

the 20 000 527

50376
1999
245

N° d'ordre : 2559

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

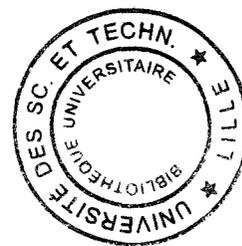
pour obtenir le titre de

DOCTEUR EN CHIMIE

Spécialité : Spectrochimie, Molécules, Solides et Réactivité

par

Corinne SCHADKOWSKI



**Etude de la pollution photochimique
à l'échelle régionale par modélisation eulérienne 3D
et mesures spectroradiométriques**

Soutenue le 13 juillet 1999 devant la Commission d'Examen

Membres du Jury :

Président	P. Carlier	Université de Paris VII
Rapporteurs	P. Carlier	Université de Paris VII
	P. Mirabel	Université Louis Pasteur - Strasbourg
Examineurs	C. Brogniez	Université des Sciences et Technologies de Lille
	V. Cachorro	Université de Valladolid - Espagne
	J.C. Déchaux	Université des Sciences et Technologies de Lille
	C. Devaux	Université des Sciences et Technologies de Lille

A Jérôme, à notre fils Vincent

A la mémoire de ma Mère

A mon Père

A toute ma famille

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé conjointement au Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (LC3 – UMR 8522) et au Laboratoire d'Optique Atmosphérique (LOA – UMR 8518) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille. Je remercie leurs directeurs, Messieurs L.R. Sochet (LC3), M. Herman et son successeur Y. Fouquart (LOA), pour m'avoir accueillie au sein de leurs unités.

J'adresse également tous mes remerciements à celles et ceux qui ont accepté de participer au jury de cette thèse :

Monsieur P. Carlier, Directeur de Recherche CNRS au LISA, a rempli avec brio le double emploi de rapporteur et de président de jury. Les remarques et critiques bienveillantes qu'il a bien voulu porter sur ce travail m'ont été d'une grande utilité.

Monsieur P. Mirabel, Professeur à l'Université de Strasbourg, a bien voulu appliquer ses grandes connaissances concernant la modélisation et son expérience des cadastres d'émissions au jugement de cette thèse en tant que rapporteur.

Madame Colette Brogniez, Professeur à l'Université de Lille I, a porté un grand intérêt à ce travail dès le début de la collaboration entre nos deux laboratoires, ce dont je lui suis profondément reconnaissante.

Madame Victoria Cachorro, Professeur à l'Université de Valladolid, a bien voulu porter sur ce travail son « regard » de spécialiste de la mesure et de la modélisation du flux solaire.

J'exprime toute ma gratitude à Monsieur J.C. Déchaux, professeur à l'Université de Lille I pour m'avoir accueilli dans son équipe, et pour toujours m'avoir laissé carte blanche dans l'organisation de

mes recherches. Je le remercie pour son soutien constant et la confiance qu'il m'a montrée durant toutes ces années passées dans son équipe. Toute ma reconnaissance va également à mon co-directeur Monsieur Claude Devaux, professeur à l'Université de Lille I, pour avoir guidé mes premiers pas dans le domaine de l'optique atmosphérique. Ses nombreux conseils, tant sur le terrain que dans la phase d'exploitation des données m'ont été très profitables. Je les remercie en outre tous deux pour leur disponibilité, leurs qualités humaines, et pour la bonne ambiance qu'ils ont su instaurer dans les relations entre nos deux équipes.

Je remercie en outre tous les membres de l'équipe de physico-chimie de l'atmosphère, qui m'ont accompagnée jour après jour au cours de ces années de DEA et de thèse :

Madame Valérie Nollet, Maître de Conférences à l'Université, a toujours été prête à m'aider à surmonter les nombreux écueils auxquels j'ai été confrontée.

Tous les étudiants, en DEA ou thèse : (par ordre d'apparition !) Houda Ghandour, Muriel Mazzuca, Laurent Adnot, Isabelle Buiche-Sagnier, Laurent Rivière, Yannick Flandrin et Stéphanie Hue, ont contribué à la bonne ambiance de l'équipe

Madame Valérie Zimmermann-Lescieux, m'a apporté de nombreux conseils et son amical soutien au cours de mes débuts dans la modélisation photochimique

Monsieur Jamal Ouarzazi, nous apporte le soleil du Maroc à chacun de ses séjours au sein de notre équipe.

Toute ma gratitude va également à Monsieur Dominique Masserot, doctorant au Laboratoire d'Optique Atmosphérique, sans qui les comparaisons SPUV-01/LICOR n'auraient pu aboutir. Les nombreux échanges « de physicien à chimiste » que nous avons eus m'ont été très profitables.

Je remercie tous les membres du Centre de Ressources Informatiques (CRI) de l'Université pour l'aide précieuse qu'ils m'ont apportée. Ma gratitude va particulièrement à Monsieur Yvon Tinel, ingénieur du CRI. Cette thèse n'aurait jamais pu aboutir sans ses grandes compétences. De plus, ses qualités pédagogiques alliées à une patience qui semble inépuisable m'ont permis de réaliser de grands progrès dans la manipulation de l'UNIX et la programmation en fortran 77.

Ce travail couvre un très large domaine, aussi bien au niveau de la chimie, de la physique ou de l'informatique. Je n'aurais pu le mener à bien seule. Il est le fruit de nombreuses collaborations. Je tiens donc à remercier toutes les personnes et organismes qui m'ont apporté leur aide.

Je remercie donc les membres des réseaux de surveillance de la qualité de l'air de la région Nord Pas-de-Calais (OPAL'AIR, AREMA LRT, AREMARTOIS, AREMASSE) et de Belgique, ainsi que Monsieur Debeaumont, de la DRIRE, pour m'avoir fourni les mesures indispensables au fonctionnement et à la validation du modèle. Je tiens à remercier plus particulièrement Madame Isabelle Sagnier, rencontrée lors de son stage de DEA au sein de notre équipe, actuellement chargée d'études et de communications au réseau AREMA LRT, non seulement pour les nombreux renseignements dont elle m'a fait bénéficier, mais surtout pour sa gentillesse et sa disponibilité.

Je remercie Météo France, et plus particulièrement Madame Antoinette Alias, pour l'intérêt qu'elle a toujours porté à ce travail, et pour les bons contacts que nous avons toujours entretenus.

Le cadastre d'émissions de polluants primaires n'a pu être réalisé que grâce à l'aide des Directions Départementales de l'Équipement du Nord et du Pas-de-Calais, de leurs homologues belges (VMM), des Communautés Urbaines de Lille et Dunkerque, et de la ville de Valenciennes. Je remercie notamment Monsieur Beurrey, de la DDE du Nord, qui a passé de nombreuses heures à traiter de non moins nombreuses données de manière à permettre leur exploitation dans notre cadastre.

J'exprime également toute ma gratitude à Monsieur Patrice Coddeville, de l'École des Mines de Douai, qui a bien voulu mettre gracieusement à notre disposition le spectroradiomètre LI-1800 de son laboratoire et répondre patiemment à toutes nos questions concernant cet appareil.

J'ai eu la chance de rencontrer un écho favorable en fin de cette thèse de la part de nombreuses personnes, qui m'ont encouragée à poursuivre dans cette voie. Un grand merci à Messieurs J.P. Denys, J.F. Soudain et J.L. Sehier, de Lille Métropole Communauté Urbaine, Monsieur M. Riquart, de la DRIRE et Madame I. Roussel, Professeur émérite de l'Université de Lille I et présidente de la section régionale de l'APPA.

Ma gratitude va bien entendu à tous les ITA et AITOS, aussi bien pour leur aide, non négligeable, que pour leur amicale présence :

Jean-Jacques L., le chevalier blanc de l'informatique, dont la seule présence suffit à mater un PC récalcitrant

Valérie V., secrétaire d'élite et amie précieuse

Bernard L., génie de l'électronique, et le meilleur des voisins

Mariska L., efficace, rapide et enthousiaste au laboratoire comme en dehors

Béatrice B., toujours partante pour organiser les grands « événements mondains » du laboratoire

Patrick B. l'homme le plus serviable que j'ai jamais rencontré !

Gabriel M., parfait « gentleman » et homme de cœur

Christiane B., pour sa grande gentillesse et sa constante bonne humeur

Hervé T., pour les discussions passionnantes que nous avons eues.

Je remercie également l'ensemble des chercheurs et enseignants chercheurs du LC3, avec une pensée toute particulière pour Messieurs Stanislas Antonik, Alain Perche et Bernard Mériaux pour leur gentillesse, leurs qualités d'écoute et pour avoir guidé avec compétence et assurance mes premiers pas dans le domaine de l'enseignement. Leurs qualités pédagogiques ont été un exemple pour moi durant ma brève « carrière » de moniteur et d'ATER.

Enfin (last but not least !) merci à tous les doctorant(e)s et étudiant(e)s du LC3, « collègues » mais surtout amis, pour leur présence dans les bons comme les mauvais moments, et notamment pour leur soutien moral indéfectible dans les périodes difficiles qui ne manquent jamais de se produire au cours d'une thèse de doctorat !!!

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE.....	1
Chapitre I : Physico-chimie et modélisation de la pollution atmosphérique.....	5
I - 1. L'atmosphère.....	5
1.1. Composition de l'atmosphère.....	5
1.2. Structure verticale de l'atmosphère.....	7
I - 2. Dynamique de l'atmosphère	10
2.1. Advection des polluants	10
2.2. Mouvements verticaux	11
I - 3. Le rayonnement solaire dans l'atmosphère	24
3.1. Rayonnement solaire hors de l'atmosphère	24
3.2. Modifications du rayonnement solaire à travers l'atmosphère	24
3.3 L'effet de serre.....	27
3.4 Les principaux termes radiatifs.....	28
I - 4. Chimie de la pollution atmosphérique	30
4.1. Les différents types de polluants.....	30
4.2. Les polluants primaires : sources et effets.....	30
4.3. Formation des polluants secondaires	38
I - 5. Modélisation de la physico-chimie atmosphérique.....	45
5.1 Intérêt et but de la modélisation.....	45
5.2. Les phases d'application d'un modèle de qualité de l'air	47
5.3. Classification des modèles.....	49
5.4. Les modèles d'échelle locale à régionale	53
5.5. La modélisation en France	63
CONCLUSION	65

Chapitre II : Elaboration d'une base de données nécessaire à la modélisation

photochimique eulérienne	67
II - 1. Sélection de l'épisode.....	68
1.1. Méthodologie employée.....	68
1.2. Sélection effectuée.....	69
II - 2. Sélection du domaine.....	71
2.1 La région Nord Pas-de-Calais.....	71
2.2. Domaine choisi	74
II - 3. Inventaire des émissions	77
3.1. Différents types de sources de polluants primaires.....	77
3.2. Inventaire des sources industrielles.....	80
3.3 Inventaires des émissions des sources mobiles.....	83
II - 4. Collecte des données météorologiques.....	99
4.1 La hauteur d'inversion et les gradients thermiques verticaux.....	99
4.2 Les champs de vent.....	102
4.3 La concentration de vapeur d'eau.....	103
4.4. Les mesures de rayonnement.....	104
II - 5. Collecte des données de qualité de l'air.....	104
5.1. Les réseaux de qualité de l'air	104
5.2 Les quatre réseaux de la région Nord Pas-de-Calais.....	106
5.3. Les conditions initiales : problème de l'interpolation des données	108
5.4. Les conditions aux limites.....	108
CONCLUSION.....	109

Chapitre III : Détermination des fréquences de photolyse par mesures

spectroradiométriques sur le terrain.....	111
III - 1. Les réactions photolytiques étudiées.....	111
1.1. Cinétique des réactions photolytiques.....	111
1.2. Photolyse dans le mécanisme chimique CB-IV	112
1.3. Données spectroscopiques des réactions étudiées.....	116
III - 2. Irradiance et flux actinique.....	133
2.1. Quelques définitions.....	133
2.2. Conversion de l'irradiance en flux actinique	137

III - 3. Irradiance : mesure et modélisation.....	144
3.1. Mesures d'irradiance directe et diffuse.....	145
3.2. Modélisation de l'irradiance et des flux radiatifs	154
III - 4. Utilisation des fréquences de photolyse dans la modélisation du smog photochimique.....	160
4.1. Les mesures	161
4.2. Conversion de l'irradiance en flux actinique	164
4.3. Calcul des fréquences de photolyse correspondantes	166
CONCLUSION	173
Chapitre IV : Application du modèle U.A.M. (CB-IV) au Nord de la France	175
IV - 1. Présentation de l'Urban Airshed Model (U.A.M.).....	175
1.1 Introduction	175
1.2 Formulation du modèle	177
1.3 Données d'entrée	185
IV - 2. Application du modèle à l'épisode de mai 98	191
2.1. Cas de base	192
2.2. Changement des conditions aux limites pour le 13 mai	204
2.3. Cas des stations côtières	209
CONCLUSION	211
CONCLUSION GENERALE	213
BIBLIOGRAPHIE	217
Annexe A : Coordonnées des stations de réseaux situées dans notre domaine de modélisation, et espèces mesurées	237
Annexe B : Mécanisme CB-IV et constantes cinétiques associées	241
Annexe C : Champs de vent les 12 et 13 mai 1998 dans le domaine modélisé.....	245

Introduction générale

INTRODUCTION GENERALE

L'un des gros problèmes de pollution de l'air qui se pose à nous en cette fin de siècle est la pollution photochimique. On désigne sous le terme de "photo-oxydants" ou "oxydants photochimiques" les produits qui se forment sous l'action du rayonnement U.V. solaire à partir du mélange d'oxydes d'azote (NO_x) et de Composés Organiques Volatils (COV) rejetés dans l'atmosphère par des sources fixes (industries) et mobiles (véhicules). Ces produits sont principalement : le nitrate de peroxyacétyle RCO_3NO_2 (PAN), le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , les acides nitreux HNO_2 et nitrique HNO_3 , et l'ozone O_3 . Ils sont nocifs à la fois pour les constructions, la végétation et la santé humaine. Des accidents très localisés dus à de fortes concentrations de photooxydants dans des zones urbaines, tel que celui de Los Angeles dans les années 40, ont provoqué des maladies graves et des décès, attirant l'attention des scientifiques et des pouvoirs publics. Ce type de pollution a été baptisé "**smog photochimique**", terme dérivé de "smoke" (fumée) et "fog" (brouillard). Ces dernières années, nous sommes tous les étés confrontés à ce type de pollution dans les grandes villes françaises : Paris, Toulouse, Strasbourg ou Lille. Les pouvoirs publics prennent conscience de l'ampleur du problème, et des réflexions s'engagent partout en France, notamment dans le cadre des Plans Régionaux sur la Qualité de l'Air (PRQA). Au niveau européen, la **directive-cadre sur la qualité de l'air ambiant** demande aux Etats Membres d'évaluer la qualité de l'air urbain, non seulement par des mesures directes mais également par la réalisation d'un inventaire des émissions et par un programme de modélisation de la pollution atmosphérique [Commission Européenne, 1998].

Les polluants à l'origine du smog sont issus de processus complexes, mettant en jeu un grand nombre de réactions chimiques, et dépendant également de nombreux facteurs physiques tels que les conditions météorologiques locales ou le flux solaire. Des efforts ont été entrepris dans le domaine de la modélisation, afin de rechercher une stratégie adéquate de contrôle des rejets des précurseurs du smog.

Il est nécessaire de valider le modèle dans des conditions aussi variées que possible, en comparant les concentrations qu'ils calculent avec celles mesurées par les réseaux de surveillance de la qualité de l'air ou au cours de campagnes effectuées sur le terrain. Si l'accord entre mesure et modélisation s'avère satisfaisant, ce modèle pourra alors être utilisé pour étudier l'impact de divers paramètres sur la formation des photo-oxydants et aboutir à des stratégies de contrôle des rejets.

Notre équipe de recherche, active depuis de nombreuses années dans le domaine de la modélisation de la pollution atmosphérique, a longtemps utilisé un modèle de type lagrangien. Ce modèle permet de suivre la trajectoire d'une masse d'air, tout en simulant la réactivité chimique des différentes espèces. Il a cependant montré ses limites d'acceptabilité, aussi a-t-il été décidé de passer à un autre type de modèles, plus complexes : les modèles eulériens. C'est dans cette optique que cette thèse a été débutée, grâce au soutien financier du Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche, sous forme d'une allocation de recherche.

Pour développer cet axe de recherche entièrement nouveau au laboratoire, des prospections ont été entreprises pour trouver un modèle eulérien applicable à notre région. Nous nous sommes finalement tournés vers l'UAM (CB-IV), modèle provenant de l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats Unis (U.S. E.P.A.). La première phase du travail a consisté à implanter ce modèle sur une station de travail du Centre de Ressources Informatiques de l'Université de Lille I. Puis a débuté la phase de collecte des données d'entrée nécessaires à la modélisation de l'épisode de pollution photochimique sélectionné pour la validation du modèle. Cette partie du travail a de loin été la plus longue. En effet, la réalisation d'un cadastre d'émissions de polluants primaires pour la région considérée (plus de 14 000 km²), et ce avec une résolution suffisamment fine (2x2 km²), est un travail particulièrement conséquent.

Dans le premier chapitre de ce mémoire, nous décrivons tout d'abord les phénomènes physiques et chimiques intervenant dans l'atmosphère, et nous donnerons des définitions des termes couramment utilisés dans la suite du travail. Nous aborderons ensuite la question de la

modélisation de la Qualité de l'Air, en présentant notamment des différents types de modèles existant.

Le deuxième chapitre de cette thèse est consacré à la description du domaine et de l'épisode de pollution choisis pour la validation de l'UAM (CB-IV). Nous y décrirons l'établissement du cadastre d'émissions, et la collecte des données météorologiques et de qualité de l'air, ainsi que la collaboration entreprise avec divers organismes, en particulier les réseaux de surveillance de la qualité de l'air et Météo France.

Pour une modélisation correcte du smog, il est important de prendre en compte avec précision le flux solaire. C'est en effet ce dernier qui initie l'ensemble des phénomènes physico-chimiques aboutissant à la formation des photo-oxydants. Notre équipe s'est donc associée au Pr C. Devaux, du laboratoire d'Optique Atmosphérique (LOA), qui a codirigé cette thèse. Nous détaillerons au troisième chapitre les travaux menés au LOA, et les calculs de constantes de vitesse de photodissociations qui ont été utilisées dans les modélisations par l'UAM (CB-IV).

Enfin, nous décrirons le modèle, et proposerons les résultats de simulation de l'épisode de pollution sélectionné, ainsi qu'une amorce d'étude de sensibilité. Le modèle a montré de bonnes performances sur une partie du domaine modélisé. Par contre, de grandes divergences sont intervenues au niveau des stations situées sur la région côtière. Nous tenterons d'expliquer ces mauvaises performances, et nous indiquerons les points qu'il reste à améliorer. En effet, si nous avons mis en place les outils nécessaires à l'étude de la pollution photochimique dans la région Nord Pas-de-Calais, les travaux entrepris sont loin d'être terminés. Plusieurs années de recherche seront certainement nécessaires pour mener à bien l'ensemble des perspectives que ce travail a dégagées.

Chapitre I

Physico-chimie et modélisation de la pollution atmosphérique

Chapitre I : Physico-chimie et modélisation de la pollution atmosphérique

L'atmosphère est l'enveloppe, essentiellement gazeuse, qui entoure notre planète. Sans elle, la vie ne pourrait y exister. Elle nous prodigue le dioxygène indispensable à notre respiration, nous protège des rayonnements solaires les plus dangereux, et joue également le rôle de régulateur thermique. C'est un milieu inhomogène et très complexe, en évolution constante depuis sa création. Par nos nombreux rejets, surtout depuis le début de l'ère industrielle, nous avons perturbé l'équilibre de ce milieu. Ainsi, afin de bien appréhender les phénomènes de pollution atmosphérique, il nous faut d'abord connaître le comportement du gigantesque réacteur que constitue l'atmosphère.

I - 1. L'atmosphère

1.1. Composition de l'atmosphère

1.1.1. Composés gazeux

Les concentrations relatives des gaz dans l'atmosphère sont pratiquement constantes sur toute la surface, et du sol à une altitude d'environ 80 km, excepté celles de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone et de l'ozone. La composition de l'air sec en gaz « permanents » est donnée tableau I-1.

Vapeur d'eau (H₂O)

L'eau est le composant de l'atmosphère qui joue le plus grand rôle dans le déroulement des phénomènes météorologiques. Elle est présente sous ses trois états dans l'atmosphère. La concentration en vapeur d'eau peut varier de 0 à 7 % en volume.

Gaz	Teneur dans l'atmosphère
N ₂	78,08 %V
O ₂	20,95 %V
Ar	0,93 %V
Ne	0,18 %V
He	500 ppmV
H ₂	50 ppmV

Tableau I-1 : Composition des gaz permanents dans l'atmosphère, d'après *Barker, 1995*

Dioxyde de carbone (CO₂)

Ses fluctuations ont de nombreuses origines : photosynthèse et respiration de la biomasse, émissions volcaniques, absorption et rejet par les océans, processus de combustion (biomasse ou activités humaines). C'est le constituant atmosphérique qui contribue le plus à l'effet de serre (cf. § 3.3.). Sa concentration moyenne dans l'atmosphère a beaucoup évolué depuis le début de l'ère industrielle. Elle est actuellement d'environ 350 ppmV et sa constante augmentation au fil des années inquiète scientifiques et pouvoirs publics.

Ozone (O₃)

Bien que sa concentration soit relativement faible, ce gaz joue un rôle primordial dans l'atmosphère en raison de sa capacité à absorber les photons les plus énergétiques (i.e. de plus courtes longueurs d'onde) du rayonnement solaire, évitant ainsi qu'ils n'atteignent le sol. L'ozone protège donc la biosphère des effets néfastes de cette partie du spectre solaire. Il se concentre essentiellement à une altitude d'environ 30 km : il s'agit de la fameuse « couche d'ozone », largement évoquée par les médias ces dernières années.

D'autres gaz sont présents à l'état de traces (de l'ordre du ppbV) dans l'atmosphère. Leurs concentrations varient de manière très importante dans l'espace et dans le temps : il s'agit des polluants, que nous évoquerons en détail dans la suite de ce travail.

1.1.2. Matière particulaire

Outre les composés gazeux, on trouve dans l'atmosphère un grand nombre de particules : gouttelettes de liquides en suspension ou particules solides. On les appelle les aérosols. Ils se distinguent considérablement les uns des autres en termes de dimension, de géométrie, de composition chimique ainsi que de propriétés physiques.

Il a été récemment prouvé que ces aérosols jouaient un rôle important dans les changements climatiques récents, longtemps imputés uniquement aux gaz à effet de serre et aux variations du rayonnement solaire [Hegerl et al., 1997].

1.2. Structure verticale de l'atmosphère

On peut classer les différentes régions de l'atmosphère selon plusieurs critères :

- la composition chimique
- le gradient thermique vertical
- les propriétés électromagnétiques

Les positions respectives des différentes couches ainsi définies sont indiquées figure I-1.

1.2.1. Selon la composition chimique

➤ **l'homosphère** : la composition chimique y est à peu près constante (cf. § 1.1.), et la dispersion turbulente prime sur la diffusion moléculaire.

➤ **l'hétérosphère** : dans cette région, la pression est suffisamment basse pour que la diffusion moléculaire prenne le pas sur le mélange par turbulence. La composition chimique dépend alors de l'altitude : les gaz les plus légers ont tendance à s'élever au-dessus des plus lourds.

1.2.2. Selon le gradient thermique vertical

➤ la **troposphère** : elle est caractérisée par un gradient thermique vertical décroissant, avec un taux moyen de -6 à -7 K par kilomètre d'élévation. C'est dans cette couche que se situe la majorité des phénomènes météorologiques. Elle est plus épaisse à l'équateur (16 km) qu'aux pôles (10 km).

➤ la **stratosphère** : le gradient thermique vertical est quasiment nul dans la basse stratosphère, puis devient positif, en raison de l'absorption du rayonnement U.V. par l'ozone. A la stratopause, la température est d'environ 270 K. Il existe de grands déplacements horizontaux de masses d'air dans la stratosphère, mais le gradient thermique positif implique un mélange vertical relativement faible.

➤ la **mésosphère** : le gradient thermique y est à nouveau négatif. C'est la zone la plus froide de l'atmosphère. La température atteint 175 K à la mésopause. Le mélange vertical y est relativement rapide.

➤ la **thermosphère** : cette zone est caractérisée par de très hautes températures. Les rayonnements de très courtes longueurs d'onde sont absorbés par O₂ et N₂. Le mélange vertical y est très rapide. La densité moléculaire y est très faible, de l'ordre de 10¹³ molécules.cm⁻³, contre 2,5.10¹⁹ molécules.cm⁻³ au niveau de la mer.

1.2.3. Selon les propriétés électromagnétiques

➤ la **neutrosphère** : région inférieure de l'atmosphère, où la concentration en électrons est insignifiante. Elle est limitée par la neutropause, à une altitude d'environ 60-70 km.

➤ l'**ionosphère** : la concentration des électrons libres devient importante. La densité électronique passe par plusieurs maxima : vers 100 km (couche E), vers 180 et 350 km (couches F₁ et F₂).

Au-delà de 750 km, le libre parcours moyen des molécules devient très important, et les lois de la physique des gaz ne s'appliquent plus. Certaines particules peuvent échapper au champ gravitationnel terrestre : c'est l'**exosphère**.

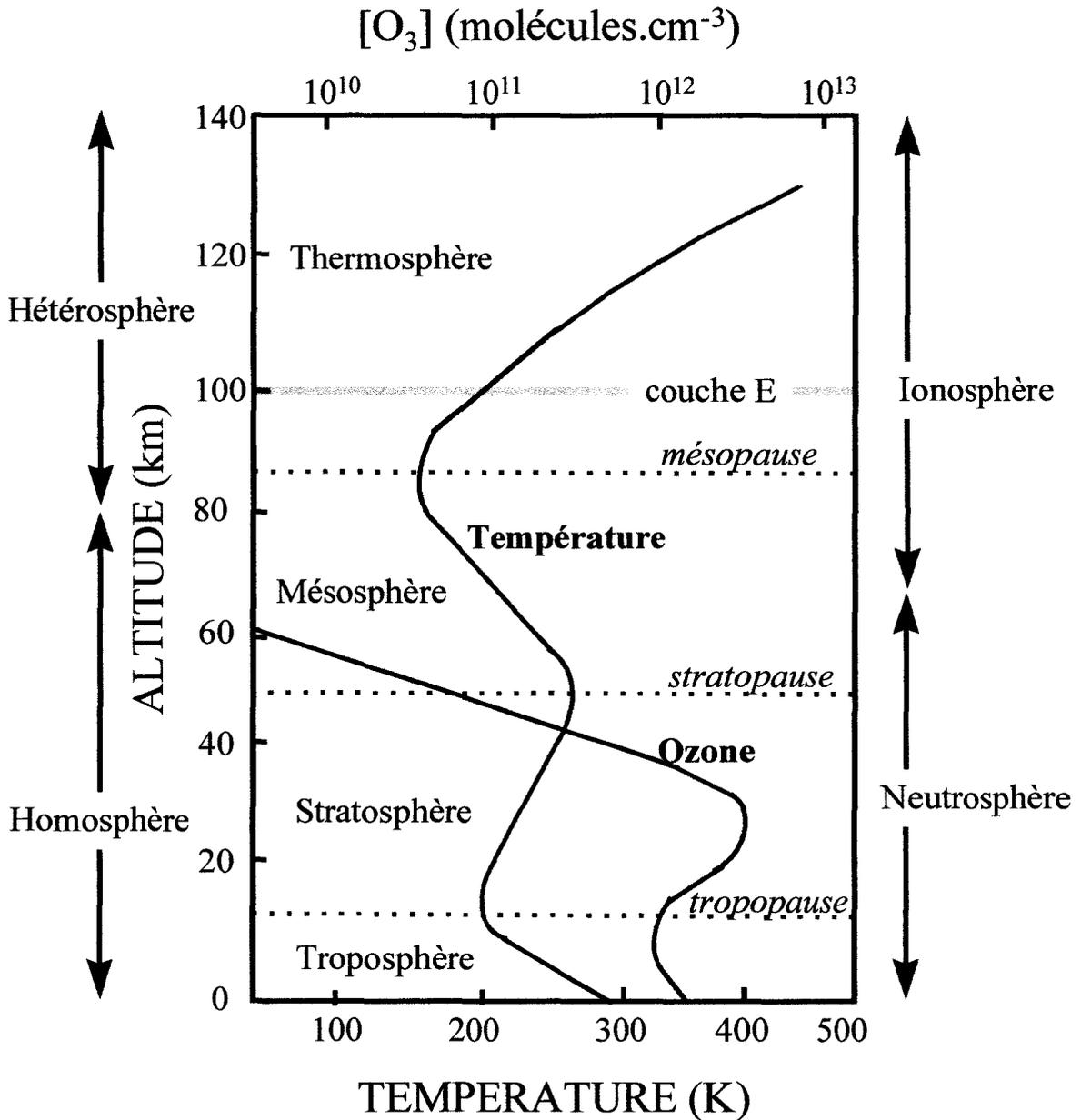


Figure I-1 : Structure verticale de l'atmosphère : les différentes couches

I - 2. Dynamique de l'atmosphère

2.1. Advection des polluants

2.1.1. Notions d'échelle

La notion d'échelle est liée à trois paramètres : la distance, le temps, et les phénomènes météorologiques associés.

Echelle	Distance	Temps	Phénomène météo
macroéchelle ou échelle synoptique	> 100 km	semaines-mois	circulation atmosphérique systèmes haute et basse pression tornades
mésoséchelle	10 à 100 km	heures-jours	brises de terre et de mer vents de vallée îlots de chaleur urbains
microéchelle	< 10 km	minutes	dispersion d'un panache

Tableau I-2 : Définition des échelles utilisées en météorologie, d'après *Godish*, [1991]

2.1.2. Mouvements à l'échelle synoptique

A l'échelle planétaire, les grands vents généraux sont liés à la redistribution de la chaleur de l'équateur vers les pôles. A une échelle plus petite, les vents sont dus à des différences de pression entre deux régions de l'atmosphère. L'air s'écoule en effet naturellement des zones de haute pression vers les zones de basse pression. Le gradient de pression entre les deux régions détermine la vitesse du vent : plus le gradient est important, plus le vent sera rapide. La force de Coriolis liée à la rotation de la terre entraîne en outre une déviation de tous les mouvements horizontaux vers la droite dans l'hémisphère nord, et vers la gauche dans l'hémisphère sud. Le vent a ainsi tendance à s'écouler parallèlement et non perpendiculairement aux isobares.

Les vents sont définis par leur vitesse et par leur direction de déplacement. Un vent d'est est un vent qui souffle d'est en ouest. La vitesse du vent s'exprime en m.s^{-1} , en km.h^{-1} ou encore en degrés sur l'échelle de Beaufort.

2.1.3. Mouvements à l'échelle locale

Des conditions particulières peuvent influencer la circulation des masses d'air à l'échelle locale. On aboutit alors à des phénomènes particuliers telles les brises de terre et de mer, schématisées ci-dessous. Le jour, la température du sol augmente plus rapidement que celle de l'eau. L'air au-dessus du sol devient donc plus chaud, et amorce un mouvement vers le haut. L'ascension se fait en bloc et entraîne une chute de pression, qui engendre un appel d'air en provenance du large. La circulation a tendance à se boucler (fig. I-2(a)). La nuit, le mécanisme s'inverse (fig. I-2(b)).

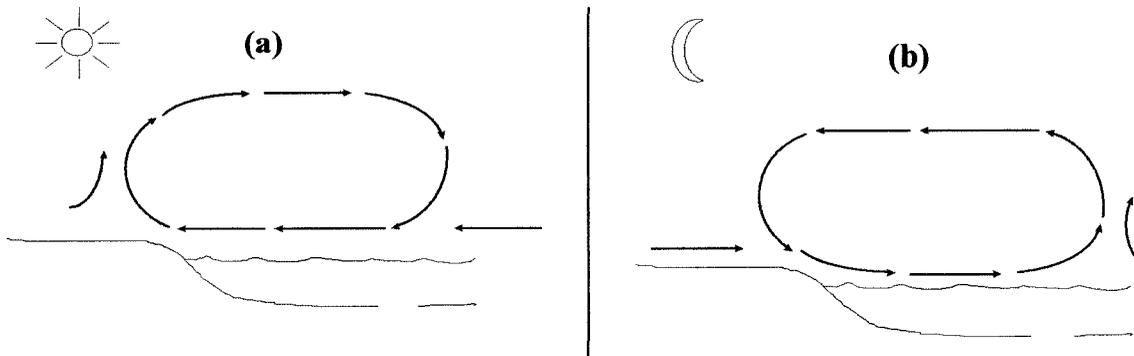


Figure I-2 : Principe des brises de mer (a) et de terre (b)

2.2. Mouvements verticaux

La troposphère peut être divisée en deux grandes parties :

- la **couche limite atmosphérique** (CLA), s'étend du sol à une altitude d'environ 2 km. Elle est directement affectée par les phénomènes se produisant en surface à l'échelle locale (pollution, cycle thermique journalier...)
- la **troposphère libre**, aux altitudes supérieures, est plus homogène à grande échelle.

Nous nous intéresserons plus particulièrement dans ce travail à la CLA.

2.2.1. La couche limite atmosphérique

Il est difficile de donner une définition de la couche limite dans l'atmosphère. La plus couramment utilisée consiste à l'identifier à la couche d'air au-dessus de la surface de la terre dans laquelle les effets de cette surface (friction, réchauffement et refroidissement) sont ressentis directement à des échelles de temps inférieures à un jour [Garratt, 1992]. Elle est appelée Couche Limite Atmosphérique (CLA) ou Couche Limite Planétaire (CLP). La couche limite atmosphérique est caractérisée par sa turbulence. On notera à ce propos qu'une turbulence associée à la convection thermique coexiste dans l'atmosphère avec une turbulence "mécanique" (i.e. générée par les frottements du vent).

La dispersion verticale et, dans une moindre mesure, horizontale des polluants dans l'atmosphère est influencée par les propriétés de la couche limite atmosphérique, notamment par [Zanetti, 1990] :

- les conditions de « stabilité », définies par le gradient thermique vertical
- la hauteur de la couche limite atmosphérique
- la hauteur de mélange H_m , qui indique l'épaisseur de la couche turbulente adjacente au sol (cf. §2.2.3.)
- les effets orographiques (influence de la surface)

2.2.2. La stabilité atmosphérique et son influence sur la dispersion des polluants

Nous avons vu au § 1.2.2. que la troposphère était caractérisée par un gradient thermique vertical moyen égal à environ -6 à -7 K par kilomètre d'élévation. Cependant, à une échelle plus petite, on constate un grand nombre d'irrégularités par rapport à cette structure. Le gradient thermique peut être négatif ou positif, et on constate souvent la présence d'une ou plusieurs inversions dans la couche de surface. Ces irrégularités conditionnent la stabilité atmosphérique, qui influe sur la dispersion des polluants.

En s'élevant dans un environnement sec, une parcelle d'air sec, supposée parfaitement isolée, se refroidira de manière adiabatique. Ce refroidissement est caractérisé par un gradient thermique $\Delta T/\Delta z$ égal à environ $-9,86 \cdot 10^{-3}$ K/m, appelé le **gradient adiabatique sec**. Or, le gradient thermique vertical réel est le plus souvent différent de ce gradient adiabatique sec, et leur comparaison va définir la stabilité atmosphérique. L'atmosphère sera ainsi qualifiée de stable, neutre ou instable.

Le nombre de Richardson

La comparaison du gradient adiabatique sec et du gradient thermique vertical réel se fait souvent au moyen du nombre de gradient de Richardson :

$$R_i = \frac{g}{T} \frac{\left(\frac{\partial T}{\partial z} + \Gamma \right)}{\left(\frac{\partial U}{\partial z} \right)^2}$$

$R_i < 0$	atmosphère instable
$R_i = 0$	atmosphère neutre
$R_i > 0$	atmosphère stable

avec : $(-\Gamma)$: gradient adiabatique sec ($= -9,86 \cdot 10^{-3}$ K/m)

$\frac{\partial T}{\partial z}$: gradient vertical de température

$\frac{\partial U}{\partial z}$: gradient vertical de vitesse de vent

Classes de stabilité de Pasquill

La stabilité atmosphérique est un paramètre difficilement mesurable. Plusieurs méthodes ont été mises au point afin de permettre son estimation. La plus couramment utilisée dans les pays anglo-saxons est celle mise au point par *Pasquill* et al. [1961]. Six classes de stabilité ont été définies :

- A : très instable
- B : modérément instable
- C : légèrement instable
- D : stable
- E : légèrement stable
- F : modérément stable

La grande stabilité survenant dans les cas de vents très faibles, la nuit, est parfois référencée comme une septième catégorie « G ».

Dans ce système, la turbulence mécanique est estimée grâce à la vitesse du vent de surface (approximativement à 10 mètres au-dessus du sol), et la turbulence convective est prise en compte, soit à partir de l'insolation le jour (flux convectif positif), soit à partir de la couverture nuageuse la nuit (flux négatif). Dans ce dernier cas en effet, plus la couverture nuageuse est importante, moins le flux thermique peut s'échapper des basses couches de l'atmosphère (refroidissement moins important). Les différentes conditions et les classes de stabilité correspondantes sont présentées dans le tableau I-3. On notera que cette classification, au départ empirique, a ensuite reçu une approbation basée sur des calculs rigoureux.

Vitesse du vent de surface (à 10 m), en m.s ⁻¹	Insolation			nuit	
	forte	Modérée	faible	couverture nuageuse >4/8	couverture nuageuse <3/8
< 2	A	A - B	B	G	G
2 - 3	A - B	B	C	E	F
3 - 5	B	B - C	D	D	E
5 - 6	C	C - D	D	D	D
> 6	C	D	D	D	D

- Notes
1. Une insolation « forte » correspond au Soleil à sa culmination, en Angleterre, au milieu de l'été, et une insolation « faible » aux mêmes conditions au milieu de l'hiver
 2. La « nuit » se réfère à une période située de 1 heure avant le coucher du soleil à 1 heure après son lever
 3. La catégorie neutre D devrait également être utilisée, en accord avec la vitesse du vent, pour les conditions de ciel couvert la nuit et, pour toutes les conditions d'insolation durant les heures précédant ou suivant la nuit comme définie en 2.

Tableau I-3 : Classes de stabilité de Pasquill [Pasquill et al., 1961]

D'autres classifications existent, permettant de qualifier la stabilité atmosphérique, telle celle de Bultynck et Malet, utilisée par nos voisins belges [Bultynck et al., 1981].

Atmosphère neutre

Dans des conditions d'atmosphère neutre, le gradient thermique vertical est égal au gradient adiabatique sec. Ceci survient généralement durant les transitions jour/nuit, en cas de couvertures nuageuses importantes, ou de vents forts (lorsque la vitesse du vent à 10 mètres est supérieure à 6 m.s^{-1}). Considérons une particule adiabatique mise en mouvement dans une atmosphère neutre. Quelle que soit la position de la particule dans la masse d'air, elle reste à la même température que le milieu environnant, a donc la même densité, et n'a de ce fait aucune tendance à continuer son chemin. Sa position finale sera donc déterminée par les seules conditions initiales de déplacement (figure I-3).

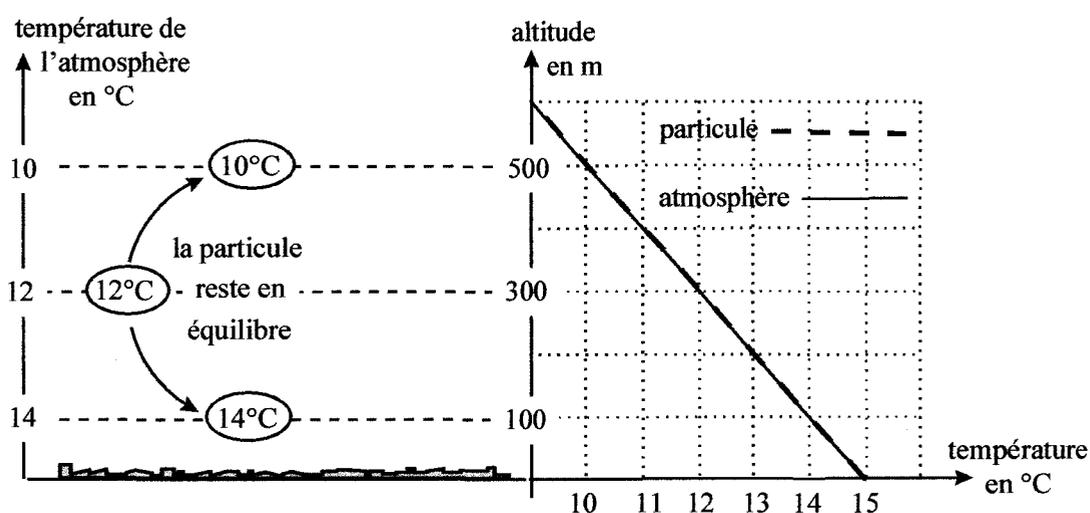


Figure I-3 : Déplacement d'une particule émise dans une atmosphère neutre

La turbulence dans une atmosphère neutre est essentiellement d'origine mécanique. Les cellules turbulentes ont de nombreuses orientations, et la dispersion qui en résulte est finalement relativement symétrique, aussi bien horizontalement que verticalement. L'apparence des panaches de fumée issus des sources fixes aura donc une allure de cône :

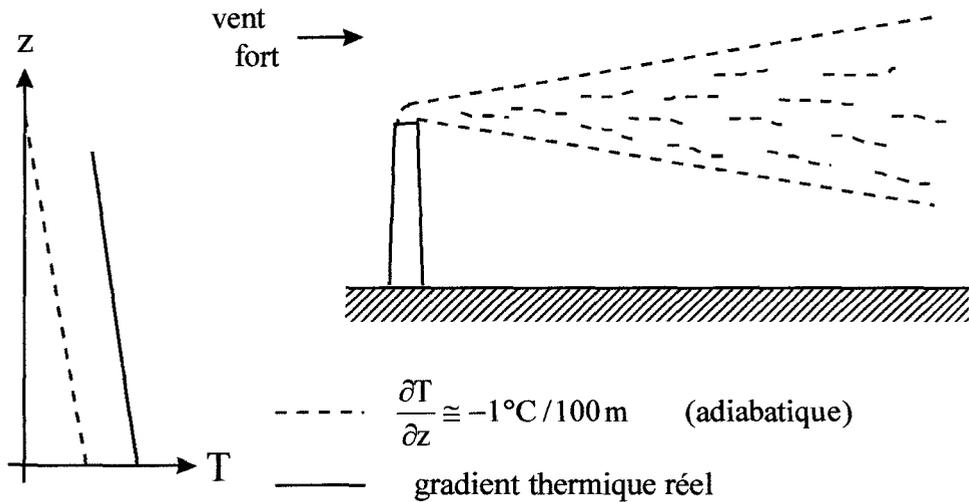


Figure I-4 : Allure d'un panache industriel dans des conditions de stabilité presque neutres

Atmosphère instable

Les conditions réelles de température sont suradiabatiques : la décroissance de température est plus forte que le gradient adiabatique sec, le nombre de Richardson est négatif. Une particule adiabatique mise en mouvement vers le bas sera plus froide donc plus lourde que l'air ambiant, et continuera sa course vers le bas. De même une particule envoyée vers le haut sera plus chaude, donc plus légère, et poursuivra son ascension.

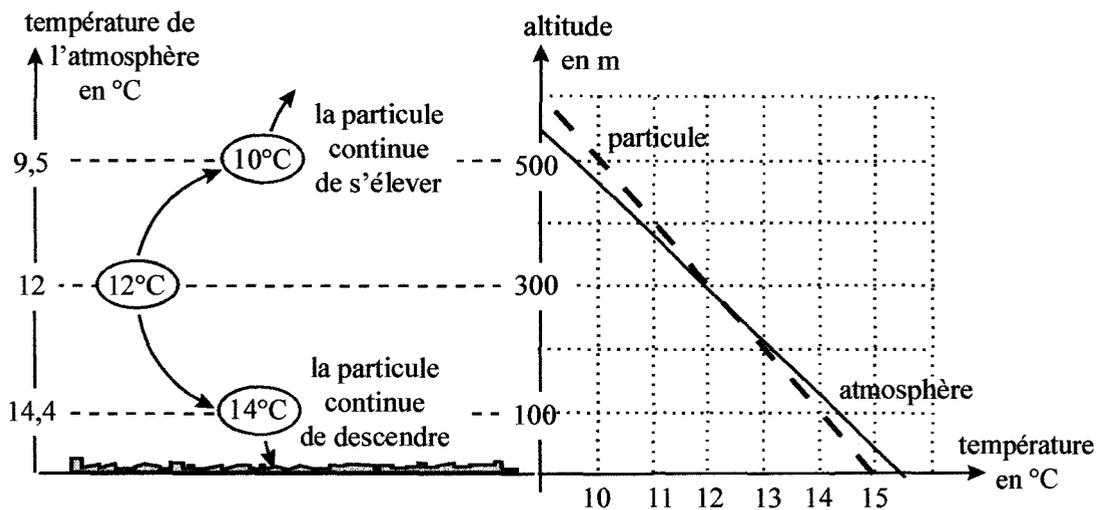


Figure I-5 : Déplacement d'une particule émise dans une atmosphère instable

La dispersion verticale des effluents gazeux est par conséquent très importante, comme le montre la figure ci-dessous :

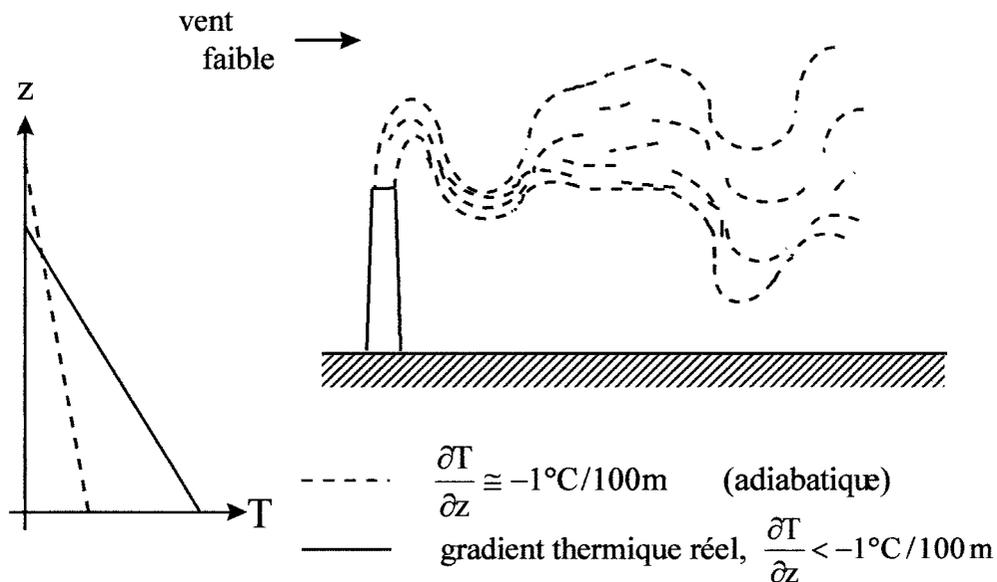


Figure I-6 : Allure d'un panache industriel dans des conditions de forte instabilité

Atmosphère stable

La décroissance verticale de température est moins importante que le gradient adiabatique sec (conditions sous-adiabatiques, $R_i > 0$). Une particule adiabatique soumise à un mouvement ascendant se refroidit donc plus vite que le milieu environnant : elle est de ce fait plus dense, et a tendance à redescendre. De même une particule recevant une impulsion vers le bas reste plus chaude et remonte. La particule s'oppose ainsi à tout mouvement et tend à retrouver son état initial.

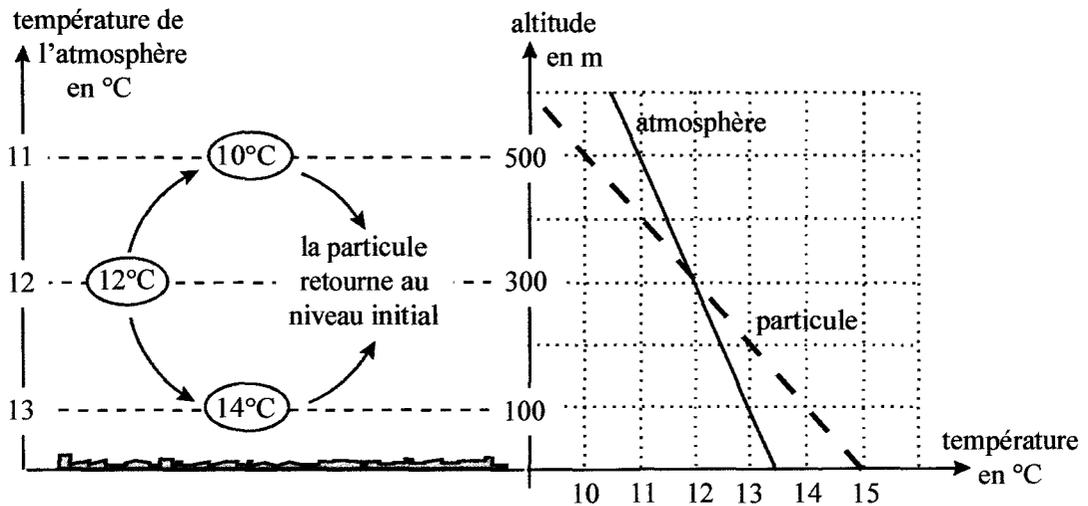


Figure I-7 : Déplacement d'une particule émise dans une atmosphère stable

La structure thermique de l'atmosphère limite tout mouvement vertical : il y a alors peu ou pas de dispersion verticale. Un panache émis par une source fixe se dispersera dans l'air essentiellement dans la direction horizontale. La figure I-8 représente des conditions de très grande stabilité, qui peuvent survenir soit toute la nuit, soit peu après le coucher ou le lever du soleil.

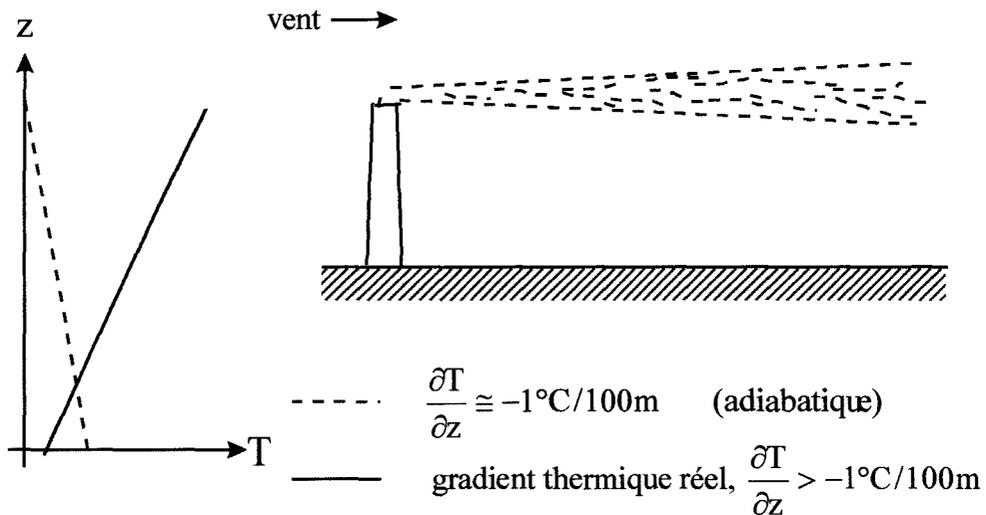


Figure I-8 : Allure d'un panache industriel dans des conditions d'extrême stabilité

Inversions de température

Il arrive fréquemment qu'une inversion du gradient de température survienne en altitude. Deux cas de figures peuvent alors se produire :

➤ l'atmosphère est stable au-dessous de l'inversion et instable au-dessus. Cette situation se présente souvent vers la fin de l'après-midi. C'est un cas très favorable puisque la plus grande partie du panache est dispersée vers le haut, la diffusion au sol étant supprimée.

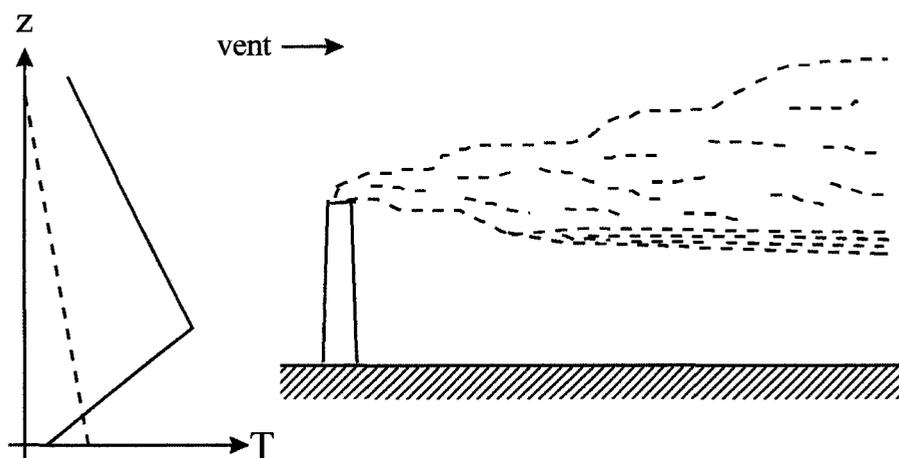


Figure I-9 : Conditions d'inversion en dessous de la cheminée et d'instabilité au-dessus

➤ l'atmosphère est instable en dessous de l'inversion et stable au-dessus. Cette configuration apparaît souvent dans la matinée. Lorsque la limite supérieure de la couche instable atteint le niveau du panache, les parties les plus basses de ce dernier sont diffusées vers le sol assez rapidement, alors que la partie supérieure reste intacte, piégée par l'inversion. Ces conditions sont très défavorables du point de vue de la qualité de l'air au niveau de la surface, et sont connues sous le nom de **fumigation**. Lorsque tout le panache émis est situé dans la couche instable, également appelée couche de mélange, il s'y trouve piégé. Les polluants se concentrent alors près du sol, surtout si la hauteur de l'inversion est assez faible. C'est alors que surviennent les épisodes de pollution parmi les plus critiques (tels le smog sulfureux de Londres en 1952, cf. § 4.3.1).

