, 3639.

- (19) BAULCH D.L., COX R.A., CRUTZEN P.J., HAPSON R.F., KERR J.A., TROE J. and WATSON R.T. - Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : supplement I ; CODATA Task Group on Chemical Kinetics. - J. Phys. Chem. Ref. Data, 1982, 11, 327.
- (20) ATKINSON R. and LLYOD A.C. - Evaluation of kinetic and mechanistic data for modeling of photochemical smog. - J. Phys. Chem. Ref. Data, 1984, 13, 315.
- (21) HOROWITZ A. and CALVERT G. - Wavelength dependance of the primary processes in acetaldehyde photolysis. - J. Phys. Chem., 1982, 86, 3105.
- (22) GILL R.J., JOHNSON W.D. and ATKINSON G.H. - Chem. Phys., 1991, 58, 29.
- (23) KERR J.A. and SHEPPARD D.W. - Kinetics of the reactions of hydroxyl radicals with aldehydes studied under atmospheric conditions. - Environ. Sci. Technol., 1981, 15, 960.
- (24) CARLIER P., HANNACHI H. and MOUVIER G. - The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere : a review. - Atm. Environ., 1986, 20, 11, 2079.
- (25) MOUVIER G. - Rôle des aldéhydes dans les mécanismes de photooxydation atmosphérique. - Rapport du Ministère de l'Environnement, convention n° 84047, 1986.
- (26) DE MORE W.B., MOLINA M.J., SANDER S.P., GOLDEN D.M., HAMPSON R.F., KURYLO M.J., HOWARD C.J. and RAVISHANKARA A.R. - Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling. - NASA Panel for Data Evaluation, Evaluation n° 8, Jet Propulsion, Publication 87-47, September 1987.
- (27) ATKINSON R., BAULCH D.L., COX R.A., HAMPSON R.F., KERR J.A. and TROE J. - Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry supplement III. - J. Phys. Chem. Ref. Data, 1989, 18, 881.

- (28) NIKI H., MAKER P.D., SAVAGE C.M. and BREITENBACH L.P. - Further IR spectroscopic evidence for the formation of $\text{CH}_2(\text{OH})\text{OOH}$ in the gas-phase reaction of HO_2° with CH_2O . - Chem. Phys. Lett., 1980, 75, 533.
- (29) MORRIS E.D. and NIKI H. - Reaction of the nitrate radical with acetaldehyde and propylene. - J. phys. chem., 1974, 78, 1337.
- (30) CANTRELL C.A., DAVIDSON J.A., Mc DANIEL A.H., SHETTER R.E. and CALVERT J.G. - The equilibrium constant for $\text{N}_2\text{O}_5 \leftrightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$: absolute determination by direct measurement from 243 to 397 K. - J. Chem. Phys., 1988, 88, 4997.
- (31) WESTBERG K, COHEN N. and WILSON K.W. - Sciences, 1971, 171, 1013.
- (32) FISHMAN J. and SEILER W. - Correlative nature of ozone and carbon monoxide in the troposphere : implications for the tropospheric ozone budget. - J. Geophys. Res., 1983, 88, 3662.
- (33) CARLIER P. et MOUVIER G. - Initiation à la physico-chimie de la basse troposphère. - Poll. Atmos., 1988, 14, 12.
- (34) GRENNFELT P., SALTBOONES J. and SCHIOLDAGER J. - Oxidant data collection in OECD Europe 1985-1987. - NILU report reference OR 2287, 1987.
- (35) GRENNFELT P., SALTBOONES J. and SCHIOLDAGER J. - Regional ozone concentrations in Europe, ozone data from 1986. - Processes of the Third US-Dutch International Symposium, Nijmegen (NL), 1988.
- (36) VIRAS LG. and SISKOS P.A. - Air pollution by gaseous pollutants in Athens, Greece. - Advances in Environmental Sciences and Technology, Wiley-Interscience Ed, Volume 24, 1992.
- (37) 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 3ème cycle, Université de Lille I, 1989.

- (38) **Rapport du Secrétariat d'Etat auprès du Premier Ministre chargé de l'Environnement et de la prévention des risques technologiques et naturels majeurs** - Pollution photochimique : la politique française et européenne de réduction des émissions d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote. - Septembre 1990.
- (39) **Rapport O.C.D.E.** - L'état de l'Environnement. - Paris, 1991.
- (40) **LENNER M., LINDQVIST O. and ROSEN A.** - The NO_2/NO_x ratio in emissions from gasoline-powered cars : high NO_2 percentage in idle engine measurements. - Atmos. Environ., 1983, 17, 8, 1395.
- (41) **Rapport CITEPA** - Inventaire des émissions françaises en 1985 de Composés Organiques Volatils (COV). - Paris, 1988.
- (42) **KHALIL M.A.K. and RASMUSSEN R.A.** - Forest hydrocarbon emissions : relationships between fluxes and ambient concentrations. - J. Air Waste Manag. Ass., 1992, 42, 6, 810.
- (43) **LEDUC R. et GAGNON R.** - La pollution par l'ozone au Québec. - Rapport du Ministère de l'Environnement du Québec, Août 1992.
- (44) **ROBICHAUD A.** - Concentrations d'ozone sur le Québec. - Rapport du Ministère de l'Environnement du Québec, Août 1992.
- (45) **CHUNG Y.S.** - Ground-level ozone and regional transport of air pollutants. - J. Appl. Meteorol., 1977, 16, 11, 1127.
- (46) **CLARKE J.F. and CHING J.K.S.** - Aircraft observations of regional transport of ozone in the northeastern United-States. - Atmos. Environ., 1983, 17, 1703.
- (47) **ROUSSEL I. et BAVAY R.** - Conditions atmosphériques et pollution photo-oxydante en Europe du Nord-Ouest : l'exemple de l'été 1989. - Exposé du Neuvième Congrès Mondial sur l'Air Pur, Montréal, Septembre 1992.

- (48) **LAMELOISE P., RENAUDOT C., ALARY R., VIELLARD H., THIBAUT G., LE MOULLEC Y., PETIT-COVIAUX F. et FESTY B.** - Les épisodes aigus de pollution atmosphérique en région parisienne. - Exposé du Neuvième Congrès Mondial sur l'Air Pur, Montréal, Septembre 1992.
- (49) **REITER E.R.** - Atmospheric transport processes, part 4 : radioactive tracers. - Technical Information Center, TID - 27114, U.S. Department of Commerce, Spring Field, VA, 1978.
- (50) **PASQUILL F.** - Atmospheric diffusion. - D. Van Nostrand Company Ltd Ed., London, 1962.
- (51) **LIVERTOUX M.H., ROUSSEL I., DUPUY J. et JEANBLANC J.** - Concentration d'ozone sur site péri-urbain à Nancy (France) : relations avec les conditions météorologiques. - Exposé du Neuvième Congrès Mondial sur l'Air Pur, Montréal, Septembre 1992.
- (52) **JOHNSON W.B. and VIEZEE W.** - Stratospheric ozone in the lower troposphere. I: Presentation and interpretation of aircraft measurements. - Atmos. Environ., 1981, 15, 1309.
- (53) **CHUNG Y.S. and DANN T.** - Observations of stratospheric ozone at the ground level in Regina, Canada. - Atmos. Environ., 1985, 19, 157.
- (54) **MARENCO A.** - Variations of CO and O₃ in the troposphere: evidence of O₃ photochemistry. - Atmos. Environ., 1986, 20, 911.
- (55) **LINN W.S., HACHNEY J.D., PEDERSEN E.E., BREISACHER P., PATTERSON J.V., MULRY C.A. and COYLE J.F.** - Respiratory function and symptoms in urban office workers in relation to oxidant air pollution exposure. - Am. Rev. Respir. Dis., 1976, 114, 477.
- (56) **ZMIROU D. et DECHENAUX J.** - Pollution atmosphérique et risque respiratoire aigu : une synthèse quantitative des travaux récents (1980 - 1988). - Exposé du Neuvième Congrès Mondial sur l'Air Pur, Montréal, Septembre 1992.

- (57) BATES D.V., BELL G.M., BURNHAM C.D., HAZUCHA M., MANTHA J., PENGEILY L.D. and SILVERMAN F. - Short term effects of ozone on the lung. - J. Appl. Physiol., 1972, 32, 176.
- (58) U.S. Environmental Protection Agency - Air quality criteria for ozone and other photochemical oxidants. - Review Draft n° 600/8-84-020A, 1984.
- (59) BIGNON J., ZMIROU D. et BROCHARD P. - Effets respiratoires de l'ozone chez l'homme. - Poll. Atmos., 1994, 141, 45.
- (60) CASTILLEJOS M., GOLD D.R., DOCKERY D., TOSTESON T., BAUM T. and SPEIZER F. - Effects of ambient ozone on respiratory function and symptoms in Mexico City schoolchildren. - Am. Rev. Respir. Dis., 1992, 145, 276.
- (61) LARSEN E.I., Mc DONNEL W.F., HORSTMAN D.H. and FOLINSBEE L.J. -An air quality data analysis system for interrelating effects, standards and needed source reductions : Part II. A log normal model relating human lung function decrease to O₃ exposure. - J. Air Waste Manag. Ass., 1991, 41, 455.
- (62) FOLINSBEE L.J., BEDI J.F. and HORVATH S.M. - Respiratory responses in humans repeatedly exposed to low concentrations of ozone. - Am. Rev. Respir. Dis., 1980, 121, 431.
- (63) LIPPMANN M. - Health effects of tropospheric ozone : a review of recent findings and their implication to ambient air quality standards. - J. Expos. Anal. Envir. Epidemiol., 1993, 3, 103.
- (64) MIDDLETON J.T., KENDRICK J.B. and SCHWALM B.V. - Injury to herbaceous plants by smog or air pollution. - Plants Dis. Rep., 1950, 34, 245.
- (65) HAAGEN-SMIT A.J., DARLEY E.F., ZAITLIN M., HULL H. and NOBLE W. - Investigation on injury to plants from air pollution in the Los Angeles area. - Plant Physiol., 1951, 27, 18.

- (66) **HILL A.C. and LITTLEFIELD N.** - Ozone : effect on apparent photosynthesis, rate of transpiration and stomatal closure in plants. - Environ. Sci. Technol., 1969, 3, 52.
- (67) **GUDERIAN R.** - Air pollution by photochemical oxidants: formation, transport, control and effects on plants. - Ecological studies 52, Springer-Verlag Ed., 1985.
- (68) **LEFOHN A.S.** - Exposure indices and the standard-setting process : protecting vegetation from surface ozone exposures. - Exposé du Neuvième Congrès Mondial pour l'Air Pur, Montréal , Septembre 1992.
- (69) **GUDERIAN R.** - Impact of photochemical oxidants on vegetation in the Federal Republic of Germany. - Proceedings of an international workshop on "the evaluation and assessment of the effects of photochemical oxidants on human health, agricultural crops, forestry materials and visibility", Göteborg (Sweden), February 1984.
- (70) **Mc Bride J.R., MILLER P.R. and LAVEN R.** - Effects of oxidant air pollutants on forest succession in the mixed conifer forest type of Southern California. - Proceedings of the workshop on "the effects of air pollutants on forest ecosystems", University of Minnesota, St Paul MN., May 1985.
- (71) **MILLER P.R., TAYLOR O.C. and WILHOUR R.G.** - Oxidant air pollution effects on a western coniferous forest ecosystem. - Research Brief U.S. Environmental Protection Agency n° 600/D-82-276, Washington D.C., 1982.
- (72) **MALTAIS B.** - Un aperçu des risques de l'ozone pour la végétation au Québec. - Rapport du Ministère de l'Environnement du Québec "La pollution atmosphérique par l'ozone au Québec : aspects de la problématique", Août 1992.
- (73) **GARREC J.P. and ROSE C.** - Effet négatif des niveaux actuels d'ozone dans les Vosges (France) sur la croissance de jeunes épicéas. - Exposé du Neuvième Congrès Mondial sur l'Air Pur, Montréal, Septembre 1992.

- (74) **BONTE J., CANTUEL J., MALKA P. and GALAUP S.** - Simulation de l'action du dioxyde de soufre et de l'ozone seuls ou en mélange sur l'épicéa en chambre à ciel ouvert. - Journées de travail DEFORPA, Nancy-Paris, Février-mars 1989.
- (75) **Rapport sur la pollution de l'air et les pluies acides** - Assemblée parlementaire, Conseil de l'Europe, DOC 5158, 1983.
- (76) **The oxides of nitrogen in air pollution.** - State of California, Department of public health, Berkeley (California), 1966.
- (77) **CHAPPELKA A.H., LOCKABY B.G., MELDAHL R.S., KUSH J.S. and CHEVONE B.I.** - Growth response of forest trees to acidic precipitation and ozone. - Proceedings of the 8th World Clean Air Congress, The Hague (The Netherlands), September 1989.
- (78) **RAMANATHAN V.** - Climate chemical interaction and effects of changing atmospheric trace gases. - Review of Geophysics, 1987, 25, 7, 1441.
- (79) **ANFOSSI D., SANDRONI S. and VIARENGO S.** - Tropospheric ozone in the nineteenth century : the Moncalieri series. - J. Geophys. Res., 1991, 112, 366.
- (80) **MEGIE G.** - Les modifications chimiques de l'atmosphère et leurs effets sur l'environnement. - Poll. Atmos., Janvier-mars 1988, 5.
- (81) **STROEBEL R.** - Etat comparatif de résultats de mesure issus de divers réseaux de surveillance de la pollution atmosphérique en France, en Europe et en Amérique du Nord : polluants majeurs (SO₂, NO₂, CO, O₃, Pb et particules). - Poll. Atmos., 1992, 133, 5.
- (82) **REITER R., SLADKIVIC R. and KANTER H.J.** - Seasonal and daily variations of ozone, sulfur dioxide and nitrous gases and the photochemical production and reactions with other trace gases of the troposphere. - Proceedings of the Fourth European Symposium, Stresa (Italy), September 1986.

- (83) **DE SAEGER E., DUMONT G., ROEKENS E., TIELEMANS D. et VERDUYN G.** - Etude de la pollution photochimique en Belgique : période 1979-1990. - Rapport de l'Institut d'Hygiène et d'Epidémiologie, Section air, Janvier 1992.
- (84) **SMITH S.** - Understanding our environment. - R.E. Hester Ed., Royal Society of Chemistry, London, 1986, 226.
- (85) **LEIGHTON P.A.** - Photochemistry of air pollution. - Academic Press, New York, 1961.
- (86) **BALL D.J., HAMILTON R.S. and HARRISON R.M.** - The influence of highway-related pollutants on environmental quality. - Studies on Environmental Science 44, Elsevier Ed., 1991.
- (87) **TOUPANCE G.** - L'ozone dans la basse troposphère : théorie et pratique. - Poll. Atmos., janvier-mars 1988, 32.
- (88) **JOHNSON W.B. and SINGH H.B.** - Ozone layer aloft : their significance, characteristics and origin. - Final report, SRI project 5321, 1980.
- (89) **STEINBERGER E.H. and GANOR E.** - High ozone concentrations at night in Jerusalem and Tel-Aviv. - Atmos. Environ., 1979, 14, 221.
- (90) **MARENCO A.** - Origine, distribution et évolution à long terme de l'ozone troposphérique. - Poll. Atmos., Octobre-décembre 1990, 421.
- (91) **CRUTZEN P.J. and GIDEL L.T.** - A two-dimensional photochemical model of the atmosphere : 2- the tropospheric budgets of the anthropogenic chlorocarbons, CO, CH₄, CHCl₃ and the effect of various NO_x sources on tropospheric O₃. - J. Geophys. Res., 1983, 88, 6641.
- (92) **MARENCO A.** - Study of tropospheric ozone in the tropical belt from Stratoz and Tropoz campaigns. - Workshop on tropospheric ozone, Gottingen (RFA), August 1988.