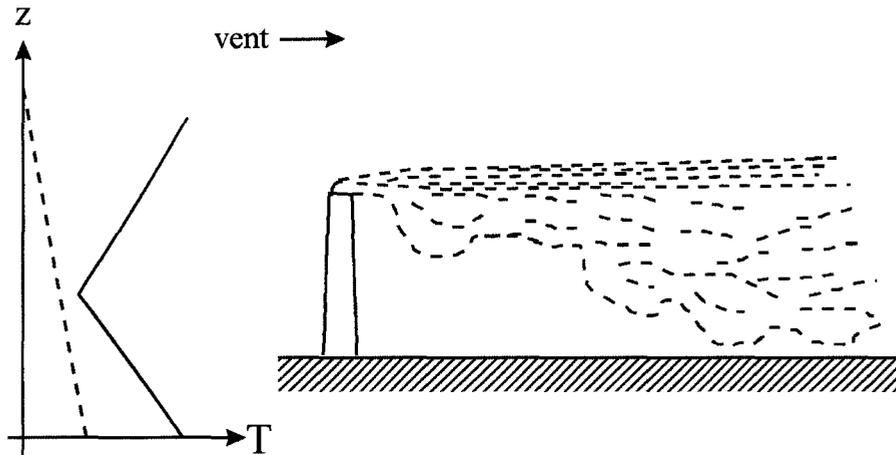


Figure I-10 : Conditions d'inversion au-dessus de la cheminée et d'instabilité au-dessous

2.2.3. La hauteur de mélange

Du point de vue de la stabilité, l'ensemble de la troposphère peut être considérée comme étant constituée de plusieurs couches superposées. Elles sont séparées par des discontinuités marquées au niveau du gradient thermique vertical, que l'on nomme inversions. Si l'on s'intéresse de manière plus approfondie à la première de ces couches, en contact avec la surface, on peut relever deux configurations :

- cette première couche est **instable** ou **neutre**. Elle est alors le siège de mouvements convectifs qui assurent un mélange relativement homogène des polluants en son sein, et est appelée **couche de mélange**. La hauteur caractéristique qui lui est associée est la **hauteur de mélange**, notée H_m . Elle est très souvent assimilée à la hauteur de la première inversion de température z_i , bien qu'elle ne lui soit pas tout à fait égale [Van der Auwera, 1992]. On peut considérer H_m comme égale ou supérieure d'environ 10 % à z_i [Zanetti, 1990].
- cette première couche est caractérisée par une **stabilité thermique prononcée**. Elle est alors qualifiée de **couche d'inversion**, et sa hauteur caractéristique, appelée **hauteur d'inversion**, est notée H_i .

Les hauteurs H_m et H_i jouent un grand rôle dans la diffusion verticale des polluants, comme l'illustre le comportement des panaches (figures I-9 et I-10).

La formation et la destruction des couches de mélange et d'inversion se déroulent suivant un cycle journalier lié aux phénomènes de transfert radiatif intervenant au niveau de la surface. Durant la nuit, cette dernière se refroidit (plus ou moins vite suivant le type de surface) par émissions de rayonnement infrarouge. Ce refroidissement se propage vers le haut en raison des turbulences mécaniques engendrées par les frottements du vent sur la surface. Comme le refroidissement se produit à partir du bas, le gradient de température de la couche ainsi formée est positif. Il s'agit donc d'une couche d'inversion, qui croît tout au long de la nuit, pour atteindre quelques centaines de mètres le matin.

Après le lever du soleil, la surface se réchauffe rapidement sous l'action du rayonnement solaire. Les masses d'air en contact avec la surface se réchauffent donc également, et ont tendance à s'élever, provoquant ainsi des mouvements convectifs verticaux de plus en plus importants au fur et à mesure de l'élévation de la température au sol. Il se crée alors une couche de mélange, qui augmente rapidement au cours de la journée. La vitesse de dilution des polluants atmosphériques est gouvernée par l'évolution diurne de la hauteur de mélange. Lors du coucher du soleil, une nouvelle inversion se forme au niveau du sol, et le cycle recommence.

Le cycle thermique décrit est bien entendu un cas « idéal », où l'atmosphère n'est pas perturbée par des phénomènes à l'échelle synoptique tels que des passages frontaux ou de brusques variations de la vitesse et de la direction du vent. Il intervient généralement en cas de faible nébulosité et vents modérés. En cas de vents forts par contre, l'essentiel de la turbulence est d'origine mécanique, et les phénomènes convectifs seront négligeables.

La hauteur de mélange est un paramètre extrêmement important pour la dispersion des polluants, et son estimation est donc cruciale pour une modélisation correcte des phénomènes de pollution atmosphérique [Rao *et al.*, 1995].

2.2.4. Quelques paramètres utilisés en micrométéorologie

La rugosité de surface

Les objets situés à la surface influent sur la vitesse du vent au niveau du sol par un effet de friction, qui varie en fonction de la hauteur et de la disposition (espacement) de ces objets. Le paramètre permettant de caractériser cet effet est appelé longueur de rugosité de surface, ou rugosité de surface, noté z_0 . Les valeurs de cette rugosité sont très variables, comme le montre le tableau I-4.

Type de surface	z_0 , en mètres
glace	10^{-5}
eau calme	10^{-4}
herbe rase	10^{-3}
herbe non coupée	0,05
couverture d'arbres	1
zone urbaine de faible densité	2
centre ville	5 à 10

Tableau I-4 : Quelques valeurs de rugosité de surface, d'après *McRae et al, 1982*

Gradient vertical de vent

Le gradient vertical de vent est souvent représenté comme une loi en puissance :

$$u_z = u_a * \left(\frac{z}{z_a} \right)^p \tag{I-1}$$

où: u_z : vitesse du vent, en $m.s^{-1}$, à une altitude z au-dessus du sol

u_a : vitesse du vent, en $m.s^{-1}$, à l'altitude de l'anémomètre

z : hauteur au-dessus du sol, en mètres

z_a : hauteur au-dessus du sol de l'anémomètre

p : exposant dépendant principalement de la stabilité atmosphérique, variant de 0,07 pour les conditions très instables à 0,55 pour des conditions stables [*Turner, 1994*]

Le profil vertical de vent pour différents types de rugosité de surface est présenté figure I-11.

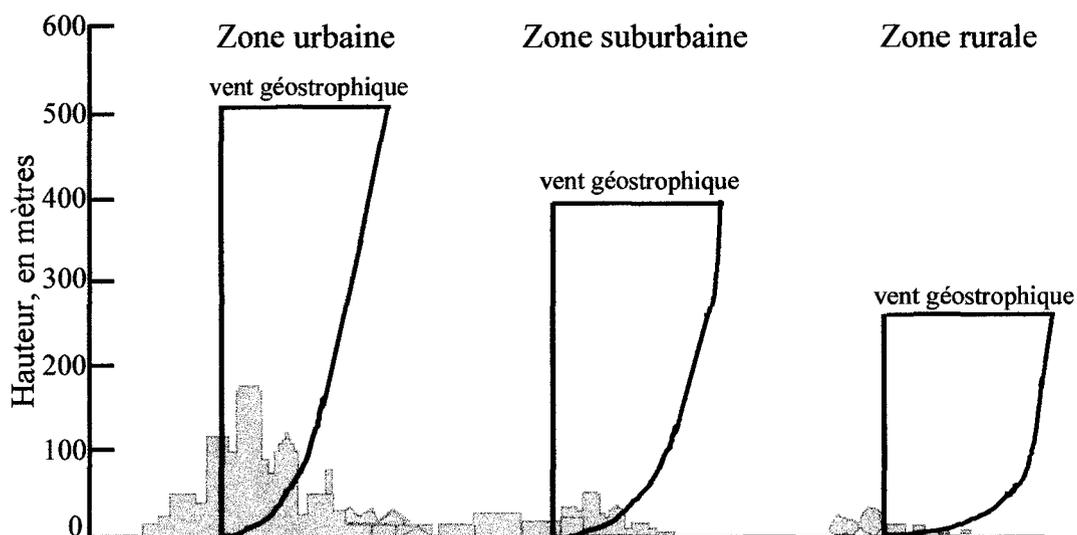


Figure I-11 : Profils de vent pour différentes valeurs de la rugosité de surface
(d'après Turner, 1994)

La longueur de Monin-Obukhov, L

La longueur de Monin-Obukhov, notée L, caractérise la stabilité de la couche de surface, comme le montre le tableau I-5 :

L		Conditions de stabilité
légèrement négative	$-100 \text{ m} < L < 0$	très instables
très négative	$-10^5 \text{ m} \leq L \leq -100 \text{ m}$	instables
très grande (positive ou négative)	$ L > 10^5 \text{ m}$	neutres
largement positive	$10 \text{ m} \leq L \leq 10^5 \text{ m}$	stables
légèrement positive	$0 < L < 100 \text{ m}$	très stables

Tableau I-5 : Interprétation de la longueur L vis-à-vis de la stabilité atmosphérique, d'après Seinfeld, 1986

La longueur de Monin-Obukhov n'est pas aisément mesurable expérimentalement, mais peut être estimée à partir de relations empiriques telles celle de *Golder* [1972], qui relie la longueur L à la rugosité de surface z_0 et aux classes de stabilité définies par Pasquill :

$$\frac{1}{L} = a + b \times \log z_0 \quad (\text{I-2})$$

où les coefficients a et b dépendent de la classe de stabilité de Pasquill.

La longueur L est notamment utilisée dans les formules de paramétrisation permettant d'estimer la dispersion verticale des polluants dans les modèles de qualité de l'air (cf. § IV-1.2.2.)

I - 3. Le rayonnement solaire dans l'atmosphère

3.1. Rayonnement solaire hors de l'atmosphère

La quasi-totalité de l'énergie radiative entrant dans l'atmosphère terrestre provient du soleil. Le rayonnement de l'astre est proche de celui du corps noir à 5770 K, avec un maximum situé à environ 450 nm. Le maximum d'énergie radiative se situe dans le visible et l'infrarouge. Seuls 7,5% de la radiation solaire sont présents dans l'U.V. aux longueurs d'onde inférieures à 400 nm et environ 1% aux longueurs d'onde inférieures à 300 nm [Meier *et al.*, 1997].

L'énergie radiative totale provenant du soleil est supposée ne pas varier de manière significative. Le flux de rayonnement solaire passant une surface unitaire perpendiculaire au faisceau à la distance moyenne terre-soleil est nommé « constante solaire ». La valeur admise pour cette constante est de $1367,6 \text{ W.m}^{-2}$, avec une variation de l'ordre de 0,1 % au cours du cycle solaire [Mecherikunnel *et al.*, 1988].

3.2. Modifications du rayonnement solaire à travers l'atmosphère

Au cours de la traversée de l'atmosphère, le rayonnement solaire subit une série d'interactions avec les molécules gazeuses et les particules présentes dans chaque couche. Il en résulte des modifications importantes, tant en intensité qu'en distribution spectrale

L'énergie radiative solaire pénétrant dans l'atmosphère peut être [Goody and Yung, 1989] :

- absorbée par les molécules ou particules atmosphériques (26%)
- absorbée par la surface de la terre (43%)
- renvoyée vers l'espace par diffusion sur les molécules atmosphériques, les aérosols ou les nuages, ou par réflexion sur le sol (31%)

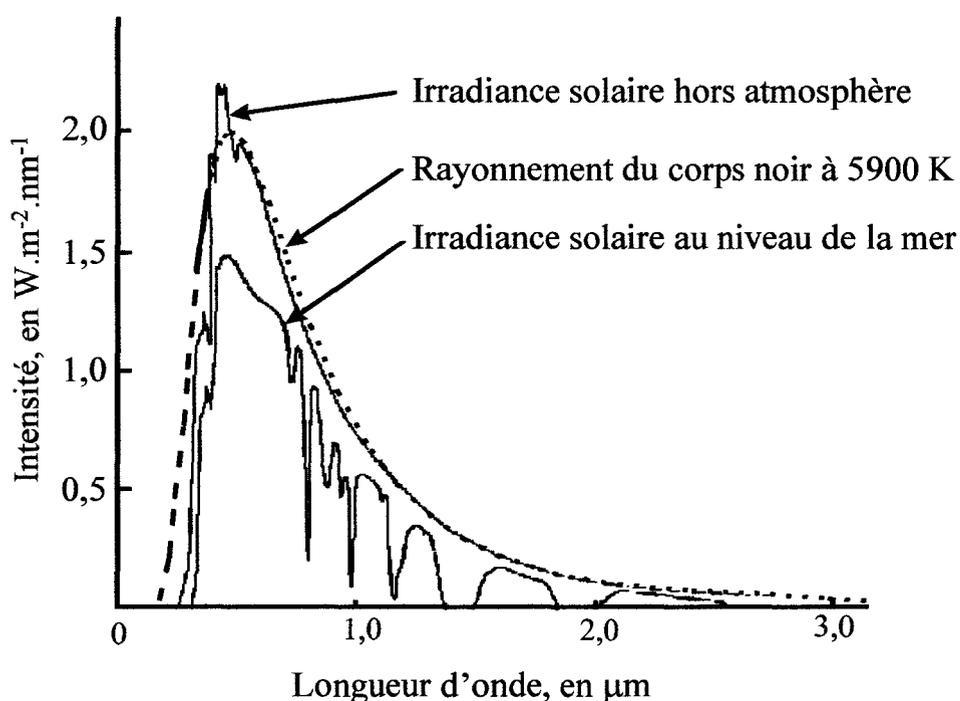


Figure I-12 : Intensité solaire hors atmosphère et au niveau de la mer, d'après le *Handbook of Geophysics*, [1976]

3.2.1. Absorption

Les longueurs d'onde les plus courtes sont très vite absorbées, d'abord par O₂ et N₂, ensuite et surtout par O₃ dans la stratosphère : il s'agit de la fameuse "couche d'ozone", sans laquelle la vie sur terre ne pourrait exister. Ces radiations particulièrement dangereuses nuisent en effet aux organismes vivants. Les longueurs d'onde inférieures à 290 nm n'atteignent donc pas le sol. L'absorption du rayonnement solaire par l'atmosphère terrestre est très sensible à la quantité d'ozone présente dans la stratosphère, mais également dans la troposphère.

3.2.2. Diffusion

La diffusion **Rayleigh** intervient lorsque la radiation incidente rencontre un obstacle de taille inférieure à sa longueur d'onde. Dans le cas du rayonnement solaire dans l'atmosphère, la diffusion Rayleigh a lieu sur les molécules gazeuses (on parle alors de *diffusion moléculaire*) ou les aérosols de très petite taille.

L'intensité du rayonnement diffus est proportionnelle à λ^{-4} , ce sont donc les longueurs d'onde les plus courtes qui sont les plus concernées par ce type de diffusion. Dans le domaine du visible, les radiations bleues seront ainsi diffusées le plus intensément, d'où la couleur du ciel. La diffusion Rayleigh des radiations solaires se fait de manière quasi isotrope, c'est-à-dire avec une intensité quasi constante dans toutes les directions de l'espace.

La diffusion **de Mie** intervient quant à elle lorsque la radiation incidente rencontre un obstacle de taille équivalente ou supérieure à sa longueur d'onde. Il s'agit donc de diffusion par les particules présentes dans l'atmosphère, qui sont de taille et de nature très variées. Une approximation couramment utilisée pour étudier la diffusion de Mie est que ces particules ont une forme sphérique, bien que ce ne soit pas toujours le cas (les aérosols de graphite, par exemple, ont une structure en lamelles). L'intensité de la diffusion de Mie dépend de deux paramètres très importants :

- la taille de la particule
- l'indice de réfraction, lié à la nature de la particule.

On admet généralement que l'intensité de la diffusion de Mie est proportionnelle à $\lambda^{-\alpha}$. On appelle **coefficient d'Angström** ce paramètre α , qui peut varier de **0,2 à 2**. Contrairement à la diffusion Rayleigh, la diffusion de Mie n'est pas isotrope, et la direction principale du rayonnement diffusé dépend fortement de la taille de la particule rencontrée par la radiation incidente.

3.2.3. Réflexion

Le rayonnement solaire peut être réfléchi par la surface terrestre, mais également par les nuages. On appelle **albédo** ou **réflectance** le rapport entre le rayonnement réfléchi par le sol et le rayonnement incident. L'albédo varie en fonction de la longueur d'onde de la radiation

incidente, du type de surface, et de l'angle zénithal. La plupart des surfaces, en dehors de la neige, ont un albédo faible dans la gamme U.V. [Gueymard, 1995].

Les nuages peuvent également réfléchir le rayonnement solaire. Les gouttelettes d'eau et les cristaux qui les constituent ont généralement un diamètre supérieur aux longueurs d'onde incidentes, mais ils diffusent le rayonnement de manière isotrope, en raison des diffusions multiples intervenant sur l'ensemble des particules. Une partie du rayonnement est ainsi renvoyé vers l'espace (réflexion diffuse). Chaque type de nuage est lui aussi caractérisé par une valeur d'albédo. Elle dépend de l'épaisseur du nuage, de sa nature et de l'angle d'incidence de la radiation reçue.

Type de surface	Albédo	
	Visible	U.V.
neige	0,46 - 0,85	0,46 - 0,85
Pierre	—	0,22 - 0,25
nuages	0,70 - 0,95	—
ciment blanc	—	0,17

Tableau I-6 : Quelques valeurs d'albédo, reportées par *Finlayson-Pitts, 1986*

3.3 L'effet de serre

Le rayonnement solaire traverse l'atmosphère pour être finalement réfléchi ou absorbé par la surface terrestre. Cette dernière renvoie ensuite un rayonnement dans la gamme infrarouge, qui est en partie stoppé et réfléchi par des composés gazeux tels le dioxyde de carbone CO₂, la vapeur d'eau H₂O, le méthane CH₄ ou encore l'ozone O₃. Ce phénomène est nommé l'effet de serre, et joue un rôle de régulation thermique de notre atmosphère. S'il n'existait pas, toute l'énergie renvoyée par la terre serait perdue dans l'espace, et la température à la surface du globe serait beaucoup plus basse.

L'augmentation des concentrations de certains de ces gaz, appelés couramment « gaz à effet de serre », depuis le début de l'ère industrielle, provoque un réchauffement global de

l'atmosphère de la planète. Les conséquences pourraient s'avérer dramatiques (fonte des glaciers et augmentation du niveau général des eaux, importants bouleversements climatiques...).

Le principal gaz à effet de serre actuellement, montré du doigt par médias et pouvoirs publics, est le dioxyde de carbone CO_2 . Cependant, ce n'est pas le seul gaz incriminé. L'ozone, par exemple, est également un gaz à effet de serre, d'ailleurs 1000 fois plus efficace à cet égard que le dioxyde de carbone. Or, les concentrations de fond en ozone augmentent elles aussi régulièrement dans la troposphère. Ce niveau de fond est actuellement de 50 ppbV dans l'hémisphère nord et 25 ppbV dans l'hémisphère sud. Les concentrations en ozone dans l'ensemble de la troposphère augmentent de 1,6 % par an, soit beaucoup plus rapidement que le dioxyde de carbone ou le méthane. Si cet état de choses persiste, on considère que l'ozone sera le principal gaz à effet de serre dès 2040 [Monod et al., 1998].

3.4 Les principaux termes radiatifs

3.4.1. La radiance

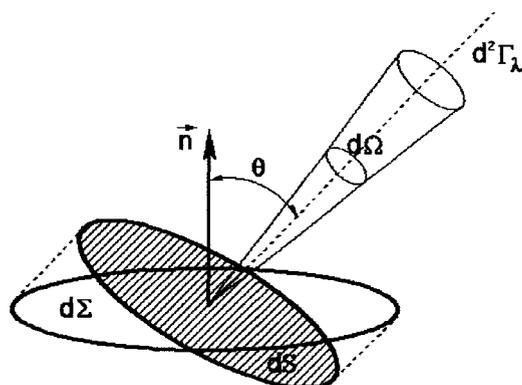


Figure I-13 : illustration géométrique des symboles utilisés dans la définition des flux radiatifs.

La **radiance**, ou luminance, est le terme spectral de base. Soit Γ_λ la puissance (exprimée en $\text{W}\cdot\text{nm}^{-1}$) de la source radiative, c'est à dire la quantité d'énergie émise par unité de temps, dans toutes les directions. La radiance désigne le flux émis par unité d'angle solide $d\Omega$, et par unité de surface apparente dS (surface perpendiculaire à la radiation incidente, faisant un angle θ avec la normale à la surface, comme le montre la figure I-13), d'où l'expression :

$$L_\lambda = \frac{d^2\Gamma_\lambda}{d\Omega dS} \quad (\text{I-3})$$

La radiance s'exprime donc en $W.m^{-2}.nm^{-1}.sr^{-1}$.

3.4.2. L'irradiance

L'irradiance spectrale E_λ représente la densité de flux radiatif incident par unité de surface horizontale $d\Sigma$. Elle est exprimée en $W.m^{-2}.nm^{-1}$ ou encore en $photon.cm^{-2}.s^{-1}$:

$$E_\lambda = \frac{d\Gamma_\lambda}{d\Sigma} \quad (I-4)$$

La figure I-13 montre que la surface unitaire horizontale $d\Sigma$ peut facilement être reliée à la surface dS perpendiculaire à la direction incidente par la relation dite loi du cosinus de Lambert :

$$dS = d\Sigma * \cos\theta \quad (I-5)$$

L'équation (I-3) nous donne donc :

$$L_\lambda = \frac{dE_\lambda}{\cos\theta.d\Omega} \quad (I-6)$$

En intégrant la radiance sur l'hémisphère supérieur de l'espace, soit 2π stéradians, on obtient donc l'irradiance E_λ :

$$E_\lambda = \oint_{2\pi} L_\lambda . \cos\theta . d\Omega \quad (I-7)$$

Le facteur $\cos\theta$ qui apparaît dans cette dernière expression reflète le changement de l'aire projetée par la surface perpendiculaire lorsque l'angle d'incidence du rayonnement solaire varie [Madronich, 1987].

3.4.3. Le flux actinique

Le flux actinique F_λ , ou flux sphérique, est obtenu en intégrant la radiance dans tout l'espace (soit 4π stéradians), **indépendamment de l'angle d'incidence** :

$$F_\lambda = \oint_{4\pi} L_\lambda . d\Omega \quad (I-8)$$

Le flux actinique s'exprime dans la même unité que l'irradiance, et une confusion a longtemps existé dans la littérature entre ces deux termes [Madronich, 1987]. Cependant, il

faut garder à l'esprit que le flux actinique est la **seule quantité radiative utilisable** pour le calcul des fréquences de photolyse. Nous aurons l'occasion de revenir en détail sur les différents flux radiatifs au cours du chapitre III.

I - 4. Chimie de la pollution atmosphérique

4.1. Les différents types de polluants

La pollution de l'air peut être définie comme survenant lorsque « des substances sont présentes à des concentrations suffisamment élevées par rapport à leur niveau ambiant normal pour avoir un effet mesurable sur l'homme, les animaux, la végétation et les matériaux » [Seinfeld, 1986]. Cette définition englobe toutes les espèces, qu'elles soient dangereuses ou bénignes, dans quelque état physique que ce soit (solide, liquide ou gazeux). Lorsque l'on parle d'effet mesurable, on pense bien entendu généralement aux effets néfastes.

Les polluants atmosphériques peuvent être classés de différentes façons :

- par leur **état physique** : liquide, solide ou gazeux
- par leur **composition chimique** : on distingue généralement :
 - les composés soufrés
 - les composés azotés
 - les composés organiques (contenant principalement du carbone)
 - les composés halogénés
- par la **manière dont ils parviennent dans l'atmosphère** : on parle alors de polluants **primaires** et **secondaires**. Les premiers sont émis directement par les sources, alors que les seconds sont formés dans l'atmosphère même par diverses réactions chimiques. Il faut noter que certains composés gazeux, comme le formaldéhyde, ainsi que les aérosols peuvent être à la fois primaires et secondaires.

4.2. Les polluants primaires : sources et effets

4.2.1. Les composés soufrés

Les principaux composés soufrés dans l'atmosphère sont le sulfure de carbone (COS), le disulfure de carbone (CS₂), le sulfure de diméthyle ((CH₃)₂S, ou DMS), le sulfure de dihydrogène (H₂S), le dioxyde de soufre SO₂, et le sulfate SO₄²⁻.

Les sources de composés soufrés dans l'atmosphère sont principalement [Barker, 1995] :

- l'activité biologique
- la combustion des carburants fossiles et de la matière organique
- les aérosols marins
- les volcans

Le principal composé soufré émis par les activités humaines est le **dioxyde de soufre SO₂**. Ces rejets sont essentiellement dus à l'utilisation par les industries de combustibles fossiles contenant du soufre (fuels et charbons). Le dioxyde de soufre est principalement associé à deux types de pollution :

- les pluies acides auxquelles il contribue par son oxydation en acide sulfurique
- le smog sulfureux ou smog de Londres (cf. § 4.3.1.)

Les niveaux de fond de dioxyde de soufre dans l'atmosphère sont très faibles, de l'ordre de 1 ppb. Dans les zones urbaines, les concentrations horaires maximales varient de moins de 0,1 à plus de 0,5 ppm [Godish, 1991].

4.2.2. Les oxydes d'azote

Les principaux composés azotés traces présents à l'état gazeux dans l'atmosphère sont :

- le protoxyde d'azote N₂O : inerte dans la troposphère, il est soupçonné de participer aux réactions causant la raréfaction de l'ozone dans la stratosphère. Il contribue en outre à l'effet de serre.
- l'ammoniac NH₃, émis principalement par des sources biogéniques
- les oxydes d'azote, plus particulièrement le monoxyde et le dioxyde d'azote, NO et NO₂ ; les autres oxydes (N₂O₃, N₂O₄, NO₃, N₂O₅) n'existent dans l'atmosphère qu'en quantités infimes et ne sont généralement pas considérés comme des polluants [Seinfeld, 1986].

- les acides nitreux HNO₂ et nitrique HNO₃

Les oxydes NO et NO₂ jouent un grand rôle dans la chimie de l'atmosphère, notamment dans le cycle photochimique les liant à l'ozone (cf. § 4.3.3.). On les regroupe communément sous la dénomination NO_x. Les concentrations de fond de NO et NO₂ dans l'atmosphère sont respectivement 0,5 et 1 ppb.

Sources d'oxydes d'azote

Les émissions azotées (NO_x, NH₃,...etc.) de l'ensemble de la planète sont estimées à des valeurs allant de 22 à 99 millions de tonnes d'azote par an [Popescu et al., 1998]. Cette large fourchette reflète les incertitudes existant sur les émissions d'origines naturelles. Les principales sources d'oxydes d'azote sont [Logan, 1983] :

- la combustion des combustibles fossiles
- la combustion de la biomasse (feux de forêts ou de savanes)
- les éclairs
- l'oxydation de l'ammoniac
- l'activité bactérienne dans les sols
- les processus photolytiques ou biologiques dans l'océan
- les intrusions de l'air stratosphérique dans la troposphère

Puits d'oxydes d'azote

Le principal processus de disparition de NO de l'atmosphère est son oxydation en NO₂, notamment par diverses réactions impliquées dans les cycles photochimiques, telles les réactions avec les composés peroxydés RO₂ (cf. § 4.3.3., réaction (I-22)). Le dioxyde d'azote est quant à lui éliminé le jour par photolyse et également par conversion en acide nitrique HNO₃ :



La nuit, le dioxyde d'azote peut également être converti en acide nitrique par réaction avec l'ozone (« titration par l'ozone ») :



Effets des oxydes d'azote NO_x sur la santé humaine

Le monoxyde d'azote NO réduit l'hémoglobine en un composé stable (méthémoglobine), qui n'est pas capable de transporter l'oxygène dans le sang, provoquant des cas de cyanose. Le dioxyde d'azote NO_2 est quant à lui responsable d'emphysèmes pulmonaires dans le cas d'expositions répétées. Il est considéré comme quatre fois plus toxique que NO et dix fois plus que le monoxyde de carbone CO.

4.2.3 Le méthane CH_4

Le méthane est l'hydrocarbure le plus abondant dans l'atmosphère. Il est en effet émis en quantités considérables par des sources naturelles telles que les marais ou les termites. Cependant, les activités humaines ont largement augmenté les quantités de méthane rejetées dans l'air. Les niveaux de fond de CH_4 dans l'air ont doublé depuis le début de l'ère industrielle et atteignaient 1,72 ppmV en 1990 [Badr et al., 1992].

Les émissions de méthane dans l'atmosphère sont estimées à environ 10^6 tonnes/an, et les principales sources sont [Badr et al., 1991] :

- les marais
- les termites
- les océans et les eaux douces
- les rizières
- les animaux domestiques (ruminants)
- la combustion de la biomasse
- la production de combustibles fossiles
- l'agriculture

Le méthane a longtemps été considéré comme un polluant insignifiant car très peu réactif. Ainsi, il ne participe pas directement à la formation du smog photochimique à l'échelle locale et régionale (cf. § 4.3.3.). Cependant, les importantes quantités de méthane émises participent à la formation de l'ozone à plus long terme, et contribuent donc à l'augmentation des niveaux de fond de ce polluant à l'échelle du globe. D'autre part, le méthane est connu pour participer à l'effet de serre [Badr et al., 1992].

4.2.4. Les hydrocarbures non méthaniques

Les composés hydrocarbonés présents dans l'atmosphère sont innombrables. Aux espèces composées uniquement de carbone et d'hydrogène, déjà très nombreuses, il faut en effet ajouter les divers composés oxygénés, nitrés, etc., émis par les sources naturelles et anthropiques, ou formés dans l'atmosphère même. Une classe particulière d'hydrocarbures joue un rôle très important dans la chimie atmosphérique : les Composés Organiques Volatils, ou COV.

Définitions des Composés Organiques Volatils

Il existe plusieurs manières de définir les Composés Organiques Volatils. Les auteurs anglo-saxons se réfèrent généralement à la définition de l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats Unis, l'U.S. E.P.A. , à savoir « *toute substance carbonée (exceptés le monoxyde de carbone, le dioxyde de carbone, les carbures et carbonates métalliques et les carbonates d'ammonium) qui participent aux réactions photochimiques de l'atmosphère* ». Ce sont ainsi 318 produits qui ont été répertoriés et classés comme COV.

Une autre façon de classer les COV est de considérer que ces substances ont à température et pression ambiantes une tension de vapeur suffisamment élevée pour qu'ils se trouvent presque totalement à l'état de vapeur, d'où le terme « volatil ». La tension de vapeur seuil au-delà de laquelle un corps est considéré comme un COV est mal définie. Aux Etats Unis, elle est de 0,13 Pa contre 10 Pa en Europe. Les définitions américaines et européennes sont donc passablement différentes.

Sources de Composés Organiques Volatils

Un inventaire des émissions de COV d'origine anthropique mené pour l'année 1990 montre que les rejets français représentent 17% des émissions totales pour l'Union Européenne (UE 15). Par tête d'habitant, ces émissions sont respectivement [Bouscaren, 1998] d'environ :

France : 42 kg/habitant

UE 15 : 38 kg/habitant

Il faut noter que la marge d'incertitude accompagnant cet inventaire des émissions est mal connue, et pourrait être de l'ordre de $\pm 50\%$ [Bouscaren, 1998]. En outre, la répartition de ces COV totaux entre les grandes familles d'hydrocarbures est également un paramètre difficile à connaître. Pour prendre l'exemple des transports, chaque type d'essence induira des rejets d'hydrocarbures imbrûlés différents. Il est donc difficile de déterminer la composition moyenne des effluents gazeux rejetés. Nous reviendrons sur ce point au chapitre II.

Puits des Composés Organiques Volatils

Les COV émis dans l'atmosphère par les sources naturelles et anthropiques se dégradent selon des mécanismes d'oxydation induits par les radicaux OH et NO₃, ainsi que par l'ozone. La structure chimique et la réactivité des Composés Organiques Volatils déterminent leur importance dans la formation des polluants secondaires tels que l'ozone ou le peroxyacétylnitrate (PAN), lors de phénomènes de pollution photochimique décrits plus loin (cf. § 4.3.3.).

Durant le jour, l'initiation de la dégradation des COV en phase gazeuse est principalement l'attaque par le radical OH, soit par abstraction d'un atome d'hydrogène, soit par addition sur une double liaison (cf. § 4.3.3.). La chimie nocturne est quant à elle dominée par le radical NO₃. Les réactions d'arrachement d'hydrogène ont alors une cinétique généralement lente, et ce sont les réactions d'addition qui prédominent (sur les alcènes et les diènes notamment). Il existe encore beaucoup d'incertitudes sur ces mécanismes [Monod et al., 1998]

Outre la chimie en phase gazeuse, il faut également noter que les COV peuvent être absorbés par les particules liquides ou adsorbés sur les particules solides présentes dans l'atmosphère.

Effets des COV sur la santé humaine

Le pouvoir toxique et le potentiel cancérigène des Composés Organiques Volatils varient beaucoup entre les différentes familles. Ils sont bien établis en ce qui concerne certains composés, mais restent encore mal connus pour d'autres. Ainsi, les alcanes, alcènes et alcynes sont généralement peu toxiques. Par contre, les composés aromatiques et les oléfines sont des irritants oculaires. Les composés carbonylés, quant à eux, se caractérisent par des propriétés irritantes au niveau de la peau et des muqueuses. Certains d'entre eux (formaldéhyde, acétaldéhyde) auraient en outre des potentialités cancérogènes [Devillierre-Rimpici *et al.*, 1998]. Les phénomènes de synergie pouvant exister entre les différents polluants sont en outre mal connus.

Outre leur action directe, il faut garder en mémoire que les COV participent également à la formation d'ozone et autres photo-oxydants, dont les effets néfastes viennent s'ajouter à ceux des COV.

4.2.5. Le monoxyde de carbone CO

Le monoxyde de carbone CO est considéré comme le polluant émis en plus grande quantité dans l'atmosphère. Il est aussi celui dont les concentrations sont les plus élevées dans l'air des agglomérations [Popescu *et al.*, 1998]. Il provient essentiellement de processus de combustions incomplètes. Les transports sont considérés comme la cause principale de rejets de CO (environ 60 à 70% des émissions).

Ce gaz incolore et inodore est fortement toxique pour l'homme, puisqu'il se combine à l'hémoglobine du sang, préférentiellement à l'oxygène, agissant ainsi comme un asphyxiant puissant. On dénombre chaque année de nombreux accidents, parfois mortels, dus à des chaudières mal réglées. Tout comme le méthane, le monoxyde de carbone participe en outre à la formation de l'ozone à grande échelle.

4.2.6. Les aérosols

Sources d'aérosols

Les sources d'aérosols peuvent être classées en deux catégories : sources primaires et secondaires. Les principales sources primaires sont naturelles. Les plus importantes sont les océans (soulèvement de sels marins sous l'action du vent) et les régions arides ou semi-arides (soulèvement de poussières désertiques, comme au Sahara par exemple). Les volcans peuvent également devenir des sources d'aérosols, tandis que l'activité biologique rejette également des particules dans l'atmosphère (pollens).

Les activités humaines représentent quant à elles une source non négligeable d'aérosols primaires (suies, oxydes de fer...). *Andreae [1995]* estime que 20% de la charge totale en aérosols proviennent de sources anthropiques, telles que les industries ou les transports (suies rejetées par les moteurs diesel, par exemple).

Les aérosols dits secondaires sont des particules formées au sein même de l'atmosphère, par des réactions chimiques en phase gaz, qui produisent des espèces condensables. Alors que les aérosols primaires présentent des tailles très variées, pouvant aller de 0,05 à 500 μm , les aérosols secondaires sont tous des particules de taille sub-micronique.

Devenir des aérosols dans l'atmosphère

Une fois les aérosols dans l'atmosphère, leur nombre, leur taille et leur composition chimique vont constamment évoluer par différents processus, jusqu'à leur élimination finale par des phénomènes naturels. Dans la basse atmosphère, la durée de vie des aérosols est d'un jour à une semaine environ. A basse altitude, le principal mode de disparition des aérosols est le dépôt sec sur les surfaces, tandis qu'à des altitudes supérieures à 100 mètres au-dessus du sol, c'est le dépôt humide qui s'avère le processus prédominant.

D'autre part, dans certaines situations (zones urbaines ou nuages volcaniques par exemple), la destruction hétérogène de certains radicaux peut modifier leur abondance dans l'atmosphère et par conséquent avoir un impact non négligeable sur les propriétés oxydantes de la troposphère [*Gershenson et al., 1990 ; Gershenson et Purmal, 1990*]. Or, les cinétiques

de ces réactions sont encore mal connues, d'où l'intérêt d'études les concernant, tels les travaux menés, au sein de notre laboratoire, par l'équipe du Professeur J.P. Sawerysyn [Gratpanche, 1998].

Taille des aérosols

Il existe différentes méthodes pour définir la taille des aérosols. Les particules non sphériques sont généralement caractérisées par leur *diamètre équivalent*, c'est à dire diamètre d'une particule sphérique présentant la même densité moyenne, ou la même vitesse de déposition, ou plus généralement un comportement analogue à cette sphère dans divers processus.

On distingue les particules fines, dont le diamètre équivalent est inférieur à 2 ou 2,5 μm , selon les auteurs, et les particules grossières, de diamètre équivalent supérieur à 2 ou 2,5 μm , et pouvant aller jusqu'à 500 μm . La figure I-14 illustre la grande diversité de taille des aérosols atmosphériques.

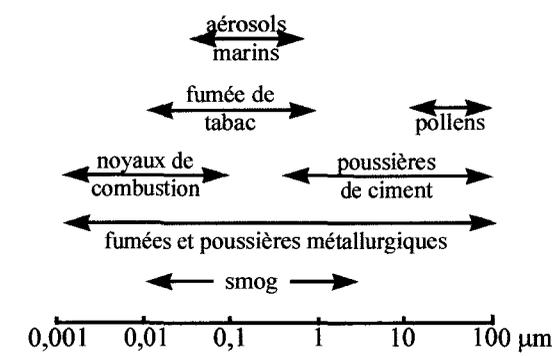


Figure I-14 : Echelles de taille des aérosols atmosphériques, d'après Godish, [1991]

4.3. Formation des polluants secondaires

4.3.1. Le smog sulfureux

Les émissions de dioxyde de soufre ont été à l'origine de graves épisodes de pollution, tels celui de Londres, en 1952, qui a donné son nom au **smog sulfureux**, dit « smog de Londres ». Des émissions industrielles et de chauffages domestiques, utilisant des combustibles à fort taux de soufre, alliées à des conditions météorologiques défavorables (brouillard, inversion à très basse altitude « piégeant » les polluants au sol) ont causé des milliers de décès.

Dans les pays d'Europe de l'Ouest, les émissions de SO₂ ont été fortement réduites ces dernières années, ce qui permet à présent d'éviter ce type de pollution. Par contre, de tels accidents sont encore survenus récemment dans des pays d'Europe de l'Est. Ainsi, la Tchécoslovaquie a connu en 1993 un épisode de pollution dans la vallée de Teplice, où les concentrations en SO₂ ont approché celles mesurées durant le smog de Londres de 1952 [Pinto et al., 1998].

4.3.2. Les dépôts acides

Le phénomène de dépôt acide est essentiellement dû aux rejets dans l'atmosphère de dioxyde de soufre SO₂ et d'oxydes d'azote NO_x. Une série de réactions en phase gazeuse entraîne leurs conversions respectives en acides sulfurique H₂SO₄ et nitrique HNO₃.

Les acides ainsi formés peuvent retomber sur la surface :

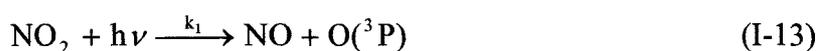
- sous forme de dépôt sec
- associés à des chutes de pluies (« pluies acides »)

Ces deux voies de déposition semblent être aussi nocives l'une que l'autre. Elles causent des perturbations dans de nombreux écosystèmes. On peut citer par exemple l'acidification progressive de nombreux lacs en Scandinavie ou au Canada, ainsi que le dépérissement de forêts d'Europe Centrale.

4.3.3. La pollution photochimique

L'équilibre photostationnaire NO/NO₂/O₃ ou « cycle de Chapman »

L'ozone est naturellement présent dans l'atmosphère. La photolyse du dioxyde d'azote dans la troposphère produit en effet un atome d'oxygène qui réagit avec le dioxygène de l'air pour former de l'ozone :



Où M représente un partenaire de collision, O₂ ou N₂, qui absorbe l'excès d'énergie vibrationnelle et donc stabilise la molécule d'ozone formée. Le monoxyde d'azote produit par la réaction (I-13) réagit rapidement avec l'ozone pour régénérer le dioxyde d'azote et fermer le cycle (figure I-16a) :



Il s'établit donc un équilibre entre les trois espèces, appelé **équilibre photostationnaire** :

$$[\text{O}_3] = \frac{k_1[\text{NO}_2]}{k_3[\text{NO}]} \quad (\text{I-16})$$

Nous pouvons noter que la concentration quasi-stationnaire en ozone est proportionnelle au rapport [NO₂]/[NO]. Lorsqu'il y a conversion de NO en NO₂ sans perte d'O₃, il y a donc production nette d'ozone.

La chimie du méthane

Dans la troposphère « propre », c'est-à-dire loin des sources anthropiques, la production d'ozone se fait par l'oxydation du méthane CH₄ et du monoxyde de carbone CO. En effet, les intermédiaires de l'oxydation de ces deux espèces, les radicaux HO₂ et CH₃O₂ convertissent tous deux NO en NO₂ par les réactions :



Les chaînes d'oxydation du méthane et du monoxyde de carbone sont initiées par la réaction avec le radical hydroxyle OH. Ce dernier peut provenir de la réaction des radicaux oxygène O(¹D) avec la vapeur d'eau H₂O. D'autres sources importantes de radicaux OH sont la photolyse du formaldéhyde HCHO ou de l'acide nitreux HONO (cf. chapitre III). La chimie du méthane dans la troposphère est illustrée par la figure I-15.

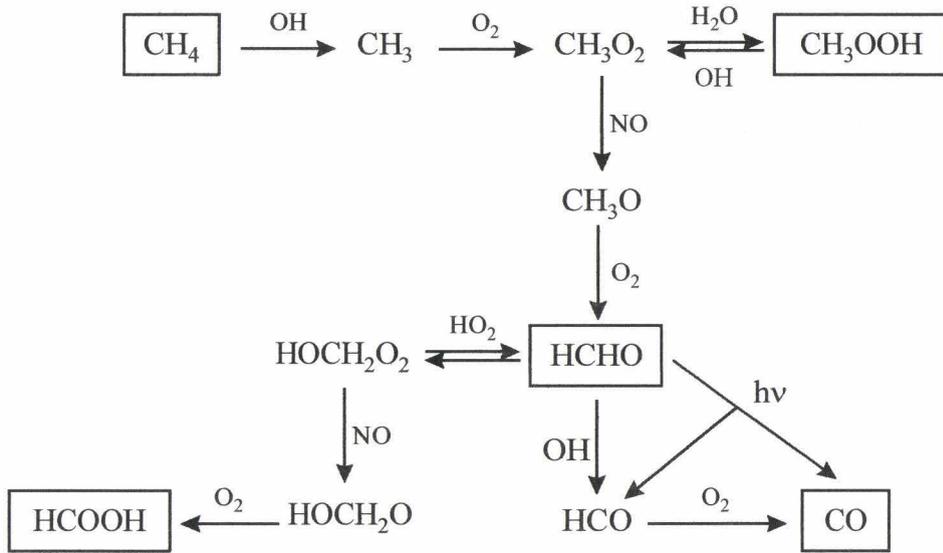


Figure I-15 : Chimie troposphérique du méthane, d'après Seinfeld, 1986

L'oxydation complète d'une molécule de CH_4 produit en fait 3,7 molécules d' O_3 , dans la mesure où le formaldéhyde formé peut à son tour être oxydé [Académie des Sciences 1993].

Intervention des COV dans le cycle photostationnaire

La présence de Composés Organiques Volatils perturbe le cycle de Chapman présenté ci-dessus. En effet, la dégradation des COV induite notamment par leur attaque par le radical OH conduit à la formation d'un grand nombre de radicaux de type RO_2 , puissants oxydants dont la réaction avec le monoxyde d'azote provoque une conversion de NO en NO_2 sans intervention d'ozone. Ce dernier aura donc tendance à s'accumuler, comme le montre la figure I-16b.

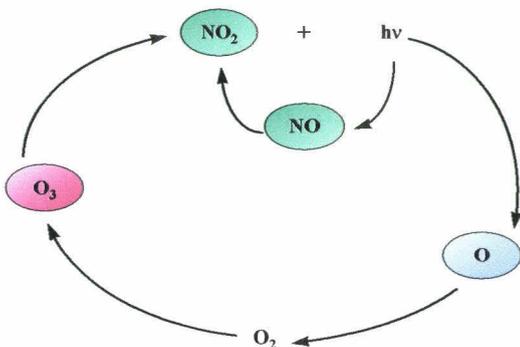


Figure I-16a : Cycle de Chapman

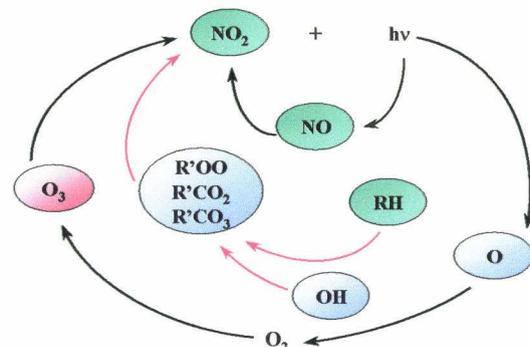
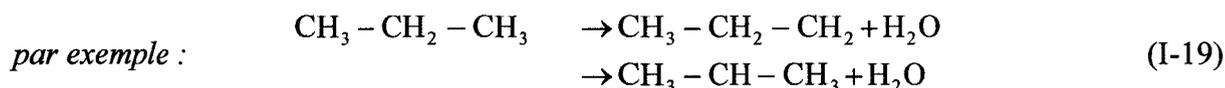


Figure I-16b : Perturbation du cycle par les COV

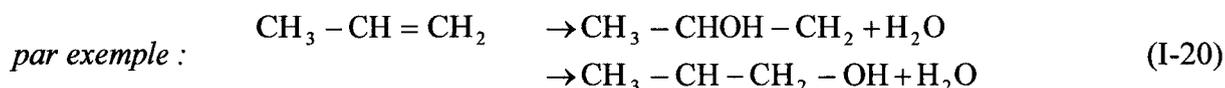
Le mécanisme général mis en jeu dans la chimie diurne des COV peut se décomposer en quatre étapes [Monod et al., 1998] :

(1) formation de radicaux organiques :

➤ par arrachement d'hydrogène



➤ par addition du radical OH sur une double liaison.



Les données cinétiques de ces réactions pour les produits les plus courants ont été largement étudiées par de nombreuses équipes, et sont maintenant relativement bien connues. Par contre, lorsqu'il existe une possibilité d'avoir plusieurs voies d'évolution, on se heurte souvent à une grande incertitude au niveau des rapports de branchement.

(2) formation d'un radical peroxy par addition de dioxygène sur le radical R formé lors de la première étape :

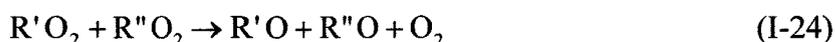


En raison de la grande abondance du dioxygène dans l'air ambiant, cette étape n'est jamais cinétiquement limitante.

(3) Réduction d'un radical peroxy, généralement assurée par le monoxyde d'azote :



On constate alors, comme dans le cas de l'oxydation du méthane, une conversion de NO en NO₂ sans intervention d'ozone. Lorsque les concentrations en NO sont très faibles (atmosphère non polluée), les radicaux peroxy formés réagissent préférentiellement entre eux :



Ils peuvent également dans ce cas réagir avec l'ozone. Il y a donc (faible) consommation d'ozone :



(4) La **réduction du radical peroxy** fournit le plus souvent un **radical alcoyle** (ou des hydroperoxydes, moléculaires). Ces composés vont :

- réagir avec le dioxygène, formant un aldéhyde de même longueur de chaîne carbonée que le COV de départ :



- se décomposer en un aldéhyde court (généralement le formaldéhyde) et un nouveau radical organique plus court, qui réagira lui-même selon les étapes I-21 à I-27 :



Si ce schéma d'oxydation général se retrouve pour la plupart des COV, les cinétiques différeront selon les familles de composés. On classe communément les COV selon leur réactivité vis à vis du radical OH. *Darnall et al.* ont ainsi dès 1976 corrélié les vitesses de réaction avec le radical OH de différents COV pour établir une échelle de réactivité relative à celle du méthane (cf. tableau I-7). Cette échelle illustre bien la grande disparité existant entre les COV.

Puits d'ozone

Les principaux puits d'ozone troposphérique sont :

- le dépôt au sol et sur la végétation
- la photolyse directe par le rayonnement U.V.
- la destruction photochimique par les radicaux OH et HO₂

Le cycle troposphérique de l'ozone est présenté sur la figure I-17.

Composé	Réactivité relative à celle du méthane
Méthane	1
Monoxyde de carbone	18
Ethane	33
Benzène	180
Propane	270
Isopentane	420
Toluène	750
Ethylène	790
Ethylbenzène	1000
p-xylène	1530
p-éthyltoluène	1625
o-xylène	1750
m-xylène	2920
propène	3150.3
α -pinène	8750
1,3-butadiène	9670
d-limonène	18800

Tableau I-7 : Réactivité de quelques COV, selon Darnall et al., 1976

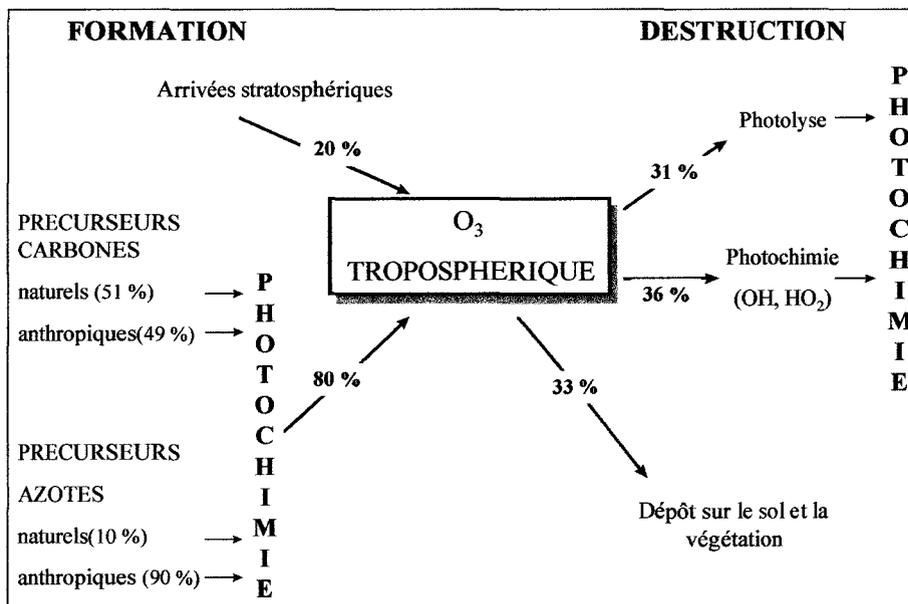


Figure I-17 : bilan global estimé de l'ozone troposphérique, d'après l'Académie des Sciences, 1993

Les effets du smog

Les oxydants formés lors des smogs photochimiques ont des propriétés phytotoxiques certaines, principalement l’ozone. Ce dernier affecte en effet l’activité photosynthétique des végétaux, altère leur résistance aux agresseurs biologiques (virus ou champignons), et diminue la productivité des cultures [Popescu et al., 1998].

Ce type de pollution a bien entendu également un impact important sur la santé humaine, provoquant entre autres une irritation des muqueuses et des perturbations du système respiratoire, notamment chez les sujets « à risques » (asthmatiques, jeunes enfants ou personnes âgées).

I - 5. Modélisation de la physico-chimie atmosphérique

5.1 Intérêt et but de la modélisation

Les différents types de modélisation de la qualité de l’air ont un grand nombre d’applications pratiques :

- d’abord une démarche scientifique « ordinaire » d’**interprétation** de résultats expérimentaux de terrain
- l’établissement d’une **cartographie** de la pollution, de manière à « couvrir » les zones où les mesures n’existent pas
- l’**aide à la décision** dans le choix d’une **stratégie de contrôles des rejets** de polluants primaires
- le **suivi des masses d’air** contaminées en cas d’accidents industriels
- l’**évaluation de l’impact d’une source** industrielle ou de l’implantation d’une nouvelle source sur la qualité de l’air de la région (éventuellement, choix du site le plus approprié en matière de pollution minimale).
- en **mode prédictif** : la possibilité d’éviter les épisodes de pollution ou de prévenir les alertes.