- (93) **Rapport du Ministère de l'Environnement - L'état de l'environnement. - 1991.**
- (94) **TOUPANCE G., PERROS P. et SOEDOMO M.** - Recherche sur la pollution oxydante dans le bassin parisien. - Rapport final, Convention ENV 84070 (Ministère de l'Environnement), mai 1986.
- (95) **PERROS P., TOUPANCE G.** - Production et transfert d'ozone sur le bassin de Fos-Berre. - Poll. Atmos., 1988, 41, 12.
- (96) **CICCIOLI P., BRANCALEONI E., CECINATO A. and BRACHETTI A.** - Diurnal and seasonal variations of peroxyacetyl nitrate (PAN) in a semirural area of Central Italy. - Proceedings of the 8th World Clean Air Congress, The Hague (The Netherlands), September 1989.
- (97) **Journal officiel des Communautés Européennes** - Proposition de directive du Conseil concernant la pollution de l'air par l'ozone. - Référence 91/C 192/05, n° C192/17, 1991.
- (98) **ZIEROCK K.H.** - Summarizing report on studies relevant for an abatement policy on photochemical oxidants. - Commission of the European Communities (DG XI), Final report, September 1988
- (99) **GOMBERT D.** - La qualité de l'air en France, année 1990, bilan d'application des directives européennes. - Rapport du Ministère de l'Environnement, Décembre 1991.
- (100) **ZANETTI P.** - Air pollution modeling : theories, computational methods and available software. - Van Nostrand Reinhold Ed., New-York, 1990.
- (101) **DODGE M.C.** - Combined use for modeling techniques and smog chamber data to derive ozone precursor relationships. - Proceedings of the International Conference in Photochemical Oxidant Pollution and its control, Volume II, Rapport U.S. Environmental Protection Agency n° 600/3-77-001, 1977, 881.

- (102) **LURMANN F.W., LLOYD A.C., ATKINSON R.** - A chemical mechanism for use in long-range transport/acid deposition computer modeling. - J. of Geophys. Res., 1986, 91, D10, 905.
- (103) **KILLUS J.P. and WHITTEN G.Z.** - A new carbon-bond mechanism for air quality simulation modeling. - U.S. Environmental Protection Agency report n° 600/3-82-041, 1982.
- (104) **SCHEFFE R.D. and MORRIS R.E.** - A review of the development and application of the Urban Airshed Model. - Atmos. Environ., 1993, 27B, 1, 23.
- (105) **HANEY J.L. and BRAVERMAN T.N.** - Evaluation and application of the Urban Airshed Model in the Philadelphia air quality control region. - U.S. Environmental Protection Agency report n° 450/4-85-003, 1985.
- (106) **RAO S.T.** - Application of the Urban Airshed Model to the New-York metropolitan area. - U.S. Environmental Protection Agency report n° 450/4-87-011, 1987.
- (107) **HANEY J.L.** - Overview of the Urban Airshed Model validation of 25-26 October 1985 for the Phoenix carbon monoxide (CO) study. - Systems Applications Inc. report, reference SYSAPP - 86/126, 1986.
- (108) **DERWENT R.G. and HOV O.** - A simplified numerical method for estimating the potential for photochemical air pollution in the United Kingdom. - Rapport AERE R-9682, 1980.
- (109) **DERWENT R.G. and HOV O.** - AERE report R-12615, June 1987.
- (110) **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. Environ., 1982, 16, 679.
- (111) **Mc RAE G.J. and SEINFELD J.H.** - Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution: II. Evaluation of model performance. - Atmos. Environ., 1983, 17, 501.

- (112) **GEORGOPOULOS P.G. and SEINFELD J.H.** - Mathematical modeling of turbulent reactive plumes. I. General theory and model formulation. II. Application to the NO - NO₂ - O₃ system. - Atmos. Environ., 1986, 20, 1809.
- (113) **RUSSELL A.G., Mc CUE K.F. and CASS G.R.** - Mathematical modeling of the formation of nitrogen - containing air pollutants : I. Evaluation of an eulerian photochemical model. - Environ. Sci. Technol., 1988, 22, 3.
- (114) **REYNOLDS S.O., TESCHE T.W. and REID L.E.** - An introduction to the SAI airshed model and its usage. - Systems Applications Inc. report, reference EF78-53R4-EF79-31, 1979.
- (115) **BUILTJES P., STERN R.M. and REYNOLDS S.D.** - PHOXA : the use of a photochemical dispersion model for several episodes in North-Western Europe. - Proceedings of the 16th International Technical Meeting on Air Pollution Modeling and its application, Lindau (FRG), 1987.
- (116) **LIU M.K., MORRIS R.E. and KILLUS J.P.** - Development of a regional oxidant model and application to the Northern United-States. - Atmos. Environ., 1984, 18, 6, 1145.
- (117) **WEAVING J.H.** - An experimental and theoretical investigation of photochemical pollution in Turin. - Committee of Common Market Automobile Constructors, 1979.
- (118) **BUILTJES P.J.H., VAN DEN HOUT K.D., VELDT C., HULDY H.J., HULSHOFF J., BASTING W. and VAN AALST R.** - Air pollution modeling. - C. de Wispelaere Ed., Plenum Press, Volume I, New-York, 1981.
- (119) **WHITTEN G.Z. and HOGO H.** - User's manual for kinetics model and ozone isopleth plotting package. - U.S. Environmental Protection Agency report n° 600/8-78-014a, July 1978.
- (120) **WHITTEN G.Z., GERY M. and HOGO H.** - User's manual for exercising OZIPM 4 (OZone Isopleth Plotting with optional Mechanism version 4) in post-1978 O₃ SIP's. - U.S. Environmental Protection Agency report, November 1987.

- (121) **SCHERE K.L. and DEMERJIAN K.L.** - A photochemical box model for urban air quality simulation. - Proceedings of the 4th Joint Conference on Sensing of Environmental Pollutants, American Chemical Society, November 1977.
- (122) **JEFFRIES H.E., SEXTON K.G.** - Technical discussion related to the choice of the photolytic rates constants for carbon-bond mechanism in OZIPM4 / EKMA. - U.S. Environmental Protection Agency report n° 450/4-87-003, 1987.
- (123) **WHITTEN G.Z., HOGO H. and JOHNSON R.G.** - Application to the Empirical Kinetic Modeling Approach (EKMA) to urban areas. - U.S. Environmental Protection Agency n° 450/4-81-005a, 1981.
- (124) **WHITTEN G.Z. and HOGO H.** - Comparative applications of the EKMA in the Los Angeles area. - U.S. Environmental Protection Agency n° 450/4-81-031d, 1981.
- (125) **JEFFRIES H.E., SEXTON K.G. and SALMI C.N.** - The effects of chemistry and meteorology on control calculations using simple trajectory models and the EKMA procedure. - U.S. Environmental Protection Agency n°450/4-81-034, 1981.
- (126) **GALLOO J.C.** - Pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques: étude sur le terrain et par simulation numérique au moyen d'un modèle lagrangien. - Thèse de 3^{ème} cycle, Université de Lille, 1985.
- (127) **DECHAUX J.C. et GALLOO J.C.** - L'épisode européen de smog photochimique de septembre 1982. - Poll. Atmos., 1986, 111, 184.
- (128) **CODDEVILLE P., DECHAUX J.C., MEINL H., SCHERER B., VELDT C. and ZIMMERMANN V.** - Modeling study of photochemical oxidants and precursors. - Rapport de la Commission des Communautés Européennes n° 84-B-6642-11-014-11-N, 1985.
- (129) **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, Juin 1989.

- (130) **DECHAUX J.C., ZIMMERMANN V., CAZIER F., CODDEVILLE P., HOUDRET J.L et GUILLERMO R.** - Elaboration d'une stratégie de lutte contre les oxydants photochimiques et les pluies acides, étude sur le terrain dans le Nord - Pas-de-Calais et simulation sur ordinateur. - Rapport du Ministère de l'Environnement (contrat 87033), Janvier 1988.
- (131) **CODDEVILLE P., GUILLERMO R., DECHAUX J.C. and ZIMMERMANN V.** - Photochemical air pollution and lagrangian modeling: validation of the EKMA model at the photochemical smog episode observed in the Fos-Berre basin on September 1987. - *Poll. Atmos.*, July-september 1992.
- (132) **DECHAUX J.C., ZIMMERMANN V. et CODDEVILLE P.** - Tentative d'application d'un modèle lagrangien à la pollution atmosphérique par les oxydants photochimiques dans la région industrielle de Fos-Berre. - *Poll. Atmos.*, 1987, 114, 11.
- (133) **DECHAUX J.C., ZIMMERMANN V., CAZIER F., CODDEVILLE P. et HOUDRET J.L.** - Une méthode pratique de détermination en temps réel de la trajectoire d'une masse d'air lors de l'acquisition sur le terrain des données nécessaires à un modèle lagrangien d'échelle régionale. - *Poll. Atmos.* (sous presse).
- (134) **CARTER W.P.L. and LURMANN F.W.** - Evaluation of a detailed gas-phase atmospheric reaction mechanism using environmental chamber data. - *Atm. Environ.*, 1991, vol. 25A, 12, 2771.
- (135) **HESS G.D.** - A photochemical model for air quality assessment: model description and verification. - *Atmos. Environ.*, 1989, 3, 643.
- (136) **FOSTER P., PERRAUD R., LAFFOND M. et MASSOT R.** - Etude, en atmosphère simulée, de l'interaction de polluants atmosphériques. - *Analisis*, 1985, 13, 8, 356.
- (137) **JOSHI S.B., DODGE M.C. and BUFALINI J.J.** - Reactivities of selected organic compounds and contamination effects. - *Atmos. Environ.*, 1982, 16, 1301.

- (138) **SPICER C.W.** - Smog chamber studies of NO_x transformation rate and nitrate/precursor relationships. - Environ. Sci. Technol., 1983, 17, 112.
- (139) **FOSTER P., DEHAUDT P. et BESSON J.** - Construction d'une enceinte de simulation pour l'étude de la réactivité chimique de polluants gazeux en présence de poussières. - Poll. atmos., Octobre-décembre 1984, 245.
- (140) **Ciudad de Mexico** - Programa Integral contra la contaminacion atmosferica: un compromiso comun. - Octubre de 1990.
- (141) **IInd International Seminar on Air Quality Management** report, reference document, Mexico, September 1988.
- (142) **Comision Metropolitana para la prevencion y control de la contaminacion ambiental en el valle de Mexico** - Ozono: bases para la elaboracion de una estrategia de control. - Noviembre 1992.
- (143) **VAN RUYMBEKE C.** - Méthodes d'inventaires des émissions automobiles à Mexico. - Rapport INRETS référencé NNP 8904, Mai 1989.
- (144) **Comision Metropolitana para la prevencion y control de la contaminacion ambiental en el valle de Mexico** - Medidas de invierno 1992-1993: informe de actividades. - Abril 1993.
- (145) **Japan International Cooperation Agency (JICA)** - The study on air pollution control plan in the Federal District. - Final report, Department of District Federal, 1989.
- (146) **VAN RUYMBEKE C.** - Mise au point d'une méthode de mesure des émissions polluantes automobiles applicable au cas de Mexico. - Thèse de Doctorat, Université de Savoie, Décembre 1991.
- (147) **SAE Recommended Practice** - Constant volume sampler system for exhaust emissions measurement. - SAE report n° J 1094, 1978.

- (148) **JOUMARD R., PATUREL L., VIDON R., GUITTON J.P., SABER A. et COMBET E.** - Emissions unitaires de polluants de véhicules légers. - Rapport INRETS n°116, Bron, 1990.
- (149) **SCHNEIDER D.** - Typologie des transports dans l'agglomération de Mexico. - Rapport INRETS référencé SNP 8901, Bron, 1989.
- (150) **U.S. Environmental Protection Agency Report** - User's guide to mobile 4.1 (mobile source emission factor model). - Report n° EPA-AA-TEB-91-01, July 1991.
- (151) **BUGAJNY C. et JOUMARD R.** - Actual pollutant emissions due to urban road traffic and impact on ozone. - Processes of the XXIV FISITA Congress (Automotive Technology Serving Society), London, June 1992.
- (152) **FONTELLE J.P. et AUDOUX N.** - Inventaire des émissions de SO₂, NO_x, CO, CO₂, CH₄, COVNM, dans l'atmosphère; Nord - Pas-de-Calais 1990. - Rapport CITEPA, Paris, Décembre 1992.
- (153) Working group on emission factors for calculating 1990 emissions from road traffic, volume 1: methodology and emission factors. - CORINAIR report, December 1991.
- (154) **ALAUZET A. et JOUMARD R.** - POLLEN: modèle d'évaluation des émissions de polluants des trafics routiers aux niveaux national et départemental. - Rapport INRETS référencé NNP 8802, Bron, 1988.
- (155) **JOUMARD R. et BUGAJNY C.** - Inventaires des émissions de polluants du trafic sur l'agglomération de Mexico. - Exposé du colloque franco-mexicain "Pollution de l'air des transports", Mexico, Novembre 1992.
- (156) **MERIEL-BUSSY L.** - Etude des données de trafic pour la définition du modèle Turban. - Rapport INRETS référencé 9211, Bron, 1992.

- (157) **NOLLET V. et DECHAUX J.C.** - Etude par simulation numérique de l'intérêt d'un dosage exhaustif des composés organiques volatils atmosphériques. - *Poll. Atmos.*, 1992, 12, 466.
- (158) **CORNILLE A.** - Pollution photochimique de la troposphère: mise au point d'une méthode de prélèvement et d'analyse des composés organiques volatils. - Thèse de Doctorat, Université des Sciences et technologies de Lille, Décembre 1992.
- (159) **Mc CLENNY W.A., PLEIL J.D., EVANS G.F., OLIVER K.D., HOLDREN M.W. and WINBERRY W.T.** - Canister-based method for monitoring toxic VOCs in ambient air. - *J. Air Waste Manag. Assoc.*, 1991, 41, 10, 1308.
- (160) **GHOLSON A.R., JAYANTY R.K.M. and STORM J.F.** - Evaluation of aluminium canisters for the collection and storage of air toxics. - *Anal. Chem.*, 1990, 62, 1989.
- (161) **RUDOLPH J., ENHALT H., KHEDIN A. and JEBSEN C** - Determination of C₂-C₅ hydrocarbons in the atmosphere at low parts per 10⁹ to high parts per 10¹² levels. - *J. Chromatogr.*, 1981, 217, 301.
- (162) **KUNTZ R., LONNEMAN W., NAMIE G. and HULL L.A.** - Rapid determination of aldehydes in air analyses. - *Anal. Lett.*, 1980, 13, 1409.
- (163) **KUWATA K., UEBORI M. and YAMASAKI Y.** - Determination of aliphatic and aromatic aldehydes in polluted airs as their 2,4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography. - *J. Chromatogr. Sci.*, 1979, 17, 264.
- (164) **FUNG K. and GROSJEAN D.** - Determination of nanogram amounts of carbonyls as 2,4-dinitrophenylhydrazones by high performance liquid chromatography. - *Anal. Chem.*, 1981, 53, 168.
- (165) **SALAS L.J. and HANWANT B.S.** - Measurements of formaldehyde and acetaldehyde in the urban ambient air. - *Atmos. Environ.*, 1986, 20, 6, 1301.