5.1.1. Les stratégies de contrôle des rejets

Nous l'avons vu ci-dessus, les processus physico-chimiques qui président au devenir des polluants dans l'atmosphère sont extrêmement complexes. Afin d'éviter ou tout du moins de minimiser les phénomènes de pollution, et particulièrement les épisodes les plus aigus, nous ne pouvons jouer que sur un seul paramètre : nos émissions. Or, cet objectif est loin d'être simple à atteindre. Nous ne disposons actuellement pas de technologie nous permettant de satisfaire nos besoins en énergie sans rejet dans l'environnement. Nous pouvons simplement réduire plus ou moins certains de ces rejets. Ces mesures de réductions ne doivent pas être entreprises à la légère. Elles réclament souvent de gros investissements financiers, et les remèdes appliqués peuvent s'avérer fort peu efficaces. La modélisation se révèle l'outil indispensable **d'aide à la prise de décision** en matière de **stratégie de contrôle des rejets**.

Dans cette lutte pour une meilleure maîtrise de nos rejets de polluants, de nombreux scénarios ont été envisagés, et des mesures ont récemment été prises. On peut distinguer les mesures d'urgence et les mesures à long terme :

- **Mesures d'urgence** : elles doivent être mises en place lorsque les réseaux automatiques de surveillance détectent (ou mieux, prévoient) un épisode de pollution : on pense par exemple à la circulation alternée, le covoiturage obligatoire (Rome) ou la circulation autorisée des véhicules « propres » uniquement, symbolisés par la toute nouvelle « pastille verte ».

- **Mesures à long terme** : nouveaux pots catalytiques, nouveaux carburants, moteurs « révolutionnaires ». Parmi les mesures à long terme, on peut citer les efforts menés par de nombreuses communautés urbaines en France pour tenter de « dépolluer » le système de transports en commun. Ainsi, la Communauté Urbaine de Lille a récemment mis en circulation des bus fonctionnant au gaz, beaucoup moins polluants que les traditionnels bus diesel [*Commission Européenne, 1997*].

5.1.2. Remédier au manque de mesures

Les réseaux de surveillance de qualité de l'air assurent, comme leur nom l'indique, le suivi de la qualité de l'air dans leur région d'implantation, et sont chargés, entre autres missions, de l'avertissement des populations. Or, il n'est bien entendu pas envisageable d'installer des stations de mesures partout. La modélisation de type eulérienne (cf. § 5.4.4.), qui permet d'obtenir la répartition spatiale et temporelle des différents polluants sur l'ensemble du domaine, s'avère alors très intéressante, pour remédier au manque de mesures dans certaines zones. Elle peut également permettre d'implanter de nouvelles stations de mesures aux endroits les plus adéquats.

5.2. Les phases d'application d'un modèle de qualité de l'air

Avant de mettre en place une stratégie de contrôle parfois très coûteuse, il s'avère donc sage de tenter d'évaluer son efficacité grâce à un modèle mathématique dit « de qualité de l'air ». De tels modèles calculent les variations de concentrations de différents polluants pour une région donnée, en simulant les processus physiques et chimiques de l'atmosphère. L'application d'un modèle de qualité de l'air doit se faire en deux étapes :

- **validation** du modèle
- application du modèle à l'évaluation d'une stratégie de contrôle. (cf. §5.4)

C'est cette première étape de validation que nous avons effectuée pour le modèle U.A.M. dans le Nord de la France et une partie de la Belgique, que nous présenterons dans la suite de ce travail. Le principe de la phase de validation est présenté figure suivante :

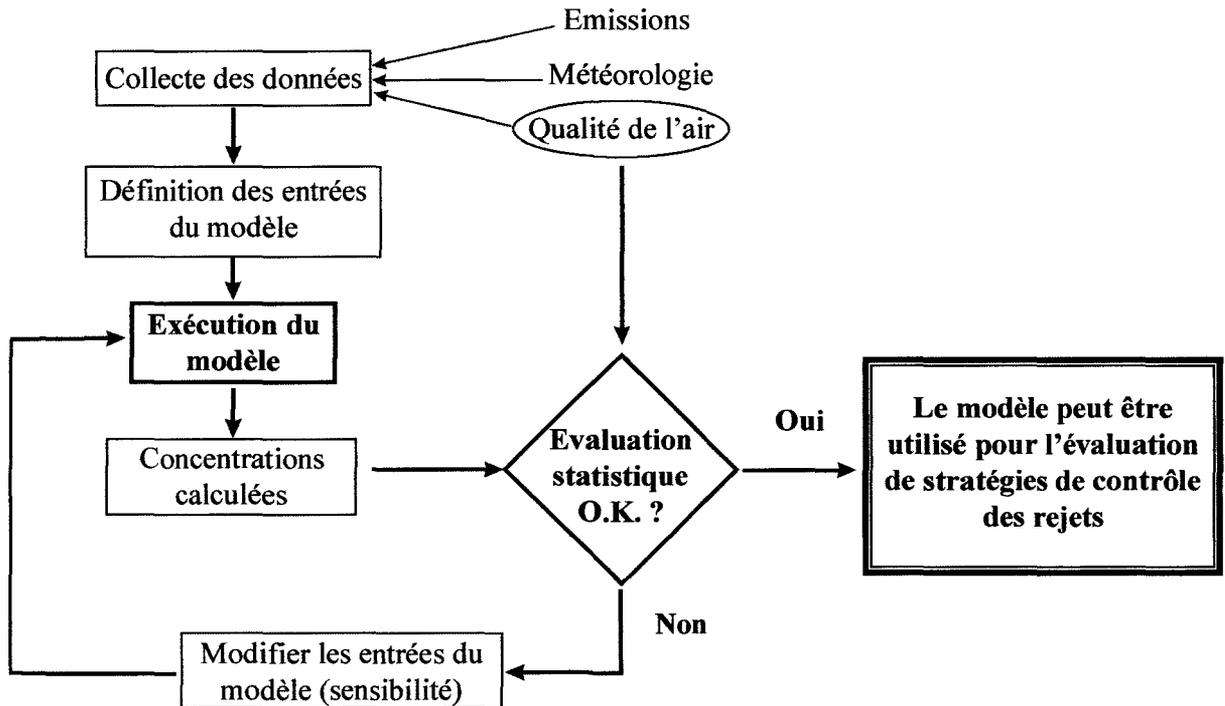


Figure I-18 : Application optimale d'un modèle de qualité de l'air, d'après Zanetti [1990]

Afin de mener un travail de modélisation efficace, il est essentiel d'apporter un grand soin à la collecte de données d'entrée de qualité. En effet, si une grande incertitude entache ces données, un modèle ne pourra pas fournir des résultats corrects, quelle que soit sa qualité intrinsèque. Or, des champs de données d'entrée de grande qualité sont relativement rares [Moussiopoulos, 1996]. Il est très souvent nécessaire d'avoir recours à des hypothèses pour remédier à ce manque. Il s'agit là d'un moment crucial dans la phase de modélisation, le choix des données d'entrée pouvant s'avérer plus déterminant que le choix du modèle lui-même, comme le suggèrent certaines études [Hannah et al., 1996].

Lorsque le modèle a été validé pour différents épisodes de pollution dans la région étudiée, il pourra être utilisé dans le but de définir la stratégie de contrôle la plus adaptée en matière de rapport coût/efficacité.

5.3. Classification des modèles

5.3.1 Les grandes catégories de modèles de qualité de l'air

Les modèles de qualité de l'air peuvent être divisés en plusieurs catégories [Zanetti, 1990] :

- les modèles **physiques** : représentations de certains phénomènes (tels que les vents de tunnel) à petite échelle, en laboratoire
- les modèles **mathématiques** : des algorithmes analytiques ou numériques décrivent les aspects physique et chimique du problème étudié

Les modèles physiques permettent souvent de fournir des données aux concepteurs de modèles mathématiques, tels les mécanismes chimiques élaborés à partir d'expériences en chambre de simulation.

Les modèles mathématiques peuvent quant à eux être rangés en deux grands types :

- les modèles **déterministes** : basés sur la description mathématique des processus atmosphériques
- les modèles **statistiques** : des relations semi-empiriques sont établies à partir d'un grand nombre d'observations.

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons essentiellement aux modèles mathématiques.

5.3.2. Les modèles mathématiques

Depuis maintenant plus de deux décennies, les modèles mathématiques de qualité de l'air sont utilisés pour étudier le comportement des espèces traces dans l'atmosphère à différentes échelles. Plusieurs méthodes ont été utilisées au fil des années, depuis les techniques très simplistes telles le « linear rollback », qui supposait une relation de proportionnalité directe entre émissions et niveaux de pollution, jusqu'aux modèles eulériens de troisième génération,

s'efforçant de décrire le plus fidèlement possible les phénomènes physico-chimiques ainsi que leurs interactions. La structure d'un modèle de qualité de l'air typique est présenté figure I-19.

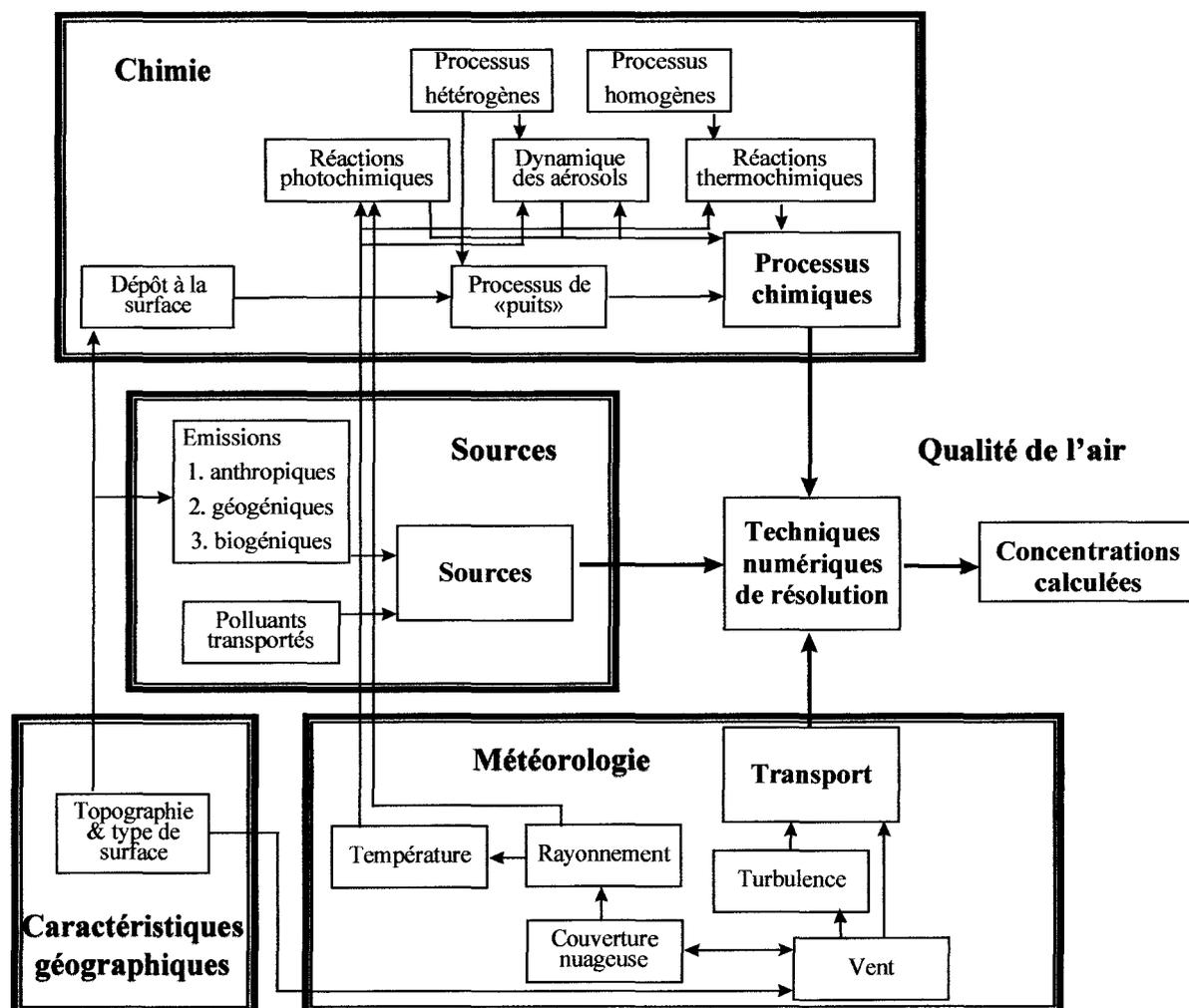


Figure I-19 : Structure d'un modèle mathématique de qualité de l'air typique

[Russel, 1997]

Les modèles mathématiques de qualité de l'air peuvent être classés [Moussiopoulos, et al., 1996] selon :

- l'échelle spatiale (globale, régionale à continentale, locale à régionale, locale)
- l'échelle temporelle (épisodes de pollution ou comportement à long terme)
- le traitement des équations de transport (lagrangien ou eulérien)
- le traitement des différents processus (chimie, dépôts sec et humide)
- le degré de complexité de l'approche

Les échelles spatiale et temporelle

Selon le type de pollution étudiée, il conviendra de choisir l'échelle spatiale et temporelle adéquate pour la modélisation. Le tableau ci-dessous indique les différentes échelles spatiales correspondant aux types de pollution étudiés.

Type de pollution	Echelle du phénomène de dispersion			
	Globale	Régionale à Continentale	Locale à Régionale	Locale
Changements climatiques	X			
Disparition de l'ozone stratosphérique	X	X		
ozone troposphérique		X		
acidification		X		
smog d'été		X	X	
smog d'hiver		X	X	
qualité de l'air urbain			X	
polluants industriels			X	X
accidents nucléaires		X	X	X
accidents chimiques		X	X	X

Tableau I-8 : Echelles spatiales des différents types de pollution atmosphérique, (extrait de *Moussiopoulos et al., 1996*)

L'échelle temporelle est en partie liée à l'échelle spatiale choisie. Lorsque l'on travaille à l'échelle du globe, il convient de raisonner sur des échelles de temps assez longues (quelques semaines à quelques mois, voire quelques années). A l'échelle locale, inversement, les périodes de temps considérées seront très courtes (quelques heures à 1 ou 2 jours).

En ce qui concerne le smog photochimique, qui nous intéresse plus particulièrement dans ce travail, nous travaillons à l'échelle locale à régionale, et sur des épisodes de pollution de quelques jours. Cependant, il faut garder à l'esprit que la formation de l'ozone peut également avoir lieu sur des échelles plus grandes (oxydation lente de CH₄ et de CO), et qu'un épisode de

pollution intervenant à un endroit donné peut parfois avoir été généré par une pollution « importée ».

La résolution des équations de transport

Le mouvement d'un fluide tel que l'atmosphère est repérable dans l'espace et dans le temps au moyen de variables adéquates. Il existe deux approches permettant de décrire ce mouvement: celle de Lagrange et celle d'Euler.

L'approche lagrangienne

Dans l'approche lagrangienne, on considère que l'observateur suit la particule dans son mouvement. Chaque particule fluide est donc étudiée individuellement, les équations du mouvement sont donc écrites, dans cette représentation, pour une particule discrète dont l'identité est fixée. L'ensemble des positions occupées par la particule au cours du temps est appelé la **trajectoire** de la particule.

L'approche eulérienne

Dans l'approche eulérienne, on considère que l'observateur est fixe, et on envisage les variations dans le temps des caractéristiques de l'écoulement en certains points de l'espace. Par exemple, on étudie l'évolution de la pression, de la densité ou de la vitesse des particules en un point du milieu. A la notion de trajectoire en variables lagrangiennes, on peut associer la notion de **lignes de courant** (ligne tangente en tout point au vecteur vitesse local). Ces lignes permettent de visualiser les caractéristiques de l'écoulement.

Dans beaucoup de cas pratiques, il n'est pas très important de connaître la trajectoire de chaque particule. En considérant le fluide comme un milieu continu et déformable, l'intérêt majeur ne porte pas sur l'évolution d'une particule fluide distincte mais plutôt sur les propriétés de l'écoulement en certains points déterminés, c'est-à-dire dans le champ de vitesses. **Il est alors plus approprié d'utiliser les variables d'Euler.**

Il faut noter que si la formulation des lois mathématique est généralement plus facile en variables de Lagrange, la résolution des problèmes pratiques est souvent plus simple en variables d'Euler.

Le traitement des différents processus et le degré de complexité

Les processus physiques et chimiques qui interviennent dans l'atmosphère sont extrêmement complexes et beaucoup d'interactions ont lieu. Tous ces phénomènes ne nous sont pas bien connus. D'autre part, leur complexité oblige souvent les concepteurs de modèles à avoir recours à des hypothèses simplificatrices et à des paramétrisations. Les modèles sont donc plus ou moins sophistiqués. *Peters et al.* [1995] ont ainsi classé les modèles eulériens, selon leur degré de sophistication, en trois générations :

- **1^{ère} génération** : la chimie est relativement simple et le dépôt sec est négligé
- **2^{ème} génération** : des mécanismes chimiques développés sont intégrés, incluant le dépôt sec et parfois le dépôt humide
- **3^{ème} génération** : certaines interactions entre la chimie, les processus de déposition et la météorologie sont prises en compte

Ainsi, certains modèles prennent en compte uniquement la chimie en phase gazeuse (tel l'U.A.M. - CB-IV) alors que d'autres simulent également la chimie en phase aqueuse et les processus de formation des aérosols, tels le système GATOR/MMTD [*Jacobson et al.*, 1996] ou le modèle français Méso-NH Chimie [*Guedalia*, 1999]. Un compromis est souvent nécessaire entre complexité et temps ou moyens de calcul. Cependant, les récentes avancées dans le domaine de la technologie informatique (calcul parallèle) devraient améliorer les choses, et de nouvelles générations de modèles pourraient ainsi voir le jour [*Dennis et al.*, 1996].

5.4. Les modèles d'échelle locale à régionale

Il existe un très grand nombre de modèles développés et appliqués de part le monde, et nous ne prétendons donc pas en donner une liste exhaustive. Nous nous contenterons d'en

évoquer quelques uns, pour illustrer les différents types existants. Nous invitons par ailleurs le lecteur à se reporter aux revues menées par *A. Russel [1997]* ou *Moussiopoulos et al. [1996]*.

5.4.1. Les modèles de panache

Ces modèles sont généralement utilisés pour simuler le comportement des sources industrielles. Il convient de distinguer les modèles de dispersion et les modèles dits de « panache réactif ».

Les modèles de dispersion les plus couramment utilisés sont les modèles gaussiens, d'emploi relativement simple. Une loi gaussienne, qui résulte du mélange turbulent que cause la dispersion, est utilisée pour décrire la distribution horizontale et verticale du panache autour de l'axe des rejets [*Turner, 1994*]. Certains de ces modèles, tel le ISC2 (Industrial Source Complex Model, version n°2, U.S. E.P.A.) traitent uniquement de la dispersion des polluants, en les considérant comme inertes. L'ISC2 a été récemment utilisé à l'Ecole des Mines de Douai, pour étudier les retombées d'une usine de construction automobile [*Veillerot, 1996*]. Si ces modèles donnent de bons résultats dans l'étude des composés inertes à l'échelle locale, ils sont en revanche incapables de prendre en compte le comportement des espèces réactives, tels que les NO_x ou les COV.

D'autres modèles sont qualifiés pour étudier ces panaches réactifs, car ils comportent, en plus du schéma de dispersion, un module chimique. Parmi eux, nous pouvons citer le RPM-IV (Reactive Plume Model, version 4, de l'U.S. E.P.A. [*Morris et al., 1992*]), qui a été testé dans notre équipe [*Mazzuca, 1998*]. Ce modèle utilise le mécanisme CBM-IV pour simuler la chimie du panache. Il possède en outre la particularité de posséder une interface avec des modèles eulériens de l'EPA (dont l'U.A.M.), permettant ainsi une meilleure prise en compte par ces modèles du comportement des sources ponctuelles.

5.4.2. Les modèles de boîte

La masse d'air au-dessus d'une région est considérée comme une boîte à l'intérieur de laquelle des polluants sont émis. Le transport dans et hors de la boîte par des processus météorologiques ainsi que la dilution sont pris en compte.

Ces modèles ne nécessitent pas une description très détaillée des émissions ou des données météorologiques ou de qualité de l'air. Les temps et donc les coûts de calculs sont faibles. Les résultats obtenus sont assez grossiers, notamment en ce qui concerne les résolutions spatiales et temporelles.

Le modèle EKMA

Il s'agit d'un des modèles monoboîtes les plus utilisés. L'approche EKMA (Empirical Kinetic Modeling Approach) est basée sur la génération de diagrammes isopleths d'ozone, en utilisant le modèle OZIP (OZone Isopleth Plotting Package). Il s'agit de diagrammes 3D qui indiquent les concentrations journalières maximales d'ozone détectées en fonction des concentrations initiales en Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM) et d'oxydes d'azote NO_x .

Les diagrammes isopleths illustrent bien l'importance des concentrations initiales en COVNM et en NO_x , et celle du rapport de ces concentrations dans la mise au point de stratégies de contrôle de la pollution photochimique.

Ce modèle a été largement utilisé par notre équipe ces dernières années [entre autres *Coddeville, 1989; Zimmermann, 1989; Nollet, 1992; Bugajny, 1995*]. Il a donné des résultats satisfaisants dans les cas de vent faibles ou de stagnation de la masse d'air. Cependant, il ne donne pas de cartographie de la pollution, d'où notre décision de nous tourner vers des modèles plus sophistiqués que sont les modèles eulériens.

5.4.3. Les modèles lagrangiens

Les modèles de trajectoire simulent une colonne ou une parcelle hypothétique d'air, supposée généralement isolée du milieu extérieur. Cette parcelle se déplace selon les conditions météorologiques, et les émissions injectées dans la colonne sont soumises à la dispersion verticale et aux réactions chimiques. Ces modèles offrent la possibilité de traiter, au moins simplement, les processus d'émissions, de transport, de dépôt et de réactions chimiques.

Leur principal avantage réside dans un temps de calcul rapide. Ils nécessitent relativement peu de données d'entrée (comparativement aux modèles de grille que nous évoquerons un peu plus loin). Cependant, ils ont également de nombreuses limitations. Par exemple, ils ne traitent pas de manière satisfaisante le transport horizontal des polluants.

Mais leur principal désavantage réside dans le fait qu'ils ne représentent qu'un « couloir » de la zone étudiée, comme le montre la figure I-20. Pour avoir une idée de la répartition spatiale des concentrations dans la zone étudiée ou pour connaître l'évolution temporelle en un point du domaine, il faut effectuer un grand nombre de calculs. C'est la procédure utilisée par le modèle EMEP, un des modèles lagrangiens à l'échelle régionale les plus couramment utilisés en Europe dans l'étude de la pollution photochimique [Simpson, 1992 ; 1993].

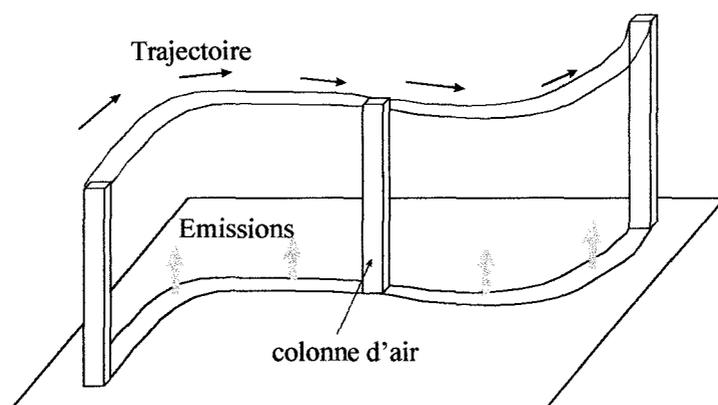


Figure I-20 : Principe d'un modèle de trajectoire

Ces modèles peuvent néanmoins s'avérer très intéressants lorsqu'il s'agit d'évaluer l'impact d'une source particulière sur la région environnante.

5.4.4. Les modèles eulériens

Egalement appelés modèles de grille, ils permettent de connaître les répartitions spatiale et temporelle des espèces sur tout le domaine étudié. Notre équipe a décidé en 1995 d'abandonner le modèle EKMA-OZIPM au profit d'un modèle eulérien. Le but du présent travail était de développer cet axe dans notre équipe, et de mettre en place les procédures (notamment collecte d'une base de données) permettant de travailler sur ce type de modèle. Nous allons donc détailler un peu plus la formulation des modèles eulériens, et évoquer brièvement les modèles les plus connus.

Formulation : l'équation de diffusion atmosphérique

La simulation de la pollution photooxydante consiste essentiellement à décrire le comportement d'un certain nombre d'espèces réactives dans la couche limite atmosphérique turbulente. Soient N espèces réactives présentes dans un fluide caractérisé par sa vitesse (u,v,w). La concentration $C_i(x,y,z,t)$ de chaque espèce (i variant de 1 à N) doit satisfaire l'équation de continuité:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \frac{\partial u C_i}{\partial x} + \frac{\partial v C_i}{\partial y} + \frac{\partial w C_i}{\partial z} = D_i \left(\frac{\partial^2 C_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C_i}{\partial z^2} \right) + R_i(C_1, \dots, C_N, T) + S_i(x, y, z, t) \quad (I-28)$$

- où:
- D_i est la diffusivité moléculaire de l'espèce i dans l'air
 - R_i est le terme représentant les variations de concentration du polluant i dues aux réactions chimiques avec les N espèces réactives
 - T désigne la température du milieu
 - S_i représente la vitesse d'émission du polluant i à partir des différentes sources

Dans un problème de mécanique des fluides classique, il est nécessaire de résoudre de manière simultanée les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et

de l'énergie pour obtenir les valeurs de C_i , u , v , w et T , ainsi que les effets des variations de chacune de ces variables sur toutes les autres.

Pour résoudre un problème de pollution atmosphérique, par contre, il est raisonnable de supposer que les transformations chimiques des polluants, présents à l'état de traces, ne vont pas affecter de manière significative les différents paramètres météorologiques, sauf en ce qui concerne le bilan énergétique. En effet, ce dernier se verra modifié en cas de smog photochimique, phénomène qui atténue le rayonnement reçu par le sol. Dans ce cas, la variation des concentrations des polluants peut altérer la quantité d'énergie entrant dans le système, affectant donc à la fois les équations d'énergie et de quantité de mouvement. Il est possible d'intégrer ces effets dans les équations de continuité seules en leur incorporant les données d'intensité mesurées, si le but de l'étude n'est pas de calculer les vitesses de vent et les températures. Dans ce cas, les équations de continuité (I-28) peuvent être résolues indépendamment des équations de Navier-Stokes et de conservation de l'énergie [Reynolds *et al.*, 1973].

Comme le flux de la couche limite atmosphérique est turbulent, on peut représenter les composantes du vecteur vitesse de vent comme la somme d'une grandeur moyenne et d'une fluctuation turbulente. On écrira donc:

$$u = \bar{u} + u'; \quad v = \bar{v} + v'; \quad w = \bar{w} + w'$$

On rappelle qu'il s'agit de moyennes temporelles, et que par définition: $\bar{u}' = \bar{v}' = \bar{w}' = 0$

En introduisant ces termes dans l'équation de continuité (I-28), on obtient des termes non linéaires de type $\overline{u'C'_i}$:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial t} + \frac{\partial \bar{u}C_i}{\partial x} + \frac{\partial \bar{v}C_i}{\partial y} + \frac{\partial \bar{w}C_i}{\partial z} + \frac{\partial \overline{u'C'_i}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{v'C'_i}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{w'C'_i}}{\partial z} = D_i \left(\frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \bar{C}_i}{\partial z^2} \right) \\ + R_i(\bar{C}_1, \dots, \bar{C}_N, T) + S_i(x, y, z, t) \end{aligned} \quad (I-29)$$

L'apparition de ces termes non-linéaires pose un problème dit "de fermeture" du système. On a plus d'inconnues que d'équations et il convient donc de trouver de nouvelles équations ou de faire des approximations pour pouvoir résoudre ce système de N équations différentielles. La méthode la plus simple et la plus couramment utilisée dans les modèles atmosphériques est

une approximation utilisant le tenseur de diffusivité visqueuse $\overline{\overline{K}}$. Cette approximation, appelée K-theory, nous donne un système de trois équations:

$$\begin{cases} \overline{u' C_i'} = -K_{xx} \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial x} \\ \overline{v' C_i'} = -K_{yy} \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial y} \\ \overline{w' C_i'} = -K_{zz} \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial z} \end{cases} \quad (\text{I-30})$$

où K_{xx} , K_{yy} , K_{zz} sont les composantes diagonales du tenseur de second ordre $\overline{\overline{K}}$.

Une approximation courante faite dans l'atmosphère est que les composantes non diagonales de ce tenseur sont nulles, et que l'on a:

- $K_{xx}=K_{yy}=K_H$
- $K_{zz}=K_v$

En introduisant ces termes dans l'équation (I-29), et en négligeant la diffusivité moléculaire devant la dispersion turbulente, on obtient l'équation suivante:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{u C_i}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{v C_i}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{w C_i}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_H \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_v \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial z} \right) \\ + R_i(\overline{C_1}, \dots, \overline{C_N}, T) + S_i(x, y, z, t) \end{aligned} \quad (\text{I-31})$$

Il est également possible, par l'introduction d'un terme supplémentaire, de tenir compte d'un autre phénomène physique influençant les polluants présents dans l'atmosphère : le dépôt, qu'il soit sec ou humide. On appelle ce terme L_i .

On obtient donc l'équation finale suivante:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial t} + \frac{\partial \overline{u C_i}}{\partial x} + \frac{\partial \overline{v C_i}}{\partial y} + \frac{\partial \overline{w C_i}}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_H \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_v \frac{\partial \overline{C_i}}{\partial z} \right) \\ + R_i(\overline{C_1}, \dots, \overline{C_N}, T) + S_i(x, y, z, t) + L_i(x, y, z, t) \end{aligned} \quad (\text{I-32})$$

Cette équation est utilisée comme base dans la plupart des modèles photochimiques eulériens [Carmichael *et al.*, 1986 ; Reynolds *et al.*, 1979].

Cependant, Reynolds *et al.* [1973] rappellent qu'il faut toujours garder à l'esprit lors de l'utilisation de tels modèles que cette équation **n'est pas l'équation fondamentale** décrivant le comportement des polluants dans l'atmosphère, mais **constitue une approximation**. Elle comporte donc un certain nombre de limites, étudiées notamment par Lamb [1973].

Principaux modèles eulériens

Beaucoup de modèles eulériens de qualité de l'air utilisés aujourd'hui sont des variations de l'Urban Airshed Model (U.A.M.) et du modèle du California Institute of Technology (CIT). Ces deux modèles dérivent en outre des mêmes travaux [Roth, 1974 ; Reynolds *et al.*, 1973 ; 1974]. L'U.A.M. a ensuite servi de base au modèle CALGRID, tandis que le modèle du CIT évoluait parallèlement grâce à la contribution de nombreuses équipes. Des modèles eulériens ont également été développés par des équipes européennes, notamment les modèles MARS/MEMO et Méso-NH Chimie.

Le modèle du CIT

Développé par l'équipe de Seinfeld, du California Institute of Technology (CIT) [McRae *et al.*, 1982], ce modèle est l'un des plus réputés. Il a été évalué pour la première fois sur un épisode de pollution très documenté dans la région de Los Angeles [McRae *et Seinfeld*, 1983]. Un très bon accord a alors été trouvé pour la majorité des stations du réseau. Il a été largement utilisé aux Etats Unis, dont Russel *et al.* [1988], mais également en Europe [Giovannoni *et al.*, 1994]. Généralement, les données météorologiques introduites dans le modèle du CIT sont dérivées de mesures sur le terrain [Moussiopoulos *et al.*, 1996].

L'Urban Airshed Model (U.A.M.)

La création de l'Urban Airshed Model (U.A.M.) par la société System Applications Inc. (SAI) date des années 1970. Le développement du modèle a bénéficié du soutien financier de plusieurs organismes, le principal étant l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats-Unis (U.S. E.P.A.) [Reynolds *et al.*, 1979]. Depuis, il a été constamment évalué et amélioré, de manière à prendre en compte les avancées scientifiques dans les domaines de la physico-chimie atmosphérique ou de l'analyse numérique. Il a en outre servi de base à d'autres modèles, tel le CALGRID (évoqué un peu plus loin). Nous avons utilisé une version de ce modèle datant de 1993. Nous le détaillerons donc au chapitre IV.

Le modèle CALGRID

Le California Air Resources Board Airshed Model (CALGRID) a été développé pour améliorer et moderniser l'U.A.M. [Yamartino *et al.*, 1992]. Ses caractéristiques principales sont brièvement indiquées ci-dessous :

- le schéma d'advection horizontal est basé sur des fonctions qui conservent la masse exactement et interdisent les concentrations négatives
- le schéma de transport et de diffusion selon z permet un espacement arbitraire des cellules dans le sens vertical
- pour l'intégration du système de réactions chimiques, une option permet de choisir l'utilisation de la méthode de l'Etat-Quasi-Stationnaire [Hesstvedt *et al.*, 1978] ou celle d'un solveur hybride [McRae *et al.*, 1982b]
- Le mécanisme chimique utilisé généralement dans le modèle est le SAPRC [Carter, 1990]. Le CALGRID est cependant structuré de manière à ce que le mécanisme chimique puisse être modifié facilement, sans qu'il soit utile de réaliser une reprogrammation extensive, comme c'est le cas dans la version de l'U.A.M. que nous avons utilisée.

Ainsi, le CALGRID a notamment été modifié de manière à utiliser le mécanisme CB-IV. Cette nouvelle version porte le nom de CALGRID-IV. Il a été comparé sur deux épisodes de pollution au modèle UAM-IV, dans lequel est inclus le même mécanisme [Kumar *et al.*, 1994]. A cette occasion, il a été montré que les deux modèles avaient des résultats équivalents, qu'ils

surestimaient tous deux légèrement l'ozone pour les épisodes étudiés, et qu'ils étaient tous deux très sensibles aux conditions aux limites, mais relativement peu aux données d'émissions. Nous reviendrons sur ce point dans la suite de ce travail (chapitre IV).

Le modèle MARS/MEMO

Ce modèle est très flexible car l'utilisateur peut choisir le degré de complexité vis à vis de :

- l'algorithme de transport utilisé
- la discrétisation verticale
- le mécanisme chimique implanté.

Le calcul peut ainsi être adapté au type d'application (recherche ou « routine »). Le modèle MARS peut être utilisé avec tout mécanisme chimique. Dans la plupart des applications, c'est le mécanisme EMEP qui est utilisé, dans sa version approuvée par le LACTOZ Steering Group [Wirtz *et al.*, 1994]. En conjonction avec le modèle MEMO [Kunz *et Moussiopoulos*, 1995], MARS [Moussiopoulos *et al.*, 1995] a été utilisé de manière croissante ces dernières années, notamment pour l'étude d'agglomérations urbaines [Moussiopoulos *et al.*, 1996], telles que Athènes.

Le modèle Méso-NH Chimie (MNH-C)

Le modèle Méso-NH Chimie (MNH-C) est le fruit d'un couplage « on-line » entre le modèle météorologique Méso-NH [Lafore, 1997], développé conjointement par le Laboratoire d'Aérodynamique de Toulouse et Météo France, et différents modules de chimie gazeuse, aqueuse et d'aérosols [Guedalia, 1999]. Le modèle a notamment été utilisé avec succès sur un épisode de pollution survenu en juillet 1996, durant lequel de forts pics d'ozone ont été observés en zone rurale, dans la région de Chartres [Thulet, 1997].

5.5. La modélisation en France

Un récent colloque organisé par le CNRS-INSU (16 mars 1999, Paris) a mis en relief l'intérêt de plus en plus important porté à la modélisation des phénomènes de pollution atmosphérique. Outre une présentation des modèles mis au point par les groupes de recherche français, l'accent a également été mis sur les besoins en termes de cadastres d'émissions [Ponche, 1999]. Il a été également possible aux utilisateurs potentiels des modèles (industriels, réseaux de surveillance) de s'exprimer quant à leurs attentes vis à vis de la modélisation.

Les cadastres d'émissions

L'établissement d'un inventaire spatialisé ou cadastre d'émissions s'avère indispensable à l'étude par modélisation de la pollution atmosphérique [Ponche, 1999]. Ces cadastres servent en effet de données d'entrée à la modélisation, et permettent de bâtir les scénarios dans le but d'évaluer des stratégies de contrôle des rejets, comme évoqué plus haut (§ 5.1.1.). Un cadastre très détaillé a ainsi été établi pour le bassin rhénan [Ponche et al., 1998]. Or, les inventaires régionaux disponibles actuellement, élaborés par le CITEPA [Fontelle et al., 1997], ne sont pas adaptés à la résolution des modèles numériques d'échelle locale à régionale. Il serait en outre intéressant de connaître l'impact des incertitudes pouvant intervenir au niveau de ces cadastres d'émissions sur les résultats des modèles de qualité de l'air.

Les modèles de qualité de l'air

Nous avons regroupé dans le tableau I-9 les différents modèles développés par des équipes françaises, et présentés durant le colloque du 16 mars 1999.

Campagne de qualification des différents modèles

L'étape de validation de nouveaux modèles nécessite l'existence de banques de données très bien documentées couvrant plusieurs épisodes de pollution. Or, ceci manque cruellement en France, voire en Europe. Des campagnes de mesures, appelées campagnes de qualification, sont donc actuellement menées ou préparées.

AZUR	IFP/LISA/EDF	modèle mésoéchelle, il a été utilisé pour l'instant en Ile de France et une étude est en cours sur la région de Milan
MNH-C	Laboratoire d'Aérodologie de Toulouse	modèle méso-échelle, décrit plus haut (§ 5.4.4.)
CHENSI	Laboratoire de Mécanique des Fluides et Ecole Centrale de Nantes	modèle à l'échelle de la canopée urbaine, dernièrement mis en œuvre pour l'étude sur une période de 24 heures d'une artère en centre-ville de Nantes
SUBMESO	groupement de recherche du CNRS (7 UMR et 4 groupes nationaux), dont le Laboratoire de Mécanique des Fluides de Nantes	échelle intermédiaire entre la canopée urbaine et la mésoéchelle, la majeure partie des études de validation concerne des épisodes à plus grande échelle, car il n'existe pas de base de données de référence pour l'échelle sub-méso
CHIMERE	Service d'Aéronomie, UMR CNRS - Paris VI	« modèle de boîtes », d'approche simplifiée, utilisé en mode prédictif sur la région parisienne, de manière assez satisfaisante, et également appliqué à l'étude de stratégies de contrôle dans le cadre d'un programme PRIMEQUAL
NEUROZONE	LISA, en collaboration avec le LERIS et le LETIEF de Paris 12	réseaux de neurones pour la prédiction des pics de pollution en région parisienne, actuellement développé par le LISA en collaboration avec des laboratoires spécialisés dans le traitement des signaux (LERIS et LETIEF)

Tableau I-9 : Différents modèles développés en France

ESQUIF est un projet communautaire de recherche sur la pollution atmosphérique en Ile de France (Etude et Simulation de la QQualité de l'air en Ile de France). Il est ainsi destiné à mobiliser et à coordonner les actions de différentes équipes travaillant sur cette zone. Deux campagnes d'observations intensives ont été menées durant l'été 1998, qui ont par chance coïncidé avec deux épisodes de pollution photochimique, aux conditions météorologiques assez distinctes. L'examen de ces deux campagnes permet de mettre en place une stratégie d'expérience plus ciblée pour l'été 1999, durant lequel se déroulera la phase intensive du projet.

La campagne **ESCOMPTE** est quant à elle prévue pour juin-juillet 2001. Elle rassemblera des moyens conséquents, français et européens, dans la région de Fos Berre. De nombreuses mesures météorologiques et de qualité de l'air au sol seront complétées par des mesures aéroportées et des mesures par télédétection. Un effort très important est en outre consacré à l'étude des émissions dans la région. L'inventaire est effectué avec les meilleures méthodologies du moment sur tous les types de sources, et sera complété durant la campagne par des mesures d'indicateurs permettant de tester la validité de l'inventaire pour les jours considérés.

CONCLUSION

La modélisation des phénomènes de pollution atmosphérique est au cœur des préoccupations actuelles des scientifiques et des pouvoirs publics, comme le montre les diverses actions menées par de nombreux groupes de recherche français. Les réseaux de surveillance de la Qualité de l'Air cherchent par ailleurs à mettre en place de nouveaux outils permettant l'étude de la qualité de l'air, et se tournent les uns après les autres vers la modélisation. A la suite d'AIRPARIF et de l'ASPA (Strasbourg), le réseau de Picardie va bientôt se lancer dans l'aventure, en collaboration avec notre équipe (demande de financement d'un projet de thèse déposée auprès de l'ADEME).

Notre équipe s'est depuis de nombreuses années impliquée dans la modélisation des problèmes de pollution photochimique. Le modèle EKMA a longtemps été utilisé, comme nous

l'avons indiqué ci-dessus. Le présent travail représente nos premiers pas dans le domaine de la modélisation eulérienne. Ce fut une entreprise de longue haleine, puisque nous ne disposions d'aucune expérience dans ce domaine, et que les données d'entrée nécessaires nous faisaient en outre cruellement défaut.

Nous allons à présent décrire, dans le deuxième chapitre de ce mémoire, le domaine et l'épisode de pollution choisis pour cette première phase de validation de l'UAM-IV, et les différentes étapes de la collecte des données d'entrée requises par le modèle. Nous détaillerons notamment l'établissement du cadastre d'émissions de polluants primaires pour la zone étudiée. Puis, dans un troisième chapitre, nous aborderons les travaux menés sur les fréquences de photolyse des espèces impliquées dans le smog photochimique, en collaboration avec le Laboratoire d'Optique Atmosphérique de l'Université de Lille I. Enfin, nous exposerons dans le quatrième chapitre de ce mémoire les résultats des modélisations réalisées, pour l'épisode étudié, avec le modèle UAM-IV.

Chapitre II

Elaboration d'une base de données

nécessaire à la modélisation

photochimique eulérienne

Chapitre II : Elaboration d'une base de données nécessaire à la modélisation photochimique eulérienne

L'étape *sine qua non* d'une modélisation de la pollution photochimique dans une région donnée est, comme nous l'avons indiqué au chapitre I, la phase de validation du modèle. Il convient en effet de vérifier en premier lieu que le modèle représente bien la réalité, et ce en confrontant résultats de modélisation et mesures sur le terrain, pour divers épisodes de pollution survenus dans la région.

Or, les modèles eulériens requièrent un grand nombre de données d'entrée (fig. II-1) :

- les paramètres météorologiques (champs de vent, stabilité atmosphérique,...) qui vont gouverner le transport et la dispersion des polluants
- les émissions des précurseurs du smog (NO_x et COV)
- les données concernant la qualité de l'air (i.e. les concentrations des différentes espèces dans l'atmosphère) au début de la simulation et aux limites du domaine
- un mécanisme chimique décrivant le comportement des espèces étudiées, ainsi que les paramètres cinétiques associés.

Météorologie	Emissions	Conditions initiales et aux limites	Vitesses de réactions chimiques
Température au sol Gradient vertical de température Hauteur de mélange Champ de vents Pression atmosphérique Concentration en eau Ensoleillement	des sources fixes des sources mobiles	Type de surface Concentrations initiales Concentrations aux limites latérales Concentrations à la limite supérieure	Mécanisme chimique Données cinétiques

Figure II-1 : Données d'entrée requises par un modèle photochimique eulérien.

Nous nous sommes donc attachés dans un premier temps à la collecte de ces différentes données et à leur mise en forme numérique. Nous avons ensuite utilisé les données ainsi rassemblées pour une première validation du modèle U.A.M dans notre région (cf. chapitre IV). Dans ce II^{ème} chapitre, nous allons donc décrire la phase de collecte des données en nous référant souvent à l'U.A.M., puisque notre but est de valider ce modèle. Il est cependant bien entendu que la base de données ainsi constituée sera exploitable par la suite par d'autres modèles eulériens, notamment le modèle PANCHEM, de la société Transoft, actuellement testé dans notre équipe.

Afin de valider le modèle U.A.M., l'U.S. E.P.A. (Environmental Protection Agency) recommande de suivre la méthodologie suivante [*E.P.A., 1991*] :

- sélection de l'épisode
- sélection du domaine de calcul
- inventaire des émissions de précurseurs
- collecte des données :
 - météorologiques
 - de qualité de l'air

Nous allons évoquer tour à tour ces différents points.

II - 1. Sélection de l'épisode

1.1. Méthodologie employée

La méthodologie conseillée pour cette sélection [*E.P.A., 1991*] nécessite généralement une revue des épisodes multi-journées durant lesquels de fortes concentrations d'ozone ont été mesurées par les réseaux de surveillance. Au moins un jour par épisode est choisi comme étant le plus important. On l'appelle le « Jour Principal » (J.P.). Les simulations doivent commencer au minimum un jour avant le J.P., afin de minimiser les effets des concentrations initiales estimées sur les prédictions du modèle pour le jour critique. La longueur d'un épisode est

généralement de 48 heures au minimum, le dernier jour simulé étant le J.P.. Les critères principaux de sélection de l'E.P.A. sont entre autres :

1. la disponibilité et la qualité des données (qualité de l'air et météorologie)
2. le nombre de stations mesurant les concentrations journalières maximales en ozone supérieures à 120 ppb
3. le nombre d'heures pour lesquelles des concentrations supérieures à 120 ppb ont été observées.

Cette valeur de 120 ppb correspond à des critères de l'E.P.A. de 1991. Dans notre cas, nous nous intéresserons plutôt au dépassement du seuil d'information du public (niveau 2), soit $180 \mu\text{g.m}^{-3}$, ou 93 ppb à 20°C, température à laquelle les enceintes contenant les systèmes de mesures des réseaux sont thermostatées.

1.2. Sélection effectuée

Lors de notre sélection d'un épisode de pollution visant à valider le modèle U.A.M., c'est principalement le 1^{er} critère parmi les trois cités au paragraphe précédent qui a guidé notre choix. En effet, toutes les données requises par le modèle ne sont pas disponibles de manière permanente dans la région, et il était donc nécessaire de les compléter par une campagne de mesures, accomplie en mai 1998.

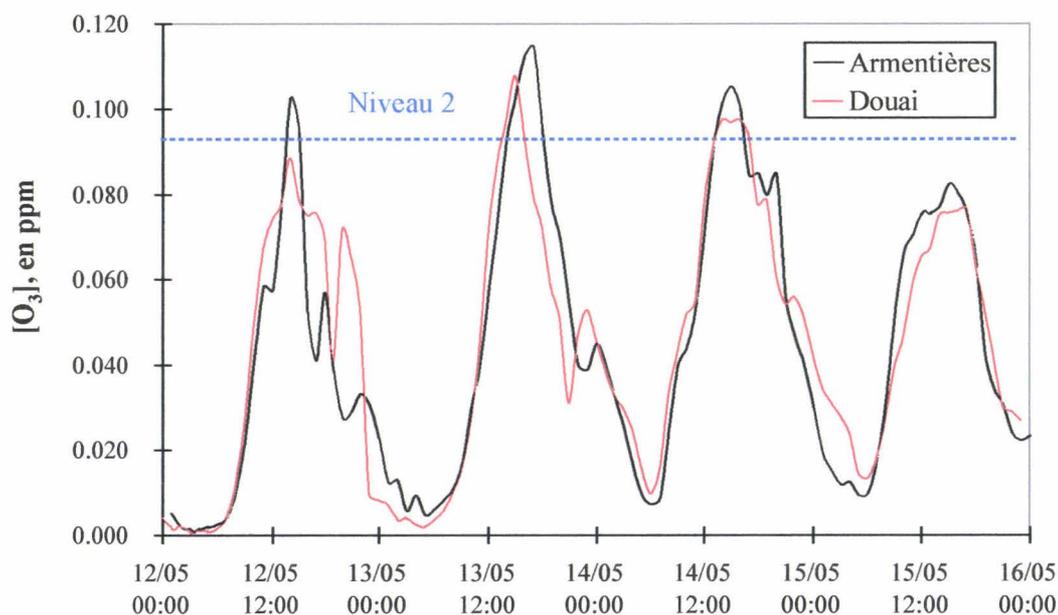
Durant la période du 12 au 15 mai, des conditions météorologiques exceptionnelles pour la saison, cumulées à des grèves de transports en commun dans la région lilloise ont conduit à des concentrations d'ozone mesurées par les réseaux AREMALRT, REMARTOIS et REMASSE entraînant un dépassement du niveau 2. La région dunkerquoise fut épargnée par cet épisode de pollution puisque le maximum d'ozone mesuré par le réseau REMADEC durant cette période fut de 49 ppb.

Date	Maximum d'ozone observé dans la région	Nombre de stations dépassant 180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ *	Nombre total d'heures de dépassement
12/05/98	103 ppb	3	8
13/05/98	114 ppb	6	14
14/05/98	108 ppb	2	5
15/05/98	82 ppb	0	0

Tableau II-1 : Concentrations en ozone mesurées dans la région durant l'épisode

(*180 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (93 ppb à 20°C) représentent le seuil d'information de niveau 2)

Nous présentons figure II-2 les concentrations d'ozone mesurées dans les stations d'Armentières et de Douai, où les maxima d'ozone ont dépassé le seuil d'information de niveau 2.



FigureII-2 : Concentrations en ozone mesurées dans deux stations durant l'épisode

Durant cet épisode, nos deux laboratoires, LC3 et LOA, ont donc tâché de recueillir :

- les mesures d'irradiance et d'épaisseur optique indispensables à une détermination précise des fréquences de photolyse (cf. chapitre III)

- des données concernant la structure verticale de l'atmosphère, par des radiosondages à ballon captif réalisés à proximité de l'agglomération lilloise

Afin d'obtenir les données météorologiques et de qualité de l'air nécessaires au modèle, nous avons par ailleurs sollicité la collaboration :

- de Météo France
- des quatre réseaux de surveillance de la qualité de l'air de la région Nord Pas-de-Calais, ainsi que celle du réseau belge CELINE

Nous détaillerons ces différents points dans la suite de ce chapitre.

II - 2. Sélection du domaine

2.1 La région Nord Pas-de-Calais

La taille et la localisation du domaine modélisé définissent les données requises pour la modélisation. Il faut donc prendre garde, en sélectionnant le domaine, aux points suivants :

1. les vents locaux pouvant exister
2. la localisation des sources majeures de polluants primaires
3. la localisation des stations des réseaux de surveillance de la qualité de l'air et des récepteurs importants (essentiellement la population)
4. le besoin de minimiser les effets de l'incertitude sur les conditions aux limites du domaine sélectionné

Considérant la pollution photochimique dans la région Nord Pas-de-Calais, il aurait été logique de choisir une entité géographique « complète », à savoir inclure dans le domaine non seulement toute la région mais également les régions côtières belge et anglaise (fig. II-3), et de ce fait la Manche. Ceci permettrait de tenir compte

- des phénomènes de transport transfrontaliers et transmaritimes

- des phénomènes météorologiques fréquents dans les zones côtières, à savoir les brises de mer et de terre.

Cependant, il nous a été nécessaire de faire un compromis entre taille du domaine et possibilités techniques. En effet, prendre en compte un domaine trop grand se révélait très « gourmand » au niveau de la collecte des données, d'autant que les dites données risquaient de ne pas être facilement accessibles si elles se situaient hors de nos frontières, sans le soutien d'un programme de recherche transfrontalier de type INTERREG. D'autre part, nous désirions utiliser une résolution assez fine ($2 \times 2 \text{ km}^2$), et un domaine trop important aurait pu excéder nos capacités actuelles de calcul.

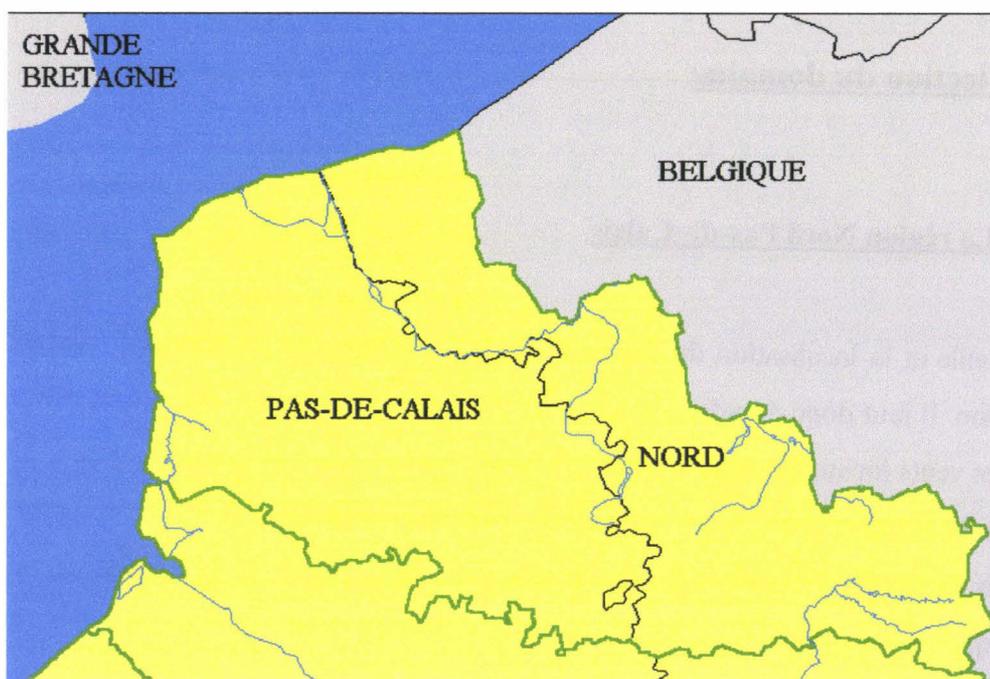


Figure II-3 : Région Nord Pas-de-Calais et environnement géographique

Il est recommandé par l'E.P.A. [E.P.A., 1991] :

- d'inclure dans le domaine modélisé les sources surfaciques importantes
- de disposer d'un maximum de points de mesures permettant la validation de la modélisation
- si de grandes incertitudes existent sur les conditions aux limites, de situer les frontières en aval à une distance assez grande pour minimiser les effets des conditions aux limites sur les concentrations au centre du domaine.

Nous avons donc tenté d'inclure dans le domaine :

- les sources majeures présentes dans la région Nord Pas-de-Calais
- un maximum de stations de mesures des différents réseaux de surveillance

2.1.1. Les sources majeures

Le but du présent travail est une étude de la pollution photochimique dans la région. Il est donc nécessaire d'identifier en premier lieu les principales sources des précurseurs du smog photochimique : oxydes d'azote NO_x et Composés Organiques Volatils COV. Or, le Nord Pas-de-Calais est caractérisé par :

- une activité industrielle importante, localisée principalement dans la région dunkerquoise
- une forte densité de population, impliquant une circulation automobile conséquente

C'est en outre une zone de transit, au carrefour de l'Europe, sillonnée de grands axes routiers où le trafic est intense, notamment en ce qui concerne les poids lourds.

Il convient donc d'englober les deux zones émettrices principales (Dunkerque et Lille), en évitant au maximum d'avoir d'autres émetteurs importants trop « proches » de la frontière du domaine. Cependant, ne voulant pas étendre outre mesure notre zone de calcul, nous avons exclu la ville de Gand, qui se trouve située juste à l'extérieur de notre domaine, au nord-est. Inclure Gand dans notre domaine nous aurait en effet conduit à agrandir considérablement ce dernier vers le Nord, en territoire belge. Or, nous craignons de manquer de données pour cette zone, ce qui explique notre choix. Il conviendra de prendre particulièrement garde aux conditions aux limites introduites à ce niveau.

2.1.2. Les réseaux de surveillance de la qualité de l'air

Nous avons également cherché à savoir quelles étaient les données disponibles en permanence dans la région, ce qui nous amène à décrire les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Quatre réseaux couvrent la région Nord Pas-de-Calais :

- le réseau de Dunkerque et Calais, l'AREMADEC, créé en 1988 et récemment renommé OPAL'AIR
- le réseau de Lille Roubaix Tourcoing, l'AREMA LRT
- le réseau du bassin Artésien, l'AREMARTOIS
- le tout jeune réseau de la Scarpe, l'AREMASSE

Afin de disposer d'un maximum de points de mesures permettant d'une part d'initialiser le modèle et d'autre part de valider les calculs effectués par ce modèle, nous avons voulu englober la majeure partie des stations de ces quatre réseaux dans le domaine de calcul. Nous avons en outre pu bénéficier des données du réseau belge CELINE. L'implantation des stations de mesures est indiquée plus loin (cf. § 5.2.).

2.2. Domaine choisi

2.2.1. Localisation

Le domaine finalement choisi, présenté figure II-4, comporte une partie non négligeable en territoire belge. Ceci répond à une attente de nos voisins, notamment curieux de connaître les répercussions des émissions de la région de Lille sur la qualité de l'air en Belgique. Il s'étend sur 14 136 km² : 124 km d'est en ouest et 114 km du sud au nord. Son origine (extrémité sud-ouest) est située dans la zone UTM n° 31 ($X_{UTM} = 426,75 \text{ km}$; $Y_{UTM} = 5 551 \text{ km}$)

Il est évident que dans les suites de la présente étude, il est envisagé d'étendre le domaine de calcul, afin de pouvoir modéliser la région présentée figure II-3. Une collaboration devra alors être entreprise avec nos voisins belges et anglais.

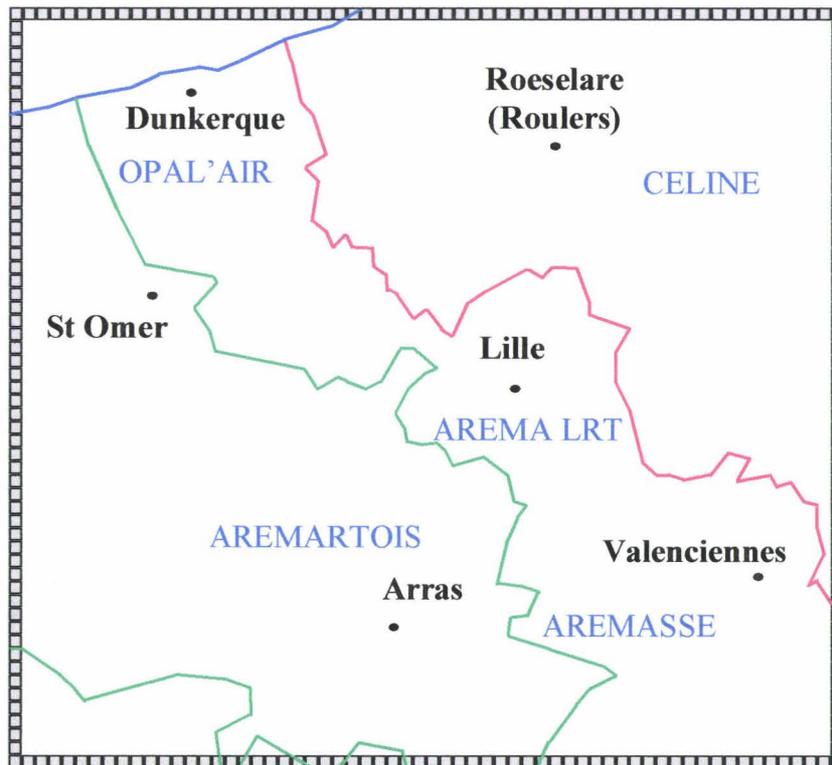


Figure II-4 : Domaine de modélisation utilisé au cours de cette étude

Nous allons à présent discuter du maillage choisi pour la modélisation par l'U.A.M. IV, puisqu'elle conditionne la résolution de la collecte des données d'entrée décrite par la suite.

2.2.2. Maillage du domaine

Dimension horizontale des cellules

L'U.A.M. IV utilise, comme beaucoup de modèles eulériens de qualité de l'air, un maillage horizontal régulier, homogène sur l'ensemble du domaine. Le choix de ce maillage est basé sur :

- la sensibilité des concentrations prédites à la taille horizontale des cellules de la grille
- la résolution des données de qualité de l'air et des données météorologiques observées et/ou des données d'émissions

Généralement, une grande dimension de cellules engendre un "lissage" des gradients d'émissions, des champs de vents, de la variation spatiale de la hauteur de mélange, qui conduit en retour à un lissage des champs de concentrations calculées. Cependant, cet inconvénient est contrebalancé par le fait que la taille de stockage mémoire nécessaire ainsi que le temps de calcul requis sont considérablement diminués.

Des études précédentes menées grâce au modèle U.A.M. ont utilisé des dimensions de cellules de l'ordre de $2 \times 2 \text{ km}^2$ à $8 \times 8 \text{ km}^2$, une résolution de $5 \times 5 \text{ km}^2$ étant généralement compatible avec les possibilités de calcul et avec le développement des inventaires d'émissions. Il est recommandé [E.P.A., 1991] de choisir un maillage compris entre $2 \times 2 \text{ km}^2$ et $5 \times 5 \text{ km}^2$.

Nous avons choisi pour cette étude un maillage de $2 \times 2 \text{ km}^2$, qui nous conduit donc à un total de 3 534 mailles (62 mailles selon x, d'est en ouest et 57 mailles selon y, du sud au nord), soit $14\,136 \text{ km}^2$ au sol.

Nombre de couches verticales

Généralement, un compromis est nécessaire entre le nombre de couches verticales, la quantité et la qualité des données disponibles en altitude, et les capacités de calcul. Il est important que les sources dites « ponctuelles » soient précisées à l'altitude appropriée. En effet, les polluants de ces panaches ont des hauteurs de rejet effectives situées dans des couches bien au-dessus de la surface du sol. La simulation de la chimie entre des panaches individuels et l'environnement peut être considérablement affectée par la manière dont le modèle simule le mélange de ces panaches avec l'air ambiant. Nous noterons au passage que les applications précédentes de l'U.A.M. ont généralement utilisé 4 ou 5 niveaux verticaux, avec deux couches

entre la surface et la hauteur de mélange, et trois couches entre la hauteur de mélange et le haut de la région modélisée. Dans cette étude, nous avons utilisé une résolution de 5 couches.

II - 3. Inventaire des émissions

3.1. Différents types de sources de polluants primaires

Les sources d'émissions polluantes dans l'atmosphère peuvent être classifiées selon différentes méthodes, par exemple :

- leur situation géographique
- leur secteur d'activité

Selon leur situation géographique

Sur le plan « horizontal », on distingue les sources

- ponctuelles : une cheminée, par exemple
- linéaires : telles les voies de circulation automobile
- surfaciques : zone urbaine ou forêt

Sur le plan « vertical », on distinguera les émissions :

- au niveau de la surface (transports routiers ou agriculture)
- dans les couches plus élevées de l'atmosphère (cheminées industrielles)

Selon le secteur d'activité

On distingue ainsi :

- les industries
- le secteur tertiaire, résidentiel (essentiellement chauffage domestique)
- les transports

➤ l'agriculture

On peut ajouter à tous ces secteurs de l'activité humaine les sources biogéniques (forêts, marécages, ...etc.)

On établit également souvent la distinction entre les sources fixes et les sources dites mobiles, c'est-à-dire dues aux transports.

La DRIRE nous donne un inventaire des émissions de la région (principaux chiffres donnés par le tableau II-2), qui nous permet d'établir une répartition des émissions d'oxydes d'azote et de COV pour les différents secteurs d'activités (figure II-5).

	Région Nord – Pas-de-Calais	Part de la région dans les rejets français	« Gros » rejets régionaux recensés en 1996
SO ₂	92 400 t dont industrie : 69 300 t	9,3 %	23 (plus de 500 t/an)
NO _x	109 400 t dont industrie : 40 250 t	6,5 %	16 (plus de 500 t/an)
Poussières	28 000 t dont industrie : 11 500 t	13 %	18 (plus de 100 t/an)
COV	132 630 t dont industrie : 43 090 t	4,8 %	29 (plus de 150 t/an)
Taxe Parafiscale	23,3 MF	11 %	177 établissements

Tableau II-2 : Les chiffres clefs du Nord Pas-de-Calais [DRIRE, 1997]

Pour les précurseurs du smog, les principales sources de la région sont, comme le montre la figure II-5, le secteur industriel au sens large (i.e. en y incluant tout ce qui concerne la production et la transformation d'énergie) et le secteur des transports.

Dans un premier temps, nous avons voulu tenir compte des plus gros rejets, afin d'obtenir un premier cadastre d'émissions susceptible d'être affiné au fil du temps. Nous nous

sommes donc essentiellement concentrés sur les deux secteurs cités ci-dessus. Nous avons donc négligé pour le moment le secteur tertiaire, l'agriculture et les émissions biogéniques.

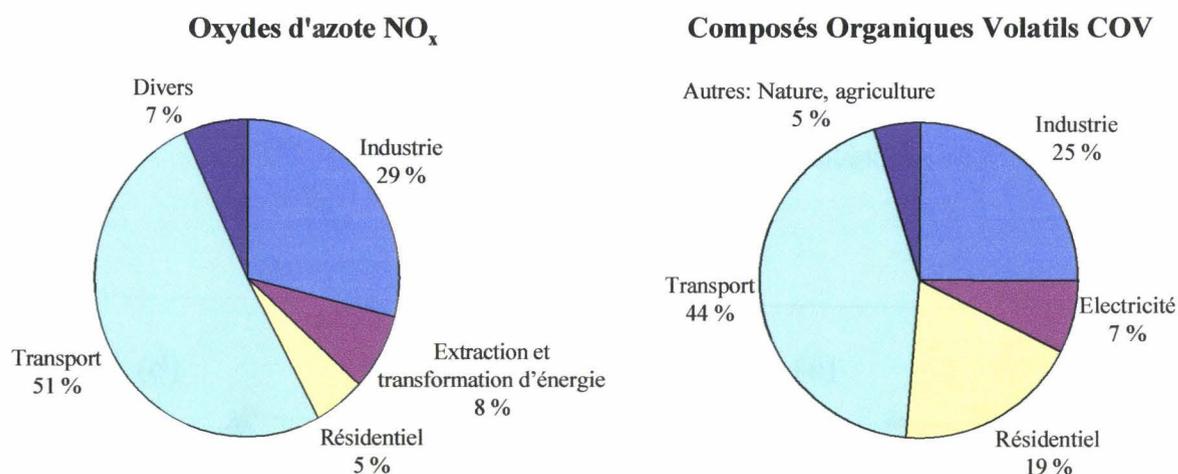


Figure II-5 : Répartition des émissions de précurseurs du smog photochimique entre les différents secteurs d'activités dans la région NORD [DRIRE, 1997]

En ce qui concerne le secteur tertiaire, nous l'avons exclu dans notre premier inventaire pour la simple raison qu'il consiste essentiellement en chauffages domestiques. L'activité de ces derniers est certainement faible durant les épisodes de pollution photochimique, caractérisés par de forts ensoleillements et des températures à l'avenant.

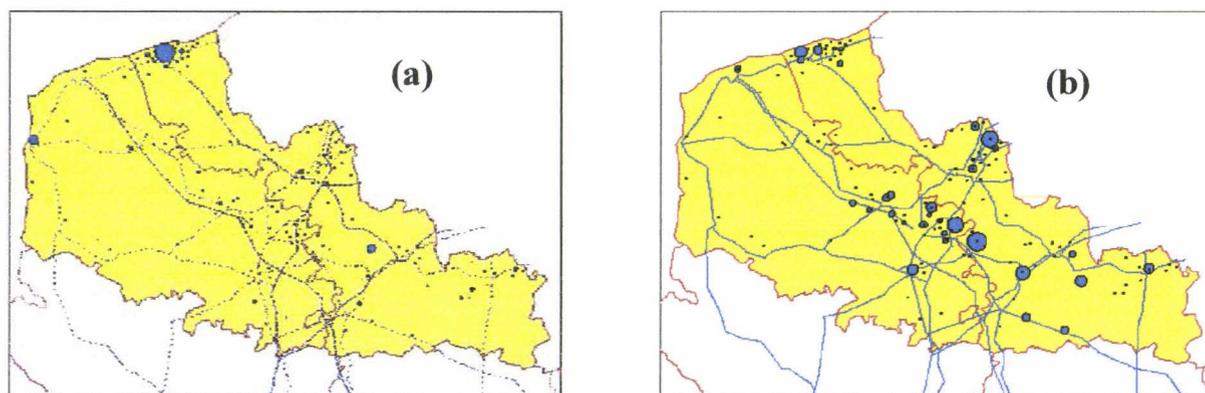
Nous actualisons en ce moment notre cadastre par une étude sur les sources biogéniques et l'agriculture, qui requiert en premier lieu des informations sur l'occupation des sols. Les données étant assez longues à nous parvenir, nous ne tiendrons pas compte de ce type de sources dans le présent travail.

Nous présenterons donc ici le cadastre réalisé au niveau de notre domaine de calcul pour :

- les sources industrielles (sources fixes)
- les transports routiers (sources mobiles)

3.2. Inventaire des sources industrielles

Dans cette étude, nous avons négligé, nous le rappelons, les émissions de SO₂ et de poussières. Nous nous sommes essentiellement concentrés sur les précurseurs du smog photochimique : oxydes d'azote (NO_x) et Composés Organiques Volatils (COV). Les inventaires d'émissions de la DRIRE nous ont permis d'identifier dans un premier temps les principales sources de ces précurseurs dans la région (figures II-6a et II-6b).



Figures II-6 : Principales sources industrielles d'oxydes d'azote (a) et de Composés Organiques Volatils (b) dans le Nord Pas-de-Calais, DRIRE, 1997

Les paramètres importants à connaître dans le cas des sources ponctuelles sont :

- la localisation spatiale, en coordonnées (x,y)
- les quantités de polluants rejetés (généralement exprimées en kg/h)
- l'altitude à laquelle ces polluants sont injectés dans l'atmosphère.

Pour obtenir ces différentes informations, nous avons sollicité la collaboration :

- pour la France, de la DRIRE
- pour la Belgique, du VMM (Vlaamse MilieuMaatschappij)

Localisation spatiale des sources industrielles prises en comptes

Dans un premier temps, nous avons pris en compte uniquement les sources industrielles présentant les rejets les plus importants, c'est-à-dire plus de 500 t/an d'oxydes d'azote NO_x et plus de 150 t/an de COV. Ceci nous conduit à un total de 41 sources (dont 35 en France) sur l'ensemble de notre domaine. Leur localisation spatiale est présentée figure II-7 :

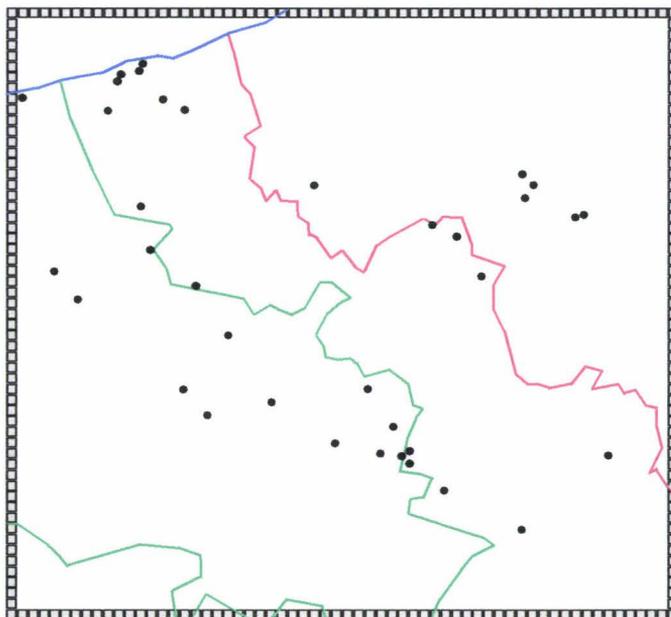


Figure II-7 : Localisation des principales sources industrielles dans notre domaine

Quantités de polluants rejetés

Nous disposons à ce niveau de deux sources d'informations. La DRIRE communique, pour l'ensemble des sources fixes soumises à la taxe parafiscale, les émissions en tonne/an de différents polluants, dont les oxydes d'azote et les COV.

D'autre part, deux thèses ont été menées dans notre équipe concernant la quantification des émissions des sources fixes dans la région de Dunkerque [Ghandour, 1996 ; Mazzuca, 1997]. Ces deux thèses, à caractère confidentiel, ont pu être menées à bien grâce à la collaboration de nombreux industriels de la région. Les données recueillies par ces travaux nous ont permis de compléter en partie la base de données de la DRIRE. Cependant, il est parfois difficile de corréliser ces données expérimentales avec les informations fournies par la

DRIRE. De nombreuses incertitudes subsistent, notamment au niveau de la répartition des COV dans les différentes familles de réactivité structurale. D'autre part, de nombreuses industries ont pour le moment été négligées par l'inventaire, mais devront être prises en compte dans les travaux futurs. L'inventaire présenté ici est loin d'être exhaustif.

Altitude effective de rejet

Les gaz rejetés dans l'atmosphère par les cheminées industrielles ont généralement une densité différente de celle de l'air ambiant, et ils ont souvent tendance à s'élever rapidement au-dessus de la cheminée. On appelle **hauteur effective de la source** l'altitude effective atteinte par la ligne centrale du panache industriel. Elle dépend aussi bien de propriétés intrinsèques de la source (telles que hauteur de cheminée ou température des effluents gazeux) que des conditions météorologiques extérieures (vitesse du vent et stabilité atmosphérique). La différence entre la hauteur effective H du rejet et la hauteur réelle h_0 de la cheminée est appelée sur-hauteur ou encore surélévation du panache Δh (figure II-8). Il existe de nombreuses méthodes semi-empiriques permettant d'estimer la surélévation Δh [Zanetti, 1990].

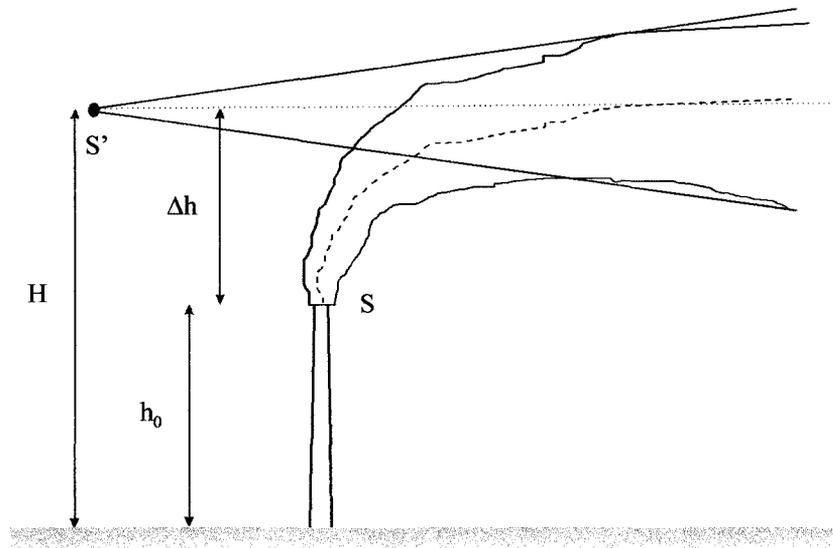


Figure II-8 : Surélévation d'un panache industriel.

Pour étudier la dispersion des effluents industriels provenant de la cheminée de hauteur h_0 , on calculera tout d'abord la hauteur effective de la source en fonction notamment des

conditions météorologiques du jour étudié, puis on considérera la dispersion des polluants issus d'une source fictive S' située à cette altitude.

Le VMM nous a fourni les informations concernant la hauteur des sources, la température des effluents gazeux, et autres données nécessaires au calcul de la surhauteur. Pour la France, malheureusement, nous n'avons pas encore pu recueillir toutes ces données. En effet, elles ne sont pas centralisées au niveau de la DRIRE du Nord Pas-de-Calais, et nous n'avons pas encore, faute de temps, pu recueillir les informations correspondantes pour chacune des industries étudiées. Nous avons donc dans ce cas utilisé des valeurs estimées.

Spéciation des Composés Organiques Volatils

Comme nous l'avons vu au chapitre I (tableau I-7), tous les Composés Organiques Volatils ne présentent pas la même réactivité vis-à-vis de la formation de l'ozone et des autres oxydants photochimiques. Les données concernant les COV totaux ne sont donc pas suffisantes à la modélisation du smog. Il nous faut également disposer de spéciations de COV, c'est à dire d'une estimation des COV les plus importants dans les effluents gazeux selon le type d'industrie. Ces COV doivent ensuite être répartis dans les familles de réactivité du mécanisme CB-IV (qui sera décrit au chapitre III), avant d'être introduits dans le modèle.

Dans un premier temps, nous avons utilisé des données de l'U.S. E.P.A. pour réaliser cette spéciation. Nous avons ainsi sélectionné 19 profils [*E.P.A.*, 1992], correspondant aux types d'industrie présents dans notre inventaire. Il est prévu par la suite de modifier ces profils en utilisant des données nationales (ADEME) ou européennes. Une étude de sensibilité quant à la réponse du modèle à ces différentes spéciations serait en outre intéressante à mener, mais ne sera pas, faute de temps, présentée dans le cadre du présent travail.

3.3 Inventaires des émissions des sources mobiles

Les émissions dues au trafic automobile peuvent être réparties en deux catégories :

- **les émissions dues aux grands axes** (autoroutes, voies nationales ou départementales) : pour ces voies principales de circulation existent généralement des comptages véhiculaires permanents, disponibles auprès des Directions Départementales de l'Équipement.
- **les émissions surfaciques diffuses** (petites voies de circulation, centres urbains) : ces émissions se sont avérées les plus délicates à quantifier, par manque de données.

La menée de notre inventaire d'émissions de sources mobiles s'est effectuée en deux temps :

Nous nous sommes tout d'abord attachés à quantifier le plus précisément possible les émissions dues aux axes principaux de circulation du Nord Pas-de-Calais. Les grands axes routiers, à savoir les autoroutes, nationales et départementales principales sillonnant la région, ont été étudiés et les données correspondantes intégrées dans un logiciel mis au point dans notre équipe afin d'évaluer les émissions automobiles correspondantes.

Nous avons ensuite tenté d'estimer les sources surfaciques diffuses, et nous avons sommé leur contribution à celle des grands axes.

3.3.1. Emissions dues aux grands axes de circulation

Afin de réaliser un cadastre d'émissions de sources mobiles, un modèle baptisé POLEMI a été développé, en collaboration avec notre équipe, par M. Y. TINEL, du Centre de Ressources Informatiques de l'Université de Lille I. Il a été appliqué pour la première fois à la région de Dunkerque [Adnot, 1996].

Principe du modèle POLEMI

La modélisation des émissions polluantes automobiles débute par la modélisation des voies de circulation principales de la région étudiée. Nous avons pour cela numérisé une carte

des autoroutes, routes nationales et départementales principales. Chaque voie est représentée par un ensemble de vecteurs, et les intersections correspondent à des noeuds.

Sur le fond de cette carte, nous superposons ensuite un maillage, composé de cellules rectangulaires, de taille homogène sur l'ensemble du domaine. La dimension des cellules est modulable selon la précision spatiale souhaitée pour le cadastre d'émissions. Pour ce travail, nous avons choisi une résolution de 2×2 km², qui correspond au maillage des simulations effectuées par la suite avec le modèle U.A.M..

Dans chacune des mailles, pour une tranche horaire donnée (H-1, H), les émissions du polluant considéré sont tout d'abord calculées pour chaque type de voie V, caractérisée par une vitesse moyenne. Ces différentes contributions $E_{v,H}$ sont ensuite sommées pour obtenir la valeur de l'émission totale du polluant dans la maille considérée. Pour obtenir cette émission par voie, il nous faut faire le produit de deux facteurs :

- le coefficient unitaire d'émission pour les voies V : C_v (exprimé en g/km)
- le kilométrage total parcouru par l'ensemble des véhicules sur le type de voie V pour la tranche horaire considérée, $K_{v,H}$

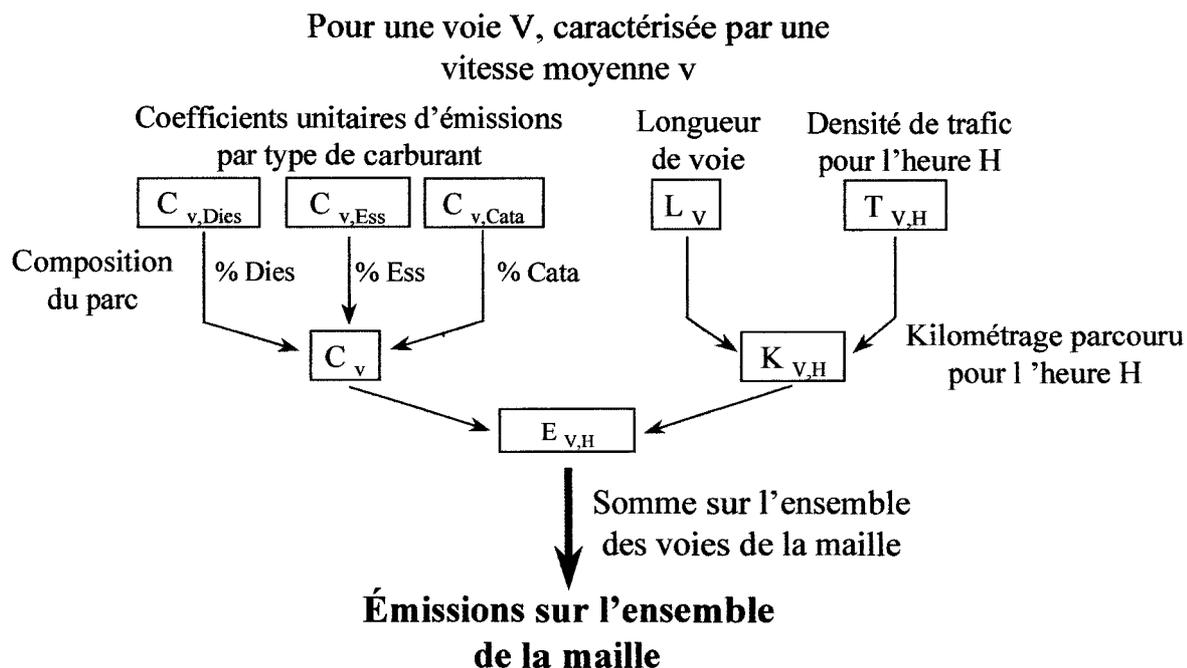


Figure II-9 : Principe du logiciel POLEMI

Les émissions unitaires

Les émissions unitaires de polluants dépendent de plusieurs facteurs, et notamment :

- de la nature du véhicule (technologie essence, diesel, ...)
- de l'existence éventuelle d'une technologie de dépollution (pot catalytique)
- de la vitesse moyenne des véhicules, comme le montre la figure II-10

Les émissions dépendant fortement de la vitesse des véhicules, il est donc important de distinguer les voies en fonction de la vitesse moyenne à laquelle on y circule. L'Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité (INRETS), lors de l'Enquête sur l'Utilisation REelle des Véhicules (EUREV), a ainsi classé les voies de circulation en quatre catégories, caractérisées chacune par une vitesse moyenne [André *et al.*, 1986]. Ces catégories sont elles même divisées en 10 sous-groupes (tableau II-3), dont les cinématiques sont présentées figure II-11. Nous disposons pour ces cycles de conduite de valeurs récentes de coefficients d'émissions unitaires établis par L'INRETS [Joumard *et al.*, 1995].

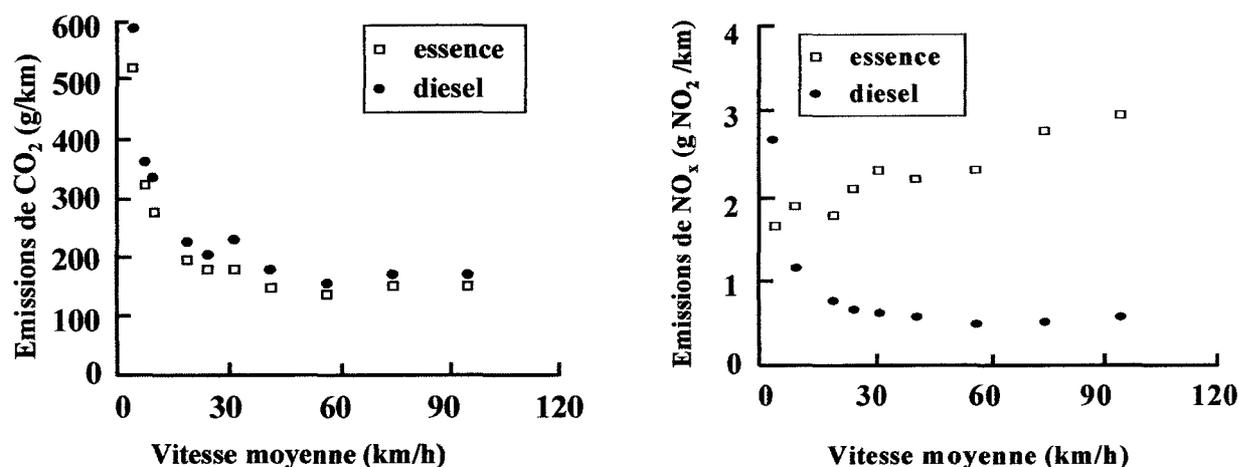


Figure II-10 : Evolution des coefficients unitaires d'émissions en fonction de la vitesse moyenne des véhicules [Joumard *et al.*, 1990].

CYCLES	Vitesse moyenne réelle (km/h)
Urbain lent 1	3.8
Urbain lent 2	7.4
Urbain fluide 1	10.0
Urbain fluide 2	19.3
Urbain fluide 3	24.5
Routier 1	31.4
Routier 2	41.4
Routier 3	56.5
Autoroutier 1	74.2
Autoroutier 2	94.5

Tableau II-3 : vitesse moyenne sur les différents types de voies (d'après *Joumard et al., 1990*)

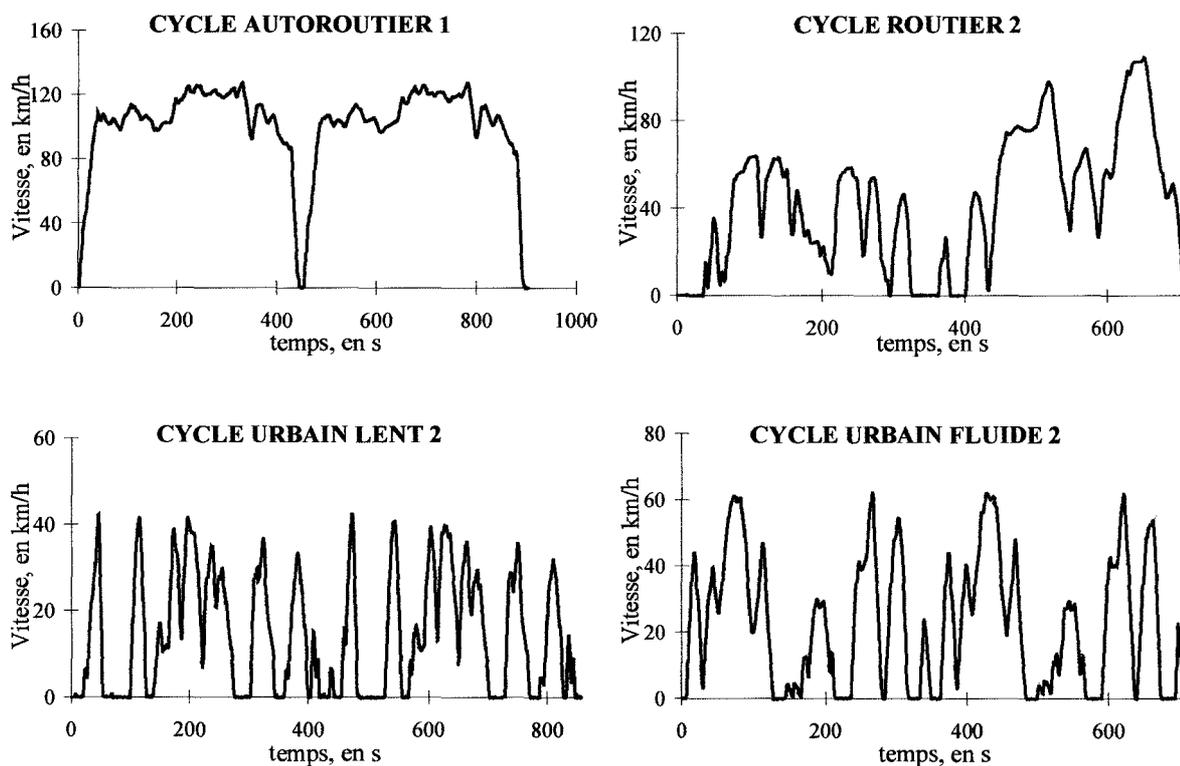


Figure II-11 : Cinématique des cycles de conduite sélectionnés

L'expression de C_v fait en outre intervenir la composition du parc automobile. Les véhicules ont été classés en trois catégories, selon le type de carburant qu'ils utilisent :

Catégorie	Carburant	Fraction du parc automobile *
Essence	Super Plombé	%Ess = 22,8 %
Catalysé	Super Sans Plomb	%Cata = 43,6 %
Diesel	Gazole	%Dies = 33,3 %

(* d'après une enquête *SOFRES* de 1997)

Tableau II-4 : Les catégories de véhicules utilisées dans le modèle POLEMI

Nous avons ignoré pour le moment les véhicules fonctionnant au GPL, d'une part parce qu'ils ne représentent qu'une faible fraction du parc automobile (0,3 % selon la *SOFRES*) et d'autre part parce que nous ne disposons pas actuellement de valeurs de coefficients unitaires d'émissions pour ce type de véhicules.

L'expression du coefficient unitaire d'émission C_v d'un polluant pour un type de voie caractérisée par la vitesse moyenne v sera donc :

$$C_v = C_{Ess,v} \times \%Ess + C_{Cata,v} \times \%Cata + C_{Dies,v} \times \%Dies \quad (II-1)$$

où : ➤ $C_{Ess,v}$; $C_{Cata,v}$; $C_{Dies,v}$ sont les émissions unitaires des différents types de véhicules à la vitesse moyenne v , en g/km
 ➤ %Ess, %Cata, %Dies sont les proportions relatives des différentes catégories dans le parc, en pourcentages

Les coefficients unitaires par type de carburant utilisés pour les véhicules légers proviennent de mesures effectuées par l'INRETS, sur banc à rouleaux, en suivant les cinématiques décrites figure II-11. Ils sont présentés tableau II-5.

	Cycle	Vitesse moyenne (km/h)	CO (g/km)	HCNM (g/km)	NOx (g/km)
Essence	Urbain lent 2	7,3	76,5	7,55	1,40
	Urbain fluide 2	19,2	36,5	4,01	1,66
	Routier 2	41,2	19,6	2,53	2,31
	Autoroutier 1	74,2	11,6	1,43	3,46
Essence à catalyseur	Urbain lent 2	7,3	3,54	0,440	0,361
	Urbain fluide 2	19,2	1,14	0,115	0,388
	Routier 2	41,2	0,90	0,098	0,445
	Autoroutier 1	74,2	1,00	0,087	0,815
Diesel	Urbain lent 2	7,3	2,73	0,425	1,444
	Urbain fluide 2	19,2	1,09	0,184	0,827
	Routier 2	41,2	0,65	0,116	0,611
	Autoroutier 1	74,2	0,52	0,106	0,611

Tableau II-5 : Coefficients unitaires d'émissions des Véhicules Particuliers, par type de carburant utilisé [Joumard, 1990]

Nous avons en outre inclus les Véhicules Lourds dans notre cadastre, à hauteur de 20 % sur les autoroutes et 10 % sur les nationales. Ces chiffres correspondent à des moyennes effectuées à partir des données des différents points de comptage. Nous avons cependant exclu les quelques cas où le pourcentage des véhicules lourds était beaucoup plus important (il arrive que l'on trouve 40 % de poids lourds au niveau des frontières par exemple). Ce traitement devra être affiné par la suite, de manière à tenir compte des pourcentages réels de poids lourds au niveau de chacun des points de comptage. Nous donnons tableau II-6 les coefficients unitaires d'émissions utilisés pour les Véhicules Lourds. La répartition entre les deux catégories de véhicules lourds est celle donnée par le COPERT II.

Catégorie de poids lourds	Type de voie	CO (g/km)	HCNM (g/km)	NO _x (g/km)
Diesel 3,5-15 t	Route	2,9	0,8	14,4
	Autoroute	2,9	0,8	14,4
Diesel > 15 t	Route	3,7	3,0	24,1
	Autoroute	3,1	2,4	19,8

Tableau II-6 : Coefficients unitaires utilisés pour les Véhicules Lourds, d'après Eggleston et al. [1989]

Le kilométrage parcouru par l'ensemble des véhicules

Les grands axes choisis pour l'étude sont au nombre de 75, et ont été répartis dans les différentes catégories de voies, comme indiqué ci-dessus. Pour obtenir des données de comptages véhiculaires au niveau de ces voies, nous avons sollicité divers organismes. Nous avons ainsi obtenu l'aide gracieuse :

- des Directions Départementales de l'Équipement du Nord et du Pas de Calais
- des Communautés Urbaines de Lille et de Dunkerque
- de la ville de Valenciennes
- du Ministère Fédéral des Communications et de l'Infrastructure de Belgique
- du département de l'Environnement et de l'Infrastructure du Ministère de la Communauté Flamande

Nous avons ainsi pu traiter 233 points de comptages et bénéficier de nombreuses informations sur le trafic de la région Nord Pas-de-Calais et de la Belgique (cf. tableau II-7).

Type de voie	Nombre de voies	Longueur totale (km)	Nombre de points de comptage	Vitesse moyenne (km/h)
Autoroutier	13	643	59	74,2
Routier	33 nationales	1346	114	41,2
	29 départementales	725	60	41,2

Tableau II-7 : Grands axes considérés dans le cadastre des émissions

Les points de comptage exploités ont une résolution de l'ordre de l'heure. Nous pouvons donc attribuer à chaque point non seulement le nombre de véhicules total ayant circulé dans la journée au niveau de ce point mais également un profil horaire, tel celui présenté figure II-12.

Les voies numérisées ont été entrées dans le modèle sous forme vectorielle. Le programme est donc capable de calculer la longueur totale de voie en sommant les longueurs des différents vecteurs. Il est ainsi possible de connaître la longueur d'une portion de voie donnée dans chacune des mailles (L_V). On appelle $T_{V,H}$ le trafic (nombre de véhicules) sur la portion de voie V de la maille durant une tranche horaire ($H-1, H$). Il est obtenu grâce à une mesure directe s'il existe un point de comptage sur la voie dans la maille étudiée, ou par interpolation effectuée par le programme à partir des points de comptages les plus proches (en tenant bien entendu compte d'éventuelles intersections entre les voies). Le kilométrage parcouru par l'ensemble des véhicules circulant dans la maille se calcule donc, pour chaque type de voie, en multipliant ces deux termes :

$$K_{V,H} = L_V \times T_{V,H} \quad (II-2)$$

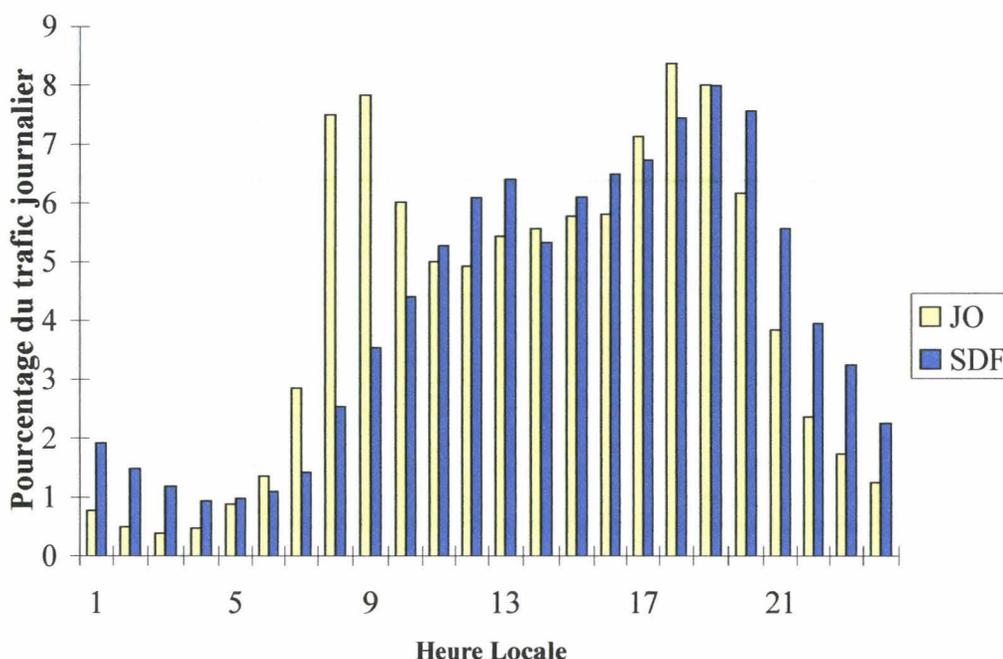


Figure II-12 : Exemple de profil horaire du trafic automobile : l'autoroute A1

(JO = Jour Ouvrable, SDF = Samedi, Dimanche et Jour Fériés)

Résultats obtenus

L'étude ainsi menée nous a permis d'estimer les émissions relatives aux grands axes. Nous présentons figure II-13 un exemple de « carte d'émissions » obtenue par le modèle POLEMI.

Ce modèle réclame, nous l'avons vu, de nombreuses données d'entrée d'origines diverses, notamment sur le réseau routier de la région, sur le parc automobile français, les caractéristiques du trafic automobile sur les différentes voies et les émissions unitaires de polluants provenant de véhicules français (nous noterons au passage que nous ne disposons actuellement pas de mesures effectuées sur des véhicules belges). Un temps certain a été nécessaire pour collecter toutes ces informations, et pour les traiter. Ce travail a été en grande partie mené par M^{lle} Stéphanie Hue dans le cadre d'un stage DEA accompli au sein de notre équipe [Hue, 1999].

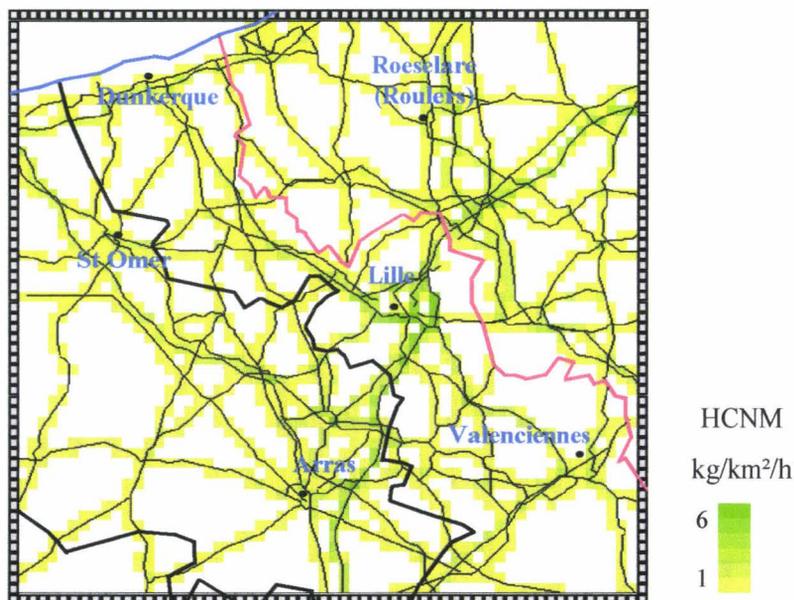


Figure II-13 : Exemple de résultat du modèle POLEMI : émissions en Hydrocarbures Totaux Non Méthaniques, un jour ouvrable, de 12 à 13 heures

Emissions par évaporation

Les calculs effectués par POLEMI tiennent en outre uniquement compte des émissions à l'échappement. Or, il convient d'y ajouter, pour les Hydrocarbures Totaux, la contribution des émissions dues aux phénomènes d'évaporation. Le COPERT II estime la part des émissions par évaporation dans les émissions totales d'HCNM à 10 % pour les autoroutes et les voies rurales. Nous nous sommes basés sur cette donnée pour estimer les émissions par évaporation à ajouter aux émissions par échappement données par POLEMI.

3.3.2. Emissions des sources surfaciques diffuses

Une fois les grands axes modélisés, il nous fallait estimer la part des émissions dites « diffuses », à savoir les centres urbains et les voies secondaires réparties sur l'ensemble de notre domaine. Nous avons pour cela décidé d'adopter une méthodologie de type CORINAIR, en reliant les émissions à un « facteur d'activité », qui pour les émissions véhiculaires correspond à une densité de population. Afin de relier cette densité aux émissions, nous nous sommes reportés à l'inventaire régional du CITEPA [*Fontelle et al., 1997*].

Densité de population

Le calcul des densités de population a été effectué grâce aux données du recensement de 1990 . Nous avons estimé un accroissement probable de la population pour l'année 1998 en comparant l'évolution survenue entre les recensements de 1982 et 1990. Nous n'avons pas pu calculer les densités de population pour chacune des villes de notre domaine, car ce travail se serait avéré beaucoup trop long. Nous avons donc réparti le domaine en plusieurs zones de densité, indiquées par le tableau II-8. Nous remarquerons qu'au niveau des deux Communautés Urbaines, nous ne distinguons pas pour le moment le noyau urbain central de la périphérie. Nous tentons actuellement d'améliorer cette estimation, notamment grâce à une collaboration avec la Communauté Urbaine de Lille. En ce qui concerne la Belgique, nous ne disposons pas de données de recensement. Nous avons donc appliqué à la zone belge les densités urbaine et rurale calculées pour le département du Nord.

	densité (habitants/km²)
NORD	
Communauté Urbaine de Lille	1782
Communauté Urbaine de Dunkerque	859
Villes de plus de 10 000 habitants	1050
Villes de moins de 10 000 habitants et zone rurale	220
PAS DE CALAIS	
Villes de plus de 10 000 habitants	1590
Villes de moins de 10 000 habitants et zone rurale	169
BELGIQUE	
Villes de plus de 10 000 habitants	1050
Villes de moins de 10 000 habitants et zone rurale	220

Tableau II-8 : Densité de population dans les différentes zones considérées

Emissions unitaires

Afin de disposer d'un facteur unitaire d'émissions (en kg/habitant/h) pour les espèces étudiées, nous nous sommes référés à l'inventaire régional récemment mené par le CITEPA [Fontelle et al., 1997]. De manière à exclure les contributions des grands axes et à tenir uniquement compte des sources mobiles diffuses, nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux 8 unités urbaines distinguées par le CITEPA (Maubeuge, Douai, Valenciennes, Dunkerque, Lille, Béthune, Lens et Calais). Nous avons corrélé les émissions dues aux transports routiers avec les densités de population (figure II-14). Nous avons ainsi extrait des coefficients unitaires en tonne/habitant/an pour les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone et les Hydrocarbures Non Méthaniques .

Calcul des émissions des sources mobiles diffuses

Pour obtenir des émissions horaires pour chacune des espèces, nous avons converti les coefficients unitaires en kilogramme par jour, puis nous avons appliqué un profil horaire

moyen, obtenu grâce à des comptages véhiculaires urbains. Pour le moment, un seul profil est utilisé pour tout le domaine (correspondant à un point de comptage situé dans la ville de Lille). Ce paramètre sera affiné ultérieurement.

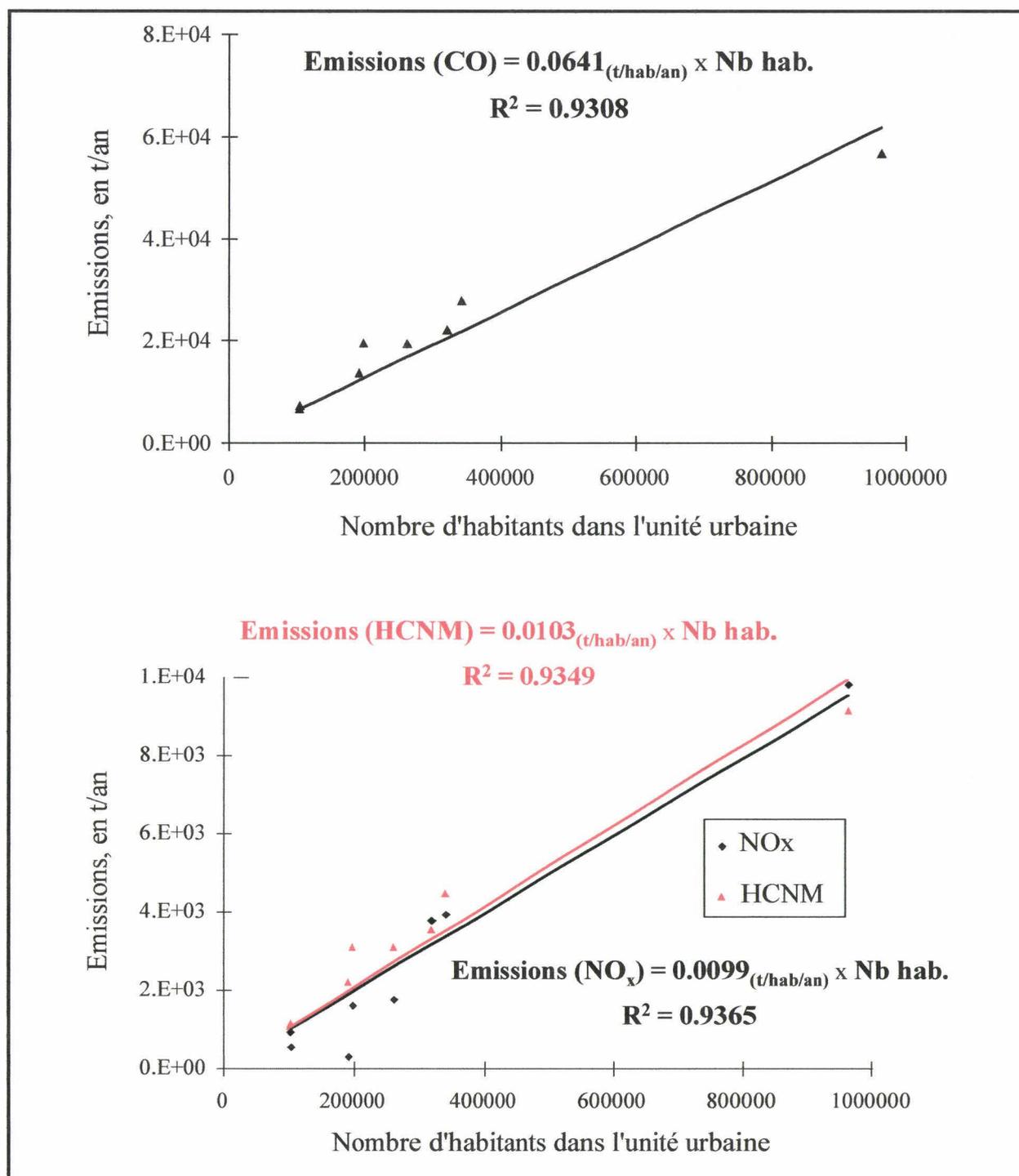


Figure II-14 : Emissions des unités urbaines corrélées au nombre d'habitants

3.3.2. Sommation des deux types de contributions

Afin d'obtenir le fichier d'émissions final, nous avons sommé les contributions des grands axes et des sources surfaciques diffuses. Nous avons ainsi obtenu une cartographie des émissions :

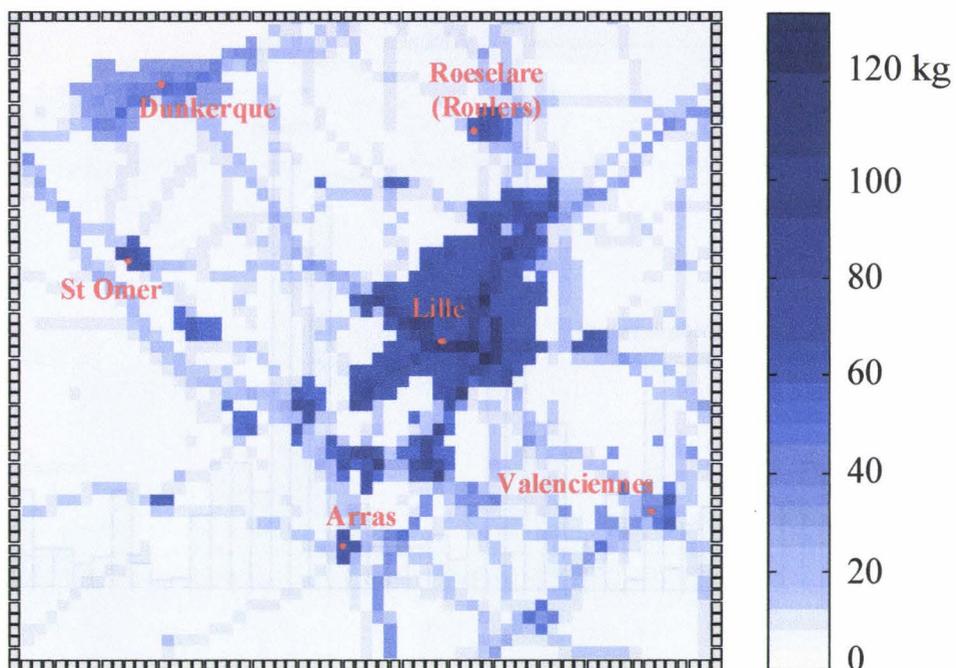
- de monoxyde de carbone CO
- des oxydes d'azote NO_x (exprimées en équivalent NO₂)
- des Hydrocarbures Totaux Non Méthaniques HCNM.