- (166) **GUENIER J.P., SIMON P., DELCOURT J., DIDIERJEAN M.F., LEFEVRE C. and MULLER J.** - Air-sampling of aldehydes: application to chromatographic determination of formaldehyde and acetaldehyde. - *Chromatographia*, 1984, 18, 3, 137.
- (167) **BEASLEY R.K., HOFFMANN C.E., RUEPPEL M.L. and WORLEY J.W.** - Sampling of formaldehyde in air with coated-solid sorbent and determination by high performance liquid chromatography. - *Anal. Chem.*, 1980, 52, 1110.
- (168) **CICCIOLI P., DRAISCI R., CECINATO A. and LIBERTI A.** - Sampling of aldehydes and carbonyl compounds in air and their determination by liquid chromatographic techniques. - Commission of the European Communities, Air Pollution Research report 2, "Physicochemical behaviour of atmospheric pollutants", 1988.
- (169) **POSSANZINI M. and DI PALO V.** - Simultaneous measurements of formaldehyde and ozone in air by annular denuder-HPLC techniques. - *Chromatographia*, 1988, 25, 10, 895.
- (170) **POSSANZINI M., CICCIOLI P., DI PALO V. and DRAISCI R.** - Determination of low boiling aldehydes in air and exhaust gases by using annular denuders combined with HPLC techniques. - *Chromatographia*, 1987, 23, 11, 829.
- (171) **ARNTS R.R. and TEJADA S.B.** - 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated silica gel cartridge method for determination of formaldehyde in air: identification of an ozone interference. - *Environ. Sci. Technol.*, 1989, 23, 11, 1428.
- (172) **SMITH D.F., KLEINDIENST T.E. and HUDGENS E.E.** - Improved high performance liquid chromatographic method for artifact-free measurements of aldehydes in the presence of ozone using 2,4-dinitrophenylhydrazine. - *J. Chromatogr.*, 1989, 483, 431.
- (173) **ATKINSON R. and CARTER W.P.L.** - *Chem. Rev.*, 1984, 84, 437.

- (174) **VOLCKAERT F.** - Dosages spectroscopiques du peroxyde d'hydrogène et de diverses formes oxydées de l'azote dans la troposphère; fiabilité de ces méthodes. Impacts sur la simulation numérique; conception de diagrammes isopleths généralisés. - Thèse de Doctorat, Université des Sciences et technologies de Lille, Mars 1993.
- (175) **KARST U., BINDING N., CAMMANN K. and WITTING U.** - Interferences of nitrogen dioxide in the determination of aldehydes and ketones by sampling on 2,4-dinitrophenylhydrazine-coated solid sorbent. - *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1993, 52, 345.
- (176) **ATWATER M.A. and BROWN P.S.** - Numerical computation of the latitudinal variation of solar radiation for an atmosphere of varying opacity. - *J. Appl. Meteorol.*, 1974, 13, 289.
- (177) **DECHAUX J.C., ZIMMERMANN V., CAZIER F., CODDEVILLE P., HOUDRET J.L., GUILLERMO R., BELIN C., PERROS P. et PAYEN M.** - Elaboration d'une stratégie de lutte contre les oxydants photochimiques et les pluies acides. - INRA Ed., "Dépérissement des forêts attribué à la pollution atmosphérique", volume 2, 1988.
- (178) **CAZIER F.** - Mise au point de méthodes d'analyse des polluants organiques et azotés dans l'atmosphère; étude par simulation numérique des mécanismes cinétiques représentant le comportement physico-chimique de ces espèces. - Thèse de Doctorat, Université de Lille 1, Juin 1990.
- (179) **DECHAUX J.C., CAZIER F., VOLCKAERT F. et NOLLET V.** - Réponse des analyseurs de NO_x à chimiluminescence à divers composés azotés atmosphériques; implication pour la validation des mesures de NO_2 . - Exposé du Neuvième Congrès Mondial sur l'Air Pur, Montréal, Septembre 1992.
- (180) **DECHAUX J.C., ZIMMERMANN V. and 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. - *Atm. Environ.*, 1990, 24A, 1705.

- (181) **NASA report** - Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling: evaluation number 10. - California, August 1992.
- (182) **LEIGHTON P.A.** - Photochemistry of air pollution. - Academic Press Ed., 1961.
- (183) **DESROZIERS G.** - Présentation d'un modèle d'analyse variationnelle des champs de vent à moyenne échelle; application à l'expérience Fos 1983. - Note de travail de l'établissement d'études et de recherches météorologiques, Ministère de l'équipement, du logement, de l'aménagement du territoire et des transports, Décembre 1986.
- (184) **KILLUS J.P. and WHITTEN G.Z.** - A new carbon-bond mechanism for air quality simulation modeling. - U.S. Environmental Protection Agency report n°68-02-3281, 1980.
- (185) **WHITTEN G.Z. and GERY M.W.** - Development of CBMX mechanisms for urban and regional AQSMs. - U.S. Environmental Protection Agency report n°68-02-3738, January 1986.
- (186) **DECHAUX J.C., BUGAJNY C., NOLLET V., CAZIER F. y VOLCKAERT F.** - Bases scientifiques del control de la contaminacion fotoquimica: application a la modelacio del caso de la Ciudad de Mexico. - Colloquio franco-mexicano "contaminacion atmosferico y transporte", Mexico, Noviembre 1992.
- (187) **BUGAJNY C., GUILLERMO R. et DECHAUX J.C.** - Etude de la pollution de l'atmosphère par les oxydants photochimiques dans la ville de Mexico. - Exposé du Congrès International "transports et pollution de l'air", Avignon, Septembre 1991.
- (188) **BUGAJNY C., GUILLERMO R. et DECHAUX J.C.** - Etude de la pollution de l'atmosphère par les oxydants photochimiques dans la ville de Mexico. - Exposé du Neuvième Congrès Mondial sur l'Air Pur, Montréal, Septembre 1992.

ANNEXE 1

*Définitions et facteurs de conversion
des principales unités de concentrations utilisées
dans le domaine de la chimie atmosphérique*

**UNITES DE CONCENTRATIONS DES POLLUANTS
ATMOSPHERIQUES**

Les principales unités de concentrations utilisées dans le domaine de la chimie atmosphérique sont le $\mu\text{g} / \text{m}^3$, le ppm, le ppb, le ppmC et le ppbC.

- 1) ppm = partie par million du polluant considéré**
ppb = partie par billion du polluant considéré

$$\begin{aligned} 1 \text{ ppm} &= 2,46 \times 10^{13} \text{ molécules} / \text{cm}^3 \\ &= 40,9 \times M \mu\text{g} / \text{m}^3 \\ &= 40,9 \times M \times 10^{-6} \text{ g} / \text{m}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} 1 \text{ ppb} &= 10^{-3} \text{ ppm} \\ &= 2,46 \times 10^{13} \text{ molécules} / \text{cm}^3 \\ &= 40,9 \times M \mu\text{g} / \text{m}^3 \\ &= 40,9 \times M \times 10^{-6} \text{ g} / \text{m}^3 \end{aligned}$$

avec M = masse molaire du polluant considéré.

Les concentrations ppm et ppb sont relatives à de l'air à la pression de 1 atm et à la température de 25°C.

- 2) ppmC = partie par million de carbone du polluant considéré**
ppbC = partie par billion de carbone du polluant considéré

$$1 \text{ ppmC} = 1 \text{ ppm} \times N$$

$$1 \text{ ppbC} = 1 \text{ ppb} \times N = 10^{-3} \text{ ppm} \times N$$

avec N = nombre d'atomes de carbone du polluant considéré.

ANNEXE 2

*Résultats des comptages de véhicules réalisés par le
Département du District Fédéral, sur les principales voies rapides
privilégiées et primaires de Mexico, en 1986*

NOM DE LA VOIE	N° POINT	N° CODE	NOMBRE DE VEHICULES			
			Jour	Nuit	Total	Rapport total / jour
Anneau Périphérique	A1	AP1	105 220	41 620	146 840	1,4
	A2	AP2	117 170	42 620	159 790	1,36
	A3	AP3	117 830	46 370	164 200	1,39
	A4	AP4	90 015	34 775	124 790	1,39
	A5	AP5	82 501	27 865	110 366	1,34
	A6	AP6	90 060	29 870	119 930	1,33
	A7	AP7	72 562	21 627	94 189	1,3
	A8	AP8	40 839	10 156	50 995	1,25
Voie Tlalpan	A9	VT1	72 462	23 931	96 394	1,33
	A10	VT2	101 699	34 378	136 077	1,34
	A11	VT3	164 580	65 530	230 110	1,4
	A12	VT4	155 390	61 380	216 770	1,4
	A13	VT5	89 790	35 520	125 310	1,4
	A14	VT6	18 882	4 587	23 489	1,24
	A15	VT7	32 368	9 892	42 260	1,31
Voie M. Aleman	A16	VMA1	124 650	40 350	163 000	1,31
	A17	VMA2	115 748	45 421	153 161	1,32
	A18	VMA3	86 660	28 830	115 490	1,33
	A19	VMA4	55 280	24 730	80 010	1,45
	A20	VMA5	46 450	15 010	62 260	1,34
Circuit Intérieur	A21	CI1	87 780	36 880	124 580	1,42
	A22	CI2	92 640	24 140	116 780	1,26
	A23	CI3	90 480	31 990	122 470	1,35
	A24	CI4	88 140	38 220	126 360	1,43
	A25	CI5	118 140	37 370	155 510	1,32
	A26	CI6	139 210	64 050	203 260	1,46
	A27	CI7	72 233	25 053	97 286	1,35
	A28	CI8	54 692	19 710	74 394	1,36
	A29	CI9	44 014	13 966	57 980	1,32
	A30	CI10	25 330	8 250	33 580	1,28
	A31	CI11	66 750	18 390	85 140	1,28
	A32	CI12	87 630	23 890	109 315	1,25
Río de Sn. Joaquín	A33	PSJ1	82 010	31 390	109 650	1,34
	A34	PSJ2	66 220	31 530	97 750	1,48
	A35	PSJ3	100 370	32 050	132 420	1,32
Radial Parque Via	A36	PRV1	32 509	8 589	41 098	1,26
	A37	PRV2	46 125	14 796	60 921	1,32
	A38	PRV3	56 611	15 544	72 155	1,27
Eje 1 Norte	A39	E1N1	18 960	3 950	22 910	1,21
	A40	E1N2	29 660	11 910	41 570	1,4
	A41	E1N3	20 690	9 340	30 030	1,45
	A42	E1N3	49 050	15 450	64 500	1,31

EJE DE LA VÍA	PUNTO DE CONTROL	N° CODIGO	NOMBRE DE VEHICULOS			
			Jour	Noct	Total	Rapport total / jour
Eje 2 Norte	A44	E2N2	20 960	5 500	26 460	1,26
	A45	E2N3	23 586	6 073	29 659	1,26
	A46	E2N4	37 380	10 770	48 150	1,29
	A47	E2N5	32 310	11 820	44 130	1,37
Eje 3 Norte	A48	E3N1	35 090	26 100	61 190	1,74
	A49	E3N2	22 640	7 964	30 604	1,35
	A50	E3N3	20 810	4 270	25 080	1,21
	A51	E3N4	50 068	13 611	63 679	1,27
	A52	E3N5	23 873	7 630	31 503	1,32
	A53	E3N6	27 746	8 322	35 968	1,3
Eje 4 Norte	A54	E4N1	37 838	10 698	48 536	1,28
	A55	E4N2	21 130	9 950	31 080	1,47
	A56	E4N3	30 840	12 400	43 240	1,4
	A57	E4N4	24 330	10 140	34 470	1,42
Eje 5 Norte	A58	E5N1	34 120	13 780	47 900	1,4
	A59	E5N2	26 010	9 720	35 730	1,37
	A60	E5N3	32 719	8 984	41 703	1,27
	A61	E5N4	27 090	9 040	36 130	1,33
	A62	E5N5	30 760	6 880	37 640	1,22
	A63	E5N6	13 467	4 450	18 117	1,35
Eje Central Lazaro Cardenas	A64	ECLC1	26 780	7 540	34 320	1,28
	A65	ECLC2	29 627	9 139	38 766	1,31
	A66	ECLC3	27 280	10 550	37 830	1,39
	A67	ECLC4	72 650	25 680	98 330	1,35
	A68	ECLC5	23 600	11 820	35 420	1,5
Eje 2 Sur Y Eje 2A Sur	A69	E2S1	13 747	3 699	17 446	1,27
	A70	E2S2	8 265	2 649	10 914	1,32
	A71	E2S3	13 635	4 123	17 758	1,3
	A72	E2aS3	9 219	3 882	13 101	1,21
	A73	E2S4	12 882	3 495	15 577	1,21
	A74	E2S5	16 770	7 480	24 250	1,45
Eje 3 Sur	A75	E3S1	34 320	11 400	45 720	1,33
	A76	E3S2	11 207	1 644	12 851	1,15
	A77	E3S6	8 992	2 541	11 533	1,28
Eje 4 Sur	A78	E4S1	3 420	960	4 380	1,28
	A79	E4S2	25 880	10 990	36 870	1,42
	A80	E4S3	16 278	6 036	22 314	1,37
	A81	E4S4	17 080	8 030	25 110	1,47
	A82	E4S5	29 740	13 830	43 570	1,47
	A83	E4S6	24 989	11 197	36 186	1,45
	A84	E4S7	2 256	681	2 937	1,3

EJE DE LA VÍA	N° POINT	N° CODE	NOMBRE DE VEHICULES			
			Jour	Nuit	Total	Rapport total / jour
<i>Eje 3 Poniente</i>	A126	E3P2	24 125	8 006	32 131	1,33
	A127	E3P3	13 626	5 342	18 968	1,39
	A128	E3P4	21 370	6 880	28 250	1,32
	A129	E3P5	22 210	6 230	28 440	1,28
<i>Eje 1 Oriente</i>	A130	E1O1	36 650	10 538	47 188	1,29
	A131	E1O2	12 381	5 372	17 753	1,43
	A132	E1O3	27 650	5 690	33 340	1,21
	A133	E1O4	27 980	7 570	35 550	1,27
	A134	E1O5	24 780	7 390	32 170	1,3
	A135	E1O6	30 297	10 434	40 731	1,34
	A136	E1O7	19 992	8 125	28 117	1,41
	A137	E1O8	16 450	7 270	23 720	1,44
	A138	E1O9	47 780	20 340	68 120	1,43
	A139	E1O10	17 110	6 610	23 720	1,39
<i>Eje 2 Oriente</i>	A140	E2O1	21 520	7 330	28 850	1,34
	A141	E2O2	24 909	7 604	32 513	1,31
	A142	E2O3	31 773	7 646	39 419	1,24
	A143	E2O4	36 987	9 626	46 613	1,26
	A144	E2O5	34 544	12 174	46 718	1,35
	A145	E2O6	25 850	8 960	34 810	1,35
	A146	E2O7	22 060	5 860	27 920	1,27
	A147	E2O8	14 125	7 670	20 195	1,43
<i>Eje 3 Oriente</i>	A148	E3O1	40 902	16 211	57 113	1,4
	A149	E3O2	36 470	9 620	46 090	1,26
	A150	E3O3	43 710	18 600	62 310	1,43
	A151	E3O4	47 130	18 470	65 600	1,39
	A152	E3O5	53 970	19 840	73 810	1,37
	A153	E3O6	37 728	14 073	51 801	1,37
	A154	E3O7	44 600	15 230	59 830	1,34
<i>Eje 5 Oriente</i>	A155	E5O1	15 189	4 764	19 953	1,31
	A156	E5O2	65 093	21 432	86 525	1,33
	A157	E5O3	30 068	10 732	41 000	1,36
<i>Insurgentes</i>	A158	INS1	26 268	8 196	34 464	1,31
	A159	INS2	70 240	18 850	89 090	1,27
	A160	INS3	63 060	24 400	87 460	1,39
	A161	INS4	40 440	11 120	51 560	1,27
	A162	INS5	44 840	16 210	61 050	1,36
	A163	INS6	50 830	16 420	67 250	1,32
	A164	INS7	66 457	24 296	90 753	1,37
	A165	INS8	89 036	31 636	120 672	1,36
	A166	INS9	81 772	24 058	105 830	1,29

NOM DE LA VOIE	N° POINT	N° CODE	NOMBRE DE VEHICULES			
			Jour	Nuit	Total	Rapport total / jour
Eje 5 Sur	A85	E5S1	5 150	960	6 110	1,19
	A86	E5S2	17 920	4 215	22 135	1,24
	A87	E5S3	30 240	8 320	38 560	1,28
	A88	E5S4	30 554	8 076	38 630	1,26
	A89	E5S5	29 090	7 930	37 020	1,27
	A90	E5S6	26 415	10 266	36 681	1,39
	A91	E5S7	20 770	9 220	29 998	1,44
Eje 6 Sur	A92	E6S1	25 070	8 150	33 220	1,33
	A93	E6S2	32 410	10 700	43 110	1,33
	A94	E6S3	19 085	9 991	29 076	1,52
	A95	E6S4	33 420	16 450	49 870	1,49
	A96	E6S5	29 198	14 930	44 120	1,51
	A97	E6S6	4 130	1 788	5 910	1,43
Eje 7 Sur Y Eje 7a Sur	A98	E7S1	19 400	3 460	22 860	1,18
	A99	E7aS1	7 212	2 068	9 280	1,29
	A100	E7S2	22 650	6 540	29 190	1,29
	A101	E7aS2	29 690	10 840	40 530	1,37
	A102	E7S3	42 140	9 410	51 550	1,22
	A103	E7S4	23 500	8 070	31 570	1,34
Eje 8 Sur	A104	E8S1	58 500	20 930	79 430	1,36
	A105	E8S2	38 680	13 470	52 150	1,35
	A106	E8S3	32 620	14 760	47 380	1,45
	A107	E8S4	31 663	13 160	44 823	1,42
	A108	E8S5	66 610	26 420	93 030	1,4
	A109	E8S6	31 117	10 838	41 955	1,35
	A110	E8S7	31 720	11 470	43 190	1,36
Eje 10 Sur	A111	E10S1	50 680	17 840	68 520	1,35
	A112	E10S2	25 880	8 220	34 100	1,32
	A113	E10S3	38 170	13 960	52 130	1,37
Eje 1 Pontente	A114	E1P1	49 560	15 080	64 640	1,3
	A115	E1P2	41 380	11 720	53 100	1,28
	A116	E1P3	32 676	9 132	41 808	1,28
	A117	E1P4	24 710	11 150	35 860	1,45
	A118	E1P5	33 802	11 761	45 563	1,35
	A119	E1P6	18 432	4 624	23 056	1,25
	A120	E1P7	27 320	10 560	37 880	1,39
Eje 2 Pontente	A121	E2P1	17 590	4 350	21 940	1,25
	A122	E2P2	37 321	8 773	46 094	1,24
	A123	E2P3	22 980	8 070	31 050	1,35
	A124	E2P4	33 302	13 758	47 060	1,41

NOM DE LA VOIE	N° POINT	N° CODE	NOMBRE DE VEHICULES			
			Jour	Nuit	Total	Rapport total / jour
Reforma		G1SN	13 333	4 910	18 243	1,37
	A168	N2NS	27 901	6 615	34 516	1,24
		G2SN	28 639	12 057	40 696	1,42
	A169	R3	67 890	18 150	86 040	1,27
	A170	R4	37 016	10 172	47 188	1,27
	A171	R5	39 783	11 660	51 443	1,29
	A172	R6	25 680	5 708	31 388	1,22
	A173	R7	20 613	5 817	26 430	1,28
Av. de Las Palmas	A174	PAL1	24 010	7 120	31 130	1,3
	A175	PAL2	32 811	10 285	43 096	1,31
Av. Universidad	A176	UNI1	10 454	2 765	13 219	1,26
	A177	INI2	20 152	6 298	26 450	1,31
	A178	UNI3	30 155	10 117	40 272	1,34
M.A. de Quevedo- Texquena	A179	OT1	17 890	7 120	25 010	1,4
	A180	OT2	37 512	12 284	49 796	1,33
	A181	OT3	43 770	16 186	59 956	1,37
	A182	OT4	24 771	10 395	35 166	1,42
Calz. I. Zaragoza	A183	ZAR1	29 430	12 950	42 380	1,44
	A184	ZAR2	55 680	21 990	77 670	1,39
	A185	ZAR3	114 577	50 208	164 785	1,44
	A186	ZAR4	67 378	25 520	92 898	1,38
Av. Chapultepec- F.S.T. de Mier	A187	CHFS1	27 040	9 100	36 140	1,34
	A188	CHFS2	49 714	20 722	70 436	1,42
	A189	CHFS3	36 448	12 880	49 328	1,35

ANNEXE 3

Résultats des densités de véhicules présents sur les voies secondaires de Mexico, déterminées en 1987 à partir de photographies aériennes effectuées par l'Agence Internationale de Japon (JICA)

Consignes de la route	Département	Nombre de véhicules circulation				Nombre de véhicules stationnement		
		Véhicules légers	Camions	Autobus	Camions	Véhicules légers	Total	
(02-03)	TL	60	6	-	11	77	213	177
(02-06)	MC	301	12	4	27	344	380	338
(02-07)	MC	231	10	5	42	288	257	238
(02-20)	MH	48	4	2	2	56	21	20
(03-02)	TL	26	4	4	11	45	131	101
(03-08)	MC	315	20	8	50	393	589	534
(03-18)	MH	224	13	-	10	247	814	774
(03-23)	MS	139	14	14	46	213	1 113	1 007
(04-07)	AO	55	2	-	2	59	279	270
(04-24)	AZ	101	6	4	15	126	829	723
(05-10)	AO	261	15	9	28	313	404	386
(05-13)	AO	404	47	16	71	538	841	696
(05-15)	AO	188	13	6	40	247	1 424	1 188
(05-19)	MH	579	27	6	24	636	2 019	1 963
(05-21)	MH	169	16	4	12	201	1 310	1 165
(05-23)	MH	28	1	5	6	40	190	167
(06-08)	CO	328	26	10	17	381	737	710
(06-09)	AO	627	76	21	26	750	1 193	1 135
(06-10)	AO	780	74	26	38	918	2 425	2 329
(06-13)	BJ	808	95	22	86	1 011	1 851	1 685
(06-16)	MH	622	60	37	111	830	2 302	2 095
(06-18)	MH	432	40	13	32	517	403	343
(06-22)	MH	128	18	20	10	176	1 064	915
(06-24)	AZ	268	32	23	50	373	1 243	1 031
(06-25)	AZ	198	16	17	40	271	1 314	1 191
(06-26)	AZ	61	3	5	14	83	574	465
(07-14)	BJ	589	28	28	44	689	1 671	1 517
(07-15)	BJ	936	24	6	37	1 003	3 367	3 268
(07-16)	CU	721	54	5	69	849	3 476	3 163
(07-17)	CU	1 133	102	23	165	1 423	3 985	3 482
(07-18)	CU	1 394	152	27	169	1 742	3 520	3 279
(07-19)	MH	994	63	7	82	1 146	2 678	2 590
(07-20)	MH	116	13	5	14	148	876	764
(08-02)	TL	89	16	8	22	135	599	486
(08-03)	TL	305	29	7	21	362	815	763
(08-08)	CO	85	23	1	13	122	905	703
(08-13)	BJ	834	45	8	49	936	1 928	1 865
(08-14)	BJ	764	49	3	67	883	2 307	2 098
(08-15)	BJ	821	53	18	54	946	1 687	1 605
(08-16)	CU	930	64	25	45	1 064	3 102	2 968
(08-17)	CU	1 094	74	15	115	1 298	3 867	3 587
(08-18)	CU	2 517	184	38	195	2 934	3 861	3 685
(08-19)	CU	1 052	61	25	78	1 216	3 939	3 315
(08-20)	CU	245	23	4	14	286	1 675	1 505
(08-24)	AZ	46	8	7	20	81	903	863
(09-06)	CO	64	24	2	11	101	730	586
(09-10)	CO	854	53	9	48	964	1 134	1 079
(09-13)	BJ	916	92	8	56	1 072	2 297	2 236
(09-15)	BJ	453	24	7	37	521	3 807	3 458
(09-17)	CU	806	86	14	126	1 032	3 485	3 052
(09-18)	CU	1 601	182	18	147	1 948	4 400	4 101
(09-19)	CU	2 063	179	32	99	2 373	3 409	3 271
(09-20)	CU	390	25	8	17	440	1 835	1 725
(09-21)	CU	152	8	5	13	178	1 448	1 324
(09-25)	AZ	81	3	6	31	121	927	763
(10-03)	CO	202	22	4	36	264	286	265
(10-08)	CO	210	36	7	37	29	980	873
(10-12)	BJ	250	21	12	53	336	2 297	2 027
(10-14)	BJ	359	51	4	54	468	2 892	2 668
(10-15)	BJ	327	37	14	69	447	3 972	3 631
(10-17)	CO	584	49	16	96	745	3 295	2 852
(10-18)	CO	2 047	178	21	189	2 435	4 196	3 954
(10-19)	CO	1 254	64	18	53	1 389	3 208	3 098
(10-20)	CO	321	28	13	27	389	1 453	1 325
(10-23)	AZ	519	25	45	72	661	2 275	2 064
(11-04)	CO	105	14	5	5	129	585	539
(11-06)	CO	338	30	19	31	418	906	815

Coordonnées de la matricule	Délégation	Nombre de véhicules circulation					Nombre de véhicules stationnement	
		Véhicules légers	Combit	Autobus	Camions	Total	Véhicules légers	Total
(11-19)	CU	1 130	123	34	57	1 344	1 204	1 142
(11-20)	CU	457	24	28	28	537	1 697	1 501
(11-22)	CU	235	12	7	29	283	1 553	1 444
(12-02)	XO	118	6	4	14	142	718	666
(12-09)	CO	219	12	8	21	260	988	942
(12-12)	IP	182	16	9	20	227	982	873
(12-13)	IC	253	28	8	29	318	1 539	1 420
(12-17)	CU	487	69	37	148	741	2 391	1 841
(12-18)	CU	723	123	34	162	1 042	3 075	2 332
(12-19)	CU	600	76	18	143	837	2 508	2 022
(12-20)	CU	447	57	28	42	574	1 404	1 244
(12-26)	GM	216	17	8	27	268	1 392	1 284
(13-05)	CO	75	6	4	19	104	771	671
(13-07)	CO	82	23	-	17	122	709	620
(13-11)	IP	203	45	19	37	304	1 553	1 369
(13-15)	IC	173	22	10	24	299	966	856
(13-17)	VC	378	45	10	80	513	2 004	1 754
(13-19)	VC	273	30	50	71	424	1 162	926
(13-25)	GM	261	17	65	31	374	644	567
(14-14)	IC	188	26	15	31	260	1 052	988
(14-15)	IC	120	32	10	48	210	1 674	1 456
(14-19)	VC	150	20	54	20	244	1 116	989
(14-20)	VC	189	21	9	16	235	1 379	1 262
(14-22)	GM	183	12	9	12	216	1 994	1 728
(14-25)	GM	115	13	17	23	168	916	741
(15-17)	VC	506	58	9	68	641	1 981	1 778
(15-24)	GM	174	13	18	33	238	428	363
(16-07)	IP	62	15	1	12	90	280	255
(16-11)	IP	512	34	33	45	624	639	585
(16-12)	IP	30	3	1	19	53	40	23
(16-13)	IP	93	9	2	41	145	14	10
(16-16)	IC	98	16	-	25	139	442	376
(16-18)	VC	421	38	23	57	539	1 045	1 023
(16-19)	VC	314	25	11	58	408	586	372
(16-20)	VC	536	25	20	34	615	1 826	1 715
(16-22)	CM	157	15	4	14	190	1 073	1 004
(17-12)	IP	136	19	4	37	196	212	182
(17-19)	VC	108	11	1	4	124	359	342
(17-20)	VC	120	10	51	8	189	704	681
(18-05)	IP	69	18	3	41	131	256	200
(18-13)	IP	153	14	3	47	217	373	286
(18-17)	MS	139	21	7	48	215	730	579
(18-25)	GM	122	11	7	9	149	1 039	860
(19-14)	IP	70	16	7	16	109	859	738
(19-16)	MS	179	24	26	47	276	756	567
(20-03)	TH	35	7	3	8	53	134	99
(20-04)	TH	20	19	5	18	62	239	166
(20-16)	IP	184	23	10	41	258	684	575
(20-17)	MS	135	27	22	41	225	752	616
(20-25)	MS	182	49	11	20	262	1 162	1 072

Symboles des différentes délégations de Mexico :

AO	:Alvaro Obregon
AZ	:Azcapotzalco
BJ	:Benito Juarez
CO	:Coyoacan
CU	:Cuauhtemoc ou Cuajimalpa
GM	:Gustavo A. Madero
IC	:Iztacalco
IP	:Iztapalapa
MC	:Magdalena Contreras
MH	:Miguel Hidalgo
MS	:Milpa Alta
TH	:Tlahuac
TL	:Tlalpan
VC	:Venustiano Carranza
XO	:Xochimilco

ANNEXE 4

***Résultats de l'analyse des hydrocarbures présents dans les gaz
d'échappement de différents véhicules , circulant à Mexico,
en novembre 1990;
(prélèvement effectué dans un sac tedlar, analyse par chromatographie en
phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse)***