La figure II-15 présente des exemples de cadastres d'émissions véhiculaires ainsi obtenus pour notre domaine.

Afin d'introduire ces données dans un modèle de qualité de l'air utilisant le mécanisme Carbon Bond IV, tel que l'UAM-IV, il nous fallait ensuite répartir les émissions des HCNM dans les différentes familles de réactivité structurale du mécanisme. Pour cela, nous avons utilisé les spéciations européennes de *Derwent* (CORINAIR 90) ou de *Veldt* (COPERT II). Nous utilisons actuellement trois types de spéciation :

- échappement des véhicules essence (catalysés ou non)
- échappement des véhicules diesel
- évaporation des véhicules essence

Emissions de CO, de 10 à 11 heures



Emissions de NO_x, de 10 à 11 heures

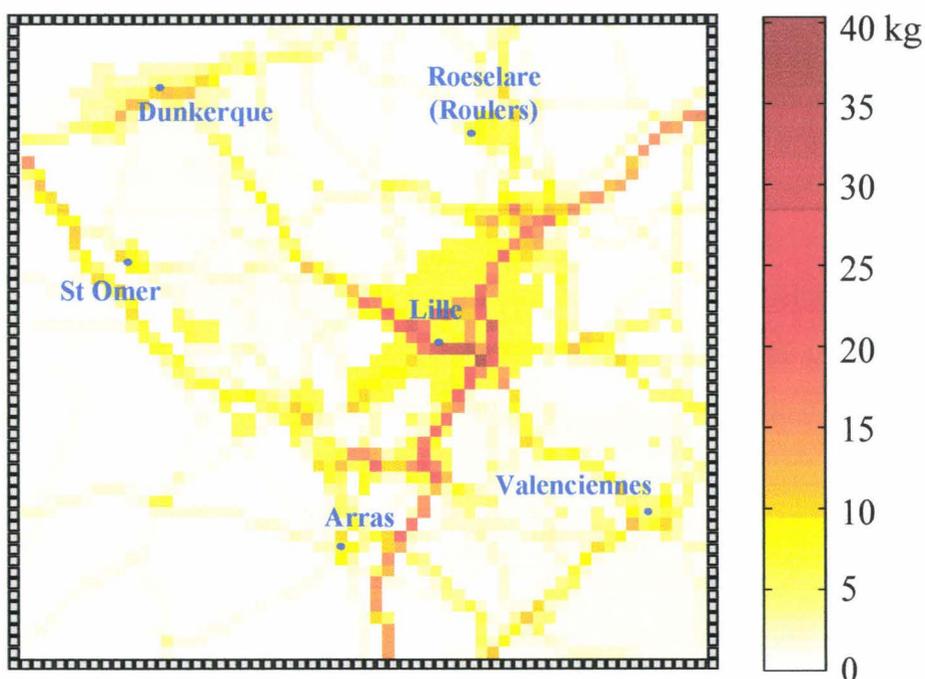


Figure II-15 : Exemples extraits du cadastre d'émissions utilisé pour les modélisations effectuées (heure légale)

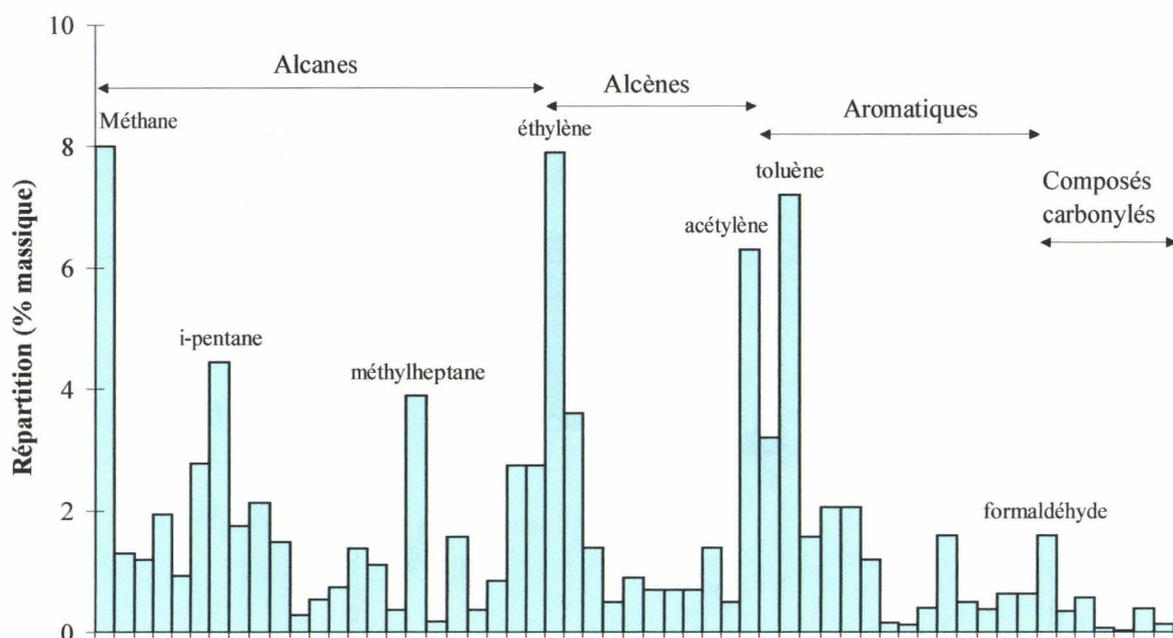


Figure II-16 : Exemple de répartition massique : cas de l'échappement des véhicules essence, d'après Derwent [in Bouscaren, 1998]

Les espèces indiquées par ces spéciations ont été réparties dans les familles de réactivité structurale du mécanisme CB-IV, comme indiqué figure II-17. La spéciation « essence » a été utilisée pour tous les véhicules, qu'ils soient catalysés ou non. Cette source d'erreurs sera reconsidérée par la suite. Une thèse menée au sein de notre équipe en collaboration avec l'INRETS (dans le cadre d'un projet PRIMEQUAL) porte en outre sur la spéciation des COV issus des échappements des véhicules particuliers. Nous attendons les résultats de cette étude afin de modifier les spéciations utilisées dans le cadastre, et d'évaluer l'impact de ces changements sur les modélisations effectuées avec le modèle U.A.M.-IV.

Le modèle UAM-IV demande l'introduction des émissions des différentes espèces en moles/heure. Lors de la répartition dans les familles du CB-IV, nous avons donc effectué dans le même temps la conversion d'unité requise. Nous sommes partis d'une répartition massique (figure II-16) pour aboutir à des moles de familles CB-IV par unité massique de mélange d'HCNM (répartitions données par la figure II-17).

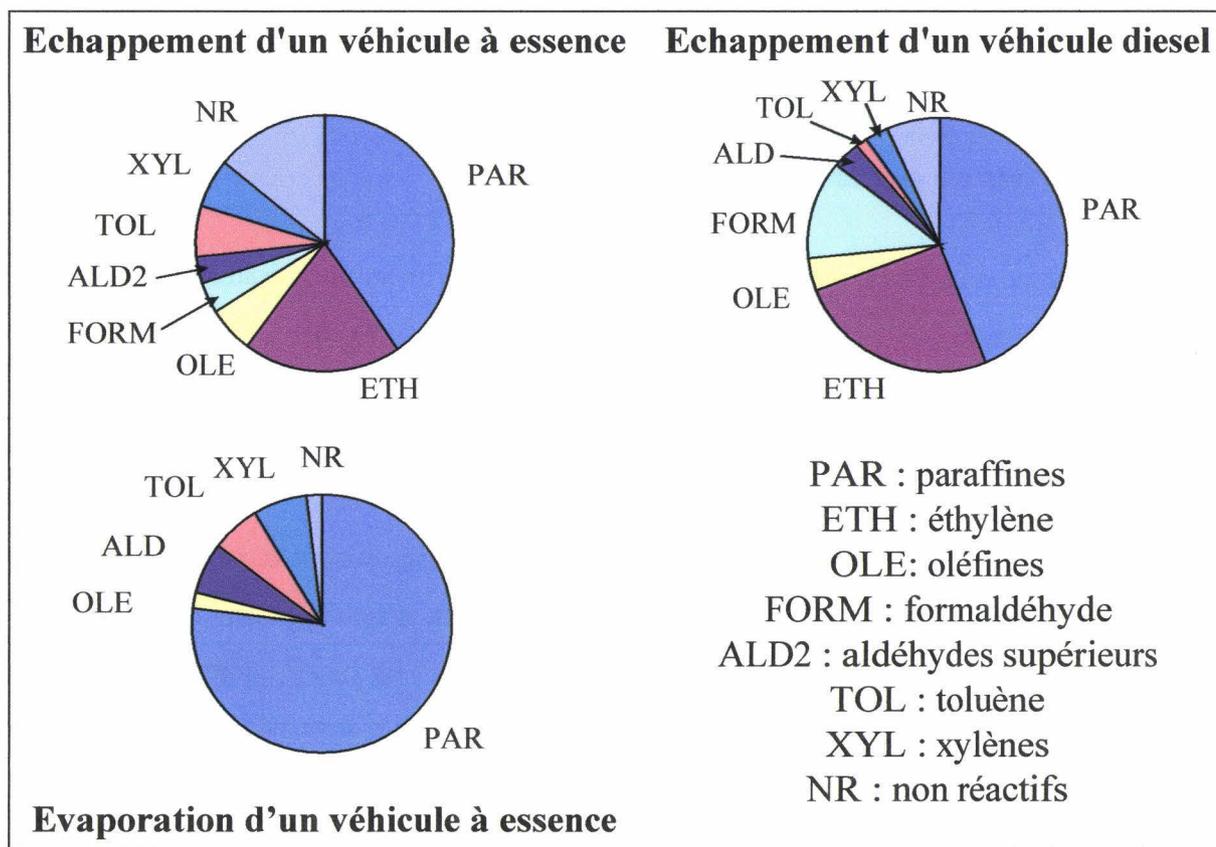


Figure II-17 : Répartition des émissions dans les familles de réactivité structurale du mécanisme CB-IV



II - 4. Collecte des données météorologiques

Nous allons à présent décrire les méthodes de collecte et le traitement des différentes données météorologiques utilisées par les modèles eulériens, et indiquées dans la figure II-1.

4.1 La hauteur d'inversion et les gradients thermiques verticaux

Afin d'accéder de manière directe à deux paramètres météorologiques importants, la hauteur d'inversion et les gradients thermiques verticaux, notre équipe a réalisé, durant la

période du 12 au 15 mai 1998, des séries de radiosondages à ballon captif près de la commune de Cysoing, non loin de Lille.

Descriptif du système de radiosondages

Le principe du système utilisé est simple : une sonde pression/température, couplée à un émetteur radiofréquences, est attachée à un ballon gonflé à l'hydrogène. Ce dernier est retenu au sol, monté et descendu à l'aide d'un treuil. La mise en œuvre est parfois un peu délicate, et n'est réalisable qu'en cas de vents modérés. Elle comporte à la fois avantages et inconvénients. Son principal avantage est économique : une sonde peut servir plusieurs fois de suite, alors qu'en cas de radiosondage à ballon libre, seules 4% des sondes étaient récupérées. Un autre avantage est une plus grande résolution des mesures. En effet, le treuil retenant le ballon au sol impose la vitesse de montée. Il est donc possible de recueillir un grand nombre de points de mesures, alors qu'un ballon libre s'élève généralement beaucoup trop vite pour obtenir une précision égalable.

Son principal inconvénient réside dans le fait que nous sommes limités en altitude. En effet, plus le ballon s'élève, plus la longueur et donc le poids du fil devient importante. La montée du ballon en est donc freinée, et nous sommes généralement limités à une altitude de 1500 mètres. De plus le vent en altitude, plus important qu'au niveau du sol agite parfois beaucoup le ballon. Ce dernier étant retenu par le fil, il en résulte des turbulences qui gênent parfois la mesure.

Exploitation des mesures

Les signaux hertziens recueillis permettent de tracer la relation Pression/Température. Or, la pression mesurée peut être corrélée à l'altitude du ballon. Nous obtenons donc le profil thermique vertical dans les basses couches de l'atmosphère. Un exemple de mesure est présenté ci-dessous (figure II-18).

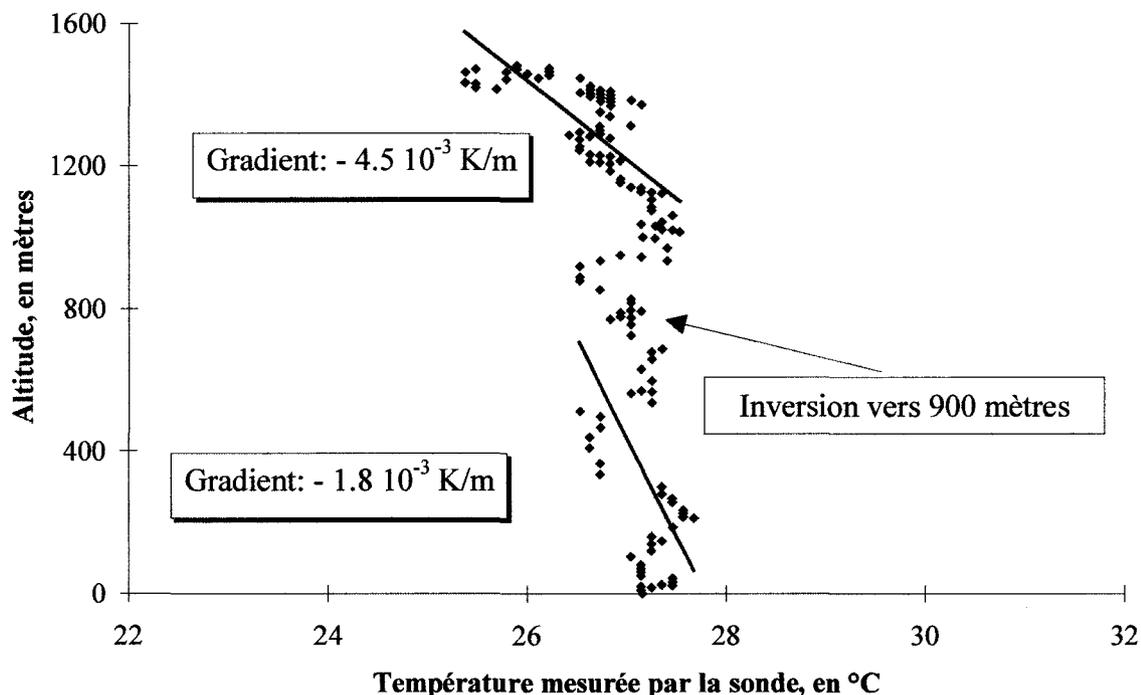


Figure II-18 : Profil thermique vertical mesuré le 12/05/98, à Cysoing, vers 11 h 30

Nous obtenons donc, pour différentes heures du jour, la hauteur de l'inversion (ou éventuellement des inversions) et la valeur du gradient thermique au-dessus et au-dessous de cette inversion. Se pose ensuite le problème du profil journalier de la hauteur de mélange. En effet, nous avons besoin de données à l'échelle de l'heure. Il est donc nécessaire d'interpoler au mieux les valeurs mesurées pour tenter de décrire la structure thermique verticale tout au long de la journée.

Pour obtenir ce profil, nous avons considéré que, le vent étant faible, le principal facteur influençant la formation de la couche de mélange était la convection. Le profil de hauteur de mélange peut donc être considéré comme similaire au profil des températures au sol. Nous avons utilisé des profils de température mesurée par les stations des réseaux de surveillance. La figure II-19 montre le profil de hauteur de mélange obtenu grâce aux températures mesurées à la station de Béthune.

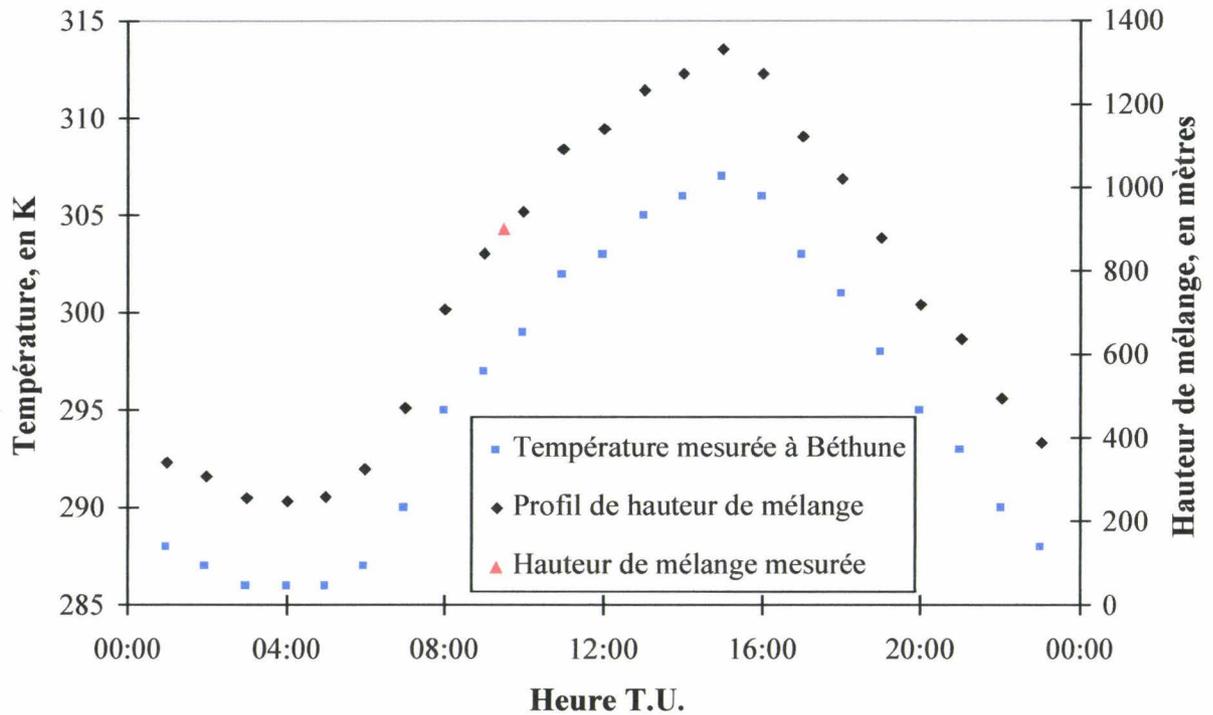


Figure II-19 : Profil de hauteur de mélange basé sur un radiosondage réalisé le 12 mai, à 9 h 30 T.U., et sur le profil de température mesuré à la station de Béthune

4.2 Les champs de vent

Nous avons tenté durant cette étude d'utiliser le Diagnostic Wind Model (DWM), souvent utilisé pour générer les champs de vent de l'UAM. Ce modèle permet d'obtenir des champs de vents discrétisés sur l'ensemble du domaine par deux méthodes :

- si les données sont suffisamment nombreuses, les vecteurs u et v seront déterminés par interpolation des mesures, tant au sol qu'en altitude
- un module « diagnostique » est également disponible, afin de remédier à d'éventuels manques de données

Pour l'étude de la région Nord Pas-de-Calais, nos données étaient très éparées. Nous disposions de peu de données au sol, et les mesures en altitude étaient inexistantes. En outre, l'emploi du module diagnostique s'avérait assez malaisé pour des néophytes de la modélisation météorologique. Nous avons donc confié à Météo France l'élaboration des champs de vents

requis par la modélisation. Des résultats de simulations du modèle ALADIN (Aire Limitée, Adaptation Dynamique, développement Inter-National) nous ont été communiqués par Mme A. Alias. Nous avons donc obtenu pour la période du 11 au 15 mai 1998 :

- une grille de pressions au niveau du sol
- la température à 2 mètres au-dessus du sol
- la température en altitude (à 10, 20, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 1250 et 1500 m)
- les composantes u et v du vecteur vent, au sol (10 m) et en altitude (mêmes altitudes que pour la température).

Le domaine couvert par ALADIN est un peu plus grand que notre zone de calcul, avec un maillage de 1 centième de degré. Les données sont fournies avec des échéances de 3 heures. Des interpolations en temps et espace ont été réalisées (grâce au logiciel matlab) afin d'obtenir la résolution souhaitée.

4.3 La concentration de vapeur d'eau

Les réseaux de qualité de l'air mesurent les concentrations en vapeur d'eau en différentes stations. L'unité utilisée est l'Humidité Relative (HR), qui désigne le rapport (exprimé en pourcentage) entre la tension de vapeur d'eau actuelle et la tension de vapeur d'eau saturante :

$$HR = 100 \times \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2O}^0} \quad (II-3)$$

Or, l'UAM requiert l'entrée de la concentration de vapeur d'eau en ppm. Cette dernière peut s'exprimer en fonction de la pression partielle de vapeur d'eau et de la pression totale :

$$H_2O \text{ (ppm)} = 10^6 \times \frac{P_{H_2O}}{P_{tot}} \quad (II-4)$$

d'où :

$$[H_2O] \text{ (ppm)} = 10^4 \times HR \times \frac{P_{H_2O}^0}{P_{tot}} \quad (II-5)$$

Nous avons utilisé pour effectuer la conversion la formule approchée de la pression de vapeur d'eau saturante donnée par *McRae [1980]* :

$$p_{\text{H}_2\text{O}}^0(T) = P_s \times \exp[13,3185 a - 1,97760 a^2 - 0,6445 a^3 - 0,1299 a^4] \quad (\text{II-6})$$

avec : ➤ P_s : pression atmosphérique standard (1 atm)

➤ le paramètre a défini comme :

$$a = 1 - \frac{T_s}{T} = 1 - \frac{373,15}{T} \quad (\text{II-7})$$

Où la température T_s est égale à 373,15 K et T est exprimée en K.

L'incertitude sur l'équation (II-6) est de $\pm 0,1\%$ sur un intervalle de température s'étendant de -50 à 140°C .

4.4. Les mesures de rayonnement

Les mesures d'irradiances spectrales directes et diffuses et d'épaisseurs optiques sont indispensables au calcul précis des fréquences de photolyse. Durant la campagne, elles ont donc été réalisées à Villeneuve d'Ascq, au Laboratoire d'Optique Atmosphérique (LOA). Le principe de ces mesures et de leur exploitation pour le calcul des constantes de photodissociation est expliqué en détail dans le chapitre III. Nous invitons donc le lecteur à s'y reporter.

II - 5. Collecte des données de qualité de l'air

5.1. Les réseaux de qualité de l'air

Le Ministère de l'Environnement, chargé de définir la politique nationale de prévention et de la surveillance de la pollution atmosphérique a, dès les années 70, souhaité la création au niveau local des Associations de gestion de réseaux, afin de mieux coordonner les activités locales de mesures de qualité de l'air. Ces associations regroupent des partenaires locaux impliqués dans la gestion de la qualité de l'air, à savoir des collectivités locales, des industriels,

l'ADEME, des associations de protection de l'environnement,... Elles sont chargées en particulier [Stroebel, 1996] :

- de gérer le dispositif technique de mesure (réseaux locaux, départementaux et régionaux et stations incluses dans des programmes nationaux et internationaux)
- de mettre localement en œuvre des procédures d'assurance-qualité à tous les niveaux de la chaîne de mesures
- d'effectuer des études à la demande de l'Etat et des acteurs locaux dans le cadre de leur mission de surveillance
- de collecter, de valider et de traiter des données issues des stations mises en place dans leur zone de compétence
- de transmettre ces données à la banque de données gérée par l'ADEME
- de diffuser les informations recueillies, par voies de rapports, bulletins, serveur minitel et autres supports médiatiques
- de transmettre, selon les cas, aux autorités compétentes (Préfet par exemple) les informations relatives à la prévision et à la détection des dépassements des niveaux seuils préalablement définis

Depuis leur création, les réseaux ont connu un grand développement, et ont diversifié progressivement leurs mesures. Ainsi, la surveillance du dioxyde de soufre SO_2 a été peu à peu supplantée par celle de l'ozone O_3 et des oxydes d'azote NO_x , comme le montre la figure ci-contre

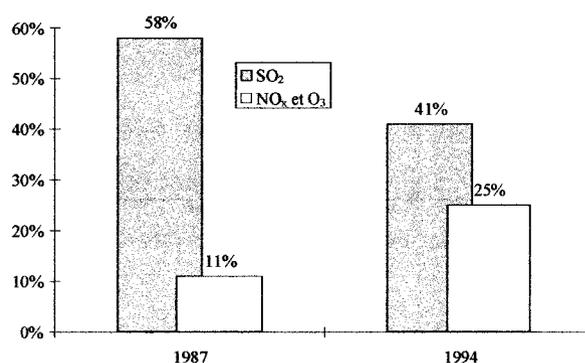


Figure II-20 : Evolution des analyseurs automatiques des réseaux

Récemment, un sérieux effort financier a permis la création de nouveaux réseaux (tel celui de Valenciennes) et l'équipement de tous les réseaux par de nouveaux appareils de mesures, tels des analyseurs d'hydrocarbures aromatiques, les BTX (Benzène, Toluène et Xylènes).

5.2 Les quatre réseaux de la région Nord Pas-de-Calais

Les quatre réseaux du Nord Pas-de-Calais et le réseau belge comportent de nombreux points de mesures, certains pouvant regrouper plusieurs analyseurs et donc espèces étudiées. Nous avons pu ainsi bénéficier (hors pannes d'appareils) de :

- 21 points de mesures pour l'ozone
- 35 points de mesures pour les oxydes d'azote NO et NO₂

La localisation des différentes stations est donnée figure II-21. Une liste des stations, ainsi que les différentes espèces mesurées, se trouve en outre annexe A. Les codes indiqués sur les cartes permettront au lecteur de localiser les stations dont nous parlerons dans la suite de cette étude (chapitre IV).

Nous disposons malheureusement de peu de données concernant le monoxyde de carbone CO et les Composés Organiques Volatils. En effet, des problèmes de pannes de divers analyseurs nous conduisent à disposer de seulement :

- 3 points de mesures pour CO, situés trop proches des sources pour que leurs mesures puissent être comparées aux résultats du modèle
- 1 seul point de mesure pour les Hydrocarbures Totaux (HCT), lui aussi situé en centre ville, donc trop proche des sources.

Par ailleurs, nous ne disposons pas de spéciations de COV dans l'atmosphère de la région pour cette période.

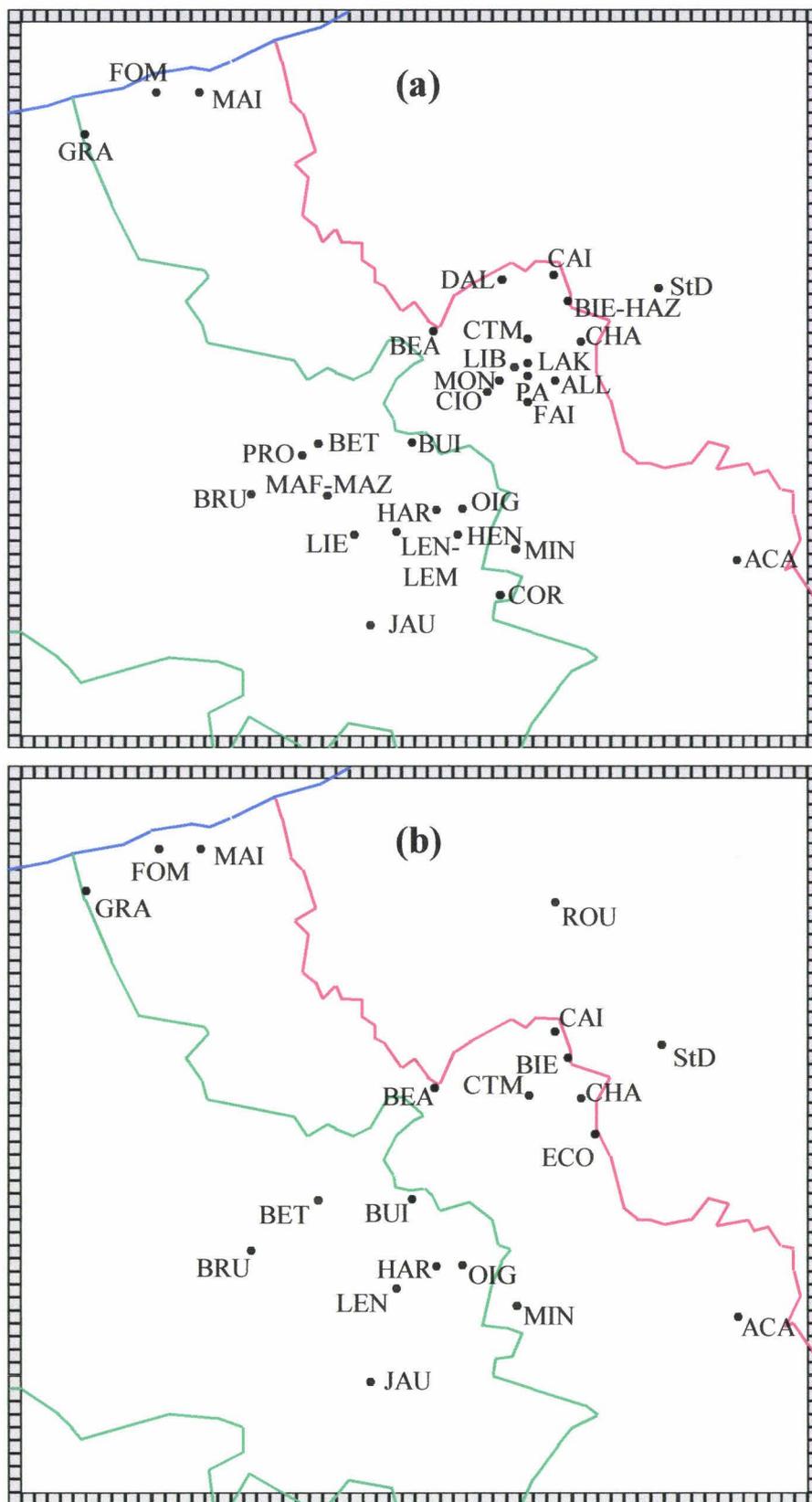


Figure II-21 : Localisation des points de mesures d'oxydes d'azote (a) et d'ozone (b).

5.3. Les conditions initiales : problème de l'interpolation des données

Pour initialiser le modèle, le premier jour de calcul, nous avons voulu utiliser les mesures des réseaux. Cependant, comme le montre les cartes ci-dessus, les mesures ne sont pas uniformément réparties sur l'ensemble du domaine. S'est alors posé le problème de l'extrapolation des données. Comment traiter les zones où aucune mesure n'existe ?

D'autre part, pour certaines espèces, aucune mesure n'était disponible. Or, nous ne savions pas comment réagirait le modèle à ces lacunes dans les données. Nous avons donc réalisé plusieurs tests, en partant de plusieurs jeux de concentrations initiales, afin d'évaluer l'impact de ce paramètre sur les concentrations en ozone calculées par le modèle. Il nous faut noter à ce propos qu'il est conseillé lors de la modélisation d'un épisode de pollution de commencer les simulations un jour avant le « Jour Principal », justement dans le but de minimiser l'influence de ces conditions initiales, qui peuvent être entachées de nombreuses imprécisions.

5.4. Les conditions aux limites

Comme le montre la carte, nous ne disposons pas de stations aux frontières de notre domaine, qui nous permettraient de connaître les concentrations des différentes espèces entrant dans le domaine. Or, ces conditions de concentrations aux limites sont connues pour avoir un impact important sur les concentrations calculées par le modèle. Elles permettent en outre de faire la part entre l'ozone formé « in situ » et l'apport extérieur. L'ozone peut en effet se former sur de longues distances. D'autre part, l'air entrant dans le domaine peut également importer dans celui-ci des concentrations non négligeables de précurseurs, qui pourront au cours de la journée former également de l'ozone.

Il est donc important de connaître l'air aux limites, comme nous le constaterons dans l'étude menée à ce sujet (cf. § IV-2.2.). Dans un cas comme le nôtre, où il n'existe pas de mesures, il faut pouvoir estimer ces conditions de la manière la plus adéquate et précise

possible. Nous pouvons pour cela contacter les réseaux situés autour de notre domaine pour connaître leur localisation et les concentrations mesurées pour cet épisode. Ainsi, nous avons contacté le réseau de Picardie, et nous avons utilisé les mesures des stations du réseau CELINE situées en périphérie de notre zone de calcul (région de Gand).

CONCLUSION

Cette phase de collecte des données s'est avérée particulièrement longue, notamment au niveau de la mise au point du cadastre d'émissions. Pour l'étude d'épisodes de pollution futurs, le temps requis sera beaucoup plus court, car d'une part le cadastre d'émissions est déjà réalisé et d'autre part nous avons à présent mis au point des interfaces permettant de créer rapidement les fichiers d'entrée de l'U.A.M. à partir des données dont nous disposons (si toutefois nous gardons les mêmes sources d'informations).

Bien sûr, les données d'entrée décrites demandent encore à être affinées. Nous actualisons notamment notre base de données au niveau des émissions surfaciques par la création d'un cadastre d'émissions biogéniques. Nous recueillons actuellement les données d'occupation des sols (CORINE LAND COVER) et de facteurs unitaires d'émissions nécessaires. La méthodologie appliquée pour le calcul des émissions biogéniques sera vraisemblablement celle du BEIS2 [*Biogenic Sources Committee, 1996*].

Nous allons à présent nous intéresser plus particulièrement à une partie cruciale de la base de données recueillies : les constantes de vitesse de photodissociation des espèces impliquées dans les mécanismes de formation du smog photochimique. Dans le but de les déterminer de la manière la plus précise possible, nous avons entrepris une collaboration avec le Laboratoire d'Optique Atmosphérique (LOA) de l'Université de Lille I. Le travail présenté dans le chapitre suivant a été dirigé par le Professeur C. Devaux, du LOA dans le cadre d'une codirection de thèse.

Chapitre III

*Détermination des fréquences de
photolyse par mesures
spectroradiométriques sur le terrain*

Chapitre III : Détermination des fréquences de photolyse par mesures spectroradiométriques sur le terrain

III - 1. Les réactions photolytiques étudiées

1.1. Cinétique des réactions photolytiques

La photolyse ou photodissociation d'une espèce est provoquée par l'absorption d'un photon possédant une énergie suffisante pour conduire cette espèce à un état électronique excité puis finalement à une rupture de liaison :



La cinétique de telles réactions dans l'atmosphère est caractérisée par une constante de vitesse du premier ordre notée J_{XY} , et appelée constante de photodissociation ou **fréquence de photolyse** :

$$v = -\frac{d(XY)}{dt} = J_{XY} \cdot (XY) \quad (\text{III-2})$$

La fréquence de photolyse peut être calculée par la convolution de plusieurs termes :

$$J_{XY} = \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma_{XY}(\lambda, T) \cdot \Phi(\lambda, T) \cdot F(\lambda) \cdot d\lambda \quad (\text{III-3})$$

La **section efficace d'absorption** de l'espèce, $\sigma_{XY}(\lambda, T)$, est exprimée en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$. Elle est obtenue à partir de la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \cdot \exp(-\sigma n l),$$

où I et I_0 représentent respectivement les intensités transmise et incidente ; n est la concentration de l'espèce en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$; et l est la longueur du trajet optique, en cm. Elle varie en fonction de la longueur d'onde, et parfois en fonction de la température T .

Le **rendement quantique primaire** $\Phi(\lambda, T)$, qui représente le nombre de molécules XY dissociées par nombre de photons absorbés

Le **flux actinique** $F(\lambda)$, ou flux sphérique, qui désigne la quantité d'énergie radiative disponible par unité de volume, défini dans le chapitre I (§ 3.4.3.).

Les deux premiers termes de cette convolution sont obtenus dans la littérature. Le flux actinique peut quant à lui être :

- calculé à partir d'un code de transfert radiatif
- obtenu à partir de valeurs d'irradiance, mesurées ou modélisées
- mesuré (encore au stade expérimental)

1.2. Photolyse dans le mécanisme chimique CB-IV

1.2.1. Principe du mécanisme chimique CB-IV

Dans les modèles de qualité de l'air de type eulérien, tel l'U.A.M. (CB-IV), il est difficile d'utiliser un mécanisme très détaillé pour décrire la chimie troposphérique. En effet, les temps de calcul requis s'avèreraient prohibitifs. Il est alors nécessaire d'introduire dans ces modèles des mécanismes condensés. Ces systèmes cinétiques doivent être représentatifs de la chimie atmosphérique tout en comprenant un nombre le plus restreint possible d'espèces et de réactions. Les procédés de condensation portent essentiellement sur la représentation des nombreux COV de l'atmosphère. La classification proposée par *Leone et Seinfeld [1985]* en rend compte. Elle propose trois classes de mécanismes :

- les mécanismes comportant des **espèces de remplacement** (« surrogate species mechanisms ») dans lesquels un nombre très limité d'hydrocarbures est censé les représenter tous, tel le mécanisme de *Dodge [1977]*
- les mécanismes condensés en **familles moléculaires** (« lumped molecule mechanisms ») dans lesquels des espèces types sont censées représenter la chimie de chaque classe, tel le mécanisme ALW [*Atkinson, Lloyd et Winkles, 1982*] qui comporte ainsi 13 classes de COV.

➤ les mécanismes condensés en **familles de réactivité structurale** (« lumped structure mechanisms ») pour lesquels une molécule donnée peut être répartie dans plusieurs familles selon le type de liaison carbone-carbone ou carbone-oxygène, tels les mécanismes Carbon-Bond.

Dans l'UAM (CB-IV), comme son nom l'indique, est intégré le mécanisme chimique Carbon Bond, version IV [Gery et al., 1988 ; 1989], qui est couramment utilisé par de nombreux modèles de qualité de l'air [Russel, 1997]. Il représente une condensation d'un mécanisme plus détaillé, le CBM-X. Le CB-IV (ou CBM-IV) a été validé à partir d'expériences menées en chambres de simulations [Gery et al., 1989 ; Simonaitis et al., 1997].

Les mécanismes Carbon Bond sont basés sur le principe selon lequel chaque fonction chimique réagit suivant un processus qui lui est propre, quelle que soit la molécule dans laquelle elle se trouve [Whitten et al., 1980]. Ainsi, une double liaison C=C réagira avec les radicaux OH avec la même vitesse dans le 1-butène ou le 1-pentène, et sera considérée comme une seule espèce. Chaque molécule est donc « découpée » en un ensemble de fonctions, représentées chacune par une espèce du Carbon Bond. Le CBM-IV comprend plusieurs types d'espèces :

Les espèces inorganiques

Leur chimie est traitée de manière explicite, et décrit la chimie des espèces azotées NO_y et des radicaux de type HO_y.

Les espèces organiques traitées de manière explicite

Elles sont au nombre de trois :

➤ le **formaldéhyde**, noté **FORM**, le plus simple des aldéhydes, est formé lors de l'oxydation de pratiquement tous les hydrocarbures. D'autre part, il est beaucoup plus réactif que les aldéhydes d'ordre supérieur, et sa chimie est suffisamment différente de la leur pour qu'il soit finalement traité séparément

➤ l'éthylène, noté ETH, quant à lui :

- réagit beaucoup plus lentement que les autres alcènes
- constitue une large fraction des émissions d'hydrocarbures
- conduit à d'importants taux de formation de formaldéhyde

➤ l'isoprène (ISOP) est le plus important des hydrocarbures d'origine biogénique.

Il réagit beaucoup plus rapidement que les autres alcènes avec OH et NO₃.

Les espèces organiques représentées par une espèce de remplacement

Les espèces de substitution du CBM-IV sont au nombre de cinq, rassemblées dans le tableau III-1.

espèce	nombre de C	remplace :
PAR	1	les alcanes et la plupart des groupes alkyles trouvés dans les autres composés organiques
OLE	2	les doubles liaisons C=C terminales (de type 1-alcène)
ALD2	2	le groupement CHO et le carbone adjacent de l'acétaldéhyde et des aldéhydes supérieurs, ainsi que les doubles liaisons C=C internes
TOL	7	le toluène et les noyaux aromatiques monosubstitués
XYL	8	les xylènes et les noyaux aromatiques disubstitués

Tableau III-1 : Espèces de remplacement du CB-IV

Par exemple, les 8 atomes de carbone de l'octène-2 one-7 peuvent être répartis en :

- 4 atomes de carbone de type PAR
- 2 atomes de carbone de type OLE
- 2 atomes de carbone de type ALD2

1.2.2. Les réactions photolytiques du mécanisme

Le mécanisme CB-IV comprend 11 réactions de photodissociation, décrites dans le tableau III-2. Il s'agit de la photolyse d'espèces traitées explicitement, à l'exception de ALD2 et OPEN. L'abréviation MGLY est la notation CB-IV du méthyl glyoxal.

Les espèces OPEN et MGLY participent à la chimie des aromatiques. L'espèce OPEN représente le mélange d'espèces dicarbonylées qui se forment lors de la fragmentation du noyau aromatique, préalablement attaqué par le radical OH.

	Espèce	Réaction (notations CB-IV)
1	NO ₂	NO ₂ $\xrightarrow{h\nu}$ NO + O(³ P)
2	O ₃	O ₃ $\xrightarrow{h\nu}$ O(³ P) + O ₂
3	O ₃	O ₃ $\xrightarrow{h\nu}$ O(¹ D) + O ₂
4	HONO	HONO $\xrightarrow{h\nu}$ OH + NO
5	H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ $\xrightarrow{h\nu}$ 2 OH
6	NO ₃	NO ₃ $\xrightarrow{h\nu}$ 0,89 (NO ₂ +O) + 0,11(NO+O ₂)
7	HCHO	FORM $\xrightarrow{h\nu}$ H + HCO
8	HCHO	FORM $\xrightarrow{h\nu}$ H ₂ + CO
9	ALD2	ALD2 $\xrightarrow{h\nu}$ FORM + XO ₂ + CO + 2 HO ₂
10	OPEN	OPEN $\xrightarrow{h\nu}$ C ₂ O ₃ + CO + HO ₂
11	MGLY	MGLY $\xrightarrow{h\nu}$ C ₂ O ₃ + CO + HO ₂

Tableau III-2 : Réactions photolytiques du mécanisme CB-IV

Le mécanisme CB-IV, ainsi que les constantes cinétiques qui lui sont associées, est donné Annexe B.

1.3. Données spectroscopiques des réactions étudiées

Dans une récente évaluation du mécanisme CB-IV en chambre de simulation, *Simonaitis et al.* [1997] ont conseillé un ensemble de données spectroscopiques permettant le calcul des fréquences de photolyse pour le CB-IV. Ces données sont basées sur :

- des recommandations de *Dodge* dans une communication personnelle, en 1994, pour NO₂, O₃, HCHO, ALD2
- les recommandations de la NASA de 1992 pour HONO
- des estimations à partir de mesures effectuées en chambre de smog pour MGLY et OPEN

Nous avons souhaité utiliser les valeurs données par *Simonaitis et al.*, car elles correspondent à une validation du mécanisme CB-IV. Nous les avons en outre comparées avec les recommandations en vigueur dans la littérature.

1.3.1. Le dioxyde d'azote NO₂

La photolyse du dioxyde d'azote NO₂ est une étape clef de la chimie atmosphérique. Dans la stratosphère, cette réaction conditionne durant le jour la partition des différents oxydes d'azote NO_x [*Madronich et al.*, 1983 ; 1985]. Dans la troposphère, elle initie l'équilibre photostationnaire NO/NO₂/O₃ qui régit le cycle des oxydants photochimiques, et la formation d'ozone à l'échelle locale (cf. § I-4.3.3.). Nous rappelons à ce propos la réaction de photodissociation de NO₂¹



La réaction (III-4) a donc fait l'objet d'un grand nombre d'études en laboratoire, mais également sur le terrain (actinomètres chimiques), comme nous le verrons plus loin.

¹ Par soucis de continuité, nous affecterons une nouvelle numérotation aux réactions déjà données dans les chapitres précédents

Sections efficaces d'absorption

Les mesures des sections efficaces d'absorption du dioxyde d'azote par spectrométrie sont rendues délicates par la superposition du spectre de NO₂ avec celui de son dimère N₂O₄, avec lequel il se trouve toujours en équilibre :



Le dimère N₂O₄ absorbe lui aussi fortement dans l'U.V. et des corrections sont donc nécessaires en sa présence. La constante d'équilibre de dimérisation, K, dépend fortement de la température (la dimérisation est plus importante à basse température) et de la pression.

Durant longtemps, l'étude la plus complète de mesures de sections efficaces d'absorption de NO₂ a été celle de *Bass et al.* [1976]. De très nombreux travaux ont ensuite été menés, afin d'obtenir des données toujours plus précises sur ce paramètre crucial de la chimie atmosphérique. La plupart d'entre eux ont été conduits à température ambiante, et les valeurs de sections efficaces mesurées diffèrent entre elles de 15 à 20 % [Merienne et al., 1995]. A basse température, l'effet de N₂O₄ se fait en effet plus marqué, et rend les mesures délicates. Une étude approfondie de l'influence de la température T, dans la gamme 233-377 K [Davidson et al., 1988] a permis d'établir une relation de type : $\sigma(T) = \sigma(T=0) + a \times T$. Ces travaux sont recommandés par la NASA [De More et al., 1997] pour la gamme de longueurs d'onde 274-420 nm. Il faut cependant noter que l'effet de la température est peu marqué, et peut être négligé dans la troposphère sans risque d'erreur significative sur les fréquences de photolyse ainsi calculées [Harwood et Jones, 1994].

Les valeurs de *Davidson et al.* ont été comparées à celles de *Schneider et al.* [1987] et de *Bass et al.* [1976] (figure III-1). L'accord entre les trois séries de données s'avère satisfaisant, particulièrement dans la gamme 305-345 nm. Pour des valeurs de longueurs d'onde supérieures à 345 nm, les différences sont plus significatives mais restent dans le domaine des incertitudes des différents travaux. Ces données sont couramment utilisées pour le calcul des fréquences de photolyse.

Des études à haute résolution ont été réalisées plus récemment, dont celles de *Merienne et al.* [1995]. Aux longueurs d'onde inférieures à 400 nm, les sections efficaces d'absorption de *Merienne et al.* sont supérieures aux données « courantes » citées ci-dessus, comme le

montre la figure III-1. Ceci pourrait indiquer une sous-estimation des fréquences de photolyse habituellement calculées.

Les valeurs utilisées par *Simonaitis et al.* (conseillées, nous le rappelons, par Dodge pour la modélisation photochimique) reflètent bien les écarts existant dans la littérature, comme le montre la figure III-1. *De More et al.* [1997] estime à 20 % les incertitudes combinées des sections efficaces d'absorption et du rendement quantique de NO_2 . Or, la cinétique de cette réaction est cruciale dans la modélisation du smog photochimique [*Thompson et Stewart, 1991*]. Nous reviendrons sur ce point par la suite.

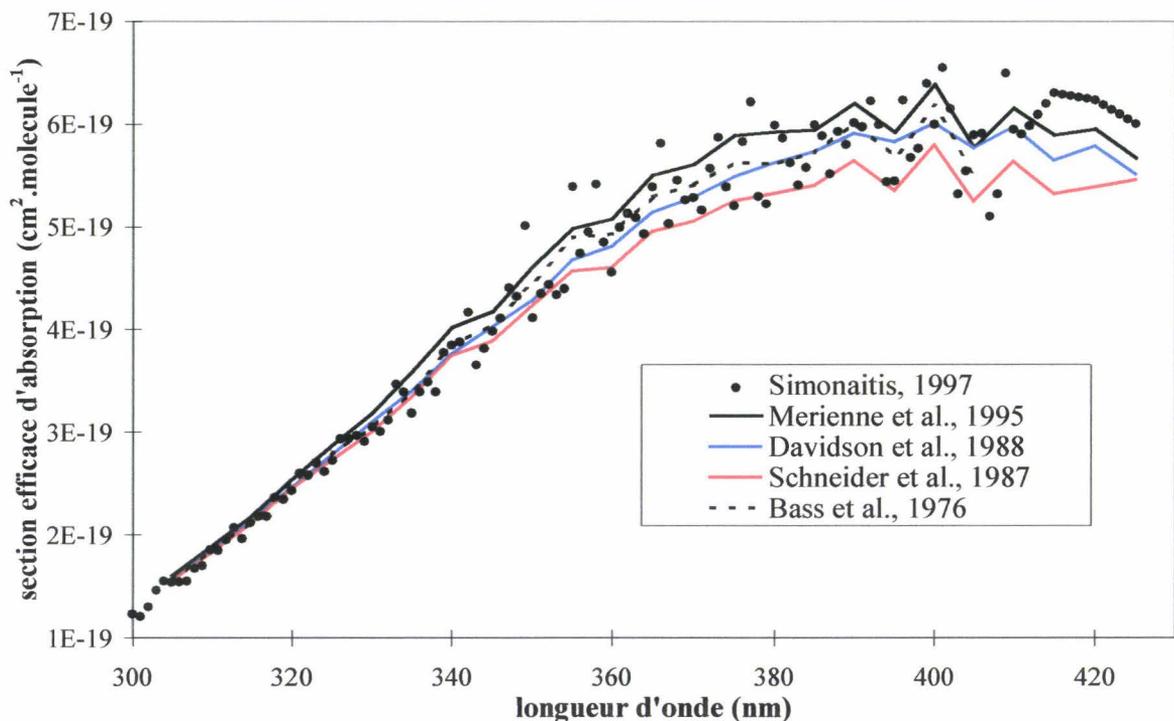


Figure III-1 : Sections efficaces d'absorption de NO_2 à température ambiante

Rendement quantique

Le seuil théorique de photodissociation se situe à 397,9 nm. Cependant, la photolyse est observée jusqu'à 420 nm. Ce phénomène semble provenir de l'utilisation de l'énergie rotationnelle interne des molécules de NO_2 aussi bien que de l'énergie électronique de la molécule excitée.

De nombreux travaux ont bien entendu été menés afin de connaître le rendement quantique de la réaction (III-4). L'évaluation menée par *De More et al.* [1997] préconise l'utilisation des valeurs recommandées par *Gardner et al.* [1987] pour le calcul des fréquences de photolyse (présentées sur la figure III-2). Nous avons suivi leur avis.