A4-1 à A4-4 : Résultats obtenus pour un véhicule de marque GOLF

A4-5 à A4-6 : Résultats obtenus pour un véhicule de marque NISSAN

VOLUME PRELEVE : 3,92litres
GAZ ECHAPPEMENT

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	CONC(ug/m3)	CONC(ppb)	CONC(ppbc)
METHYLCYCLOPROPANE	110,578	47,391	189,563
CYCLOBUTANOL	40,534	13,511	54,046
C5H12	65,364	21,788	108,940
C5H12	126,790	42,263	211,317
C5H12O	102,668	28,000	140,002
CYCLOPENTANE	48,497	16,628	83,139
METHYLCYCLOBUTANE	36,144	12,392	61,961
PENTENE-1 YNE-3	34,307	12,475	62,376
C6H14	96,931	27,051	162,303
C6H14	1675,677	467,631	2805,784
C6H14	797,990	222,695	1336,169
C5H12O	151,558	41,334	206,669
C5H12O	178,521	48,687	243,437
C6H14	1969,401	549,600	3297,601
METHYL CYCLOPENTANE	77,293	22,084	132,502
METHYL CYCLOPENTANE	204,917	58,548	351,286
METHYL CYCLOPENTANE	134,856	38,530	231,182
CYCLOPENTANONE	133,790	38,226	191,128
C6H12	102,699	29,343	176,056
C6H12O	173,365	41,608	249,646
C6H14	211,247	58,953	353,715
ETHYL CYCLOPROPANE	70,660	17,304	121,131
HEXENE YNE	44,938	13,481	80,888
HEXENE YNE	70,296	21,089	126,532
METHYL CYCLOPENTENE	219,220	64,162	384,972
BENZENE	250,399	77,046	462,274
BENZENE	346,185	106,519	639,111
C7H16	665,348	159,683	1117,784
C7H16	179,191	43,006	301,040
C7H16	254,525	61,086	427,602
C7H16	585,648	140,556	983,889
C7H14	35,458	8,684	60,785
DIMETHYL CYCLOPENTANE	190,518	46,657	326,602
DIMETHYL CYCLOPENTANE	277,980	68,077	476,537
DIMETHYL CYCLOPENTANE	245,511	60,125	420,875
HEPTENE	95,532	23,396	163,769
HEPTENE	24,639	6,034	42,238
HEPTANE	306,524	73,566	514,960
HEPTANE	783,029	187,927	1315,488
C8H10O	174,587	42,756	256,535
C8H16	35,979	7,710	61,678
C8H16	48,959	10,491	83,930
C8H16	23,595	5,056	40,449
C8H16	47,612	10,203	81,621
C7H16O	241,038	49,870	349,089
DIMETHYL CYCLOHEXANE	164,753	35,304	282,433
DIMETHYL CYCLOHEXANE	256,443	54,952	439,617
TRIMETHYL PENTANE	86,517	18,214	145,712

* STRUCTURE NON DETERMINEE

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	CONC (ug/m ³)	CONC (ppb)	CONC (ppbc)
C8H16	202,664	43,428	347,424
METHYL HEPTENE	102,228	21,906	175,248
C8H16	54,104	11,594	92,750
HEPTANAL	32,304	6,801	47,506
METHYL HEXADIENE	45,721	11,430	80,011
OCTADIENE	29,127	6,355	50,841
DIMETHYL HEXANE	65,112	13,708	109,663
TOLUENE	120,777	31,507	220,550
TOLUENE	299,628	78,164	547,146
TOLUENE	564,893	147,363	1031,543
TOLUENE	412,216	107,535	752,742
C8H18	251,616	52,972	423,774
C8H18	116,727	24,574	196,593
C8H16	103,955	22,276	178,209
C8H16	58,718	12,582	100,660
C8H16	17,503	3,751	30,005
C8H16	67,938	14,558	116,465
C8H16	46,993	10,070	80,560
C8H16	88,053	18,868	150,948
C8H16	62,851	13,468	107,744
C8H18	254,821	53,647	429,172
C8H18	119,356	25,128	201,021
C8H18	331,653	69,822	558,573
C8H16	39,386	8,440	67,519
C2CL4	113,642	16,430	32,860
C2CL4	190,073	27,481	54,961
C8H16	27,563	5,906	47,250
C8H16	12,150	2,604	20,829
C8H18	39,795	8,378	67,024
OCTANE	135,146	28,452	227,614
C8H16	85,329	18,285	146,278
C8H16	61,663	13,213	105,708
TRIMETHYL HEXENE	171,225	32,614	293,528
C9H18	12,411	2,364	21,276
C9H18	25,361	4,831	43,476
TRIMETHYL HEXENE	38,586	7,350	66,147
ETHYL BENZENE	109,722	24,843	198,742
ETHYL BENZENE	66,511	15,059	120,472
ETHYL BENZENE	65,343	14,908	119,263
DECANAL	22,710	3,494	34,938
P-XYLENE	94,516	21,400	171,198
P-XYLENE	28,996	6,565	52,521
P-XYLENE	115,662	26,188	209,501
P-XYLENE	195,600	44,287	354,295
ETHYNYL BENZENE	14,397	3,435	27,477
C9H18	11,576	2,205	19,344
C9H18	23,369	4,565	41,089
C9H18	28,371	5,404	48,638
O-XYLENE	73,868	16,747	133,780
C9H20	202,126	37,899	341,087
NONANE	204,015	58,252	344,072
C10H20	25,758	4,416	44,156
C8H18O	52,433	9,680	77,439
TRIMETHYLBENZENE	35,467	7,093	65,841

OF STRUCTURE NON DETERMINEE

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	CONC (ug/m3)	CONC (ppb)	CONC (ppbc)
C10H22	32,828	5,548	55,484
C10H20	58,022	9,947	99,467
C10H22	108,806	18,390	183,897
C10H22	53,971	9,122	91,219
PROPYL BENZENE	53,489	10,698	96,279
C10H20	12,406	2,127	21,267
TRIMETHYL BENZENE	116,080	23,216	208,943
TRIMETHYL BENZENE	130,909	26,182	235,636
TRIMETHYL BENZENE	94,484	18,897	170,072
TRIMETHYL BENZENE	60,219	12,044	108,394
C10H22	50,641	8,559	85,590
TRIMETHYL BENZENE	96,840	19,368	174,312
TRIMETHYL BENZENE	60,916	12,183	109,650
C10H20	48,614	8,334	83,338
METHYL ETHYL BENZENE	81,121	16,224	146,018
METHYL ETHYL BENZENE	42,406	8,481	76,331
METHYL ETHYL BENZENE	196,906	39,381	354,431
METHYL ETHYL BENZENE	152,116	30,423	273,809
METHYL ETHYL BENZENE	109,728	21,946	197,510
DECANE	146,315	24,729	247,293
C11H22	7,994	1,246	13,704
C11H22	12,775	1,991	21,899
C11H22	8,590	1,339	14,726
TETRAMETHYL BENZENE	71,209	12,754	127,538
TETRAMETHYL BENZENE	44,972	8,055	80,547
TETRAMETHYL BENZENE	44,110	7,900	79,003
C11H22	18,690	2,913	32,040
INDANE	47,891	9,741	87,665
INDENE	126,320	26,135	235,217
BENZENE C4H10	26,957	4,828	48,282
BENZENE C4H10	71,380	12,785	127,845
BENZENE C4H10	71,759	12,852	128,523
BENZENE C4H10	81,343	14,569	145,689
BENZENE C4H10	46,988	8,416	84,158
BENZENE C4H10	30,578	5,477	54,767
C11H22	32,349	5,041	55,455
BENZENE C4H10	54,394	9,832	98,318
BENZENE C4H10	37,263	6,674	66,740
BENZENE C4H10	92,265	16,525	165,250
BENZENE C4H8	32,500	5,909	59,090
UNDECANE	124,217	19,110	210,213
BENZENE C5H12	17,965	2,913	32,046
BENZENE C5H12	42,976	6,969	76,661
BENZENE C5H12	67,266	10,908	119,988
BENZENE C5H10	24,476	4,020	44,253
BENZENE C5H12	4,379	0,791	8,703
BENZENE C5H10	39,297	6,460	71,058
BENZENE C5H12	6,223	1,009	11,100
BENZENE C5H12	10,939	1,782	19,803
BENZENE C5H10	104,509	17,147	188,613
BENZENE C5H8	40,450	6,742	74,158
BENZENE C5H8	25,442	4,240	46,643
BENZENE C5H12	26,985	4,376	48,136
NAPHTALENE	70,076	13,139	131,390

* STRUCTURE NON DETERMINEE

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	CCNC (ug/m3)	CCNC (ppb)	CCNC (ppbc)
NAPHTALENE	124,149	23,278	232,780
BENZENE C5H12	115,567	13,741	206,146
BENZENE PENTAMETHYL	37,507	6,082	66,905
BENZENE C5H12	24,296	3,940	43,338
BENZENE C5H12	32,053	5,198	57,176
BENZENE C5H12	27,394	4,442	48,866
C12H26	64,396	9,091	109,094
METHYL NAPHTALENE	41,942	7,089	77,977
METHYL NAPHTALENE	48,708	8,232	90,555
METHYL NAPHTALENE	34,532	5,836	64,201
BENZENE C6H10	82,570	12,542	150,507
BENZENE C6H14	11,181	1,656	19,876
BENZENE C6H14	11,300	1,674	20,089
DODECANE	61,131	8,630	103,563
DIMETHYL NAPHTALENE	22,864	3,517	42,210
DIMETHYL NAPHTALENE	21,425	3,296	39,553
C12H24	23,095	3,299	39,592
C12H24	30,619	4,374	52,490
COMPOSES NON IDENTIFIES	323,100	64,620	452,340
	22382,35	5311,91	37728,06

VOLUME PRÉLEVÉ : 3,18litres
GAZ ECHAPPEMENT

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	%	CONC(ug/m3)	CONC(ppb)	CONC(ppbc)
ISOPENTANE	5,5	3090,355	1030,118	5150,591
PENTANE	7,5	4202,547	1400,849	7004,246
CYCLOPENTANE	0,2	114,771	39,350	196,750
METHYL PENTANE	3,1	1734,674	578,225	2891,124
BUTANOL	0,2	103,613	29,604	118,415
ISOMERE C6H12	C* 2,2	1239,941	354,269	2125,614
ISOMERE C6H12	C* 2,5	1411,165	403,190	2419,139
ISOMERE C6H14	C* 1,3	700,314	195,437	1172,619
METHYL PENTANE	1,1	606,124	202,041	1010,207
HEXENE	0,0	17,142	4,898	29,385
HEXANE	3,8	2138,013	596,655	3579,928
ISOMERE C7H14	C* 0,9	500,801	122,645	858,516
METHYL HEXENE	0,0	20,671	5,062	35,435
ISOMERE C7H14	C* 0,2	111,018	27,188	190,317
ISOMERE C7H14	C* 0,2	124,314	30,444	213,110
ISOMERE C7H14	C* 0,0	14,802	3,625	25,374
BENZENE	4,8	2674,207	822,833	4936,997
ISOMERE C7H16	C* 1,6	920,676	220,962	1546,736
ISOMERE C7H16	C* 0,4	250,552	60,133	420,928
ISOMERE C7H16	C* 1,6	909,003	218,161	1527,125
ISOMERE C7H14	C* 0,2	120,395	29,484	206,391
ISOMERE C7H12	C* 1,0	545,058	136,265	953,852
ISOMERE C7H14	C* 0,1	68,051	16,666	116,659
HEPTANE	3,4	1908,242	457,978	3205,847
ISOMERE C8H16	C* 0,1	39,702	8,507	68,060
ISOMERE C8H16	C* 0,4	212,744	45,588	364,703
ISOMERE C8H18	C* 0,2	124,726	26,258	210,064
ISOMERE C8H16	C* 0,4	242,357	51,934	415,470
ISOMERE C8H18	C* 0,2	133,116	28,024	224,195
ISOMERE C8H18	C* 0,1	43,339	9,124	72,993
TOLUENE	9,3	5203,504	1357,436	9502,050
ISOOCTANE	1,3	703,083	148,017	1184,140
DIMETHYL CYCLOHEXANE	0,6	321,334	67,755	542,037
DIMETHYL CYCLOHEXANE	0,1	37,085	7,807	62,458
ISOMERE C8H18	C* 0,1	81,692	17,198	137,586
ISOMERE C8H16	C* 0,1	74,803	16,029	128,234
ISOMERE C8H16	C* 0,1	79,658	17,070	136,557
DIMETHYL CYCLOHEXANE	0,7	418,762	89,735	717,879
OCTANE	2,7	1529,247	321,947	2575,573
CYCLOALCANE C9H18	C* 0,1	67,967	12,946	116,514
ISOMERE C9H18	C* 0,1	70,055	13,344	120,094
ISOMERE C9H18	C* 0,1	57,955	11,039	99,351
ISOMERE C9H20	C* 0,1	66,396	12,449	112,044
ISOMERE C9H20	C* 0,4	235,423	44,142	397,276
CYCLOALCANE C9H18	C* 0,5	261,168	49,746	447,717
ISOMERE C9H18	C* 0,6	345,457	65,301	592,212
ETHYL BENZENE	1,1	613,784	139,423	1115,382
P-XYLENE	7,9	4437,926	1003,908	8031,263

C* STRUCTURE NON DETERMINEE

NOM DES COMPOSES IDENTIFIES	%	CONC (ug/m3)	CONC (ppb)	CONC (ppbc)
ISOMERE C9H20	C* 0,7	368,052	69,010	621,088
ISOMERE C9H18	C* 0,1	79,631	15,168	136,510
CYCLOALCANE C9H18	C* 0,2	125,210	23,849	214,645
O-XYLENE	2,6	1474,693	333,893	2671,143
NONANE	2,6	1433,225	268,730	2418,567
CYCLOALCANE C10H20	C* 0,2	126,155	21,627	216,266
TRIMETHYLBENZENE	0,2	85,371	17,074	153,669
ISOMERE C10H22	C* 0,2	84,018	14,200	142,002
ISOMERE C10H22	C* 0,6	320,156	54,111	541,109
ISOMERE C10H22	C* 0,4	219,368	37,076	370,762
PROPYL BENZENE	3,6	2018,358	403,672	3633,045
ISOMERE C10H20	C* 0,2	135,746	23,271	232,707
TRIMETHYL BENZENE	0,8	462,764	92,553	832,976
ISOMERE C10H22	C* 0,5	261,150	44,138	441,380
TRIMETHYL BENZENE	0,9	522,532	104,506	940,557
TRIMETHYL BENZENE	0,7	384,706	76,941	692,471
ISOMERE C10H20	C* 0,5	261,150	44,769	447,685
ISOMERE C10H22	C* 0,4	224,149	37,884	378,843
METHYL ETHYL BENZENE	3,5	1929,770	385,954	3473,586
DECANE	1,9	1035,477	175,010	1750,102
ISOMERE C11H22	C* 0,1	30,153	4,699	51,692
TETRAMETHYL BENZENE	0,7	416,186	74,541	745,408
TETRAMETHYL BENZENE	0,4	212,014	37,973	379,727
ISOMERE C11H24	C* 0,1	43,378	6,673	73,408
ISOMERE C11H22	C* 0,1	57,698	8,992	98,910
INDANE	0,4	208,946	42,497	382,477
DIETHYLBENZENE	0,2	104,953	18,798	187,976
COMPOSE AROMATIQUE C10	C* 0,6	345,713	61,919	619,187
COMPOSE AROMATIQUE C10	C* 0,5	281,253	50,374	503,738
COMPOSE AROMATIQUE C10	C* 0,6	308,830	55,313	553,129
ISOMERE C11H24	C* 0,2	139,411	21,448	235,927
COMPOSE AROMATIQUE C10	C* 0,2	104,883	18,785	187,851
COMPOSE AROMATIQUE C10	C* 0,4	219,765	39,361	393,608
COMPOSE AROMATIQUE C10	C* 0,3	173,436	31,063	310,631
COMPOSE AROMATIQUE INSATURE C10	C* 0,1	43,183	7,851	78,515
COMPOSE AROMATIQUE INSATURE C10	C* 0,6	353,185	64,216	642,155
UNDECANE	0,8	430,832	66,282	729,100
COMPOSE AROMATIQUE C11	C* 0,1	57,094	9,258	101,843
COMPOSE AROMATIQUE C11	C* 0,2	88,316	14,322	157,537
COMPOSE AROMATIQUE C11	C* 0,2	101,602	16,476	181,236
METHYL INDANE	0,2	89,104	16,201	162,008
COMPOSE AROMATIQUE INSATURE C11	C* 0,2	133,593	21,960	241,565
COMPOSE AROMATIQUE C11	C* 0,1	40,003	6,487	71,357
COMPOSE AROMATIQUE C11	C* 0,1	35,781	5,802	63,326
COMPOSE AROMATIQUE C11	C* 0,1	45,258	7,339	30,730
COMPOSE AROMATIQUE C11	C* 0,5	294,760	47,799	525,788
COMPOSE AROMATIQUE C11	C* 0,1	56,907	9,228	101,510
INDAPHTALENE	0,5	254,172	47,657	476,373
COMPOSE AROMATIQUE C12	C* 0,1	45,890	7,442	81,658
COMPOSE AROMATIQUE C12	C* 0,1	28,204	4,178	50,141
COMPOSE AROMATIQUE C12	C* 0,4	200,799	29,748	356,975
COMPOSE AROMATIQUE C12	C* 0,1	55,790	8,265	99,181
METHYL INDAPHTALENE	0,1	30,077	5,083	55,317
ISOMERE C13H26	C* 0,1	34,950	4,609	59,915
COMPOSES NON IDENTIFIES	0,6	361,236	72,247	505,730
	100	55905	13740	97165