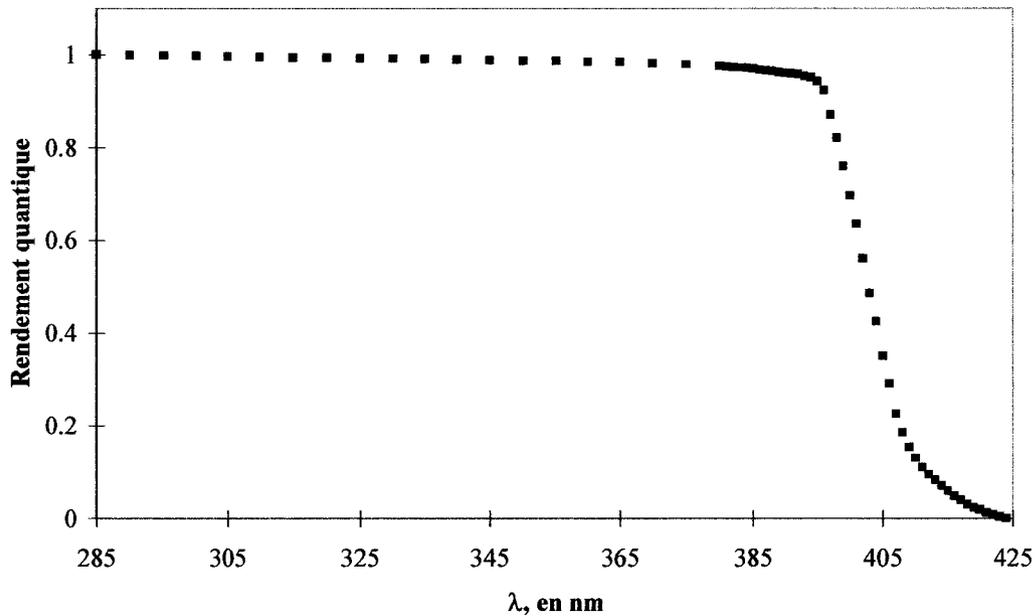


Figure III-2 : Rendement quantique de la réaction de photolyse de NO₂, d'après *Gardner et al.*, 1987

Mesures directes de la fréquence de photolyse du dioxyde d'azote

Des mesures directes de la fréquence de photolyse J_{NO_2} dans l'atmosphère ont été réalisées à l'aide d'actinomètres chimiques [*Parrish et al.*, 1983 ; *Madronich et al.*, 1983 ; *Shetter et al.*, 1992].

Les dispositifs de mesure directe de la fréquence de photolyse de NO₂ dans l'atmosphère se composent généralement de trois parties :

- un système de génération de concentrations connues de dioxyde d'azote
- une cellule de photolyse où le dioxyde d'azote formé est soumis au rayonnement solaire
- un système analytique permettant un suivi de la réaction de photolyse.

Deux systèmes sont très brièvement présentés pour exemple dans le tableau III-3 :

	<i>Madronich et al., 1983</i>	<i>Parrish et al., 1983</i>
Formation de NO ₂	réaction de NO avec O ₂ en excès, purifié par distillation, conservé dans un réservoir (température ambiante, pression d'environ 70 Torr)	Tube à perméation de NO ₂
Cellule de photolyse	cylindre clos, quartz	Tube en quartz
Suivi de la réaction	Variation de la pression à l'intérieur de la chambre de photolyse	Analyseur NO/NO _x

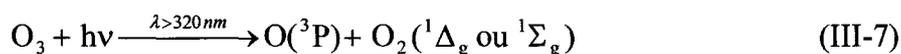
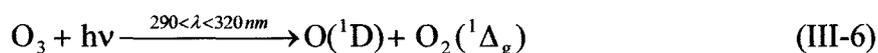
Tableau III-3 : Exemples d'actinomètres chimiques permettant la mesure directe de J_{NO₂}

1.3.2. L'ozone O₃

Le spectre d'absorption de l'ozone peut être divisé en trois parties :

➤ les **bandes de Hartley**, de 200 à 300 nm : l'absorption y est très forte (section efficace d'absorption de l'ordre de 10⁻¹⁷ cm².molécule⁻¹ vers 250 nm). Elles permettent à l'ozone situé dans la stratosphère d'agir comme un filtre éliminant la majeure partie des radiations de longueurs d'onde inférieures à 300 nm.

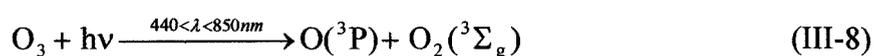
➤ les **bandes de Huggins**, de 300 à 360 nm : l'absorption y est plus modérée (sections efficaces d'absorption de l'ordre de 10⁻¹⁹ cm².molécule⁻¹). C'est la zone qui nous intéressera plus particulièrement dans la suite de ce travail, en raison de l'importance des réactions photochimiques induites. L'absorption d'un photon dans les bandes de Huggins se traduit par la dissociation de l'ozone en oxygène moléculaire et atomique, stable ou électroniquement excité :



Aux longueurs d'onde inférieures, la réaction (III-6) est limitée par la pénétration du rayonnement solaire dans l'atmosphère. Les radiations de longueurs d'onde inférieures à

290 nm n'atteignent pas le sol, et ne sont donc pas prises en compte dans la chimie troposphérique. La transition $O(^1D) \rightarrow O(^3P)$ étant interdite, l'atome d'oxygène excité perd son énergie excédentaire par collision avec une autre espèce. Les principaux partenaires de collision de l'atome $O(^1D)$ sont N_2 , O_2 et H_2O . Les deux premiers initient un transfert d'énergie qui ramène l'atome d'oxygène à son état stable $O(^3P)$, tandis que la collision avec le troisième provoque la formation de radicaux OH, principal oxydant des COV dans l'atmosphère. L'oxygène triplet $O(^3P)$, quant à lui, réagira avec l'oxygène moléculaire de l'air pour reformer de l'ozone.

➤ les **bandes de Chappuis**, de 440 à 850 nm : l'absorption y est beaucoup plus faible (sections efficaces d'absorption de l'ordre de $10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$) :



Sections efficaces d'absorption

De nombreuses études ont été consacrées à la mesure des sections efficaces d'absorption de l'ozone dans les bandes de Huggins [notamment celles de *Molina et Molina, 1986* ; *Daumont et al., 1992* ou *Yoshino et al. 1993*]. La récente évaluation de *De More et al. [1997]* souligne un très bon accord entre les auteurs précités. Les sections efficaces d'absorption peuvent donc être considérées comme bien connues.

La dépendance en température de ces données, illustrées par la figure III-3 se révèle légèrement plus problématique. Il n'existe pas dans la littérature de mesures intermédiaires entre 273 et 298 K. *Molina et Molina [1986]* ont proposé une formule quadratique de type $\sigma(T) = a + b \times (T-230) + c \times (T-230)^2$. Cependant, les coefficients a, b et c donnés sont moyennés sur un intervalle $\Delta\lambda$ qui induit une incertitude sur le calcul de $\sigma(T)$. Travaillant ultérieurement sur des intervalles de températures (températures ambiantes estivales) pour lesquels l'écart des valeurs des sections efficaces est faible, surtout entre 300 et 360 nm, nous avons choisi de négliger cette dépendance en température dans la suite de ce travail.

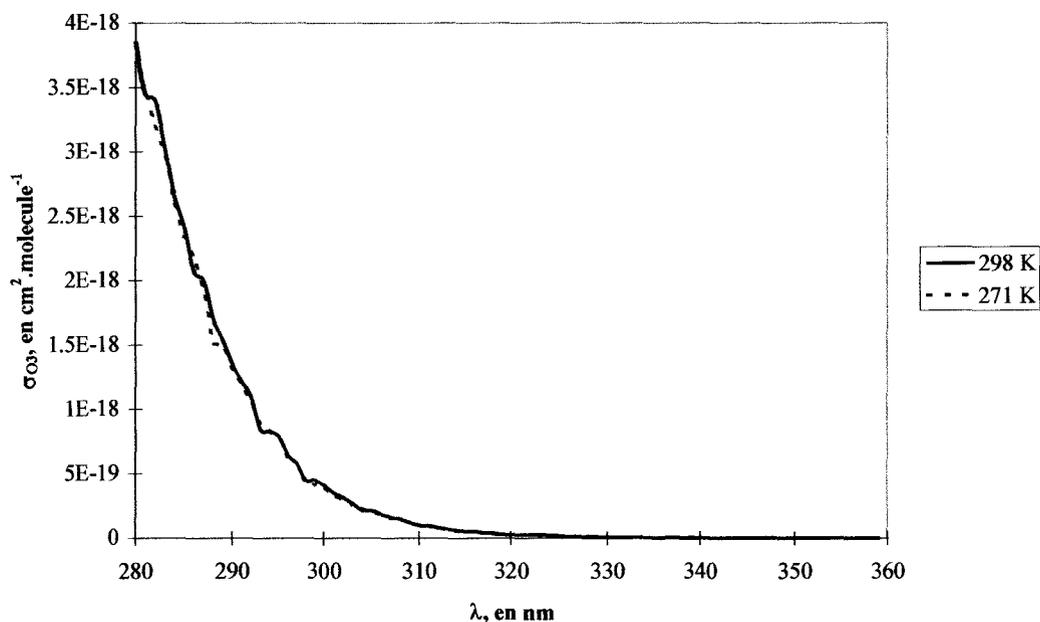


Figure III-3 : Dépendance en température des sections efficaces d'absorption de l'ozone dans les bandes de Huggins (données rapportées par *Finlayson-Pitts et Pitts*, [1986])

Rendement quantique

Si les sections efficaces d'absorption de l'ozone sont bien connues, le rendement quantique de la réaction (III-6) a fait quant à lui l'objet de controverses dans la littérature. Jusqu'à la fin des années 70, il a été admis que le rendement quantique $\Phi(O^1D)$ était égal à l'unité aux longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Mais en 1978, la spectroscopie à photofragments appliquée à l'étude de la photolyse de l'ozone dans la gamme 290-320 nm [Fairshild et al., 1978] a révélé une contribution de la réaction (III-7), avec un rendement quantique $\Phi(O^3P)$ égal à 0,1 à 274 nm. De nombreuses autres études ont confirmé cette observation, avec des mesures de $\Phi(O^3P)$ analogues à plusieurs longueurs d'onde inférieures à 300 nm.

Aux longueurs d'onde supérieures à 305 nm, le rendement quantique décroît rapidement. Le seuil supérieur se situe théoriquement aux environs de 310 nm, mais on constate un « prolongement » jusqu'aux environs de 325 nm. De nombreux travaux ont été menés sur cette zone seuil, et les résultats obtenus montrent d'importants désaccords entre les auteurs, illustrés par la figure III-4. Dans certaines expériences était constatée une « dérive » des valeurs de $\Phi(O^1D)$ vers des valeurs supérieures. Une précédente évaluation de la NASA [De More et al.,

1994] recommandait de ne pas prendre en compte cette dérive. Au contraire, l'évaluation la plus récente [De More et al., 1997] préconise plutôt de ne pas éliminer cette dérive, et donc d'utiliser des valeurs de rendement quantique supérieures (de l'ordre de 0,2-0,3), en accord avec des données de haute résolution et avec des travaux récents, tels ceux de Armerding et al, [1995]. Il faut noter cependant que dans cette zone supérieure à 320 nm, les valeurs des sections efficaces d'absorption, avec lesquelles seront convoluées les valeurs du rendement quantique primaire, sont quasi-nulles. La zone où ces écarts entre les données de la littérature risquent de poser problème pour les calculs de fréquences de photolyse est la gamme 310-320 nm. Nous verrons l'impact de l'utilisation de ces trois jeux de données dans la suite de ce travail (cf. § 4.3.2.).

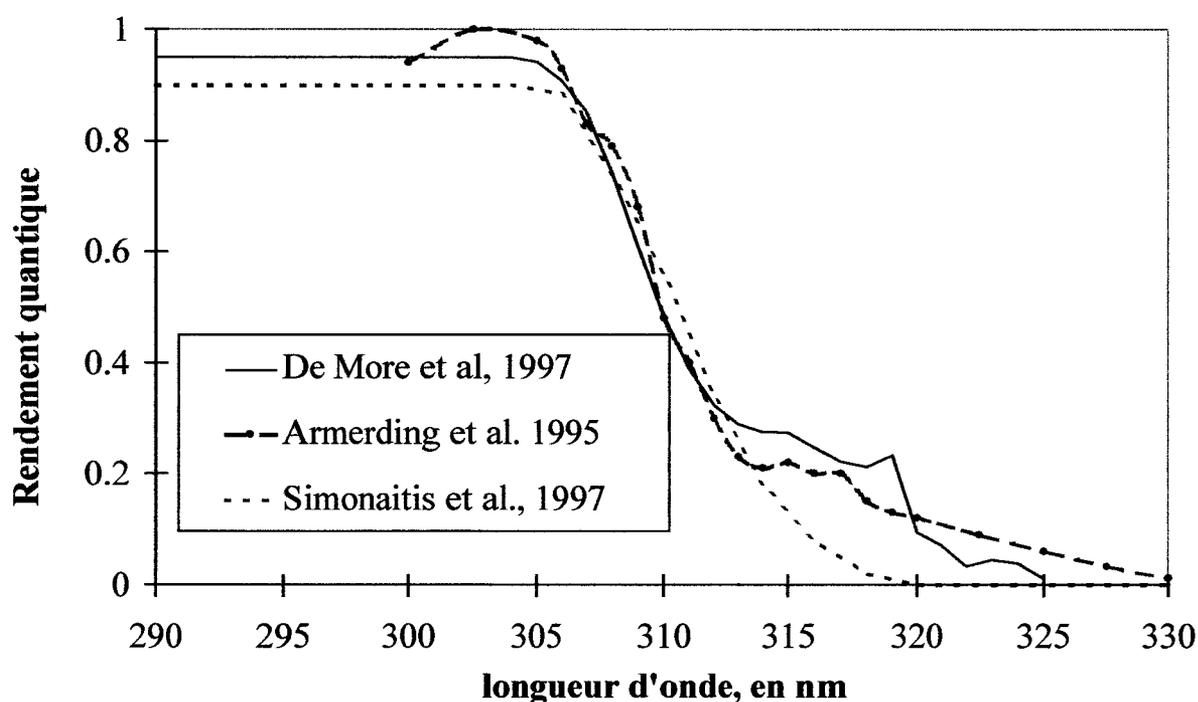


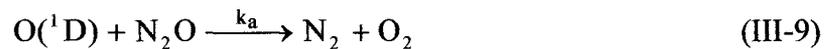
Figure III-4 : Rendement quantique de la photodissociation de O_3 en $O(^1D)$, à 298 K

La figure III-4 permet de constater que le désaccord entre les auteurs, et notamment entre les données utilisées par *Simonaitis et al.* et d'autres mesures fournies par la littérature, se situent donc dans la gamme de longueurs d'onde supérieures à 310 nm, où l'intensité du rayonnement solaire commence à croître. Il serait donc intéressant de tenter d'évaluer l'impact de ces différences sur les constantes de photolyse de l'ozone d'une part, et la modélisation du smog. *De More et al.* [1997] soulignent par ailleurs la nécessité de *travaux expérimentaux*

supplémentaires afin d'établir de manière plus précise le rendement quantique dans cette région seuil, ainsi que sa dépendance en température.

Mesures directes de la fréquence de photolyse de l'ozone

Comme pour le dioxyde d'azote, la fréquence de photolyse de l'ozone est directement mesurée dans l'atmosphère au moyen d'actinomètres chimiques. Cependant, la mise en œuvre expérimentale est plus délicate encore que pour NO₂. Une méthode de mesure est d'exposer au rayonnement solaire des sphères de quartz contenant un mélange d'ozone et de protoxyde d'azote. La détection du radical O(¹D) alors formé par la réaction III-6 n'étant pas suffisamment fiable, on suit l'un des produits de réaction de ce radical avec le protoxyde d'azote N₂O [*Junkerman et al., 1989 ; Müller et al., 1995*] :



La concentration en N₂ peut être mesurée avant et après exposition au rayonnement solaire, et en utilisant le rapport k_a/k_b (égal à 0,75 selon *Junkerman et al. [1989]*), on peut déterminer la constante de vitesse de la réaction (III-6).

1.3.3. L'acide nitreux HONO

La photolyse de l'acide nitreux est une source directe importante de radicaux OH dans la troposphère [*Finlayson-Pitts et Pitts, 1986*] :



Sections efficaces d'absorption

L'acide nitreux absorbe dans la même gamme de longueurs d'onde que le dioxyde d'azote. Ceci rend la mesure des sections efficaces d'absorption de HONO délicate, en raison de la superposition des deux spectres. Les sections efficaces d'absorption de l'acide nitreux ont

été mesurées par *Stockwell et Calvert [1978]* à partir d'un mélange à l'équilibre de NO, NO₂, H₂O, N₂O₃ et N₂O₄, en prenant en compte les interférences entre les différents composés. Une étude plus récente [*Bongartz et al., 1991*] a été conduite dans des conditions moins susceptibles d'aboutir à des erreurs systématiques. Leurs valeurs dans la gamme de longueurs d'onde supérieures à 331 nm sont supérieures d'environ 20 % à celles de *Stockwell et Calvert*. *Vasudev [1990]* utilise une technique de photofragmentation de HONO et d'analyse du radical OH formé, qui présente le grand avantage d'être insensible à la présence de NO₂. Ses mesures sont en bon accord avec celles de *Bongartz et al.*. Les données recueillies par ce dernier sont recommandées par *Atkinson et al. [1992]* et *De More et al. [1997]*. Ce sont celles qu'utilisent *Simonaitis et al. [1997]*. Elles sont présentées figure III-5.

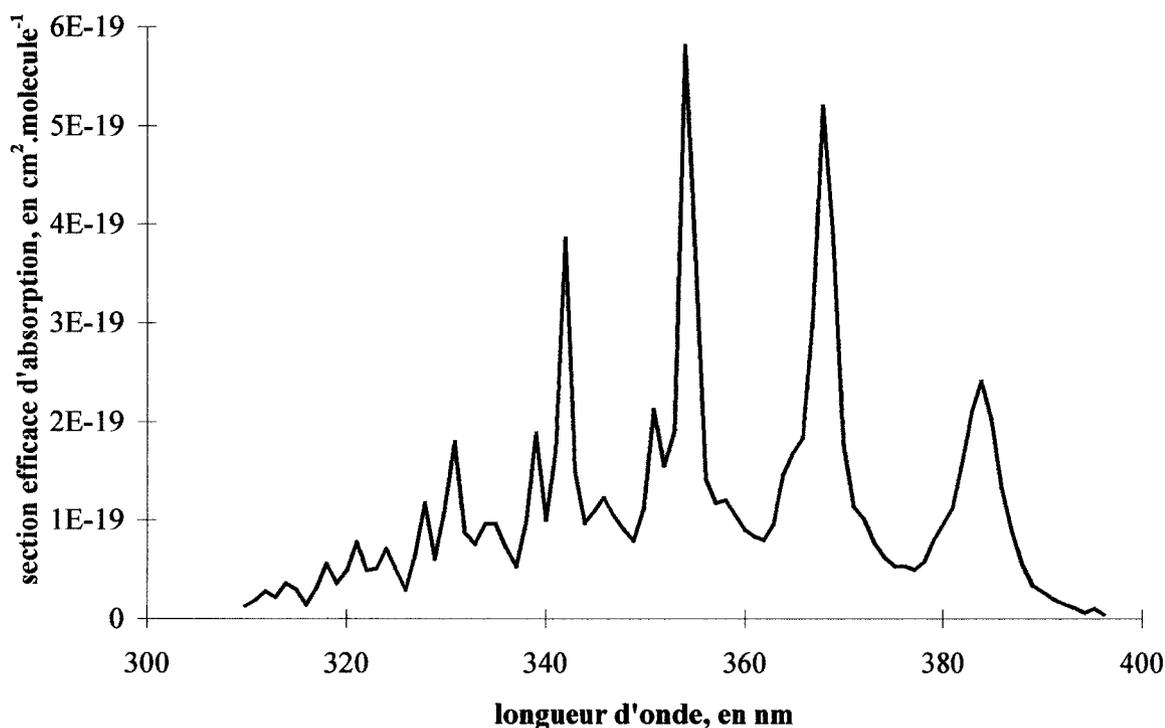


Figure III-5 : Section efficace d'absorption de l'acide nitreux HONO [*Bongartz et al., 1991*]

Rendement quantique

La réaction (III-11) est la principale voie de photodissociation de l'acide nitreux [*Atkinson et al., 1992*]. Le rendement quantique de cette réaction a été étudié par *Cox et Derwent [1976]* qui ont montré qu'il était essentiellement égal à 1. En effet, l'énergie de photodissociation de la liaison OH-NO est faible (environ 49,3 kcal), et tous les photons

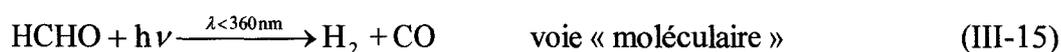
solaires, dans la gamme du spectre d'absorption de HONO, possèdent l'énergie suffisante pour rompre cette liaison.

1.3.4. Le formaldéhyde HCHO

Les composés carbonylés, principalement le formaldéhyde et l'acétaldéhyde, sont des composés clefs de la pollution photochimique [Carlier *et al.*, 1986]. Le formaldéhyde est à la fois un polluant primaire et un polluant secondaire, en tant que produit d'oxydation des hydrocarbures. Les principaux puits diurnes de formaldéhyde sont l'attaque par le radical OH, et la photodissociation. Cette dernière réaction contribue pour environ 10 % à la production totale de radicaux OH dans l'atmosphère [Comes *et al.*, 1996], et représente la source majeure de radicaux HO₂ durant le jour, via la réaction des radicaux H et HCO formés par la réaction (III-12) avec l'oxygène moléculaire [Finlayson-Pitts *et Pitts*, 1986] :



Il existe en outre une seconde voie de photodissociation du formaldéhyde, conduisant à des composés stables (expression III-15). Elle est appelée voie « moléculaire » par opposition à la voie « radicalaire » représentée par la réaction (III-12).



Une étude sur plusieurs années portant sur les composés carbonylés dans l'atmosphère [Anderson *et al.*, 1996] a montré l'importance des sources véhiculaires. Une augmentation des concentrations de formaldéhyde pourrait résulter des additifs oxygénés, tel que le MTBE, introduits dans les carburants.

Sections efficaces d'absorption

Les sections efficaces d'absorption du formaldéhyde ont été mesurées par *Bass et al.* [1980], à 223 K et 296 K, pour une gamme de longueurs d'onde allant de 260 à 355 nm. Plus récemment, *Rogers [1990]* a mesuré ces sections efficaces dans une gamme de longueurs d'onde de 235-365 nm. *Cantrell et al. [1990]* ont en outre étudié la dépendance en température, de 223 à 293 K. Cet effet s'avère peu marqué dans la gamme de température à laquelle nous travaillons, et sera négligé dans la suite de cette étude. Les travaux de *Rogers* et de *Cantrell et al.* montrent un bon accord, et les mesures de ces derniers ont été recommandées dans la récente évaluation de la NASA [*De More et al., 1997*]. Elles correspondent en outre aux valeurs utilisées par *Simonaitis et al. [1997]*, et sont présentées figure III-6.

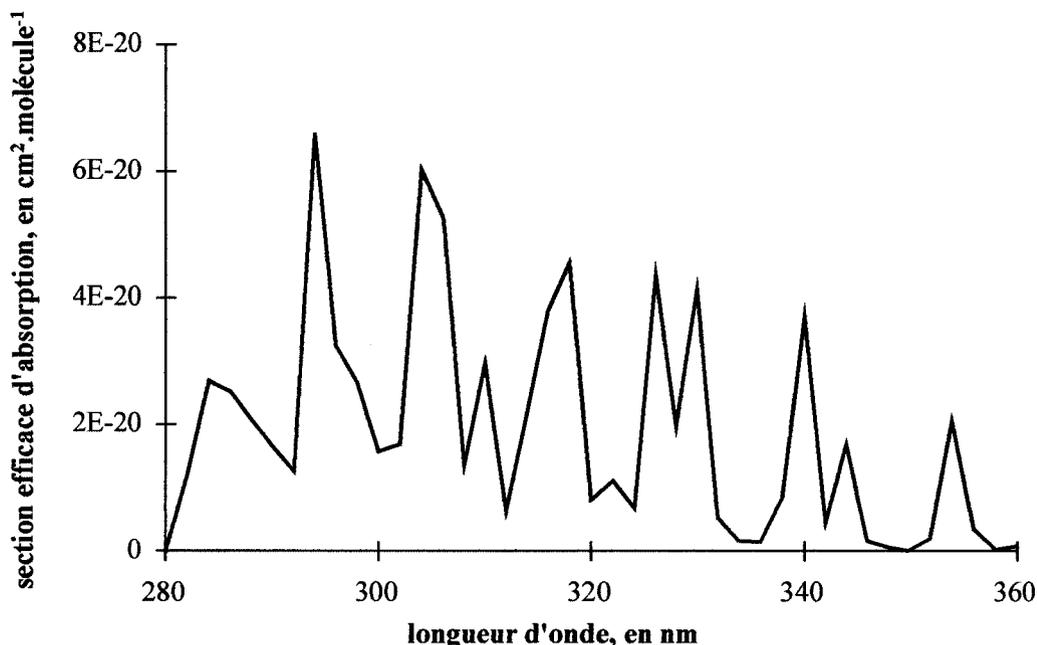


Figure III-6 : Sections efficaces d'absorption du formaldéhyde [*Cantrell et al., 1990*]

Rendement quantique

Nous avons vu que le formaldéhyde présentait deux voies de photodissociation (réactions III-10 et III-13). Les valeurs des rendements quantiques ont été étudiés à l'occasion de plusieurs travaux, présentant de bons accords entre eux [*De More et al., 1997*], dont ceux de *Moortgat et al. [1983]*. Les valeurs recommandées dans la récente évaluation de *De More*

et al [1997], issues de ces différents travaux, sont présentées figure III-7. On constate un léger écart avec les valeurs utilisées par *Simonaitis et al.* [1997], également indiquées sur cette figure. Les écarts qui résultent de l'utilisation de ces deux jeux de données lors du calcul des fréquences de photolyse du formaldéhyde sont présentés plus loin (cf. § 4.3.2.).

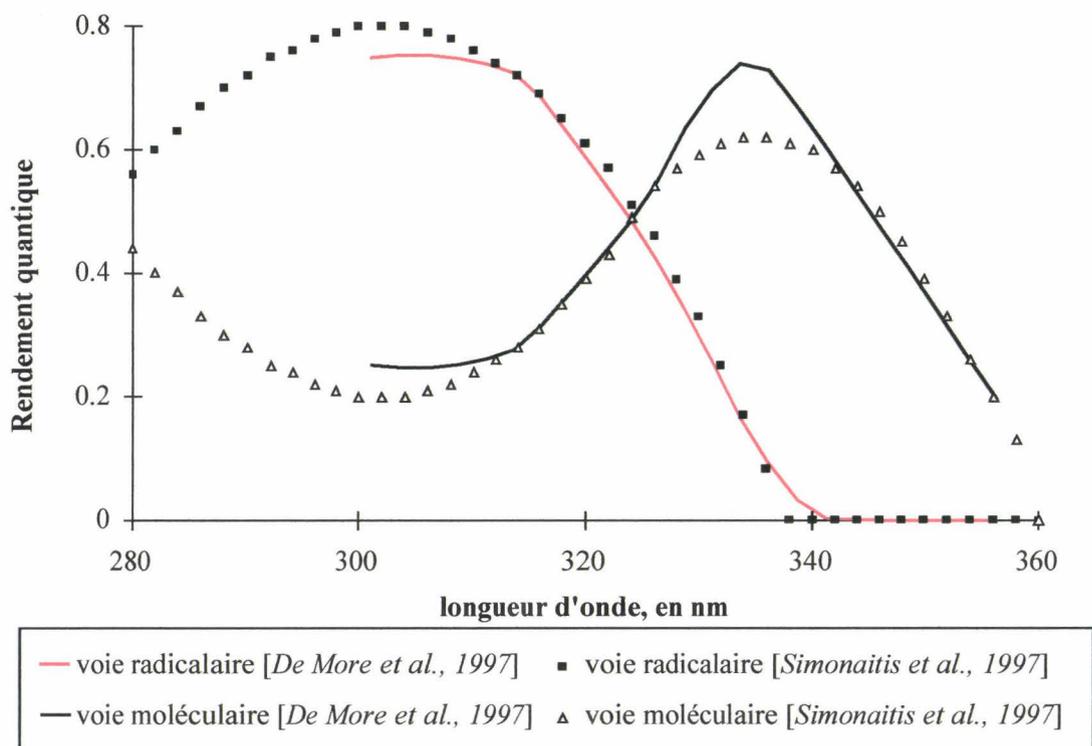


Figure III-7 : Rendements quantiques des deux voies de photodissociations du formaldéhyde

1.3.5. Les aldéhydes supérieurs ALD2

Les aldéhydes aliphatiques de poids moléculaires les plus faibles sont très impliqués dans la chimie du smog. Ils possèdent une grande réactivité, et sont les produits initiaux de décomposition des hydrocarbures [Altshuller, 1991]. La photo-oxydation du formaldéhyde, de l'acétaldéhyde et du propionaldéhyde en présence d'oxydes d'azote conduit aux mêmes produit et effets biologiques que ceux induits par la photo-oxydation des hydrocarbures [Kopczynski et al., 1974]. L'étude approfondie des processus de photolyse de ces aldéhydes est donc très importante pour la modélisation atmosphérique [Shepson et Heicklen, 1982a].

Sections efficaces d'absorption

Les sections efficaces d'absorption de plusieurs aldéhydes aliphatiques ont été étudiées par *Martinez et al.* [1992]. Leurs résultats pour l'acétaldéhyde CH_3CHO , le propionaldéhyde $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$, l'isobutyraldéhyde $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ et le n-butyraldéhyde $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CHO}$ sont présentés sur la figure III-8, et montrent que les spectres d'absorption de ces différentes espèces sont effectivement très proches.

Le spectre d'absorption de l'acétaldéhyde correspond en outre avec les données conseillées par *Simonaitis et al.* [1997].

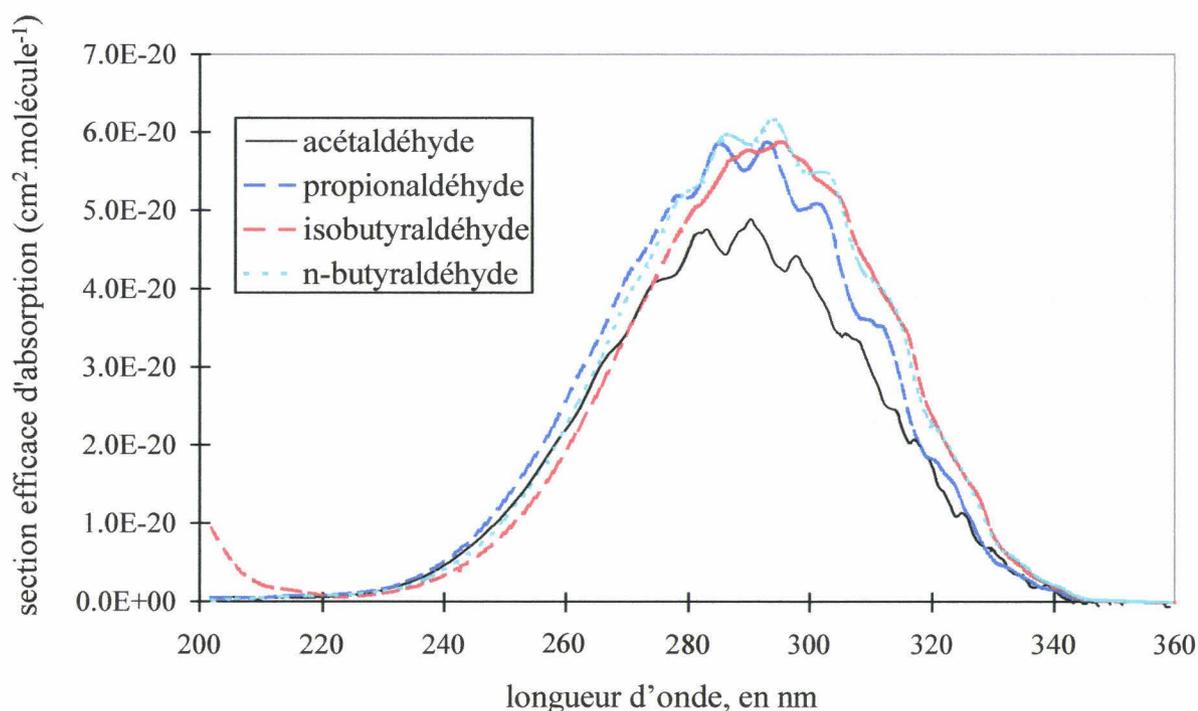


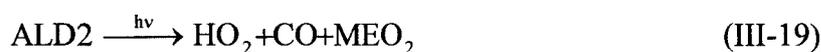
Figure III-8 : Sections efficaces de l'acétaldéhyde et de quelques aldéhydes d'ordre supérieurs d'après *Martinez et al.*, 1992

Rendement quantique

Dans le mécanisme CB-IV, comme nous l'indiquons plus haut, les aldéhydes supérieurs sont représentés par la famille structurale ALD2. La photolyse de ces aldéhydes est basée sur celle de l'acétaldéhyde. Trois processus primaires interviennent lors de cette dernière :



En se basant sur les travaux de *Horowitz et Calvert [1982]*, les concepteurs du CB-IV ont considéré que le seul processus important dans la basse troposphère était le premier [*Gery et al., 1988*]. Nous obtenons donc, en suivant les notations CB-IV :



1.3.6. Autres espèces du CB-IV

Pour les autres espèces dont la photolyse est prise en compte dans le mécanisme CB-IV, à savoir le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 , le radical nitrate NO_3 , le méthylglyoxal MGLY et l'espèce OPEN intervenant dans la chimie des aromatiques, nous avons utilisé les valeurs recommandées par *Simonaitis et al.* :

Le peroxyde d'hydrogène

Le peroxyde d'hydrogène absorbe faiblement dans l'U.V.. Sa photolyse produit des radicaux hydroxyles avec un rendement quantique proche de 1 [*Atkinson et Lloyd, 1984*] :



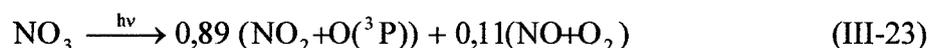
Les sections efficaces d'absorption utilisées par *Simonaitis et al.* correspondent aux valeurs recommandées récemment par *De More et al. [1997]*.

Le radical nitrate NO₃

La photodissociation de NO₃ dans l'atmosphère a essentiellement lieu dans la gamme du visible. Elle présente deux voies de réaction :



Le rapport entre ces deux réactions ne dépend pas de l'angle zénithal [*Gery et al ; 1988*] et les deux réactions peuvent être condensées en une seule :



Afin de tenir compte de cette condensation, nous avons utilisé les données spectroscopiques de *Simonaitis et al.*, sans chercher à les modifier en aucune sorte.

Le méthyl glyoxal MGLY et l'espèce OPEN

Plum et al. [1983] ont mesuré les vitesses de photolyse du méthyl glyoxal, mais les produits dicarbonylés qui se forment lors de l'ouverture des cycles aromatiques, que représente OPEN sont encore mal connus, et il n'est donc pas possible d'estimer les vitesses de photodissociations correspondantes. Lors de la validation du mécanisme CBM-IV en chambre de simulation, *Gery et al.* [1988] ont corrélé, à partir des mesures réalisées, les fréquences de photolyse de MGLY et OPEN à celle du formaldéhyde.

Simonaitis et al. [1997] indiquent quant à eux les recommandations de Dodge (Communication personnelle), qui, pour un spectre solaire, fixent les valeurs des deux réactions de photolyse égales à 6 fois celle de HCHO. Ce sont ces estimations que nous avons utilisées.

1.3.7. Récapitulatif des données utilisées

Nous récapitulons dans le tableau suivant les données utilisées dans les calculs des fréquences de photolyse.

Réactions de photolyse de :	Section efficace d'absorption	Rendement quantique
NO ₂	Simonaitis et al., 1997 Davidson et al., 1988 Merienne et al., 1995	Gardner et al., 1987
O ₃ (O ¹ D)	De More et al., 1997	Simonaitis et al., 1997 De More et al., 1997 Armerding et al., 1995
HONO	Bongarz et al., 1991	Cox et Derwent, 1976
HCHO	Cantrell et al., 1990	Simonaitis et al., 1997 De More et al., 1997
ALD2	Simonaitis et al., 1997	Simonaitis et al., 1997
H ₂ O ₂	De More et al., 1997	Atkinson et Lloyd, 1984
NO ₃	Simonaitis et al., 1997	Simonaitis et al., 1997
OPEN et MGLY	J _{OPEN} =J _{MGLY} =6*J _{HCHO} , selon la recommandation de Dodge citée par Simonaitis et al., 1997	

Tableau III-4 : Récapitulatif des données spectroscopiques utilisées

Lorsque plusieurs sources existent, nous avons utilisé les valeurs conseillées par *Simonaitis et al.* pour calculer les fréquences de photolyse utilisées par les premières simulations. Nous avons également calculé les constantes de photodissociation avec les autres données citées dans le tableau III-4 pour le dioxyde d'azote, l'ozone et le formaldéhyde, comme présenté plus loin (cf. §4.3.2.). Des études de sensibilité sont prévues, pour évaluer un possible impact de ces changements dans les données spectroscopiques utilisées sur les concentrations en ozone calculées par le modèle UAM-IV.

III - 2. Irradiance et flux actinique

2.1. Quelques définitions

2.1.1. Les principaux termes radiatifs

Nous allons à présent plus particulièrement nous intéresser au troisième terme de l'expression (III-3), à savoir le flux actinique $F(\lambda)$. Ce terme « actinique » se rapporte généralement à la partie du spectre solaire capable d'initier les réactions photochimiques [Meier *et al*, 1997]. Il est donc parfois presque synonyme de rayonnement U.V.. Ce dernier est couramment divisé en trois catégories : UV-C ($\lambda < 280$ nm), UV-B (280 - 320 nm) et UV-A (320 - 400 nm).

Nous devons tout d'abord rappeler (cf. § I - 3) que **le flux actinique n'est pas équivalent à l'irradiance**, bien que tous deux s'expriment dans la même unité ($\text{photon.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{nm}^{-1}$ ou $\text{W.m}^{-2}.\text{nm}^{-1}$). Cette similitude d'unité a longtemps été source de confusions entre les deux termes dans la littérature, aboutissant à des erreurs dans la détermination des constantes de photolyse [Madronich, 1987].

Si l'on considère une ouverture circulaire de surface unitaire située dans un plan horizontal P, l'irradiance caractérise le flux énergétique traversant cette surface. Le flux actinique, quant à lui, caractérise le flux pénétrant dans une sphère dont le plan équatorial est confondu avec l'ouverture. La mesure des deux quantités peut paraître simple a priori à l'aide d'un détecteur plan ou sphérique. La difficulté vient du fait qu'il est nécessaire de disposer de mesures résolues spectralement, et non de flux intégrés. Il faut donc que le flux intercepté par le détecteur soit analysé ensuite par un spectrophotomètre. Si cette opération est assez facilement réalisée dans le cas d'un détecteur plan (mesures d'irradiance), il en est tout autrement pour le détecteur sphérique. Les mesures de flux actiniques monochromatiques relèvent encore du domaine de la recherche expérimentale [Cotte, 1995 ; Kraus *et Hofzumahaus*, 1998].

Pour mémoire, nous rappelons ici les expressions données au chapitre I :

$$\text{irradiance : } E_{\lambda} = \oint_{2\pi} L_{\lambda} \cdot \cos\theta \cdot d\Omega \quad (\text{I-7})$$

$$\text{flux actinique : } F_{\lambda} = \oint_{4\pi} L_{\lambda} \cdot d\Omega \quad (\text{I-8})$$

2.1.2. Transmittance du flux à travers l'atmosphère

Nous avons évoqué au chapitre I les diverses transformations que subit le rayonnement solaire au cours de sa traversée de l'atmosphère. Il peut être absorbé ou diffusé par les molécules gazeuses ou les particules atmosphériques, ou réfléchi par les nuages et finalement la surface terrestre. Si l'on appelle $E_0(\lambda)$ l'irradiance solaire hors atmosphère, l'irradiance $E(\lambda)$ transmise au niveau du sol peut être exprimée par la loi de Beer-Lambert :

$$E(\lambda) = E_0(\lambda) \cdot \exp(-m \cdot \tau(\lambda)) \quad (\text{III-24})$$

avec : ➤ m : masse d'air relative traversée par le rayonnement

➤ $\tau(\lambda)$: épaisseur optique atmosphérique totale

Masse d'air

La figure III-9 illustre le concept de masse d'air. Lorsque l'angle zénithal θ_z est nul, le trajet parcouru dans l'atmosphère par la radiation solaire directe est minimal, et noté h . Lorsque cet angle zénithal augmente, le trajet parcouru par le rayonnement lumineux augmente. On appelle L cette longueur, qui peut être définie en première approximation comme $L = h / \cos\theta_z$ (si l'on ne tient pas compte de la sphéricité de la terre). La *masse d'air* m

est définie comme le rapport : $m = \frac{L}{h} = \frac{\text{trajet optique dans l'atmosphère}}{\text{trajet optique minimal}}$.

Si l'on ne tient pas compte de la sphéricité de la terre, on a donc : $m = \frac{1}{\cos\theta_z}$. Cette approximation est valable pour des angles zénithaux inférieurs à 80° .

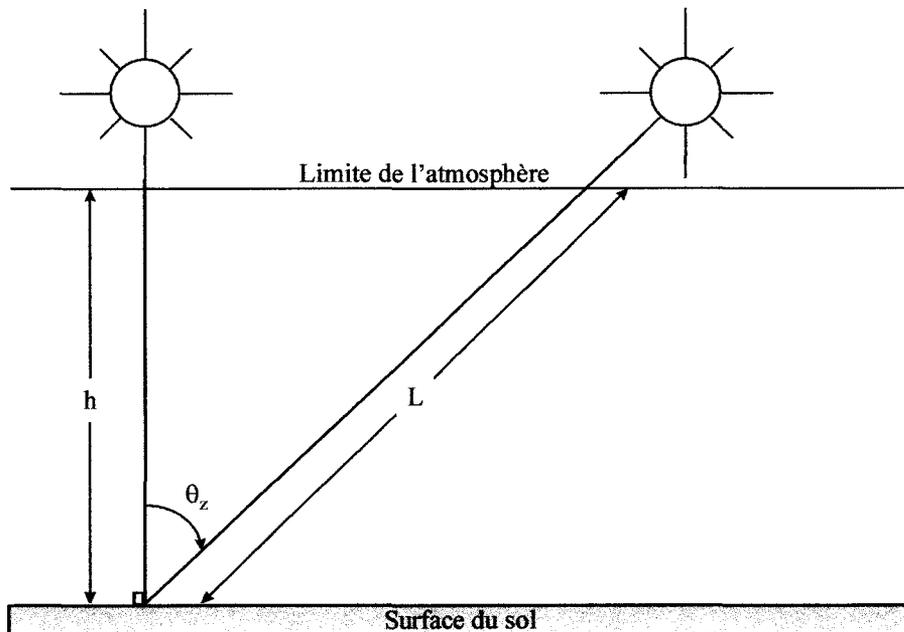


Figure III-9 : Illustration du concept de la masse d'air et du trajet optique

Épaisseur optique atmosphérique

L'épaisseur optique $\tau(\lambda)$ totale, paramètre sans unité, représente l'intégration verticale des différents coefficients d'atténuation résultant de l'absorption des gaz, de la diffusion Rayleigh sur les molécules gazeuses et de l'absorption et la diffusion par les aérosols. Elle est obtenue en intégrant sur toute la colonne atmosphérique traversée le coefficient d'absorption $K(z)$:

$$\tau(\lambda) = \int_{\text{colonne atm.}} K(z) \cdot dz \quad (\text{III-25})$$

L'épaisseur optique totale peut être exprimée comme la somme des différentes contributions évoquées ci-dessus :

$$\tau_{\text{totale}}(\lambda) = \tau_g(\lambda) + \tau_R(\lambda) + \tau_a(\lambda) \quad (\text{III-26})$$

où : $\tau_g(\lambda)$ est l'épaisseur optique de l'absorption des gaz

$\tau_R(\lambda)$ est l'épaisseur optique Rayleigh, due à la diffusion des molécules

$\tau_a(\lambda)$ est l'épaisseur optique des aérosols

Épaisseur optique de l'absorption des gaz

Ce paramètre dépend de la présence dans la colonne atmosphérique d'espèces absorbantes. Les principaux gaz absorbant dans la gamme U.V. sont l'oxygène, l'azote et l'ozone. Ces gaz sont ainsi responsables de l'élimination du spectre solaire, au niveau du sol, des radiations inférieures à 290 nm (cf. chapitre I). Or, la quantité d'ozone présente, dans la stratosphère comme dans la troposphère, est très variable. On appelle colonne d'ozone cette quantité, et elle est exprimée en unités Dobson². Des mesures de colonne d'ozone sont couramment effectuées par sondage satellitaire, et les valeurs mesurées aux latitudes moyennes sont généralement de l'ordre de 300 DU.

Épaisseur optique Rayleigh

La diffusion Rayleigh intervient, comme nous l'avons dit au chapitre I, par les molécules gazeuses ou les particules de très petite taille de l'atmosphère. Elle est isotrope, et proportionnelle à λ^{-4} . Il existe plusieurs formules d'approximation permettant de calculer la diffusion Rayleigh. Nous en donnerons un exemple plus loin (expression (III-36), § 2.2.2.).

Épaisseur optique des aérosols

La diffusion sur les aérosols est de type diffusion de Mie. L'épaisseur optique des aérosols est également appelée *turbidité de l'atmosphère*. Dans certaines parties du spectre, on sait que les composants gazeux de l'atmosphère n'absorbent quasiment pas. C'est le cas par exemple des longueurs d'onde 450, 550, 680 et 850 nm. Dans ces « fenêtres atmosphériques », l'épaisseur optique $\tau_g(\lambda)$ est donc négligeable. Si l'on calcule l'épaisseur optique Rayleigh, une mesure de l'épaisseur optique totale permettra donc, à ces longueurs d'onde, d'accéder par différence à l'épaisseur optique des aérosols.

² Tout l'ozone présent dans la colonne atmosphérique est ramené à la température et la pression de l'atmosphère standard (0°C, 1 atm). On exprime l'épaisseur de la couche ainsi formée en unités Dobson : 1 unité Dobson (DU) correspond à une couche d'une épaisseur de 0,01 mm.

2.2. Conversion de l'irradiance en flux actinique

Compte tenu de la grande difficulté à mesurer des flux actiniques monochromatiques avec une résolution suffisante, il était donc intéressant d'étudier la possibilité de les obtenir à partir de mesures spectrales d'irradiance, plus facilement mises en œuvre. Cette étude a été entreprise par Hélène Cotte sous la direction du Pr. Patrick Carlier, en collaboration avec le Pr. Claude Devaux [Cotte, 1995 ; Cotte et al., 1997]. Une méthode a été élaborée, permettant de convertir avec une bonne confiance les mesures d'irradiances en flux actiniques utilisables pour les calculs de fréquences de photolyse. Des mesures de fréquences de photodissociation du dioxyde d'azote par actinométrie chimique durant la campagne FieldVOC ont notamment permis de valider la méthode [Cotte, 1995].

Nous rappellerons tout d'abord les grandes lignes de la méthode de conversion mise au point, méthode que nous appliquerons à nos propres mesures, après y avoir apporté quelques modifications, notamment au niveau du protocole de mesures.

2.2.1. Méthode de conversion

L'irradiance solaire globale mesurée au niveau du sol est la somme de deux composantes : la radiation solaire directe et la radiation diffusée dans l'atmosphère par les molécules gazeuses ou les particules, cette dernière incluant le rayonnement rétrodiffusé dû aux réflexions multiples entre la surface de la terre et l'atmosphère.

$$E_{\text{mes}}(\lambda) = E_{\text{dir}}(\lambda) + E_{\text{dif}}(\lambda) \quad (\text{III-27})$$

Les proportions respectives de chacune de ces composantes dépendent fortement de l'angle zénithal et de la longueur d'onde, ainsi que de paramètres atmosphériques tels que la colonne d'ozone ou la turbidité (i.e. concentration en aérosols).

Le flux actinique peut lui aussi se décomposer en des composantes directe et diffuse, auxquelles il convient d'ajouter la contribution du flux réfléchi par la surface terrestre (puisque l'on considère les 4π stéradians de l'espace) :

$$F_{\text{total}}(\lambda) = F_{\text{dir}}(\lambda) + F_{\text{dif}}(\lambda) + F_{\text{refl}}(\lambda) \quad (\text{III-28})$$

Rayonnement direct

La radiation solaire directe peut être considérée comme un faisceau collimaté, essentiellement parallèle, et provenant d'un angle solide très petit $\Delta\Omega_0$. Sur cet angle, la radiance peut être considérée comme constante et égale à $L_0(\lambda)$ [Madronich, 1987]. Les équations (I-7) et (I-8) s'intègrent alors très facilement, et l'on obtient : $E_{\text{dir}}(\lambda) = L_0(\lambda)\cos\theta_z\Delta\Omega_0$ et $F_{\text{dir}}(\lambda) = L_0(\lambda)\Delta\Omega_0$, d'où la relation :

$$F_{\text{dir}}(\lambda) = \frac{E_{\text{dir}}(\lambda)}{\cos\theta_z} \quad (\text{III-29})$$

Où θ_z représente l'angle solaire zénithal, comme mentionné figure III-9.

Rayonnement réfléchi

L'albédo A de la surface est défini comme le rapport du rayonnement réfléchi par le sol et du rayonnement reçu, soit :

$$A = \frac{E_{\text{refl}}(\lambda)}{E_{\text{mes}}(\lambda)} = \frac{E_{\text{refl}}(\lambda)}{E_{\text{dir}}(\lambda) + E_{\text{dif}}(\lambda)} \quad (\text{III-30})$$

Nous ne prendrons pas en compte les variations d'albédo en fonction de la longueur d'onde, négligeables dans l'U.V., comme nous l'avons dit au chapitre I.

Une approximation couramment utilisée pour caractériser la surface terrestre est de l'assimiler à une surface lambertienne : si la surface est un bon diffuseur, il peut être supposé qu'elle renvoie l'énergie incidente de manière égale dans toutes les directions de l'hémisphère supérieur : la radiance « montante » est donc isotrope : $L_{\uparrow}(\lambda) = \text{constante}$, quel que soit l'angle d'incidence. En intégrant les équations (I-7) et (I-8) à partir de cette radiance

« réfléchi » sur les 2π str de l'hémisphère supérieur, on obtient donc : $E_{\text{refl}}(\lambda) = L_{\uparrow}(\lambda) \times \pi$ et $F_{\text{refl}}(\lambda) = L_{\uparrow}(\lambda) \times 2\pi$, d'où : $F_{\text{refl}}(\lambda) = 2 \times E_{\text{refl}}(\lambda)$

En substituant $E_{\text{refl}}(\lambda)$ dans cette dernière expression à partir de l'équation III-30, on aboutit finalement à :

$$F_{\text{refl}}(\lambda) = 2 \times E_{\text{refl}}(\lambda) = 2A \times E_{\text{mes}}(\lambda) \quad (\text{III-31})$$

Rayonnement diffus

Le cas du rayonnement diffus s'avère de loin le plus complexe à traiter dans la conversion de l'irradiance en flux actinique. Il n'existe pas en effet de relation géométrique simple permettant de relier les deux flux diffus. On appelle rapport ou facteur de diffusivité descendant, noté r_{dd} , le rapport entre le flux actinique diffus descendant et l'irradiance diffuse descendante :

$$r_{\text{dd}} = \frac{F_{\text{dif}}(\lambda)}{E_{\text{dif}}(\lambda)} \quad (\text{III-32})$$

Si l'on considère une atmosphère « idéale », où la diffusion s'effectue de manière isotrope (une atmosphère sans aérosols par exemple), la radiance peut une nouvelle fois être considérée comme isotrope. Comme dans le cas de la lumière réfléchi, on a alors : $F_{\text{dif}}(\lambda) = 2 \times E_{\text{dif}}(\lambda)$, soit $r_{\text{dd}}=2$. Cette approximation est utilisée dans certains modèles radiatifs [Chang *et al.*, 1987]. Il a été démontré qu'elle pouvait occasionner des erreurs dans le calcul des fréquences de photolyses de l'ordre de 20% [Ruggaber *et al.*, 1993].

Pour une atmosphère réelle, comportant donc une certaine concentration d'aérosols, cette approximation de diffusion isotrope n'est bien entendu plus valable, car la diffusion de Mie intervient, et le rapport r_{dd} est très rarement égal à 2.

Afin de déterminer ce rapport r_{dd} , un code de transfert radiatif mis au point par C. Devaux a donc été utilisé. Il est décrit dans le paragraphe 2.2.2.

La décomposition des deux flux radiatifs en leurs composantes directe, diffuse et réfléchi permet donc finalement d'écrire :

$$F_{\text{total}}(\lambda) = \frac{E_{\text{dir}}(\lambda)}{\cos\theta_z} + r_{\text{dd}} \times E_{\text{dir}}(\lambda) + 2A \times E_{\text{mes}}(\lambda) \quad (\text{III-33})$$

En introduisant le rapport $R = \frac{E_{\text{dir}}(\lambda)}{E_{\text{mes}}(\lambda)}$, qui représente la fraction de flux direct dans l'irradiance totale mesurée au sol, on a :

$$F_{\text{total}}(\lambda) = R \times \frac{E_{\text{mes}}(\lambda)}{\cos\theta_z} + r_{\text{dd}} \times E_{\text{mes}}(\lambda) \times (1 - R) + 2A \times E_{\text{mes}}(\lambda) \quad (\text{III-34})$$

En rassemblant les termes, on aboutit finalement à la formulation :

$$F_{\text{total}}(\lambda) = E_{\text{mes}}(\lambda) \times \left[\frac{R}{\cos\theta_z} + r_{\text{dd}} * (1 - R) + 2A \right] \quad (\text{III-35})$$

2.2.2. Détermination du rapport de diffusivité descendant r_{dd}

Le rapport de diffusivité descendant r_{dd} est un paramètre impossible à déterminer expérimentalement. Ce rapport de deux flux, l'un sphérique et l'autre plan, peut cependant être calculé à partir de codes de transfert radiatif.