ANNEXE 5

**A5-1 : Emagramme obtenu sur le site de l'aéroport de Mexico,
le 26 mars à 12 heures**

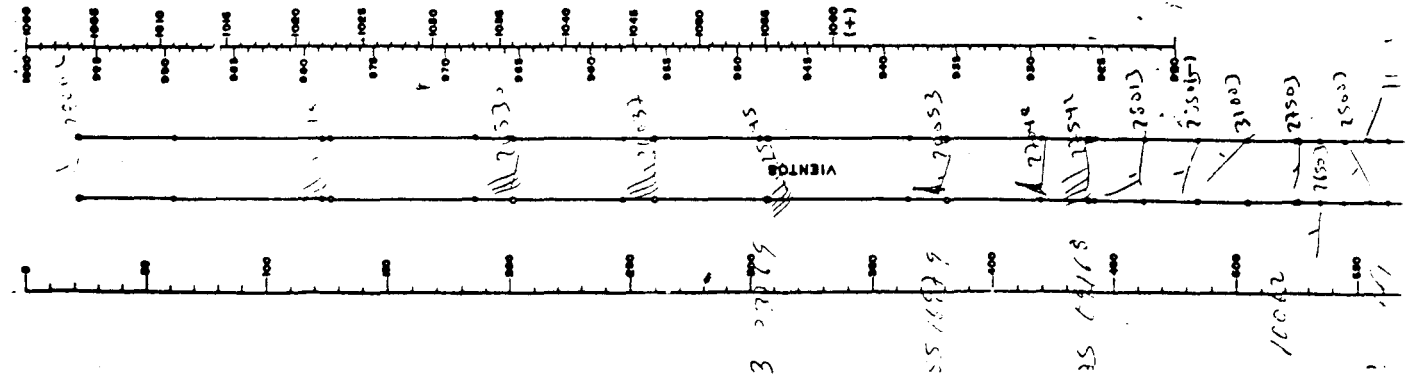
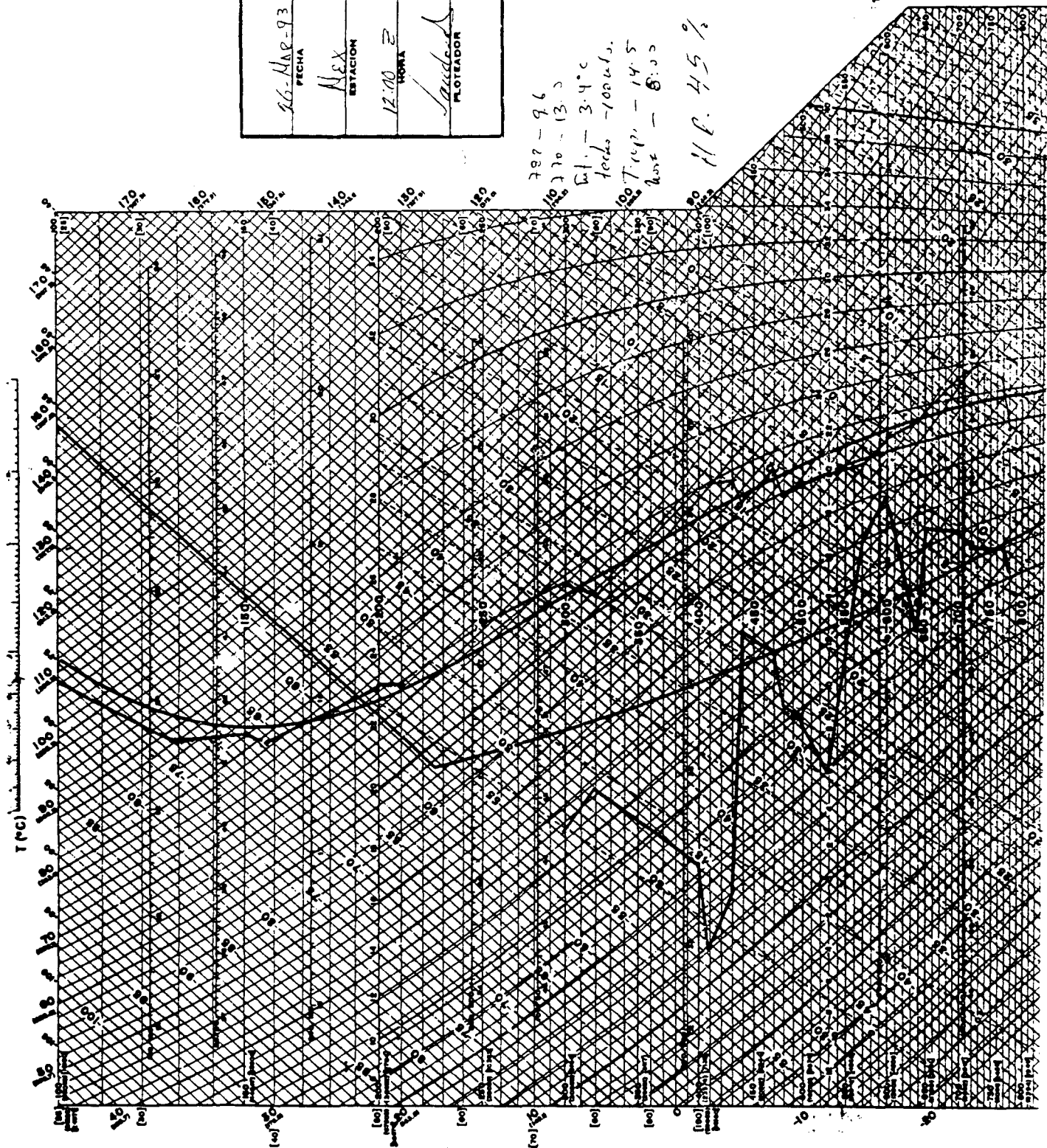
**A5-2 : Emagramme obtenu sur le site de l'aéroport de Mexico,
le 27 mars à 12 heures**

ATMOSFERA TROPICAL MEDIA (Miles de metros)

ATMOSFERA STANDARD OADR (Miles de metros)

26-ABR-93	FECHA
MEX	ESTACION
12.00 E	HORA
<i>Sandoval</i>	PILOTADOR

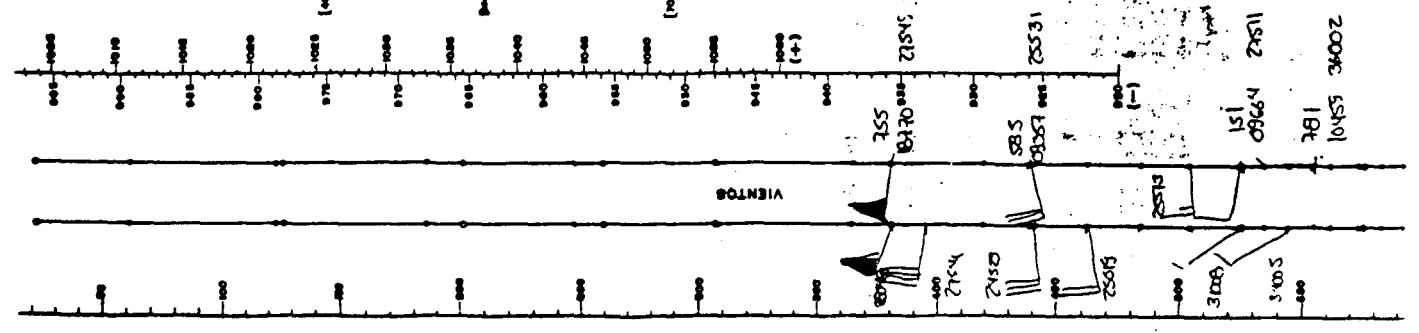
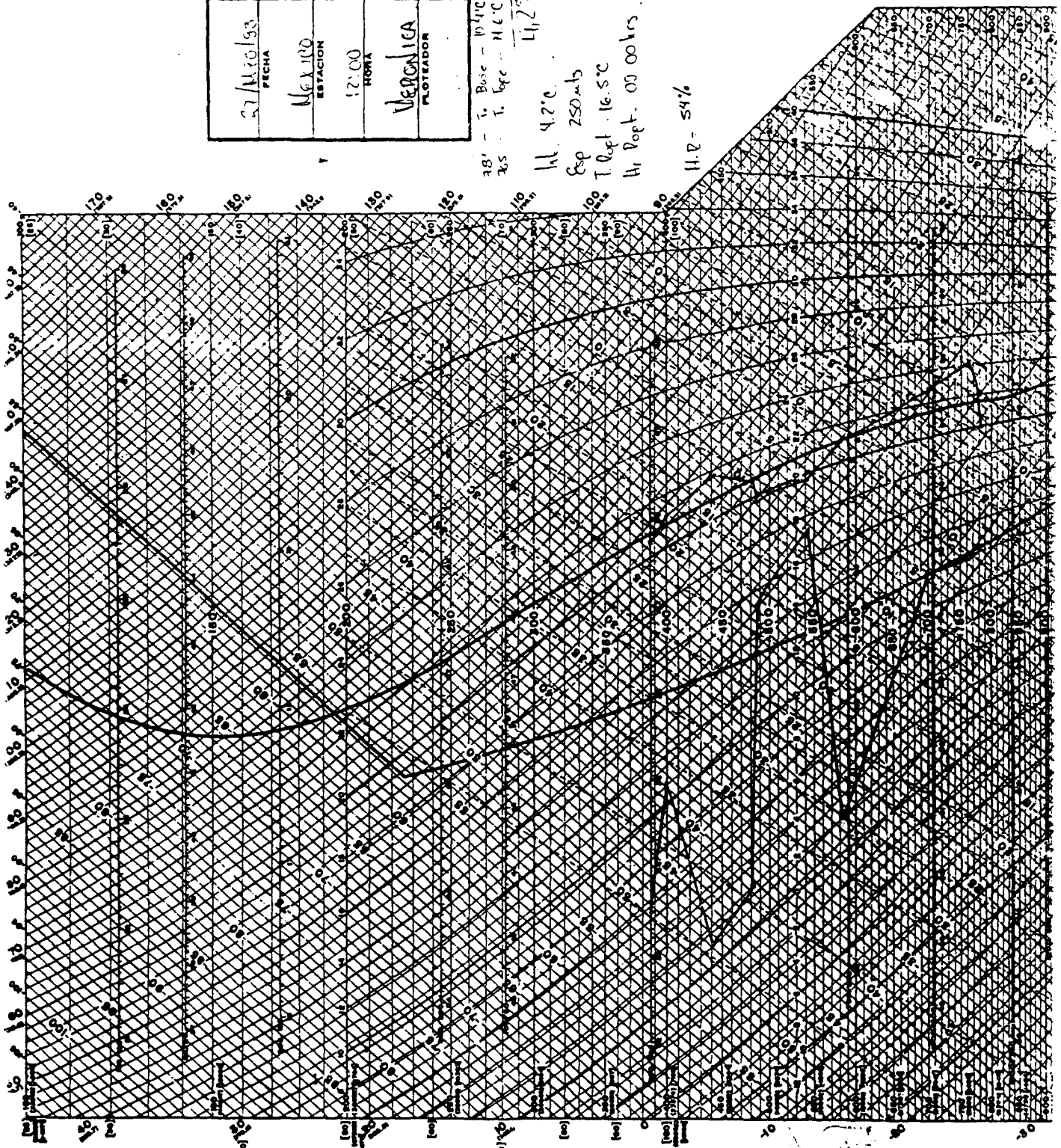
787-96
 10370-13.3
 P.M. - 3.4°C
 10660-10060
 1007.47 - 14.5
 4054 - 8.00
 H.P. 45%



ATMOSPHERA TROPICAL MEDIA (Miles de metros)
ATMOSPHERA STANDARD GASES (Miles de metros)

27/11/20/93	FECHA
MEX 110	ESTACION
12:00	HORA
VERONICA	PLOTADOR

38' - T. Base - 10.4°C
 36.5 - T. Eje - 11.6°C
 11.4°C
 11.2°C
 Esp 250mb
 T. Opt - 16.5°C
 H₁ Popt. 0000hrs
 H.P. - 54%



ANNEXE 6

***Exemples de fichiers de répartition des composés organiques volatils
dans les différentes familles des mécanismes du type carbon-bond,
à partir de l'analyse des prélèvements sur cartouches
(hydrocarbures + composés carbonylés)***