Modèle d'atmosphère utilisé

Pour étudier la sensibilité du r_{dd} aux différents paramètres régissant le transfert du rayonnement, on fait l'hypothèse d'une atmosphère « plan parallèle » : l'atmosphère est ainsi considérée comme une couche limitée par deux plans parallèles infinis, et tous les paramètres atmosphériques sont supposés constants sur un même plan horizontal. De plus, on opère au niveau du sol, et on suppose que l'atmosphère est également homogène verticalement. On considère donc une même échelle de hauteur pour les molécules et les aérosols. Les paramètres atmosphériques sont alors indépendants de l'altitude. Nous nous intéressons donc aux quantités totales plus qu'aux profils verticaux.

Avec ces hypothèses, la résolution de l'équation de transfert radiatif est alors obtenue à l'aide du code des Harmoniques Sphériques (noté HS) [Devaux, 1977]. Ce code privilégie une solution quasi analytique pour les flux plans et sphériques à une méthode numérique directe. Il est donc bien adapté à cette étude de sensibilité.

Données d'entrée du code des Harmoniques Sphériques

Dans le code des HS, l'absorption des gaz est prise en compte dans l'albédo de diffusion simple du mélange molécules - aérosols. L'épaisseur optique totale se réduit donc à la somme de l'épaisseur optique Rayleigh et de l'épaisseur optique des aérosols.

L'épaisseur optique Rayleigh est déterminée par la formule :

$$\tau_R = \frac{P}{P_0} \times (A \times \lambda^{-4} + B \times \lambda^{-5} + C \times \lambda^{-6}) \quad (\text{III-36})$$

où : ➤ la longueur d'onde λ est exprimée en μm ,

➤ $P_0 = 1013$ mbar

➤ $A = 84,351$; $B = -1,225 \cdot 10^{-4}$; $C = 1,4 \cdot 10^{-4}$

La théorie de Mie est utilisée pour représenter la diffusion du rayonnement solaire sur les aérosols présents dans la colonne atmosphérique. Trois paramètres caractérisent les propriétés optiques des aérosols : l'albédo de diffusion simple, l'épaisseur optique et la fonction de phase.

➤ l'**albédo de diffusion simple** ω_0 , définit le rapport entre le rayonnement diffusé et le rayonnement absorbé

➤ l'**épaisseur optique des aérosols** $\tau_a(\lambda)$, évoquée précédemment, prend en compte la colonne totale d'aérosols, et estime la façon dont ils atténuent le rayonnement direct, en fonction de la longueur d'onde. La dépendance spectrale de l'épaisseur optique des

aérosols $\tau_a(\lambda)$ peut généralement être définie par une relation de type [Cachorro et al., 1993] :

$$\tau_a(\lambda) = K \times \lambda^{-\alpha} \quad (\text{III-37})$$

où K est une constante et α le paramètre d'Angström. Si l'on pose $\lambda_0=1\mu\text{m}$, on obtient :

$$\frac{\tau_a(\lambda)}{\tau_a(\lambda_0)} = \left(\frac{\lambda}{\lambda_0}\right)^{-\alpha} \quad (\text{III-38})$$

En passant aux logarithmes, la relation précédente devient :

$$\text{Ln}(\tau_a(\lambda)) = -\alpha \times \text{Ln}(\lambda) + \beta \quad (\text{III-39})$$

où : ➤ λ s'exprime en μm

➤ β représente le logarithme de l'épaisseur optique à 1 μm ($\beta = \text{Ln}(\tau_a(\lambda_0))$)

➤ la **fonction de phase P(θ_a)**, qui dépend de la taille et de la granulométrie des aérosols, caractérise la distribution angulaire de la lumière diffuse. Elle peut être :

⇒ déterminée expérimentalement à partir de mesures de la radiance diffuse dans l'almicantar et le plan principal [Vermeulen, 1996]

⇒ représentée par diverses fonctions mathématiques qui tentent d'approcher au mieux les conditions atmosphériques (fonction de phase « océanique » ou « continentale » par exemple)

Sensibilité du rapport r_{dd} à différents paramètres

Une étude de sensibilité menée en détail par H. Cotte [Cotte, 1995] a montré que les valeurs de r_{dd} était relativement peu sensibles à la plupart des paramètres atmosphériques. Le seul facteur ayant un impact significatif s'avère être la turbidité atmosphérique.

Paramètre étudié	Sensibilité relative du rapport r_{dd}	Mesure expérimentale du paramètre étudié
Albédo de surface	non significative	Réalisable et fiable (albédomètre de terrain ou mesure satellitaire)
Albédo de diffusion du mélange molécules - aérosols	non significative	Réalisable, moyennant un ensemble complet de mesures
Fonction de phase des aérosols	non significative	Réalisable et fiable (photomètre et auréolemètre)
Turbidité atmosphérique	très significative	Réalisable très facilement : photomètre solaire de terrain

Tableau III-5 : Sensibilité du rapport r_{dd} à différents paramètres, d'après Cotte [1995]

Afin de déterminer le rapport r_{dd} à partir du code des HS, il nous faut donc détenir une mesure expérimentale de l'épaisseur optique des aérosols. Pour cela, on se place dans des « fenêtres atmosphériques » comme indiqué précédemment. Nous détaillerons le principe des mesures dans la suite de ce travail.

Deux types de mesures spectrales au sol sont donc nécessaires pour déterminer les valeurs de flux actiniques nécessaires au calcul des fréquences de photolyse, et donc à la modélisation du smog photochimique :

- d'une part les mesures d'irradiance directe et diffuse
- d'autre part les mesures d'épaisseur optique des aérosols.

Nous allons tout d'abord présenter en détail les mesures d'irradiance au sol. Nous comparerons à ce propos deux appareils : l'un commercial, équipé d'un seul monochromateur (LI-1800) et l'autre expérimental, équipé d'un double monochromateur (SPUV-01). Nous évoquerons également l'utilisation de codes de transfert radiatif permettant le calcul de l'irradiance, pour les cas où les mesures viendraient à faire défaut. Puis, à l'occasion de la description d'une campagne de mesures menée en mai 1998, nous détaillerons les mesures

d'épaisseur optique des aérosols, et les calculs de r_{dd} et des fréquences de photolyse qui en résultent.

III - 3. Irradiance : mesure et modélisation

Si les mesures d'irradiance sont effectuées en routine dans le visible et dans l'infrarouge, les mesures de flux solaires dans le domaine U.V. sont loin d'être évidentes à réaliser [Bais, 1997], pour plusieurs raisons :

- le flux solaire est beaucoup plus faible dans le domaine U.V. que dans le visible ou l'infrarouge. Pour des longueurs d'onde inférieures à 300 nm, on constate, comme le montre la figure III-10, une « chute » exponentielle de la puissance énergétique reçue au niveau du sol.
- l'étalonnage des appareils de mesure du flux solaire se fait grâce à des lampes dont la puissance dans l'U.V. est très faible, souvent proche du bruit de l'appareil, d'où des problèmes de calibrage pouvant aboutir à une incertitude assez grande sur les mesures réalisées aux longueurs d'onde les plus courtes.

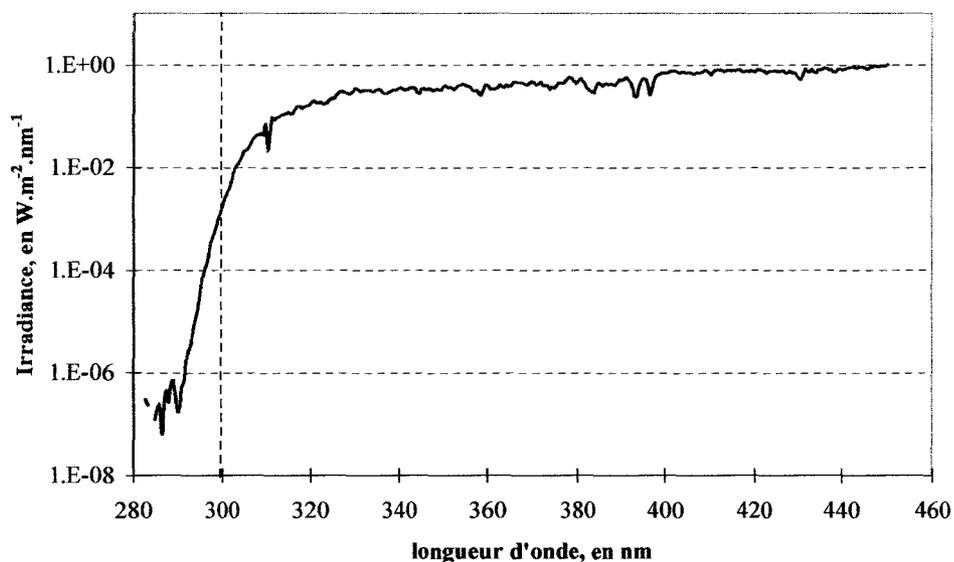


Figure III-10 : Irradiance au sol mesurée par le spectromètre SPUV-01 du LOA, illustrant la chute exponentielle de l'intensité du rayonnement en deçà de 300 nm

3.1. Mesures d'irradiance directe et diffuse

Durant les campagnes de mesures sur le terrain, nous avons utilisé un spectroradiomètre LI-1800 (marque LICOR), gracieusement mis à notre disposition par l'Ecole des Mines de Douai. Pour obtenir une plus grande précision dans le domaine de l'UV-B, nous avons par la suite comparé les mesures effectuées par le LI-1800 à celles provenant du spectroradiomètre du Laboratoire d'Optique Atmosphérique, équipé d'un double monochromateur, le SPUV-01. Ce travail a été accompli en collaboration avec M. Dominique Masserot, doctorant au LOA.

3.1.1 Présentation des deux spectroradiomètres utilisés

Principe du LICOR LI-1800

Le spectroradiomètre LI 1800, de la firme LI-COR est un appareil portable, conçu pour les mesures d'irradiance solaires sur le terrain. Il fonctionne sur une gamme spectrale allant de 300 à 850 nm. Le pilotage de l'appareil et le stockage des données sont gérés par un microprocesseur interne. La figure III-11 décrit le principe de mesure du LI-COR que nous avons utilisé. Il comporte :

- un **diffuseur** : dôme en PTFE (PolyTétraFluoroEthylène), qui collecte le rayonnement lumineux et assure sa diffusion isotrope avant la détection par la fente du monochromateur. Il corrige le flux incident selon la loi du cosinus de Lambert, de manière à permettre une mesure de densité de flux par unité de surface plane.
- une roue de 7 **filtres**, qui éliminent une partie du rayonnement, afin de minimiser les effets de lumière parasite
- un **monochromateur**, constitué d'un réseau holographique concave, corrigé des aberrations, qui va diffracter la lumière vers la fente de sortie, de même taille que la fente d'entrée
- un **détecteur**, constitué d'une barrette de photodiodes

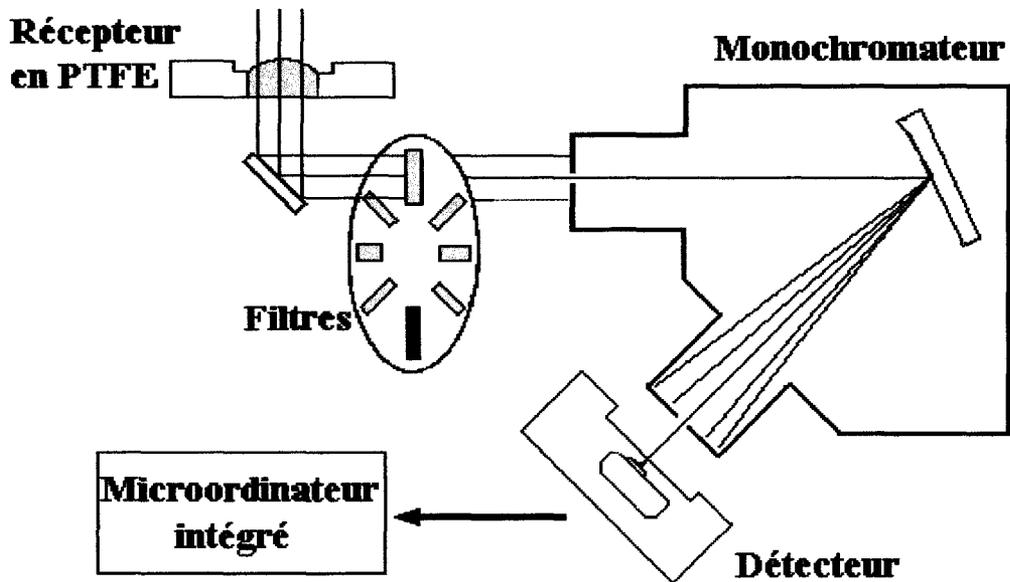


Figure III-11 : Principe du spectroradiomètre LI-1800

Principe du SPUV 01

La chaîne de mesure peut être décomposée en trois parties : le spectromètre, l'unité électronique qui le pilote, elle-même assistée par un ordinateur sur lequel est installé un logiciel assurant la gestion des acquisitions. Le principe du spectromètre est décrit succinctement figure III-12 ; Il est composé :

- d'un diffuseur qui collecte et homogénéise le rayonnement (direct et diffus) reçu depuis l'espace hémisphérique supérieur
- d'un ensemble de deux monochromateurs : le rayonnement dispersé par le premier réseau est acheminé, via une fente intermédiaire, vers le second, ce qui permet d'éliminer les phénomènes de lumière parasite.
- d'un moteur pas à pas qui permet de coupler les mouvements des deux réseaux.
- d'un détecteur (Photomultiplicateur)

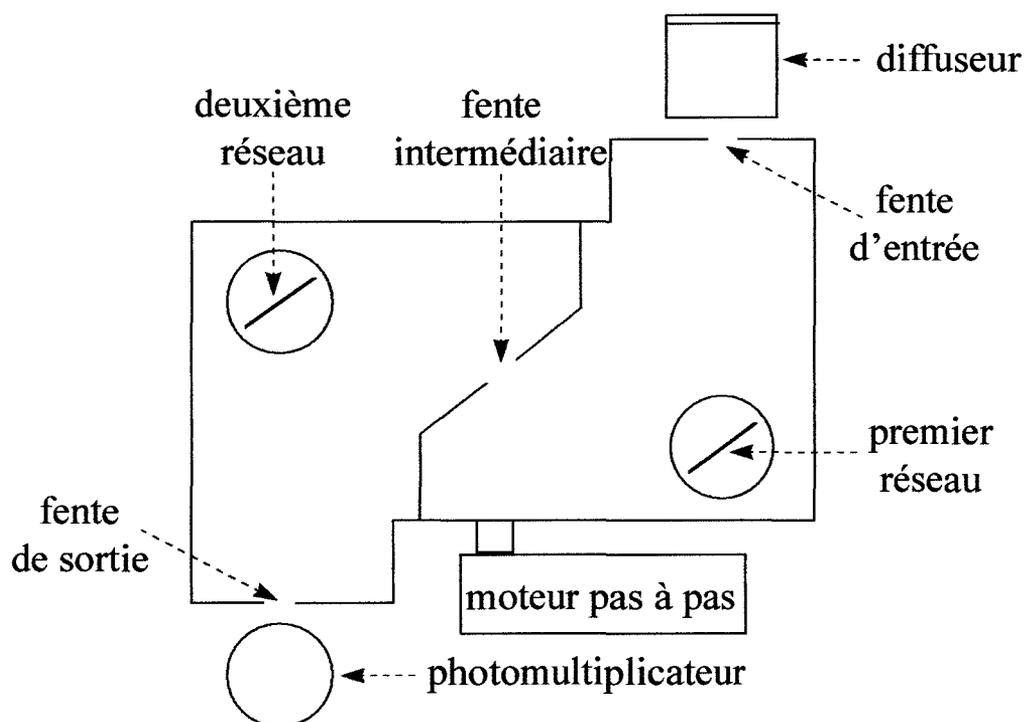


Figure III-12 : Principe du SPUV-01.

Une information plus détaillée concernant le dispositif dans son ensemble peut être trouvée dans le mémoire de thèse d'Eric Pachart [*Pachart, 1997*].

Cet appareillage a été testé au cours d'une campagne d'intercomparaison internationale menée à Thessalonique, en juillet 1997, et y a fait ses preuves [*Pachart, 1997*]. Nous pouvons donc le prendre comme référence pour étudier les performances du spectroradiomètre commercial qu'est le LI-1800.

Caractéristiques techniques des deux appareils

Les caractéristiques techniques des deux appareils comparés sont présentées dans le tableau III-6. Outre la présence d'un double monochromateur pour le SPUV-1, ce dernier dispose également d'une meilleure résolution. Pour comparer les deux appareils, il a donc été nécessaire de dégrader les mesures du SPUV-1, afin de les adapter à celles du LICOR.

	SPUV 01 - LOA / LMUV	LICOR
Diffuseur	plan en opaline de quartz	PTFE
Monochromateur réseau focale FWHM	double Holographique concave 1200 traits / mm 100 mm 0,6 nm	simple Holographique concave 1200 traits / mm 100 mm 4,3 nm
Scan Longueur d'onde initiale Longueur d'onde finale pas de mesures durée d'un scan	périodique (30 min) 280 nm / min. 200 nm 450 nm / max. 800 nm 0.5 nm / min. 0.05nm 9 min	300 nm 850 nm 1 nm 30 s
détecteur Seuil de détection	PM R4220P Hamamatsu 1 $\mu\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$ à 300 nm	Barrette de diodes au silicium 100 $\mu\text{W}/\text{m}^2/\text{nm}$ à 300 nm
Calibrage	FEL 1000 W N 3-092 ORIEL	FEL 1000 W N 3-092 ORIEL

Tableau III-6 : Caractéristiques techniques des deux appareils comparés

Intérêt d'un double monochromateur

Une des caractéristiques très importantes des monochromateurs comme celui du LICOR est leur taux de lumière parasite. Un signal indésirable est induit par des photons de longueur d'onde différente de celle mesurée, qui parviennent à traverser la fente de sortie, et sont donc reçus par le détecteur et enregistrés comme une partie du vrai signal. Cette lumière parasite est due aux défauts des surfaces optiques (réseaux, miroirs), et aux poussières qui s'y déposent. Pour un monochromateur donné, le taux de lumière parasite est proportionnel au produit de la surface des fentes. Ce défaut affecte surtout les spectroradiomètres ne disposant que d'un seul monochromateur. Dans le cas des appareils à double monochromateur, la lumière parasite issue

du premier est éliminée par le deuxième, et on ne mesure donc réellement que la longueur d'onde sélectionnée.

Ce problème de lumière parasite est l'un des inconvénients majeurs des appareils à simple monochromateur tel que le LICOR, puisqu'il perturbe la mesure aux courtes longueurs d'onde. Une comparaison de deux spectroradiomètres Brewer, l'un équipé d'un seul (Brewer #005) et l'autre d'un double monochromateur (Brewer #086) a été menée par *Bais et al. [1996]*. Elle montre pour les deux appareils des performances identiques pour les longueurs d'onde supérieures à 300 nm. Par contre, des différences notables apparaissent aux longueurs d'onde inférieures à 300 nm, où l'effet de la lumière parasite est prédominant. Le Brewer #005 surestime alors l'irradiance d'un facteur pouvant aller jusqu'à 10%.

Nous avons pour notre part remarqué lors du calibrage que des mesures consécutives de la radiation issue de la lampe montraient également des différences allant jusqu'à 12% dans la gamme 300-315 nm. Ce phénomène peut avoir plusieurs causes :

- l'intensité de la lampe étant très faible dans cet intervalle de longueurs d'onde, nous mesurons un signal qui s'approche de l'ordre de grandeur du bruit de fond de l'appareil, l'effet de ce dernier se faisant alors plus marqué.
- l'effet de la lumière parasite se fait sentir au-dessus de 300 nm, et perturbe le signal.

En effet, la résolution du LI-1800 étant moins bonne que celle du Brewer #005, il est possible que l'effet de la lumière parasite soit plus marqué et s'étende aux longueurs d'onde supérieures à 300 nm. D'un autre côté, le système de filtres situé en amont du monochromateur peut permettre d'éliminer en partie cet effet. Une étude à ce sujet nous apparaissait donc intéressante.

3.1.2. Mode opératoire et résultats de la campagne de comparaison

Calibrage des deux appareils

Les deux spectroradiomètres ont été étalonnés le même jour, avec le même dispositif, selon la procédure mise au point au L.O.A. [*Pachart, 1997*]. La lampe utilisée est une lampe

Oriel, qui a été elle-même calibrée à partir d'un étalon de la NIST. Oriel estime que l'incertitude propre à ce transfert d'étalonnage est de l'ordre de 2% pour le domaine des UV.

Mode opératoire suivi pour la comparaison

Les deux appareils ont été placés côte à côte sur le toit du L.O.A., durant deux jours caractérisés par un ciel clair, les 23 et 24 septembre 1998. Les mesures SPUV-01 ont été convoluées par la fonction d'appareil du LICOR. Le constructeur annonce une fonction triangulaire de largeur à mi-hauteur de 3 nm. Une rapide mesure grâce à un laser He-Ne (632,8 nm) nous a permis de déterminer qu'elle était en réalité de 4,3 nm. La dégradation des mesures du SPUV-01 a été réalisée avec la fonction de fente mesurée. Nous présentons figure III-13 une comparaison entre les irradiances spectrales mesurées par les deux appareils, qui illustre la dégradation des mesures du SPUV-01.

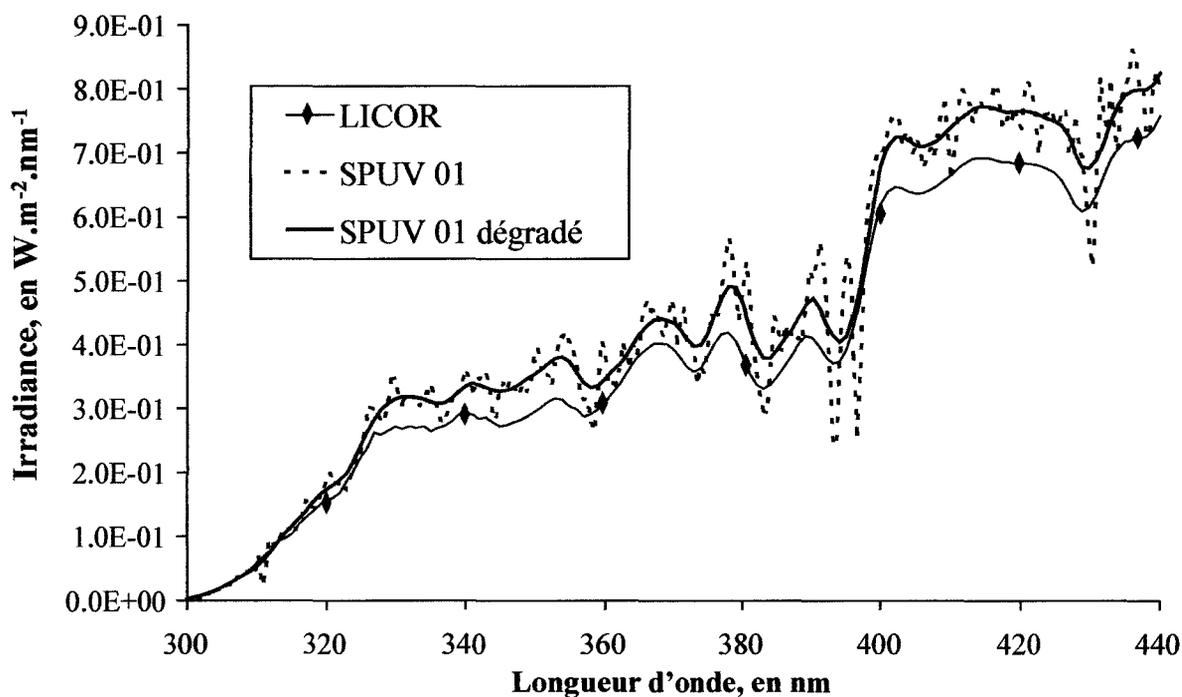


Figure III-13 : Comparaison de l'irradiance spectrale mesurée par les deux appareils : exemple du 23/09/98, 12 H 00 solaire

Résultats de la comparaison

Afin de comparer les flux mesurés par les deux appareils, nous avons représenté le rapport $\frac{E_{\text{LICOR}}}{E_{\text{SPUV01}}}$ (figure III-14). Nous avons constaté une dépendance temporelle des mesures, de l'ordre de 10 %, peut-être due à la réponse angulaire des instruments ou à leurs champs de vision. Pour chacun des appareils, nous avons donc normalisé les irradiances spectrales (figure III-15).

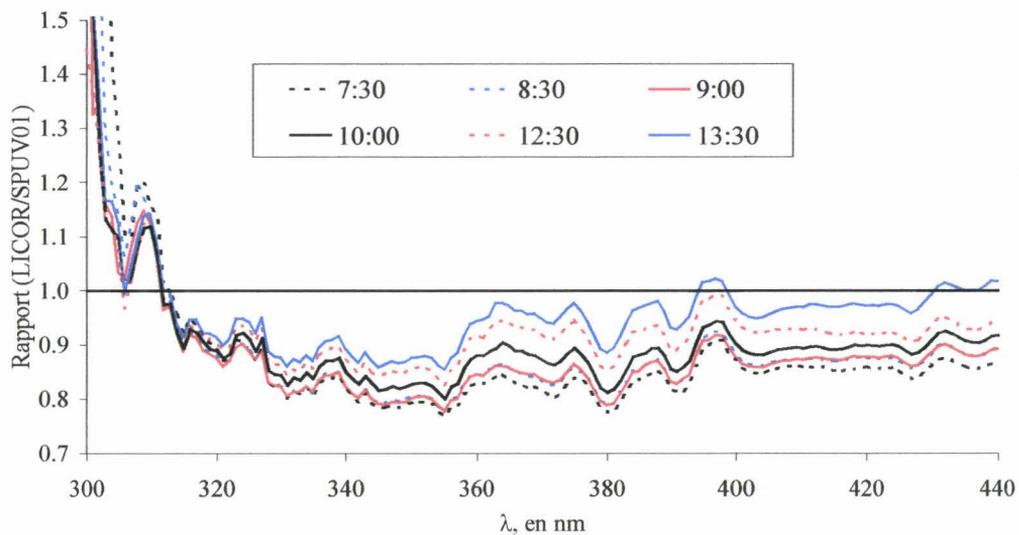


Figure III-14 : Rapport d'irradiances spectrales mesurées par le LICOR et le SPUV01, pour différentes heures (solaires) de la journée, le 24/09/98

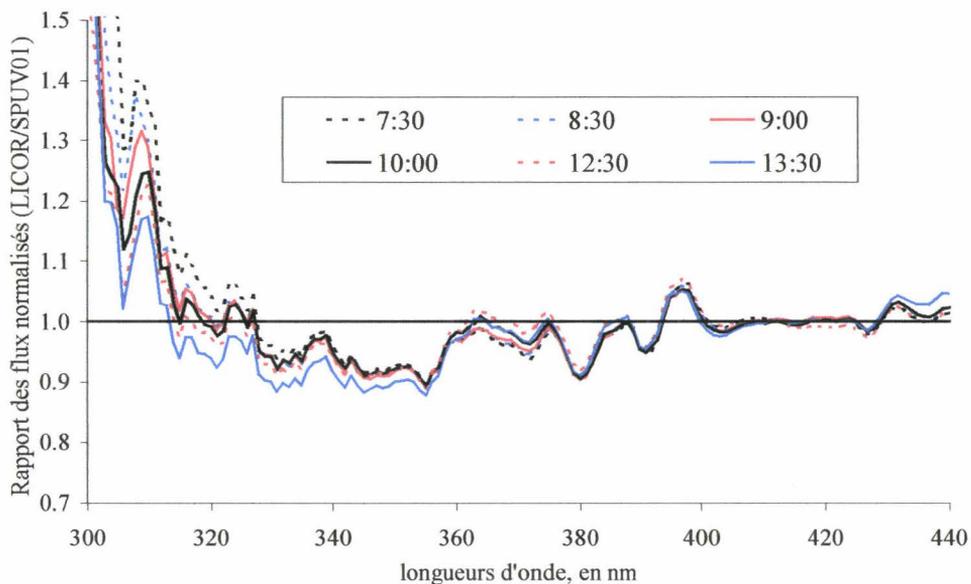


Figure III-15 : Rapport des flux normalisés par l'irradiance totale mesurée pour chacun des appareils, 24/09/98

Nous pensions au départ que la surestimation du LICOR constatée pour les longueurs d'onde les plus courtes pouvait provenir du phénomène de lumière parasite évoqué précédemment. Mais pourquoi dans ce cas une surestimation jusqu'à environ 320 nm, puis une sous estimation d'environ 10 % de 320 à 390 nm ?

Un examen plus approfondi des spectres mesurés par les deux appareils montre un léger décalage en longueurs d'onde (environ 1nm). Nous avons voulu en tenir compte en décalant les mesures du LICOR (on lit 301 au lieu de 300 nm). Nous constatons alors que les courbes de comparaison des flux normalisés s'aplanissent, comme le montre la figure III-16 :

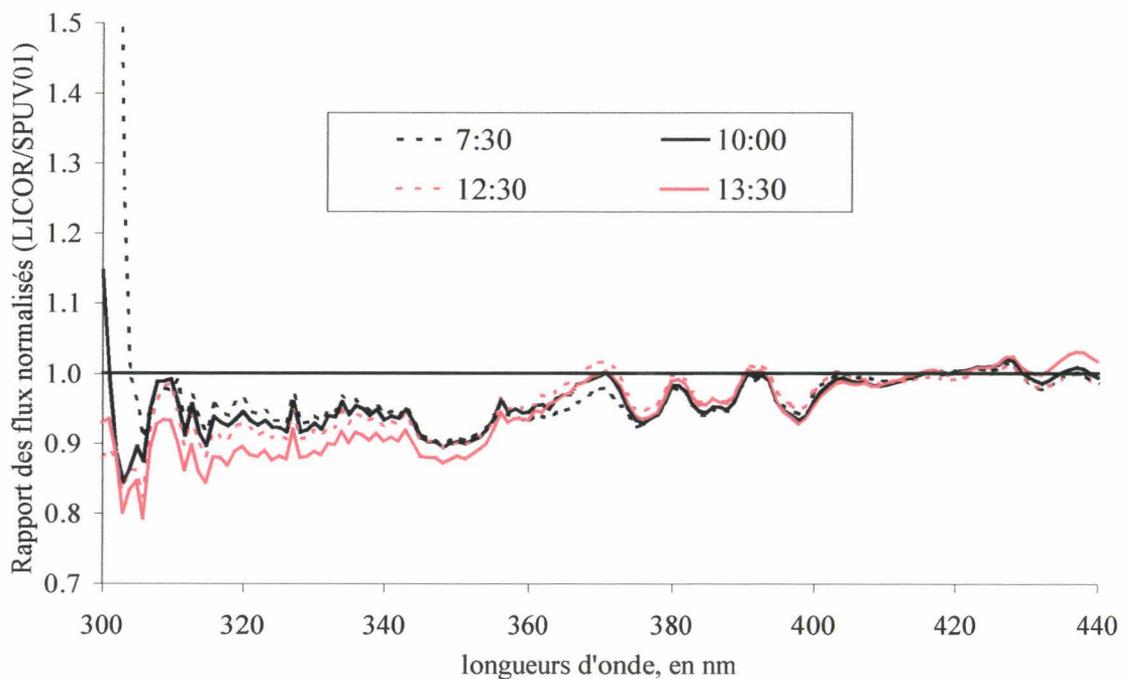


Figure III-16 : Rapport des flux normalisés par l'irradiance totale mesurée pour chacun des appareils (24/09/98), en considérant le LICOR affecté d'un léger décalage en longueur d'onde.

Nous constatons également une sous estimation systématique des mesures du LICOR par rapport à celles du SPUV-01. Plutôt qu'un phénomène de lumière parasite, les différences entre les deux appareils proviendraient donc plutôt de ce décalage en longueur d'onde. Les différences entre les mesures successives observées au cours de l'étalonnage s'expliqueraient donc, non par la lumière parasite mais plutôt par le fait que l'intensité de la lampe utilisée est proche du bruit de fond de l'appareil.

La sous estimation du LICOR par rapport au SPUV-01 s'explique en outre par la géométrie du diffuseur, présentée figure III-17.

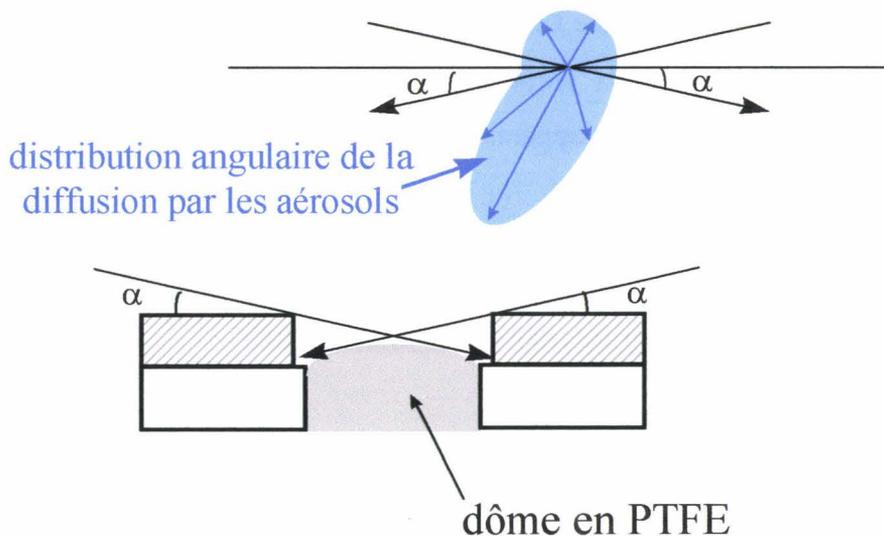


Figure III-17 : Diffuseur du LI-1800, et distribution angulaire de la diffusion par les aérosols

Une bague située autour du dôme en PTFE empêche l'arrivée du rayonnement solaire direct pour les angles zénithaux supérieurs à 70° . Il en est de même pour une partie du rayonnement diffus, comme le montre la figure III-17. Nous avons également représenté sur cette figure la diffusion « pointe avant » due aux aérosols. On peut constater que la partie du rayonnement diffus interceptée par la bague sera d'autant plus importante que les angles solaires zénithaux seront élevés, causant alors une sous-estimation du flux réel par le LI-1800. Cet effet est en outre plus marqué pour les basses longueurs d'onde, puisque la proportion du rayonnement diffus est prépondérante. Ceci correspond aux résultats de l'intercomparaison SPUV-01 / LI-1800 donnés figure III-16.

Si l'hypothèse avancée est juste, et si c'est effectivement la part du rayonnement diffus intercepté par la bague qui cause cette sous-estimation du flux mesuré par le LI-1800, il est logique de supposer que l'effet observé sera fonction de la quantité d'aérosols présente dans l'atmosphère. Malheureusement, nous n'avons pu mesurer l'épaisseur optique des aérosols pour les jours de comparaison entre les deux spectromètres (absence ou panne des appareils nécessaires). Il serait donc intéressant de mener une nouvelle campagne de comparaison des deux appareils afin de confirmer nos conclusions :

- d'une part en menant en parallèle des mesures d'épaisseurs optiques
- d'autre part en effectuant en simultanée sur les deux spectromètres des mesures d'irradiance totale et diffuse, à l'aide de shadowers.

Nous noterons au passage que l'équipe du Pr Carlier a réusiné la pièce incriminée dans le LICOR du LISA, supprimant la partie hachurée sur la figure III-17, afin d'obtenir une meilleure réponse angulaire de leur appareil.

3.2. Modélisation de l'irradiance et des flux radiatifs

Le Laboratoire d'Optique Atmosphérique utilise couramment des modèles afin d'y confronter les mesures du SPUV-01 qui seront transmises aux banques de données européennes sur l'UV. Ceci permet de déceler un éventuel défaut de fonctionnement de l'appareil en cas de désaccords importants. Pour les mêmes raisons, nous avons effectué cette démarche avec les mesures du LI-1800.. En outre, une modélisation correcte du rayonnement UV peut s'avérer un moyen intéressant de connaître le flux pour les cas où les mesures manquent (en cas de panne d'appareil ou pour « couvrir » une zone géographique étendue par exemple).

3.2.1. Les différents modèles

Il existe un grand nombre de modèles permettant de modéliser le rayonnement solaire. On peut presque dire qu'il y a autant de modèles que de laboratoires impliqués dans le transfert radiatif. Tous ces modèles peuvent toutefois être classés en deux grands groupes [Koepke et al., 1998] : les modèles de diffusions multiples et les modèles rapides.

Modèles de Diffusions Multiples

Ils sont basés sur la résolution complète de l'équation de transfert du rayonnement dans un milieu diffusant et absorbant à partir de différents codes, parmi lesquels on peut citer les

codes AD (Adding Doubling), SOS (Successive Order of Scattering), DOM (Discrete Ordinate Method), pour ne citer que les plus connus.

Ces modèles calculent la radiance monochromatique pour une série d'angles zénithaux. L'irradiance et le flux actinique sont alors obtenus par intégration numérique sur l'espace de la radiance. Ils permettent donc également, moyennant quelques modifications mineures, de modéliser les rapports de diffusivité descendants r_{dd} qu'il convient d'appliquer aux mesures d'irradiance. Parmi ceux-ci, on citera le Radiation Transfer Model (RTM) [Ruiz-Suarez *et al.*, 1993], utilisé récemment pour le calcul des constantes de photolyse de NO₂, O₃ et HCHO à Mexico [Castro *et al.*, 1997], et le modèle STAR (System for Transfer of Atmospheric Radiation) [Ruggaber *et al.*, 1994]. Outre l'irradiance et le flux actinique, ces deux modèles calculent également les fréquences de photolyses de plusieurs espèces.

Pour notre part, nous avons utilisé les modèles suivants :

- DISORT (DIScrete Ordinate for Radiative Transfer) [Stamnes *et al.*, 1988], utilisant DOM
- UV-OS', basé sur le code SOS

Globalement, pour tous ces modèles, les temps de calcul varient de quelques dizaines à quelques centaines de secondes CPU, en fonction de l'étendue du domaine spectral concerné et de la résolution spectrale souhaitée.

Modèles rapides

Ce groupe couvre un large éventail de modèles. Parmi ceux-ci, nous avons utilisé les modèles suivants :

- LOA-Z
- SMARTS2 (Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine)

Dans le modèle LOA-Z, la résolution de l'équation de transfert utilise une méthode à deux flux, la Practical Improved Flux Method (PIFM) [Zdunkowski, 1980], méthode rapide pour le calcul d'irradiance dans un milieu diffusant mais non absorbant. La prise en compte de

l'absorption gazeuse est faite séparément au moyen d'un développement en somme d'exponentielles [Fouquart, 1991].

Le modèle SMARTS2 [Gueymard, 1995] est quant à lui basé sur une simple paramétrisation de la transmission atmosphérique en fonction des différents paramètres la régissant. Cette paramétrisation a bien sûr fait appel aux résultats fournis par divers codes.

3.2.2. Paramètres d'entrée

L'objectif de tous ces modèles est de prédire aussi précisément que possible les radiances ou les irradiances au niveau du sol à partir de l'irradiance solaire hors atmosphère et des différents constituants atmosphériques.

Le **soleil** sera caractérisé par son irradiance hors atmosphère et son angle zénithal. L'**atmosphère** quant à elle sera décrite par des profils de pression, de température, d'humidité relative, de concentration des gaz absorbants et des aérosols. Pour cela, elle est discrétisée en un certain nombre de couches, que l'on traite alors comme des atmosphères plans parallèles homogènes. Le **sol** sera lui caractérisé par sa réflectance (albédo). Généralement, les modèles considèrent la surface terrestre comme lambertienne (i.e. la radiance remontante est isotrope). La réflectance peut varier avec la longueur d'onde et être adaptée à la nature du sol.

L'abondance des **aérosols** fera appel à leur épaisseur optique, dont la dépendance spectrale sera précisée par le coefficient d'Angström. L'absorption des aérosols nécessite de connaître leur albédo de diffusion simple. Quant à leur fonction de phase, elle est souvent prise en compte à partir du facteur d'asymétrie, qui représente la différence entre le rayonnement prodifusé et rétrodifusé. Ces divers paramètres peuvent également être introduits en précisant un modèle d'aérosols (continental, maritime, volcanique, urbain, stratosphérique...).

3.2.3. Comparaison mesures/modèles pour la campagne de mai 98

L'étude détaillée des codes de transfert radiatif et la comparaison des résultats de ces modèles avec les mesures de terrain n'entrent pas dans le cadre de ce travail. Nous étudierons brièvement un seul cas : mesures du 13 mai 1998, à 14 h 37 TU.

Cas du flux global

Une première comparaison a été effectuée avec le modèle LOA-Z. La seule donnée d'entrée facilement modifiable pour ce modèle est l'épaisseur optique des aérosols à 550 nm dans les deux premiers kilomètres de l'atmosphère. Elle permet à l'utilisateur d'ajuster l'épaisseur optique totale pour tenir compte des mesures sur le terrain.

La figure III-18 montre le bon accord entre les mesures LICOR (corrigées après comparaison avec le SPUV-01) avec les résultats de ce modèle pour l'intervalle de longueur d'onde qui nous intéresse lors de l'étude du smog photochimique.

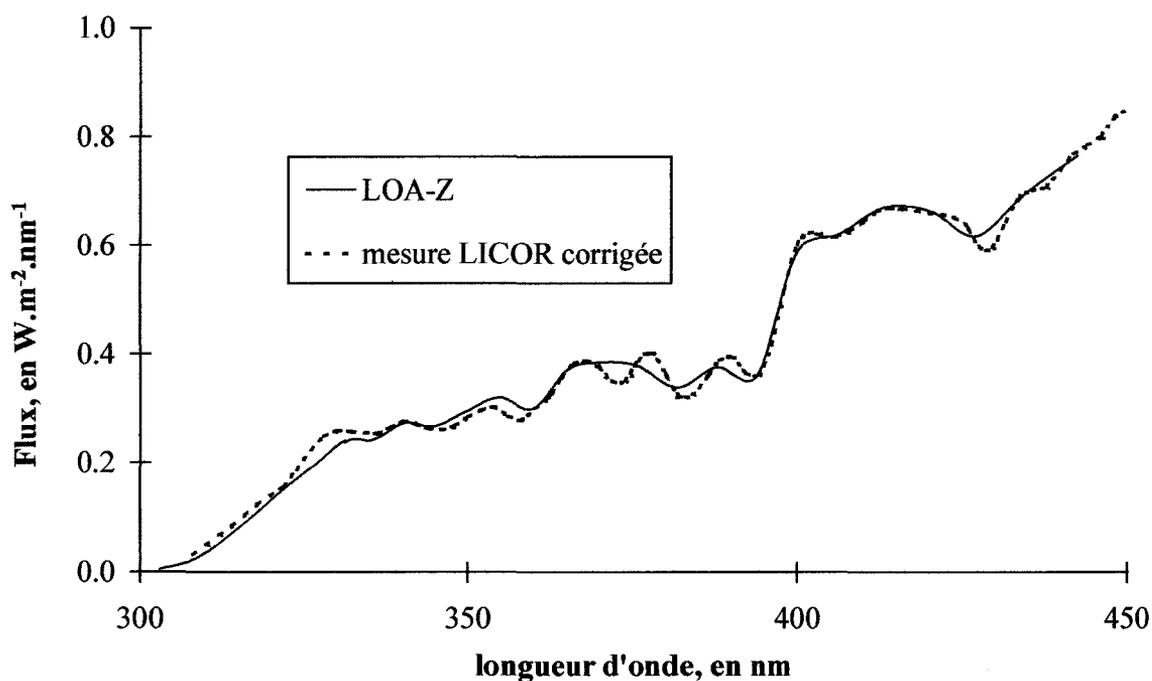


Figure III-18 : Comparaison mesures/LOA-Z

Des modélisations ont ensuite été effectuées avec les autres codes, en utilisant les paramètres donnés par le tableau III-7. On constate qu'en ajustant l'albédo de diffusion simple des aérosols à une valeur de 0,9, on obtient également une bonne restitution des mesures LICOR (figure III-19), sauf dans le cas de SMARTS 2, qui sous-estime systématiquement le flux.

Paramètres d'entrée des modèles	
Epaisseur optique des aérosols τ_a	0,82 à 550 nm
Coefficient d'Angström α	1,53
Angle solaire zénithal θ_z	45,29°
Albédo du sol	5 %, indépendant de la longueur d'onde

Tableau III-7 : Paramètres d'entrée introduits dans les différents modèles

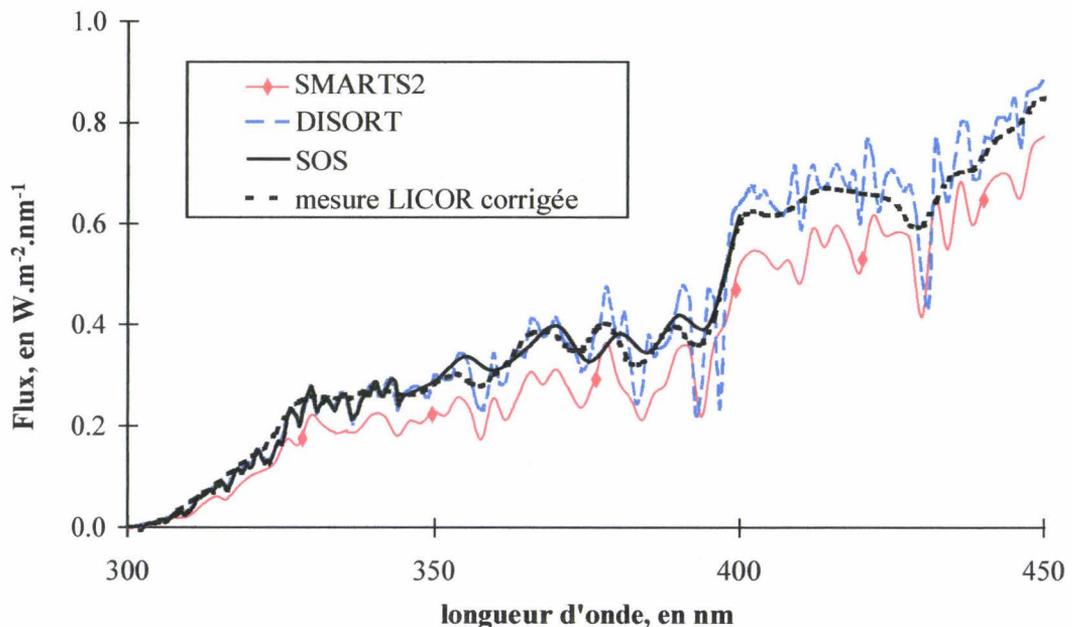


Figure III-19 : Comparaison des mesures LICOR corrigées avec les résultats des trois autres modèles.

Cas des flux direct et diffus

Nous avons ensuite examiné les modélisations un peu plus en détail, en décomposant le flux total en ses composantes directe et diffuse. On constate alors que le modèle LOA-Z surestime le direct et sous estime le diffus (figure III-20). Ces erreurs se compensent et

donnent une restitution correcte du flux global. Ce léger défaut peut être compensé en substituant au coefficient d'Angström du modèle (qui est variable avec la longueur d'onde et qui sous-estime l'épaisseur optique des aérosols dans l'U.V.) celui extrait des mesures d'épaisseur optique des aérosols effectuées sur le terrain. On compare ensuite les flux directs calculés par les différents modèles (figure III-21). On constate que tous les modèles rendent alors bien compte du flux direct mesuré sur le terrain. La modification apportée au modèle LOA-Z n'a que peu d'impact sur le flux total calculé par le modèle.

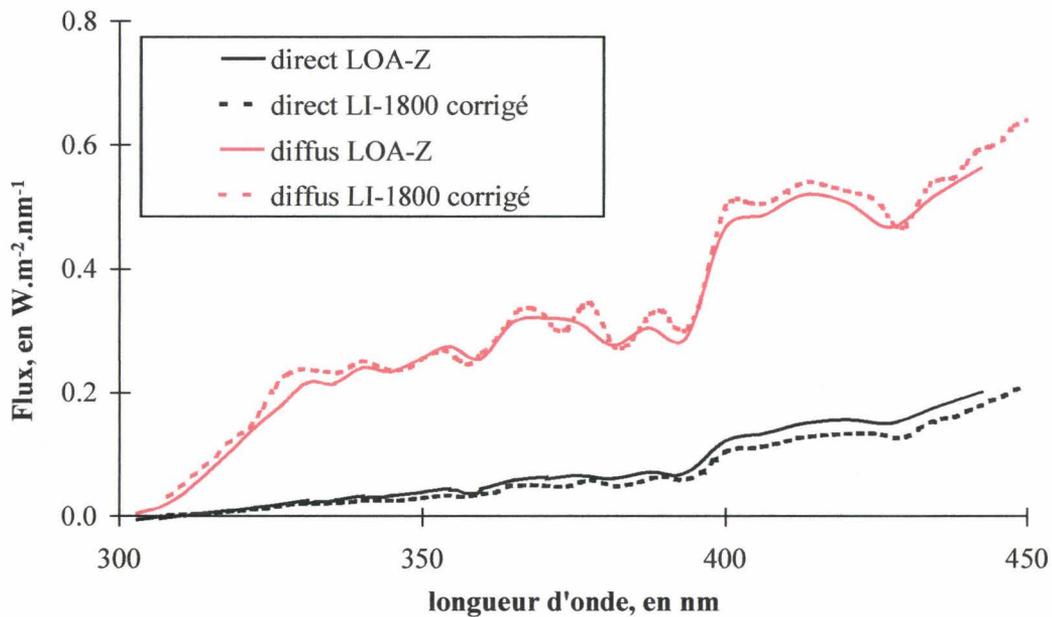


Figure III-20 : Cas des irradiances diffuses et directes. Comparaison LICOR / LOA-Z

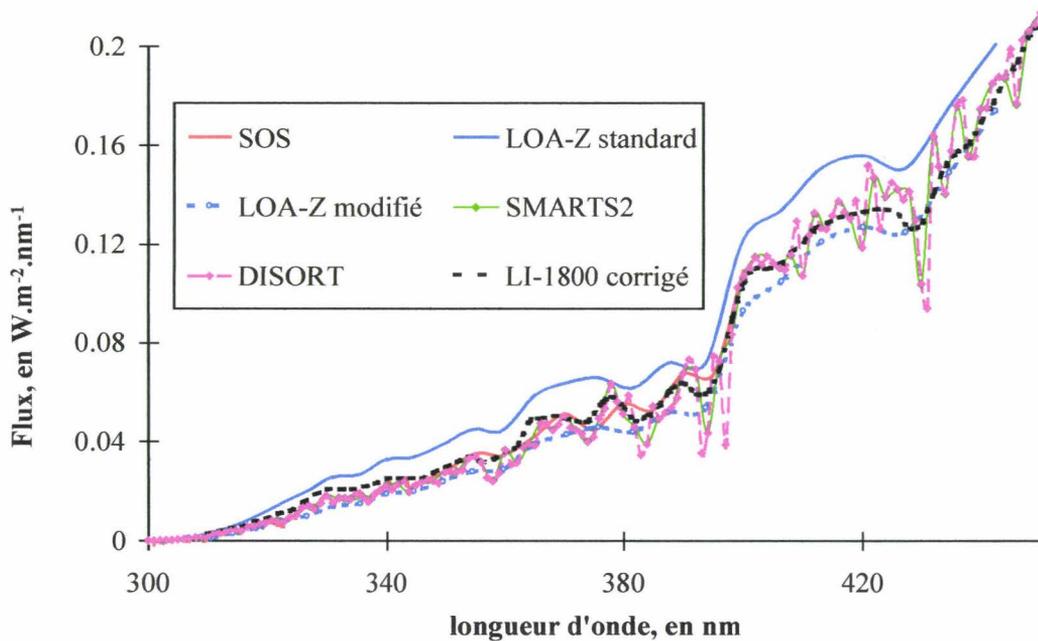


Figure III-21 : Irradiance directe calculée par les différents modèles

Conclusion

Cette brève étude semble montrer que les modèles sont capables de restituer de façon assez satisfaisante les mesures. Cependant, la plupart nécessitent l'estimation de l'albédo de diffusion simple des aérosols, paramètre qui ne peut pas être mesuré directement. Or, il a une influence notable sur les résultats de ces modèles, comme le montre la figure III-22.