***A6-1 à A6-2 : Résultats obtenus le 27 mars 1993, sur le site de Merced,
à 8 heures***

***A6-3 : Résultats obtenus le 26 mars 1993, sur le site de Pedregal,
à 8 heures***

NOM DES COMPOSES	CONC (ppb)	CONC (ppbc)	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	NR
ALCENE C5H10	4,1	20,3	8	12	0	0	0	0	0	0
DIMETHYLPROPANE	19,2	96,2	0	96	0	0	0	0	0	0
ISOPENTANE	16,5	82,7	0	83	0	0	0	0	0	0
PENTANE	69,1	345,5	0	346	0	0	0	0	0	0
DIMETHYL-2,3-BUTANE	28,5	171,0	0	171	0	0	0	0	0	0
ALCENE C6H12	8,4	50,6	17	34	0	0	0	0	0	0
CS2	1,1	1,1	0	0	0	0	0	0	0	1
METHYL-2-PENTANE	10,9	65,4	0	65	0	0	0	0	0	0
METHYL-3-PENTANE	2,8	16,6	0	17	0	0	0	0	0	0
HEXANE	7,7	46,2	0	46	0	0	0	0	0	0
ALCENE C7H14	8,4	58,6	17	42	0	0	0	0	0	0
ALCENE C7H14	7,3	51,4	15	36	0	0	0	0	0	0
TRICHLOROETHANE	0,3	0,5	0	0	0	0	0	0	0	1
METHYLPENTADIENE	0,8	4,5	3	1	0	0	0	0	0	0
METHYL CYCLOPENTANE	2,0	12,0	0	12	0	0	0	0	0	0
BENZENE	36,5	219,1	0	37	0	0	0	0	0	182
ALCANE C7H16	14,5	101,7	0	102	0	0	0	0	0	0
ALCENE C7H14	1,1	7,8	2	6	0	0	0	0	0	0
HEPTANE	12,0	84,3	0	84	0	0	0	0	0	0
ISOCTANE	13,2	105,7	0	106	0	0	0	0	0	0
METHYLCYCLOHEXANE	3,6	25,2	0	25	0	0	0	0	0	0
ALCANE C8H18	0,8	6,1	0	6	0	0	0	0	0	0
DIMETHYL-2,3-HEXANE	2,0	15,8	0	16	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H16	1,0	8,3	2	6	0	0	0	0	0	0
TRIMETHYL-2,2,5-PENTANE	1,8	14,4	0	14	0	0	0	0	0	0
ALCANE C8H18	0,7	5,9	0	6	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H16	1,6	12,5	3	9	0	0	0	0	0	0
TOLUENE	63,3	443,0	0	0	443	0	0	0	0	0
METHYL-2-HEPTANE	4,3	34,2	0	34	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H16	1,5	11,8	3	9	0	0	0	0	0	0
ALCANE C8H18	1,1	9,0	0	9	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H16	0,4	3,2	1	2	0	0	0	0	0	0
TRIMETHYL-2,2,5-HEXANE	0,7	6,4	0	6	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H16	0,5	3,7	1	3	0	0	0	0	0	0
OCTANE	5,3	42,0	0	42	0	0	0	0	0	0
OCTENE	0,6	4,9	1	4	0	0	0	0	0	0
TETRACHLOROETHENE	1,7	3,4	0	0	0	0	0	0	3	0
ALCANE C9H20	0,3	2,4	0	2	0	0	0	0	0	0
ALCENE C9H18	0,7	6,1	0	6	0	0	0	0	0	0
ALCENE C9H18	1,1	9,6	2	8	0	0	0	0	0	0
ALCENE C9H18	1,4	12,7	3	10	0	0	0	0	0	0
ALCENE C9H18	0,3	3,1	1	2	0	0	0	0	0	0
ALCENE C9H18	0,3	3,1	1	2	0	0	0	0	0	0
ALCENE C9H18	0,9	7,7	2	6	0	0	0	0	0	0
ETHYL BENZENE	4,5	35,8	0	4	31	0	0	0	0	0
ALCANE C9H20	2,2	19,8	0	20	0	0	0	0	0	0
P+M XYLENE	14,6	116,9	0	0	0	117	0	0	0	0
ALCENE C9H18	1,9	17,4	4	14	0	0	0	0	0	0
ALCENE C9H18	0,4	3,8	1	3	0	0	0	0	0	0
ALCENE C9H18	0,5	4,3	1	3	0	0	0	0	0	0
STYRENE	0,6	4,6	0	0	4	0	1	0	0	0
O XYLENE	7,4	59,4	0	0	0	59	0	0	0	0
ALCENE C9H18	0,1	1,3	0	1	0	0	0	0	0	0
NONANE	4,8	43,4	0	43	0	0	0	0	0	0
ALCENE C9H18	0,2	1,6	0	1	0	0	0	0	0	0
ALCENE C9H18	0,1	1,2	0	1	0	0	0	0	0	0
ALCANE C10H22	0,6	6,5	0	6	0	0	0	0	0	0
ISOPROPYL BENZENE	0,6	5,6	0	1	4	0	0	0	0	0
ALCANE C10H22	0,4	3,9	0	4	0	0	0	0	0	0
ALCENE C10H20	0,6	6,3	1	5	0	0	0	0	0	0
PINENE	1,3	12,5	3	10	0	0	0	0	0	0
ALCANE C10H22	1,3	13,0	0	13	0	0	0	0	0	0
ALCANE C10H22	0,8	8,3	0	8	0	0	0	0	0	0
PROPYL BENZENE	1,1	10,0	0	2	8	0	0	0	0	0
ALCENE C10H20	0,6	6,4	1	5	0	0	0	0	0	0
M METHYL ETHYL BENZENE	5,9	53,4	0	6	0	48	0	0	0	0
P METHYL ETHYL BENZENE	3,8	34,2	0	4	0	30	0	0	0	0
ALCANE C10H22	1,0	10,1	0	10	0	0	0	0	0	0
TRIMETHYL-1,3,5-BENZENE	2,6	23,1	0	3	0	21	0	0	0	0
ALCENE C10H20	1,1	10,7	2	9	0	0	0	0	0	0
O METHYL ETHYL BENZENE	1,8	16,6	0	2	0	15	0	0	0	0
TRIMETHYL-1,2,3-BENZENE	7,0	63,1	0	7	0	56	0	0	0	0
DECANE	3,6	35,9	0	36	0	0	0	0	0	0
ALCENE C10H20	0,1	1,1	0	1	0	0	0	0	0	0
ORTHO DICHLORO BENZENE	2,0	11,8	0	2	0	0	0	0	0	10
TRIMETHYL-1,2,4-BENZENE	2,3	20,8	0	2	0	18	0	0	0	0
METHYLISOPROPYLBENZENE	1,6	16,4	0	3	0	13	0	0	0	0
LIMONENE	0,9	9,5	4	6	0	0	0	0	0	0
ALCENE C11H22	0,3	3,1	1	3	0	0	0	0	0	0
PROPENYLBENZENE	0,7	5,9	1	0	5	0	0	0	0	0
ALCENE C11H22	0,4	4,2	1	3	0	0	0	0	0	0
ALCENE C11H22	0,3	3,6	1	3	0	0	0	0	0	0
INDANE	0,2	1,9	0	0	1	0	0	0	0	0
DIETHYLBENZENE	0,4	4,1	0	1	0	3	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C10	1,0	10,0	0	2	0	8	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C10	1,2	11,8	0	2	0	9	0	0	0	0

NOM DES COMPOSES	CONC (ppb)	CONC (ppbc)	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	NR
ISOPENTANE	63,0	315,0	0	315	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H12	12,3	74,0	24	50	0	0	0	0	0	0
CS2	85,0	85,0	0	85	0	0	0	0	0	0
METHYL-2-PENTANE	36,0	216,2	0	216	0	0	0	0	0	0
HEXANE	16,2	97,2	0	97	0	0	0	0	0	0
BENZENE	30,6	183,3	0	31	0	0	0	0	0	152
HEPTANE	12,1	84,7	0	85	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H16	5,2	41,4	10	31	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H16	1,4	11,6	3	9	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H16	2,4	19,3	5	14	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H16	2,5	20,3	5	15	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H16	1,7	13,8	3	10	0	0	0	0	0	0
ISOCTANE	10,3	82,5	0	82	0	0	0	0	0	0
METHYLCYCLOHEXANE	1,1	7,7	0	8	0	0	0	0	0	0
DIMETHYL-2,3-HEXANE	5,5	43,6	0	44	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H16	4,2	33,8	8	25	0	0	0	0	0	0
TOLUENE	75,0	525,2	0	0	525	0	0	0	0	0
METHYL-2-HEPTANE	8,0	63,8	0	64	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H16	2,0	15,7	4	12	0	0	0	0	0	0
ALCENE C8H16	2,3	18,1	5	14	0	0	0	0	0	0
ETHYL BENZENE	310,3	2482,3	0	298	2184	0	0	0	0	0
P-M XYLENE	2059,5	16476,3	0	0	0	16476	0	0	0	0
O XYLENE	741,2	5929,9	0	0	0	5930	0	0	0	0
ISOPROPYL BENZENE	5,7	51,4	0	11	40	0	0	0	0	0
PROPYL BENZENE	1,4	12,4	0	3	10	0	0	0	0	0
1-ETHYL-3-METHYLBENZENE	2,5	22,2	0	2	0	20	0	0	0	0
1-ETHYL-4-METHYLBENZENE	0,5	4,9	0	1	0	4	0	0	0	0
PHENOL	8,9	53,3	0	0	0	0	0	18	0	36
DECANE	0,7	7,3	0	7	0	0	0	0	0	0
ALCENE C11H22	0,5	5,3	1	4	0	0	0	0	0	0
ALCENE C11H22	0,1	1,3	0	1	0	0	0	0	0	0
UNDECANE	0,1	1,2	0	1	0	0	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C12	0,2	2,1	0	1	0	1	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C12	0,3	3,4	0	1	0	2	0	0	0	0
DODECANE	0,1	1,4	0	1	0	0	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C12	0,3	3,7	0	1	0	2	0	0	0	0
TRIDECANE	0,2	2,8	0	3	0	0	0	0	0	0
TETRADECANE	2,7	37,5	0	38	0	0	0	0	0	0
PENTADECANE	0,3	4,2	0	4	0	0	0	0	0	0
FORMALDEHYDE	12,5	12,5	0	0	0	0	13	0	0	0
ACETALDEHYDE	19,7	39,4	0	0	0	0	0	39	0	0
ACETONE	12,8	38,4	0	38	0	0	0	0	0	0
BENZALDEHYDE	0,9	6,3	0	0	6	0	0	0	0	0
HEXANAL	0,4	2,4	0	2	0	0	0	1	0	0
COMPOSES NON IDENTIFIES	11,3	79,2	0	0	0	0	0	0	0	79
	3570	27233	69	1624	2766	22437	13	58	0	267
			0,25%	5,97%	10,16%	82,39%	0,05%	0,21%	0,00%	0,98%
			OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	NR

	CONC (ppb)	CONC (ppbc)	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	NR
COMPOSE AROMATIQUE C10	1,5	15,0	0	3	0	12	0	0	0	0
ALCANE C11H24	1,4	15,7	0	16	0	0	0	0	0	0
ALCANE C11H24	0,7	7,4	0	7	0	0	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C10	1,0	10,1	0	2	0	8	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C10	0,8	7,8	0	2	0	6	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C10	1,3	12,6	0	3	0	10	0	0	0	0
ALCENE C11H22	0,1	1,3	0	1	0	0	0	0	0	0
UNDECANE	1,8	20,2	0	20	0	0	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C11	0,3	3,1	0	1	0	2	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C11	0,4	4,8	0	1	0	3	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C11	1,1	12,4	0	3	0	9	0	0	0	0
ALCENE C12H24	0,2	1,9	0	2	0	0	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C11	0,6	6,6	0	2	0	5	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C11	0,5	5,2	0	1	0	4	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C11	0,8	9,0	0	2	0	7	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C11	0,7	7,8	0	2	0	6	0	0	0	0
ALCENE C12H24	0,6	7,3	1	6	0	0	0	0	0	0
ALCENE C12H24	0,3	4,0	1	3	0	0	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C12	0,2	2,6	0	1	0	2	0	0	0	0
NAPHTALENE	0,3	3,5	0	1	0	3	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C12	0,3	3,2	0	1	0	2	0	0	0	0
COMPOSE AROMATIQUE C12	0,3	3,9	0	1	0	3	0	0	0	0
DODECANE	1,0	12,0	0	12	0	0	0	0	0	0
ALCANE C13H28	0,1	1,8	0	2	0	0	0	0	0	0
ALCENE C13H26	0,1	1,6	0	1	0	0	0	0	0	0
TRIDECANE	0,3	3,8	0	4	0	0	0	0	0	0
TETRADECANE	0,2	3,3	0	3	0	0	0	0	0	0
PENTADECANE	0,4	5,3	0	5	0	0	0	0	0	0
FORMALDEHYDE	30,1	30,1	0	0	0	0	30	0	0	0
ACETALDEHYDE	41,8	83,6	0	0	0	0	0	84	0	0
ACETONE	27,0	81,0	0	81	0	0	0	0	0	0
BENZALDEHYDE	1,2	8,4	0	0	8	0	0	0	0	0
HEXANAL	0,6	3,6	0	2	0	0	0	1	0	0
COMPOSES NON IDENTIFIES	5,7	39,9	0	0	0	0	0	0	0	40
	567	3409	105	1967	506	480	31	85	3	233
			3,07%	57,70%	14,83%	14,07%	0,90%	2,49%	0,10%	6,84%
			OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	NR

ANNEXE 7

A7-1 : Mécanisme CB3

A7-2 : Mécanisme CB4

A7-3 : Mécanisme CBMX

A7-4 : Signification des représentations abrégées des principales espèces chimiques présentes dans les mécanismes du type carbon-bond

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

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

** Unites :min-1

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

REACTION		CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		Eact/R *K	REACTION		CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		Eact/R *K	
NO2	---->	NO	+ O (3P)	1.00	*	PAN	---->	C2O3 + NO2	0.022	14000.
O (3P)	---->	O3		4.323E+6	**	-1175.	C2O3 + HO2	---->	.79OH+.79FORM+.79XO2 + .79 HO2	9600
O3 + NO	---->	NO2		26.64		1370.	NO3 + ISOP	---->	XO2N	4.7E+2
NO2 + O3	---->	NO3		4.731E-2		2450.	O3 + ISOP	---->	FORM+ .4ALD2 + .55ETH + .2MGLY	
NO2 + O(3P)	---->	NO		13750.			OH + ISOP	---->	.1PAR+.06CO + .44HO2 + 0.1 OH	0.018
O3 + OH	---->	HO2		100.		940.	O + ISOP	---->	XO2 + FORM + .67HO2 + .13XO2N	
O3 + HO2	---->	OH		3.0		580.		ETH + .4MGLY + .C2O3 + .2ALD2	1.42E+5	
NO2 + OH	---->	HNO3		16820.		-713.		.6HO2 + .8ALD2 + .55OLE		
CO + OH	---->	HO2		322.				.5CO +.5XO2 + .45ETH + .9PAR	27000	
NO + NO	---->	2 NO2		1.539E-4		-530.	MGLY	---->	C2O3 + HO2 + CO	9.64
NO3 + NO	---->	2 NO2		4.416E+4		-250.	MGLY + OH	---->	XO2 + C2O3	26000
NO3 + NO2	---->	NO + NO2		0.59		1230.	XYL + OH	---->	.7HO2 + .5 XO2 + .2CRES	
HO2 + NO	---->	NO2 + OH		12270		-240.	OPEN + OH	---->	.8MGLY + 1.1PAR + .3 TO2	3.62E+4
2 HO2	---->	H2O2		4.144E+3		-1150.		XO2 + 2CO + 2HO2 + C2O3 +		
2 HO2 + H2O	---->	H2O2		2.181E-1		-5800.		FORM	4.4E+4	
PAR + OH	---->	.87XO2 + .13XO2N + .11HO2				560.	OPEN	---->	C2O3 + HO2 + CO	9.04
		+.11ALD2 -.11PAR + .76ROR	1203				CRO + NO2	---->		2.0E+4
OLE + O	---->	.63ALD2 +.38HO2 + .28 XO2					CRES + NO3	---->	CRO + HNO3	3.25E+4
		+.22PAR +.3CO + .2FORM +.02XO2N +.2OH	5920	324.			OH + CRES	---->	.4CRO + .6XO2 + .6HO2 +	
OLE + OH	---->	FORM + XO2 +HO2 +ALD2 -PAR	42000.	-504.				0.3OPEN	6.1E+4	
OLE + O3	---->	.5 ALD2 + .74FORM+.22XO2	8E-3	1900.			TO2	---->	CRES + HO2	2.5E+2
		.1 OH + .33CO +.44HO2 -PAR	1,80E-2	1210.			TOL + OH	---->	.44HO2 + .08XO2 + .36CRES	
ETH + O	---->	FORM +.XO2+ 1.7HO2+ CO+.3OH	1080	792.			NO3 + OLE	---->	.91XO2 + FORM + .09XO2N	9.15E+3
ETH + OH	---->	XO2 + HO2 +1.56FORM +.22ALD2	11920	-411.				ALD2 + NO2 - PAR	11,35	
ETH + O3	---->	FORM + .42 CO + .13 HO2	2.7E-3	2633.			ROR + NO2	---->		22000
XO2 + NO	---->	NO2	12000.				ROR	---->	HO2	9.544E+4
XO2N + NO	---->		1000.				ROR	---->	0.96XO2 +1.1ALD2 + .94HO2 +	
TO2 + NO	---->	0.9NO2 + 0.9HO2 + 0.9 OPEHN	12000.					0.04XO2N + .2ROR - 2.1PAR	1.371E+4	
C2O3 + NO	---->	NO2 + XO2+ HO2 + FORM	1.831E+4	-250.			OH	---->	FORM + XO2 + HO2	2.1E+1
O + NO	---->	NO2	2.438E+3	-602.			2 C2O3	---->	2 FORM + 2 XO2 + 2 HO2	3.7E+3
NO2 + O	---->	NO3	2.309E+3	-687.			C2O3 + NO2	---->	PAN	12230
OPEN + O3	---->	.7FORM + .76HO2 + .03ALD2 +	20.				ALD2	---->	FORM + 2 HO2 + CO + XO2	1.00E+0
		+.2MGLY+.62C2O3+.03XO2 + .69CO+.08OH	1.5E-2	500.			ALD2 + NO3	---->	C2O3 + HNO3	3.7
OH + FORM	---->	HO2 + CO	1.5E+4				ALD2 + OH	---->	C2O3	2.4E+4
FORM	---->	2. HO2 + CO	1.00	*			ALD2 + O	---->	C2O3 + OH	6.36E+2
FORM	---->	CO	1.00	*			OH + H2O2	---->	HO2	2.52E+3
FORM + O	---->	OH + HO2 + CO	2.37E+2	1550.			H2O2	---->	2 OH	2.55E-1
FORM + NO3	---->	HO2 + CO + HNO3	0.931				OH + PNA	---->	NO2	6.833E+3
2 XO2	---->		2000	-1300.			PNA	---->	HO2 + NO2	5.115E+0
HO2 + NO2	---->	PNA	2.025E+3	-749.			N2O5 + H2O	---->	2 HNO3	1.9E-6
OH + HNO3	---->	NO3	2.179E+2	-1000.			NO3 + NO2	---->	N2O5	1.853E+3
2 HNO2	---->	NO + NO2	1.5E-5				NO3	---->	.89NO2 + .89 O + .11 NO	3.39E+1
HNO2 + OH	---->	NO2	9.77E+3				O3 + HO2	---->	OH	3.00
HNO2	---->	NO + OH	1.975E-1	*			O1D + H2O	---->	2 OH	3.26
NO + OH	---->	HNO2	9.799E+3	-806.			O1D	---->	O	4.246E+5
NO + NO2 +H2O	---->	2 HNO2	1.6E-11				O3	---->	O1D	1.00
N2O5	---->	NO3 + NO2	2.776	1.09E+4						
O3	---->	O	5.3E-2	*						

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

** Unites :min-1

MECANISME DU "CARBON BOND MX"

REACTION				CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		E act *K	REACTION				CONSTANTE DE VITESSE à 298K(ppm-1 min-1)		Eact/R *K
NO2	----	NO	+ O (3P)	1.00	*		PAN	----	C2O3	+ NO2	0.022	14000.	
O (3P)	----	O3		4.44E+6	**	-690.	C2O3	+ HO2	----		9600		
O3	+ NO	----	NO2	26.64		1430.	MEO	+ NO	----	MNIT	4.44E+4	-200.	
NO2	+ O3	----	NO3	4.74E-2		2450.	MEO2	+ NO	----	MEO + NO2	1.10E+4	-180.	
NO2	+ O(3P)	----	NO	13800.			MPNA	----	MEO2 + NO2	92.	10400.		
O3	+ OH	----	HO2	100.		940.	HO2	+ ALD2	----	MEO2 + HCHO	5.0		
O3	+ HO2	----	OH	3.0		580.	MEO2	+ NO2	----	MPNA	6000.	-735.	
NO2	+ OH	----	HNO3	16300.		-560.	D	+ PAR	----	XO2 + HO2+ .7 AONE -1.7 PAR			
CO	+ OH	----	HO2	400.					----	.3 ALD2	1.0E+4		
NO	+ NO	----	2 NO2	1.52E-4		-530.	KET	----		C2O3+ALD2+ HO2+XO2 -3 PAR	3.0E-4	*	
NO3	+ NO	----	2 NO2	2.81E+4		-250.	TLA	+ OH	----	XO2 + PHO + 2 PAR	2.0E+4.		
NO3	+ NO2	----	NO	0.59		1231.	XYL	+ OH	----	HO2 + .72 XO2 + .67 GLY			
HO2	+ NO	----	NO2 + OH	12300.		-240.			----	.28 PHEN + 1.33MGLY + .56 PAR+ .06 TLA	3.60E+4		
2 HO2	----	H2O2		4.144E+3		-1150.	MGLY	+ OH	----	XO2 + C2O3	2.6E+4		
2 HO2+ H2O	----	H2O2		2.181E-1		-5800.	GLY	+ OH	----	2 CO	1.5E+4		
PAR	+ OH	----	.92XO2 + .067 XO2N + .13HO2 + .13 ALD2 - .13PAR + .79ROR	1150.			MGLY	----		C2O3 + HO2 + CO	9.64	*	
OLE	+ O	----	.95 ALD2 + .30 HO2+ .15 XO2 .15CO + .05MEO2 + .05 C2O3	5920		324.	PHO	+ NO2	----	PHO + HNO3	2.0E+4		
OLE	+ OH	----	MEO2 + ALD2 - PAR	42000.		-537.	PHEN	+ NO3	----	NO2 + FORM + C2O3	1.4E+4		
OLE	+ O3	----	.5 ALD2 + .516FORM+ .3MCRG + .08 OH + .212CO +.136HO2 -PAR	8E-3 0.018		1900.	OH	+ AONE	----	MEO2 + C2O3	580.	*	
ETH	+ O	----	MEO2 + HO2 + CO	1080		800.	FORM	+ HO2	----	FROX	1.48E+1		
ETH	+ OH	----	MEO2 + FORM	12000.		-382.	TOL	+ OH	----	HO2 + .64XO2 + 1.13 GLY			
ETH	+ O3	----	FORM + .13HO2 +.37CO+.37CRIG	2.7E-3		2840.	NO3	+ OLE	----	.56MGLY + .36PHEN +.36PAR + .077 BZA	9.75E+3		
XO2	+ NO	----	NO2	12000.			KET	+ D	----	.91XO2 + .91 HO2 + .09XO2N	11.4		
FROX	+ NO	----	NO2 + HO2	10400.			ROR	+ NO2	----	C2O3 - PAR	1.0E+4		
FROX	----	HO2 + FORM	900.				ROR	----		ALD2 + D - PAR	9.0E+4	7000.	
C2O3	+ NO	----	NO2 + XO2+ HO2 + FORM	1.65E+4		-250.	ROR	----		.38 KET +.62 AONE + .38HO2			
O	+ NO	----	NO2	3.12E+3		-411.	OH	----		- 1.24 PAR + .62 D	3.9E+5		
NO2	+ O	----	NO3	2.32E+3		-600.	2 C2O3	----		MEO2	2.1E+1		
PBZN	----	BZ02 + NO2	2.2E-2	14000.			C2O3	+ NO2	----	2 MEO2 +	3.7E+3		
BZ02	+ NO	----	XO2 + PHO + CO + NO2	3700.			ALD2	----		PAN	9000.	-250.	
BZ02	+ NO2	----	PBZN	2500.			ALD2	+ NO3	----	MEO2 + HO2 + CO	1.11	*	
OH	+ FORM	----	HO2 + CO	1.5E+4			ALD2	+ OH	----	C2O3 + HNO3	3.7		
FORM	----	2. HO2 + CO	1.10	*			ALD2	+ O	----	C2O3	2.4E+4	-250.	
FORM	----	CO	1.06	*			OH	+ H2O2	----	C2O3 + OH	6.36E+2	986.	
FORM	+ O	----	OH + HO2 + CO	2.37E+2		1550.	H2O2	----		HO2	2.52E+3	187.	
FORM	+ NO3	----	HO2 + CO + HNO3	0.931			OH	+ BZA	----	2 OH	1.4E-3	*	
2 XO2	----		2000			-1300.	BZ02	----		BZ02	20000.		
HO2	+ NO2	----	PNA	1.63E+3		-617.	HO2	+ NO2	----	HO2 + NO2	5.115E+0	1.042E+4	
OH	+ HNO3	----	NO3	1.92E+2		-778.	PNA	----		2 HNO3	0.038		
2 HNO2	----	NO + NO2	1.5E-5				N2O5	----		N2O5	1.78E+3	60.	
HNO2	+ OH	----	NO2	9.77E+3			NO3	+ NO2	----	.85NO2 + .85 O + .15 NO	3.06E+1	*	
HNO2	----	NO + OH	0.18	*			O3	+ HO2	----	OH	3.00	580.	
NO	+ OH	----	HNO2	9.77E+3		-427.	O1D	----		2 OH	6.59E+9		
NO	+ NO2	----	2 HNO2	3.2E-7			O1D	----		O	4.29E+10	-100.	
N2O5	----	NO3 + NO2	3.12	1.084E+4			O3	----		O1D	1.16	*	
MEO	+ NO	----	FORM + HO2 + NO	1.92E+3			O3	----		O	4.2E-2	*	
MEO	+ NO2	----	MEN3	2.22E+4			MEO2	+ HO2	----		8900.	-1300.	
MEO	----	FORM + HO2	3.76E+5	1313.			CRIG	+ NO	----	FORM + NO2	1.0E+4		
MEN3	+ OH	----	FORM + NO2	2.22E+3		360.	CRIG	+ NO2	----	FORM + NO3	1.0E+3		
MNIT	+ OH	----	FORM + NO	2.37E+3		340.	CRIG	----			120.		
MNIT	----	MEO + NO	3.0E-1	*			CRIG	+ FORM	----		30.		
2 MEO2	----	0.7 MEO +.65 FORM	503.			-220.	CRIG	+ ALD2	----		30.		
MEO2	+ C2O3	----	MEO + MEO2	4400.			MCRG	+ NO	----	ALD2 + NO2	1.0E+4		
GLY	----	1.79 CO +.21 FORM + .19 HO2	7.5E-3	*			MCRG	+ NO2	----	ALD2 + NO3	1.0E+3		
XO2	+ HO2	----	HO2	1.0E+4			MCRG	----			120.		
OH	----	HO2	88.				MCRG	+ FORM	----		30.		
NR	----	NR	1.00				MCRG	+ ALD2	----		30.		
							BZA	----			4.0E-3	*	

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

**Représentations abrégées des principales espèces chimiques
présentes dans les mécanismes du type carbon-bond**

PAR	liaison simple C-C (paraffine)
ETH	:C ₂ H ₄
OLE	:double liaison C=C (oléfine)
ARO	:noyau aromatique (Φ)
ALD2	:CH ₃ -CHO
MeO₂	:CH ₃ O ₂
ACO₃	:CH ₃ CO ₃
RAO₂	:hydroxyperoxyl formé à partir de la réaction HO° + OLE
RBO₂	:hydroxyperoxyl formé à partir de la réaction HO° + ETH
CRO₂	:carbonyl peroxydé qui va donner par la suite ALD ₂
CRIG	:intermédiaire de CRIGEE (biradical CH ₂ O ₂)
MCRG	:intermédiaire de CRIGEE (biradical CH ₃ -CHOO)
X	:espèce fictive en état quasi-stationnaire présente pour maintenir l'équilibre massique du carbone
PAN	:CH ₃ -CO ₃ NO ₂
RARO	:radiacl aromatique
APRC	:produit aromatique
AONE	:CH ₃ -C(O)-CH ₃ (acétone)
FROX	:HO-CH ₂ OO° (radical hydroxyméthylperoxyl)
PNA	:HO ₂ NO ₂ (acide peroxy-nitrique)
OPEN	:radical peroxydé suite à l'ouverture d'un noyau aromatique
PHEN	:noyau aromatique hydroxylé (ex: crésol)
PHO	:radical ΦO
PBZN	:nitrate de peroxybenzoyle
ISOP	:CH ₂ =CH-C(CH ₃)=CH ₂ (isoprène)
C₂O₃	:radical peroxyacyl (CH ₃ -C(O)OO)
BZO₂	:radical peroxybenzoyle
MGLY	:CH ₃ -C(O)-CHO (méthylglyoxal)
TLA	:HC(O)-C ₆ H ₄ -(CH ₃) (tolualdéhyde)
MNIT	:CH ₃ (O)NO (méthylnitrite)
MEN3	:CH ₃ (O)NO ₂ (méthylnitrate)

ABSTRACT

Because of its geographic, topographic and demographic characteristics, Mexico City looks like a privileged region for the appearance of severe episodes of photooxidant pollution. The main primary pollutants, precursors of this kind of pollution, which are the Volatile Organic Compounds (VOC) and the oxides of nitrogen (NO_x), are principally emitted by traffic, which is unavoidably important in such an agglomeration, heavily populated by eighteen million inhabitants. The elaboration of an ozone reduction's strategy, defined from the results of a mathematical model, needs the strictest knowing of the quantities of pollutants emitted in the different areas of the city, and also the kind of VOC involved in the photooxidant formation processes, in general.

At first, our work consisted in the creation of a software, which could quantify VOC, NO_x and CO emissions by traffic in each square kilometer of Mexico City and also for each hour of day. Secondly, the realisation of a measurements' campaign on the ground permitted the identification of the main VOC (hydrocarbons and carbonyl compounds) present in Mexico City's atmosphere, from the study of three different sites, situated from the north to the south of the city. The results of the samples, made on cartridges, have been compared to the values obtained during parallel measurements, which were made by the Mexican Institute of Petrol, from VOCs' samplings on canisters. The spectral irradiance, measured at Mexico City during the campaign, also permitted to calculate the speed constants of photolytic reactions, which interfere in the ozone's formation and so to determine, in particular, the influence of the high altitude of the city (2240 meters) on the results obtained from numerical simulations.

Once the mathematical model was validated, the setting out of isopleths diagrams showed that an effective ozone reduction's strategy applied to Mexico City case, should be based on the reduction of VOCs' emissions, which concerns principally xylenes and formaldehyde; these compounds are present with high concentrations in Mexico City and constitute the most reactive organic species towards the ozone formation.

KEY-WORDS

PHOTOOXIDANT POLLUTION

TROPOSPHERIC OZONE

VOLATILE ORGANIC COMPOUNDS (VOC)

MEASUREMENTS' CAMPAIGN

MODELISATION

MEXICO