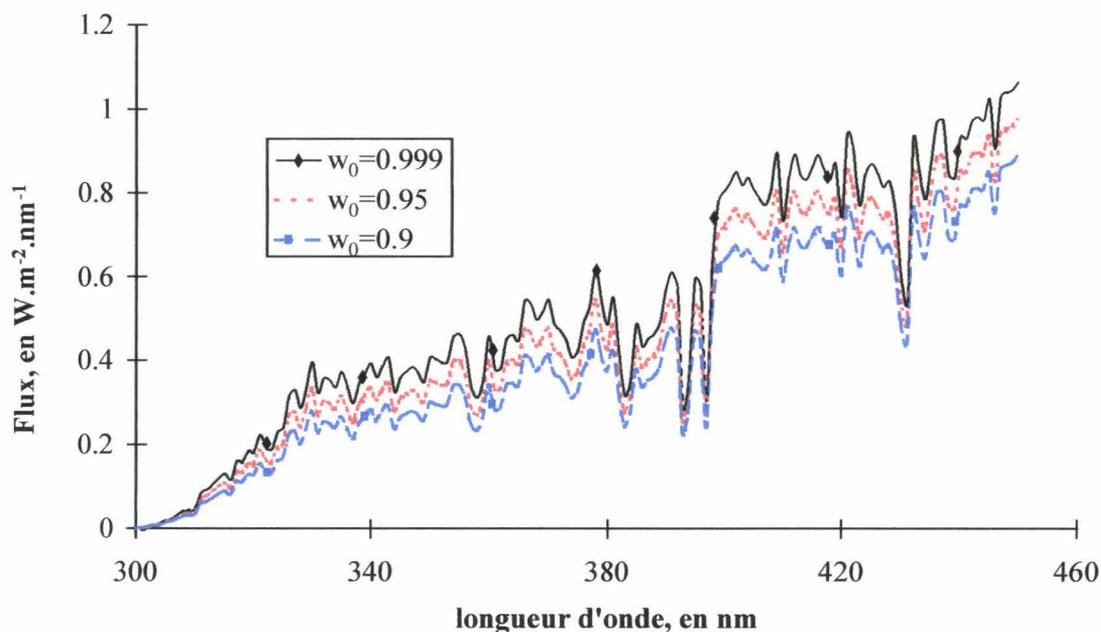


Figure III-22 : Influence de l'albédo de diffusion simple des aérosols, pour des simulations réalisées avec le modèle DISORT.

La modélisation des flux radiatifs peut donc s'avérer intéressante dans les cas où aucune mesure n'est disponible. Cependant, c'est un outil à manipuler avec précaution.

III - 4. Utilisation des fréquences de photolyse dans la modélisation du smog photochimique

Les mesures d'irradiances effectuées sur le toit du Laboratoire d'Optique Atmosphérique (campus de Villeneuve d'Ascq) avaient pour but de déterminer le plus précisément possible les fréquences de photolyse des principales espèces intervenant dans la formation du smog photochimique. La méthode de conversion mise au point par Cotte [1995] a été appliquée

durant une campagne de mesures effectuées au mois de mai 1998, afin de modéliser un épisode de pollution survenu dans la région Nord, présenté précédemment (chapitre II). Nous nous limiterons dans ce document à présenter la succession des opérations menées pour un seul jour : le 13 mai, pour lequel les concentrations d’ozone maximales ont été observées durant l’épisode.

4.1. Les mesures

4.1.1. Mesures d’irradiances

Les mesures d’irradiances ont été réalisées uniquement avec le LICOR. Le spectroradiomètre SPUV 01 était en effet malheureusement absent du laboratoire durant cette période.

Mode opérationnel des mesures

L’irradiance globale E_{mes} qui parvient au sol est la somme de deux composantes : l’irradiance directe E_{dir} et l’irradiance diffuse E_{diff} . Dans les travaux d’H. Cotte, seule l’irradiance totale était mesurée, puisque le spectroradiomètre travaillait en mode automatique. La part du rayonnement direct dans le rayonnement total était ensuite estimé grâce à un modèle de transfert radiatif (SUNSPEC, correspondant à SMARTS2). Nous avons voulu vérifier dans le cas de notre travail la validité de cette approche, en réalisant des mesures de rayonnement diffus sur le terrain. Pour chaque mesure, nous avons donc réalisé deux acquisitions consécutives :

- **1^{ère} acquisition** : une petite sphère peinte en noir et placée à l’extrémité d’une fine tige (*shadower*) est positionnée de manière à ombrer le récepteur, éliminant ainsi le flux direct du rayonnement mesuré par le spectromètre : ceci permet d’accéder au flux diffus E_{diff} .
- **2^{ème} acquisition** : immédiatement après la première acquisition, le *shadower* est enlevé, et une mesure de l’irradiance totale E_{totale} est réalisée.

Ces deux acquisitions nous permettent d'accéder au rapport $R = \frac{E_{\text{dir}}}{E_{\text{totale}}} = \frac{(E_{\text{totale}} - E_{\text{diff}})}{E_{\text{totale}}}$

Un exemple des irradiances totale et diffuse ainsi mesurées est présenté plus loin, avec le flux actinique calculé issu de ces mesures (figure III-27).

4.1.2. Mesures d'épaisseur optique

Afin d'accéder à l'épaisseur optique des aérosols, on mesure l'épaisseur optique totale dans des fenêtres atmosphériques, au niveau desquelles les phénomènes d'absorption par les gaz sont négligeables. Cette opération est réalisée à l'aide d'un photomètre solaire. L'épaisseur optique des aérosols est déterminée de manière relative par l'expression :

$$D(\lambda) = D_0(\lambda) \cdot \exp[-m \times \tau_{\text{tot}}(\lambda)] \quad (\text{III-40})$$

- où :
- $D(\lambda)$ est le signal de sortie, en mV
 - $D_0(\lambda)$ est le signal d'étalonnage correspondant au sommet de l'atmosphère, en mV
 - m est la masse d'air relative
 - $\tau_{\text{tot}}(\lambda)$ est l'épaisseur optique totale

Les valeurs de $D_0(\lambda)$ doivent être déterminées avec précision afin d'assurer une mesure correcte de l'épaisseur optique. Elles peuvent être obtenues :

- directement, en envoyant l'appareil par ballon stratosphérique à une vingtaine de kilomètres d'altitude, en profitant de l'opportunité d'autres expériences
- par la méthode dite de la « **droite de Bouguer-Langley** », qui utilise une régression linéaire du logarithme du signal mesuré par l'appareil, $\ln(D(\lambda))$, en fonction de la masse d'air relative m . L'extrapolation à la valeur $m=0$ fournit les valeurs de $D_0(\lambda)$.

L'épaisseur optique des aérosols est très variable dans le temps, comme le montrent les figures III-23 et III-24.

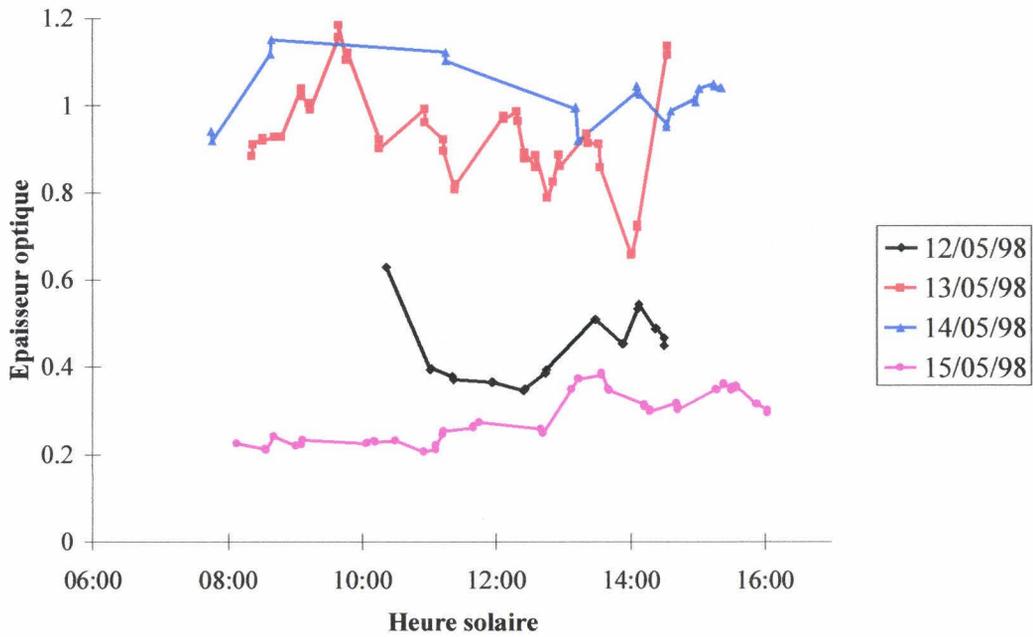


Figure III-23 : Epaisseur optique des aérosols à 440 nm, du 12 au 15 mai 1998

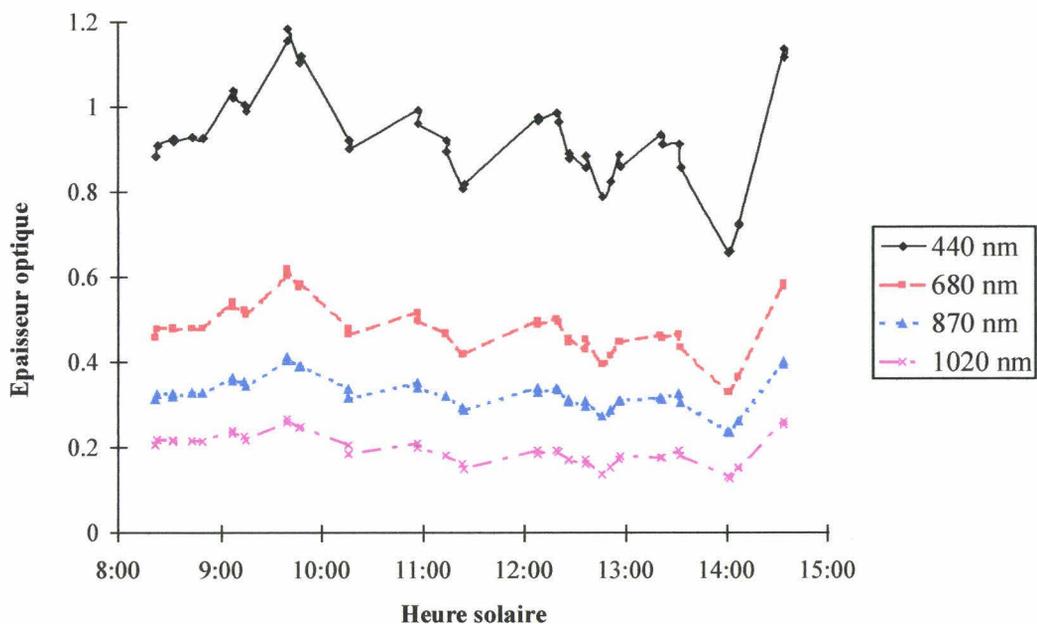


Figure III-24 : Epaisseur optique à différentes longueurs d'onde, le 13 mai 1998

En passant aux logarithmes, comme vu dans l'expression (III-39), nous accédons au coefficient d'Angström, qui est un paramètre d'entrée du code des Harmoniques Sphériques (figure III-25). Ceci nous permet de calculer le rapport de diffusivité descendant, comme indiqué précédemment.

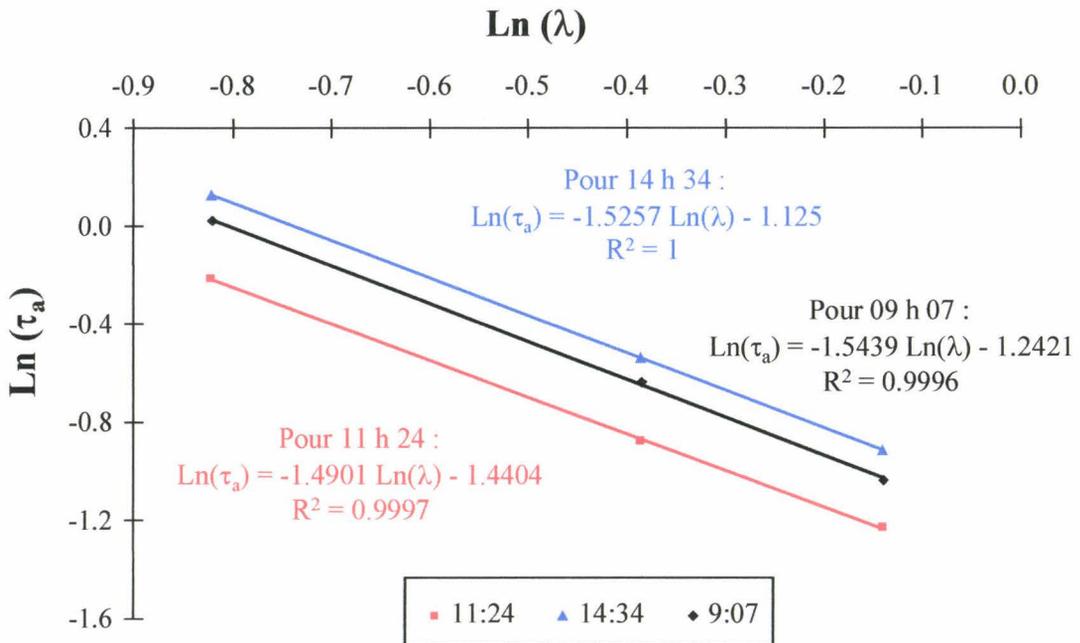


Figure III-25 : Variation spectrale de l'épaisseur optique en fonction de la longueur d'onde

On remarquera que la valeur de l'épaisseur optique à 1020 nm n'est pas utilisée dans la détermination du coefficient d'Angström, car elle ne correspond pas uniquement à la présence d'aérosols. Elle se situe en effet dans le continuum d'absorption de la vapeur d'eau.

4.2. Conversion de l'irradiance en flux actinique

4.2.1. Détermination du rapport r_{dd}

Le rapport r_{dd} est calculé à partir du code des HS. On constate que l'évolution du rapport r_{dd} en fonction de la longueur d'onde est monotone, comparé à la grande variabilité spectrale des autres paramètres (irradiance et épaisseur optique). Ceci nous permet d'effectuer les calculs pour un nombre restreint de longueurs d'onde, d'où un gain de temps considérable.

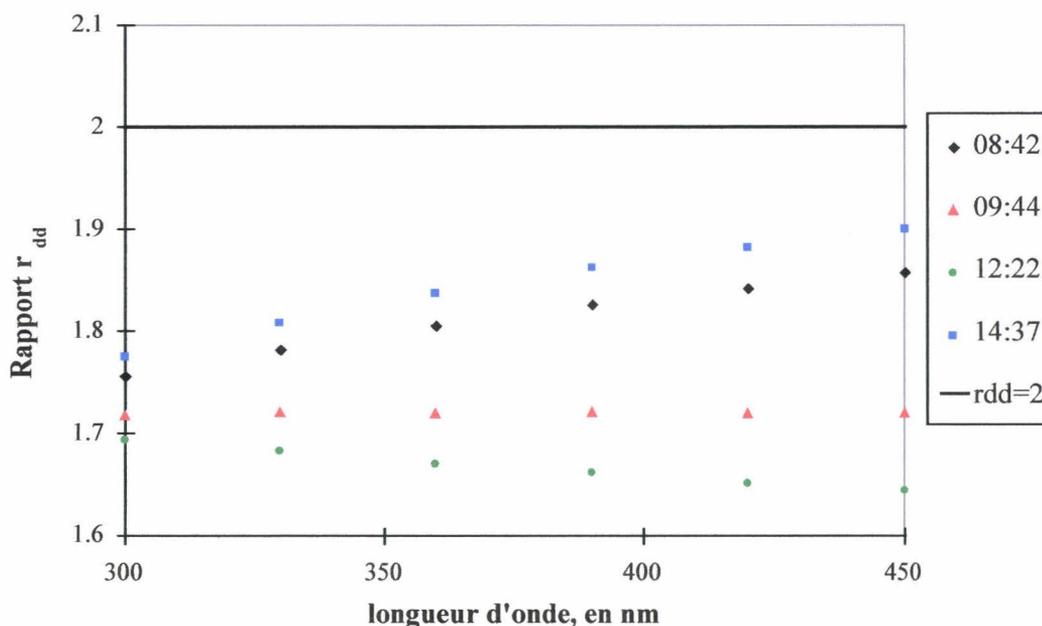


Figure III-26 : Rapport de diffusivité descendant r_{dd} pour différentes heures de la journée, le 13 mai 1998. Le rapport $r_{dd}=2$ correspond à une diffusion isotrope

4.2.2. Calcul du flux actinique

Les rapports R et r_{dd} étant connus, il est possible de calculer le flux actinique par la formule (III-35). Nous effectuons cette opération pour chacune des mesures d'irradiances diffuse et directe. Nous présentons ci-dessous des exemples de flux mesurés (irradiance) et calculés (flux actinique), résolus spectralement (figure III-27(a)) et intégrés sur une gamme de longueur d'onde 300-450 nm (figure III-27(b)). Ces flux mesurés par le LICOR n'ont pas été corrigés d'après la comparaison avec le SPUV-01. Nous reviendrons sur ce point ultérieurement (§ 4.3.2.).

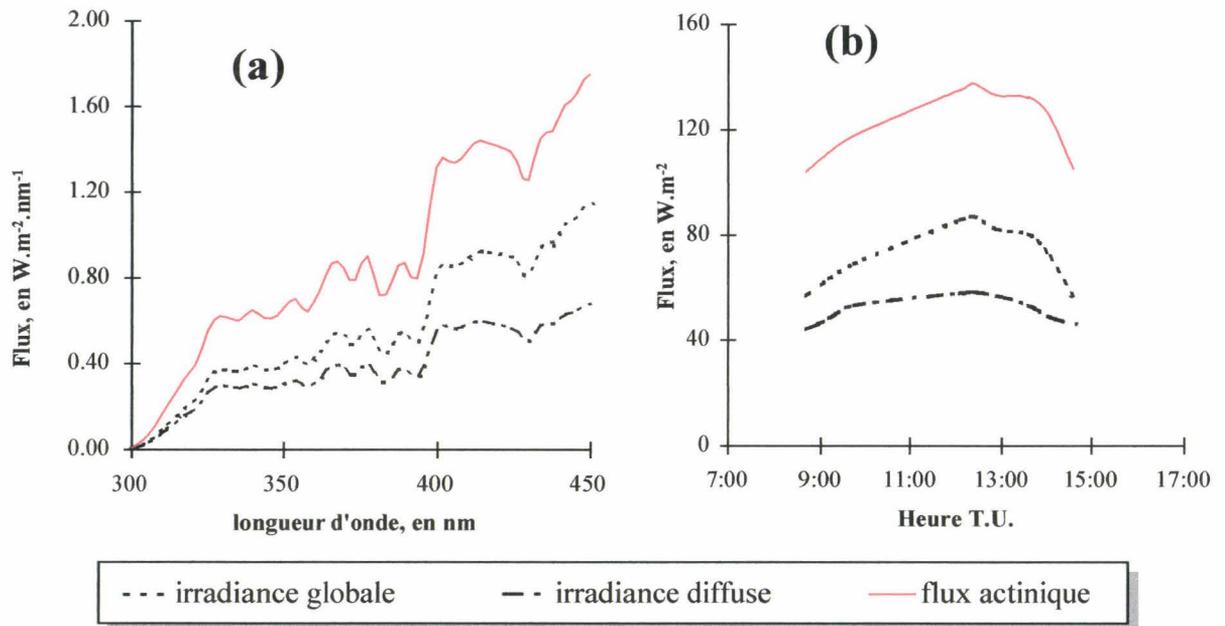


Figure III-27 : Flux mesurés et calculés (a) résolus spectralement, 12 h 05 TU ; (b) intégrés sur l'intervalle 300 - 450 nm

4.3. Calcul des fréquences de photolyse correspondantes

Les fréquences de photolyse pour les espèces du CB-IV ont été calculées d'après les mesures d'irradiances effectuées du 12 au 15 mai 1998. Il a ensuite été nécessaire de les interpoler et de les extrapoler afin de disposer de valeurs horaires, utilisables dans des simulations avec un modèle de qualité de l'air. Nous présentons le type de résultats obtenus pour le 13 mai, pour le dioxyde d'azote et l'ozone.

4.3.1. Cas de base

Pour ce cas de base, nous utiliserons :

- le flux actinique dérivé des mesures LI-1800, sans aucune correction,
- les données spectroscopiques données dans le tableau III-4. Pour NO₂, O₃ et HCHO, lorsque plusieurs sources bibliographiques ont été citées, ce sont celles conseillées par *Simonaitis et al.* [1997] qui ont été choisies.

Les fréquences de photolyse calculées pour le dioxyde d'azote et l'ozone, ainsi que les valeurs horaires inter- et extrapolées, puis introduites dans le modèle U.A.M. sont présentées figures III-28 et III-29.

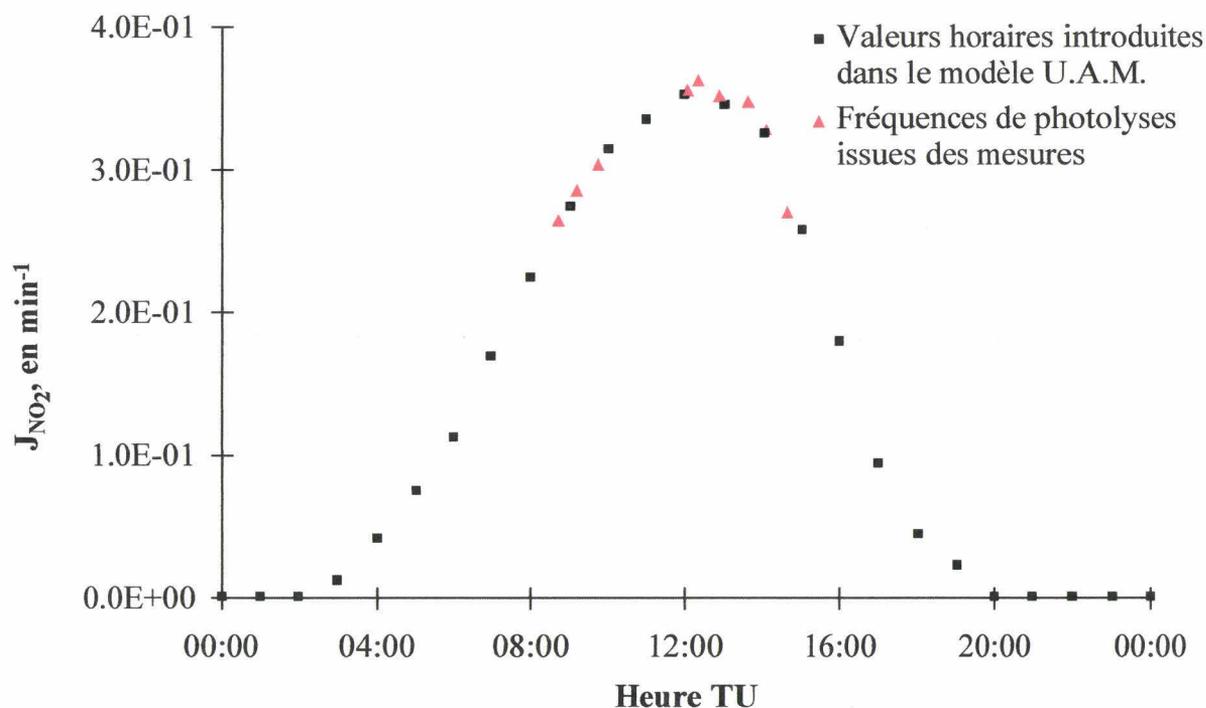


Figure III-28 : Fréquences de photolyse du dioxyde d'azote pour le 13 mai 1998

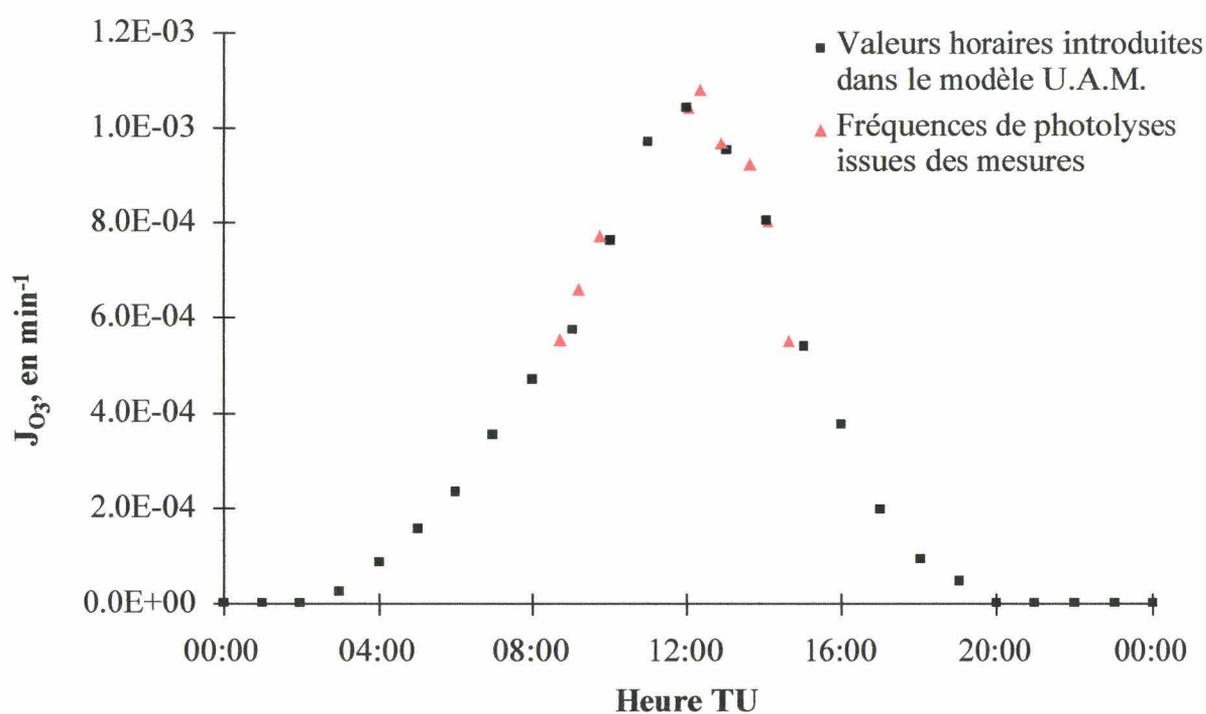


Figure III-29 : Fréquences de photolyse de l'ozone pour le 13 mai 1998

4.3.2. Incertitudes sur les constantes de photolyse calculées

Nous allons à présent tenter d'évaluer l'impact d'incertitudes dans les données spectroscopiques ou dans le flux actinique sur les fréquences de photolyse calculées. Nous utiliserons ces données dans des études de sensibilité menées avec le modèle U.A.M. -IV (cf. chapitre IV). Lorsque les incertitudes portent sur les données spectroscopiques, une seule fréquence de photolyse sera concernée. Par contre, lorsque le flux actinique calculé sera mis en cause, ce sont bien entendu toutes les constantes calculées qui seront affectées. Toutes les courbes présentées dans cette brève étude de sensibilité (figure III-30 à III-34) concernent le 13 mai 1998.

Incertainces sur la section efficace d'absorption du dioxyde d'azote

La fréquence de photodissociations du dioxyde d'azote a été calculée, pour le 13 mai 1998, à partir de trois séries de valeurs de sections efficaces d'absorption issues de la littérature, et présentées plus haut :

- les données de *Davidson et al.* [1988], conseillées par la récente évaluation de *De More et al.* [1997],
- les données haute résolution de *Merienne et al.* [1995],
- les données conseillées par *Simonaitis et al.* [1997], dans leur étude du mécanisme CB-IV en chambre de simulation.

Les résultats de ces calculs sont présentés figure III-30. Les valeurs des rendements quantiques utilisés dans les trois cas sont celles de *Gardner et al.* [1987]. On constate que les valeurs de J_{NO_2} qui résultent de ces trois jeux de données sont relativement proches, notamment celles issues des travaux de *Davidson et al.* et de *Simonaitis et al.* L'écart avec les calculs découlant des valeurs mesurées par *Merienne et al.* est un peu plus important (de l'ordre de 4 % pour la fréquence de photolyse maximale).

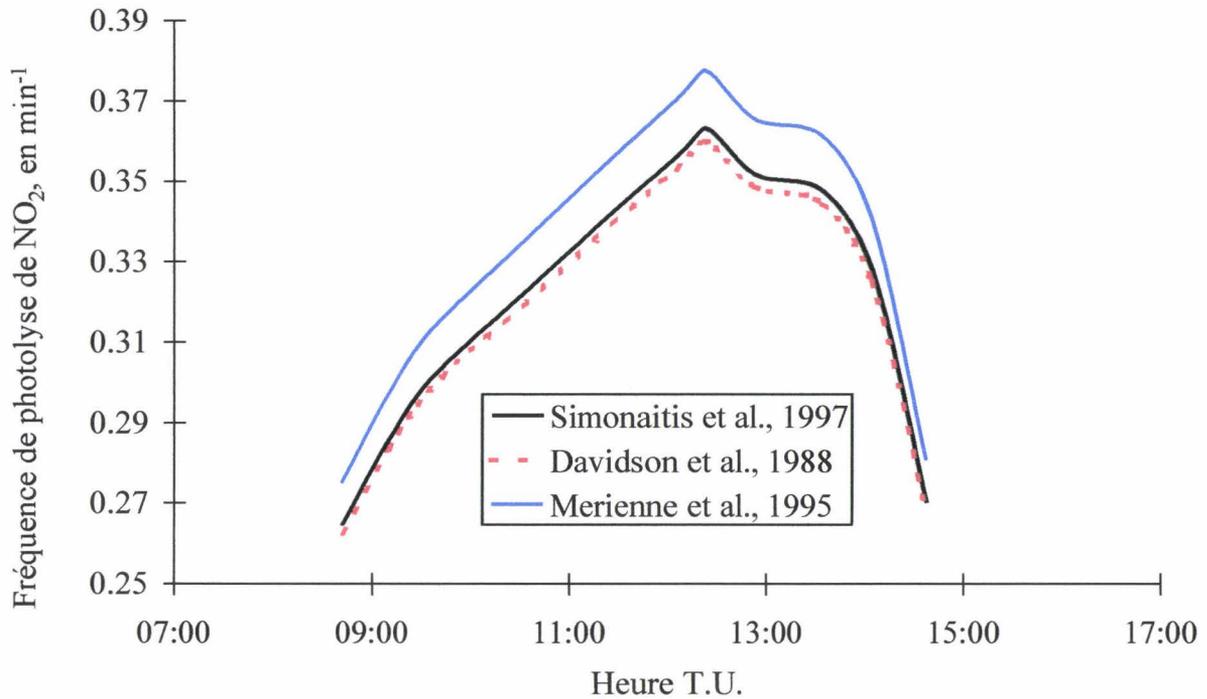


Figure III-30 : Constantes de photolyse de NO₂ calculées avec trois jeux de sections efficaces d'absorption issus de la littérature.

Incertitudes sur le rendement quantique de la photolyse de l'ozone en radical O(¹D)

Comme précédemment pour le dioxyde d'azote, nous calculons les fréquences de photolyse de l'ozone dans plusieurs cas. Cette fois, les valeurs des sections efficaces d'absorption resteront inchangées, et nous avons travaillé avec plusieurs sources bibliographiques concernant le rendement quantique primaire de la réaction de photolyse de l'ozone en radical O(¹D) et présentées plus haut (figure III-4) :

- les valeurs de *De More et al.* [1997]
- les valeurs des récents travaux d'*Armerding et al.* [1995]
- les valeurs utilisées par *Simonaitis et al.* [1997].

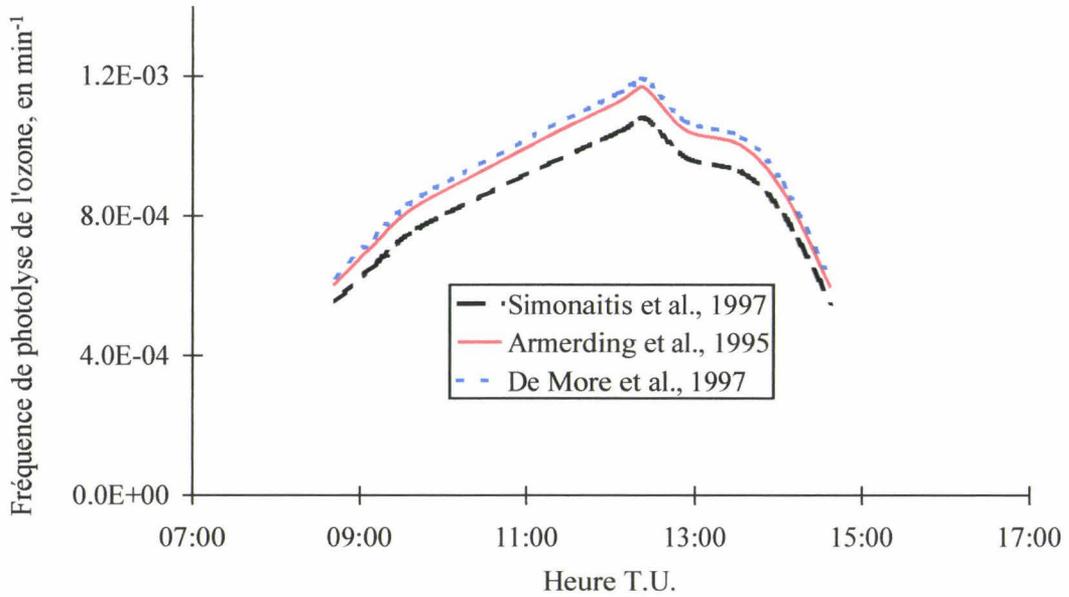


Figure III-31 : Constantes de photolyse de O_3 calculées avec trois jeux de rendement quantique primaire issus de la littérature.

Les écarts relatifs dans les fréquences de photolyse calculées pour l'ozone sont plus importants que dans le cas du dioxyde d'azote évoqué précédemment. On constate que les valeurs issues des données de *De More et al.* et d'*Armerding et al.* diffèrent de celles employant les données conseillées par *Simonaitis et al.*, de l'ordre de 10 %.

Incertitudes sur le rendement quantique de la photolyse du formaldéhyde

Nous avons présenté précédemment deux jeux de données concernant les rendements quantiques des deux voies de photolyse du formaldéhyde (figure III-7) : celles de *De More et al.* [1997] et celles de *Simonaitis et al.* [1997]. Nous avons calculé les fréquences de photodissociation de HCHO, pour le 13 mai 1998, pour ces deux jeux de données. Il en résulte des écarts de l'ordre de 6 à 7 % entre les constantes de vitesse calculées dans ce cas. Les résultats de ces calculs sont présentés figure III-32 :

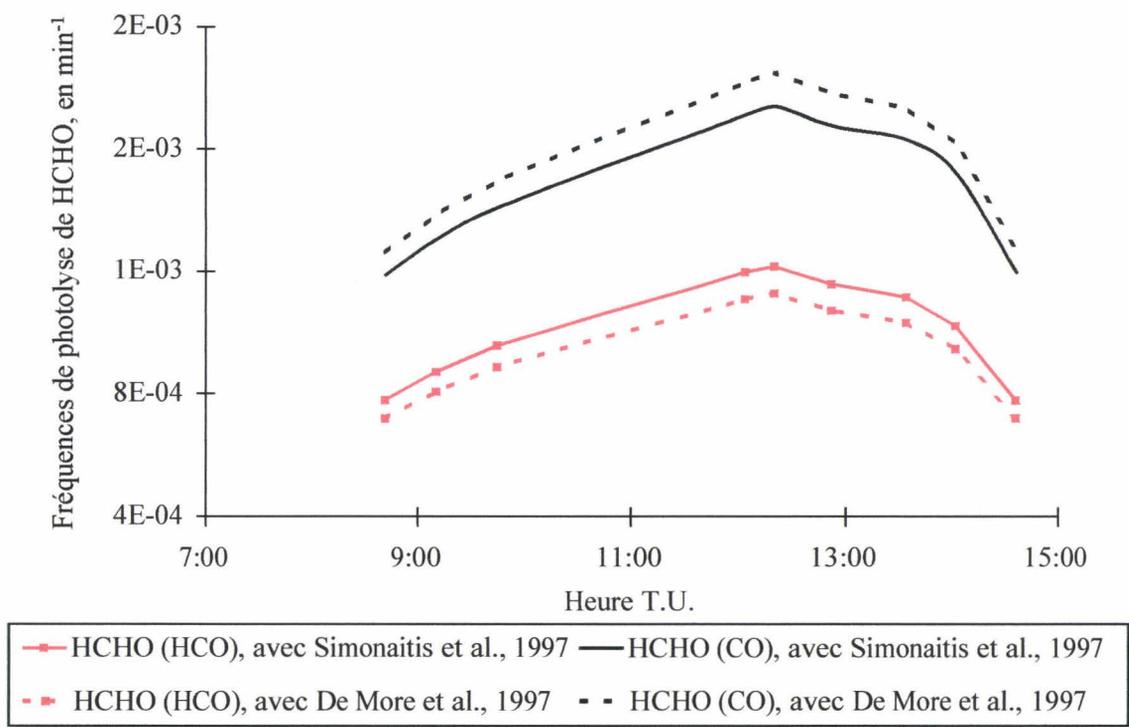


Figure III-32 : Fréquences de photolyse calculées pour les deux voies de photodissociation du formaldéhyde, à partir de rendements quantiques différents

Incertitudes sur le flux actinique calculé

Après avoir comparé les mesures du LI-1800 utilisé durant la campagne de mai 1998 avec celles du spectroradiomètre SPUV-01, comme décrit plus haut (cf. § 3.1.2.), nous nous sommes aperçu que le premier appareil sous-estimait systématiquement une part du rayonnement diffus, et aboutissait, notamment pour les courtes longueurs d'onde, à des valeurs inférieures d'environ 10 % à celles mesurées par le SPUV-01. Nous avons donc voulu corriger les calculs de fréquence de photolyse préalablement effectués, en introduisant une correction sur les mesures d'irradiances diffuses et globales. Nous présentons ci-après l'impact de ces corrections sur les fréquences de photolyse du dioxyde d'azote et de l'ozone.

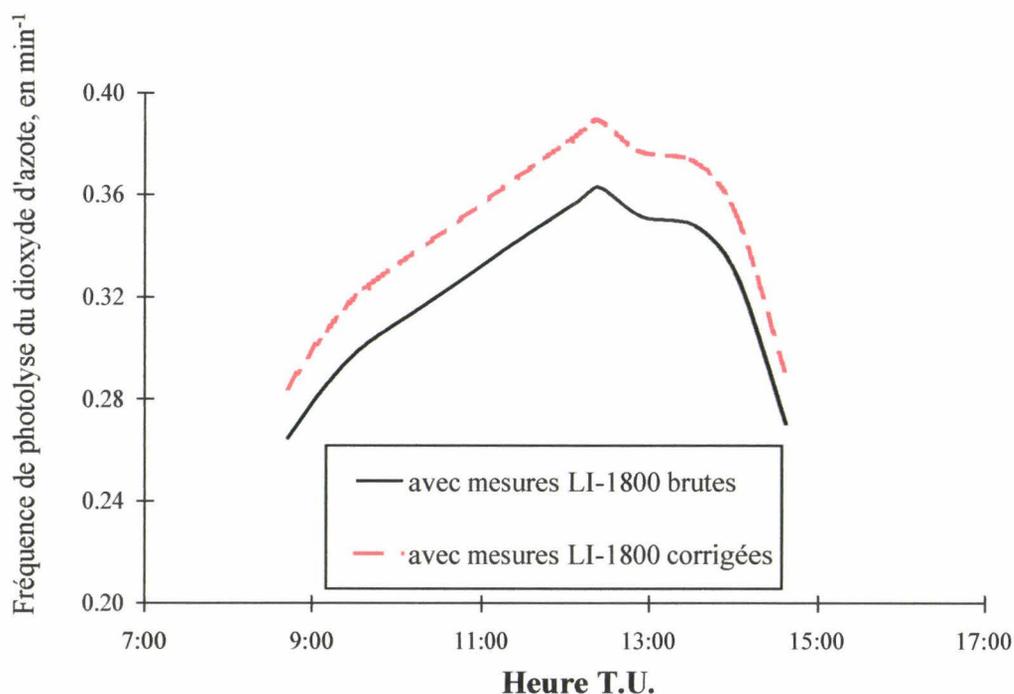


Figure III-33 : Impact de la correction des mesures d'irradiance après comparaison avec le SPUV-01 sur les fréquences de photolyse calculées du dioxyde d'azote.

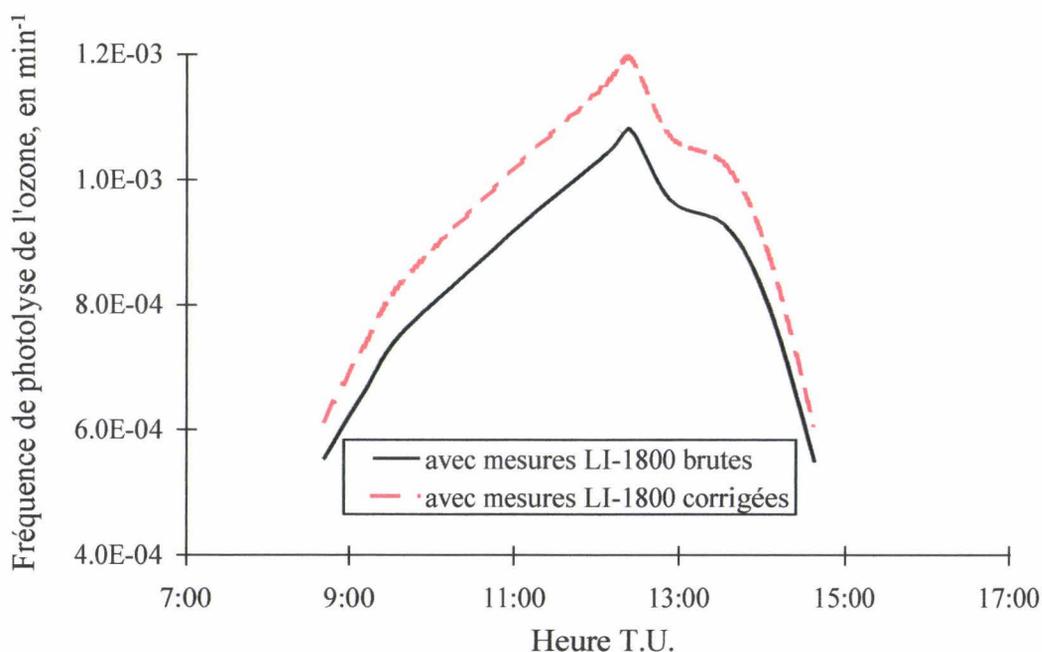


Figure III-34 : Impact de la correction des mesures d'irradiance après comparaison avec le SPUV-01 sur les fréquences de photolyse calculées de l'ozone

L'impact de cette correction des irradiances mesurées sur les fréquences de photolyse est donc non négligeable. Les ordres de grandeur pour les réactions principales sont donnés par le

tableau III-8. On constate que les fréquences de photolyse de l'ozone sont les plus touchées, puisque particulièrement concernées par la gamme de longueurs d'onde inférieures à 320 nm.

Photolyse de	Impact (%)
NO ₂	7,3
O ₃ (O ¹ D)	10,7
HCHO (HCO)	5,5
HCHO (CO)	6,2
HONO	5,9
H ₂ O ₂	6,6
ALD2	7,8

Tableau III-8 : Impact de la correction des irradiances mesurées sur les principales fréquences de photolyse calculées.

CONCLUSION

Le travail présenté dans ce troisième chapitre marque le début d'une collaboration entre nos deux laboratoires (LC3 et LOA). La méthode mise au point par H. Cotte a été exploitée et étudiée plus en détail, notamment par l'utilisation de shadowers sur le terrain, plutôt que de codes de transfert radiatifs, pour l'estimation de la part du flux diffus dans l'irradiance totale mesurée. La comparaison du LI-1800, appareil commercial, avec le spectroradiomètre SPUV-01 du LOA a permis de corriger les mesures d'irradiance effectuées avec le premier appareil. En outre, une brève étude de modélisation a été entreprise, afin d'analyser la sensibilité des mesures aux différents paramètres atmosphériques. L'étude montre qu'une bonne connaissance des caractéristiques des aérosols peut permettre à la modélisation de remédier à d'éventuels manques de mesures d'irradiance. A ce sujet, des travaux supplémentaires sont prévus afin d'exploiter d'autres campagnes de mesures menées par nos équipes, et qui n'ont pas été présentées dans ce mémoire.

D'autre part, suite à cette coopération, une proposition de projet a été soumise à la Commission Européenne (5^{ème} programme cadre) sous le titre « Improved Determination of

Actinic flux and PHOtolysis Rates for tropospheric chemistry » (IDAPHOR), et regroupant plusieurs équipes européennes, dont nos deux laboratoires.

Les flux actiniques déterminés pour la période du 12 au 15 mai 1998 ont été appliqués au calcul des fréquences de photolyse des réactions du mécanisme CB-IV. Avec toutes les autres données recueillies, et présentées au chapitre II, elles ont été appliquées à la validation du modèle UAM (CB-IV). Nous allons à présent, dans le quatrième chapitre de ce mémoire, décrire le modèle, et présenter les résultats de modélisation obtenus.

Chapitre IV

Application du modèle U.A.M. (CB-IV)

au Nord de la France

Chapitre IV : Application du modèle U.A.M. (CB-IV) au Nord de la France

IV - 1. Présentation de l'Urban Airshed Model (U.A.M.)

1.1 Introduction

L'Urban Airshed Model (U.A.M.) est un modèle photochimique eulérien. Sa structure peut donc être représentée par une grille 3D couvrant l'ensemble du domaine étudié, comme le montre la figure IV-1.

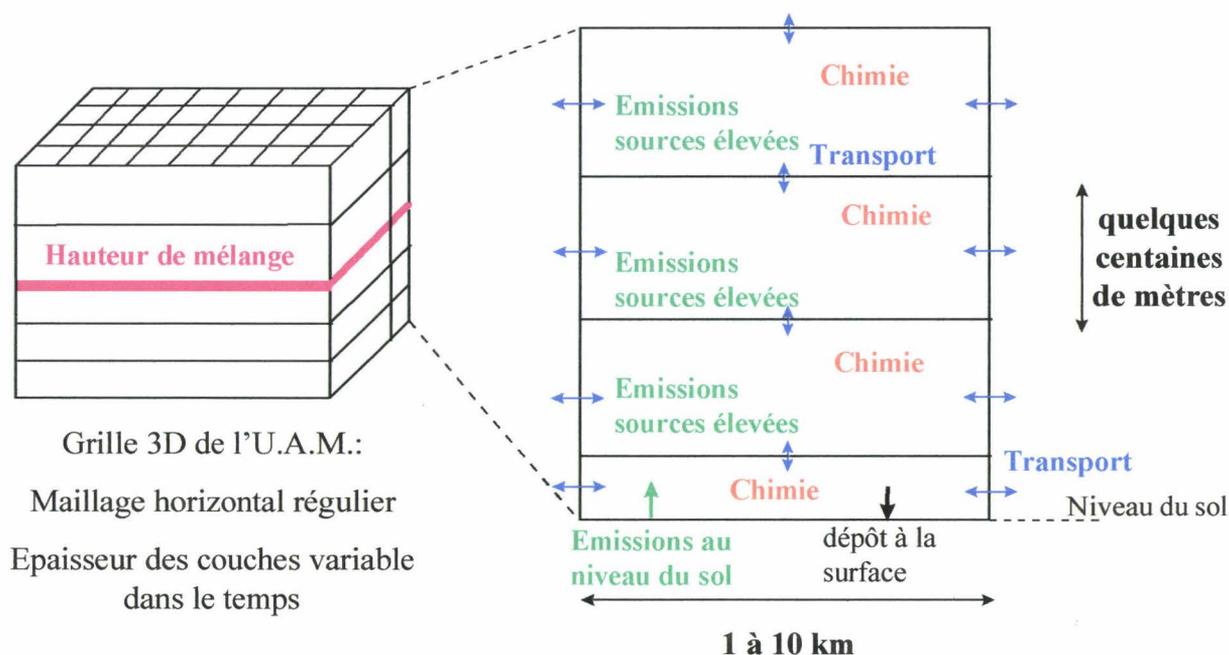


Figure IV-1 : Structure de l'U.A.M. et les différents processus pris en compte par le modèle

Dans chaque cellule de cette grille, le modèle calcule les concentrations de polluants inertes et réactifs en simulant les différents processus physico-chimiques intervenant dans l'atmosphère. Les calculs sont basés sur la résolution de l'équation de diffusion atmosphérique,

présentée au chapitre I. Nous décrirons cette étape plus précisément par la suite. L'U.A.M.-IV est généralement utilisé sur des périodes de 8 à 72 heures, pour étudier des épisodes de forte pollution.

La création de l'Urban Airshed Model par la société System Applications Inc. (SAI) date des années 1970. Le développement du modèle a bénéficié du soutien financier de plusieurs organismes, le principal étant l'U.S. E.P.A. [Reynolds et al., 1979]. Depuis, il a été constamment évalué et amélioré, de manière à prendre en compte les avancées scientifiques dans les domaines de la physico-chimie atmosphérique ou de l'analyse numérique.

En 1980, la version UAM-CB II, qui comme son nom l'indique utilise le mécanisme chimique Carbon Bond II [Whitten et al., 1980], est rendue accessible au public. Cette version est ensuite améliorée en 1988 en tenant notamment compte de diverses évaluations du modèle et d'avancées techniques récentes. Les principaux changements consistent en l'introduction du mécanisme Carbon Bond IV [Gery et al., 1988 ; 1989] et en l'utilisation du schéma numérique de Smolarkiewicz pour l'intégration de l'équation d'advection [Smolarkiewicz, 1983]. Cette version, appelée U.A.M. (CB IV) ou UAM-IV, a été mise à la disposition du public en 1990 [Morris et Myers, 1990].

Un désavantage de la version de 1990 est l'architecture même du programme, qui date des années 1970-1980, et n'exploite donc pas totalement la vitesse des systèmes de calculs actuels et futurs. C'est pourquoi la société SAI a entrepris un effort considérable pour rebâtir entièrement le modèle. Des améliorations notables ont en outre été apportées, de nouveaux algorithmes de calcul sont utilisés, et de nouveaux paramètres sont pris en compte. Cette nouvelle version du modèle porte le nom d'UAM-V (Variable Grid Urban Airshed Model) . En accord avec SAI, l'US EPA l'a mise à la disposition des organismes d'Etats des Etats-Unis. N'entrant manifestement pas dans cette catégorie, il ne nous a pas été possible d'obtenir cette dernière version. Nous nous sommes donc tenus à la version UAM CB-IV 6.21, disponible en libre accès sur le Web.

Différentes moutures de la version UAM-CB IV existent. Chacune d'elles est identifiée par une date julienne indiquant la date d'actualisation. Nous disposons pour notre part de la version UAM-IV 6.21, datée 93287. Ce programme a été téléchargé depuis le site Web de

l'US EPA. Le descriptif des changements entre les différentes versions de l'UAM CB-IV peut également être trouvé sur ce serveur.

Le modèle UAM a largement été validé et appliqué depuis sa création par SAI. Nous ne prétendons donc pas donner ici une liste exhaustive de tous les travaux menés grâce à ce modèle. Une revue des premières applications de l'UAM a été donnée par *Morris et Myers [1990]*. Le modèle est encore utilisé par de nombreuses équipes de nos jours, notamment pour des intercomparaisons avec d'autres modèles [*Hannah et al., 1996*] ou des études de sensibilité [*Al-Wali et Samson, 1996 ; Reynolds et al, 1996*].

1.2 Formulation du modèle

Comme la plupart des modèles eulériens (cf. chapitre I), l'U.A.M. est basé sur la résolution de l'équation de continuité (équation I-30, que nous renommerons ici IV-1) :

$$\frac{\partial \overline{C}_i}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial u \overline{C}_i}{\partial x} + \frac{\partial v \overline{C}_i}{\partial y} + \frac{\partial w \overline{C}_i}{\partial z}}_{\text{advection}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \frac{\partial \overline{C}_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_H \frac{\partial \overline{C}_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_V \frac{\partial \overline{C}_i}{\partial z} \right)}_{\text{dispersion turbulente}} + \underbrace{R_i(\overline{C}_1, \dots, \overline{C}_N, T)}_{\text{réactions chimiques}} + \underbrace{S_i(x, y, z, t)}_{\text{sources}} + \underbrace{G_i(x, y, z, t)}_{\text{dépôts sec et humide}} \quad (\text{IV-1})$$

- avec: ➤ \overline{C}_i : concentration moyenne de l'espèce i
- T : température
 - u, v, w : composantes spatiales de vitesse de vent
 - K_H, K_V : composantes horizontales et verticale du tenseur de diffusivité visqueuse

Nous allons tout d'abord décrire brièvement la manière dont sont traités les différents termes de cette équation, puis nous traiterons de sa résolution numérique dans le modèle U.A.M..

1.2.1. Traitement des différents termes de l'équation de continuité

Traitement de l'advection des polluants

L'advection des polluants dans l'U.A.M. est traitée en considérant le vent « horizontal », c'est-à-dire les composantes u et v au centre de chaque cellule de la grille 3D. Le vent vertical (composante w ou W) est calculé à partir de l'équation de conservation de la masse. Il faut noter qu'une spécification adéquate des champs de vent est l'une des étapes « clefs » d'une application correcte de l'U.A.M. [Scheffe et al., 1993]. Dans la plupart des applications de l'U.A.M., le champ de vent entré provient d'interpolations spatiales et temporelles d'observations au sol et en altitude, ou d'un modèle diagnostic, tel le D.W.M. [Douglas et al., 1990], comportant des techniques d'interpolation [Morris et Myers., 1990]. Nous avons pour notre part utilisé les résultats du modèle de Météo France ALADIN, comme décrit au chapitre II (§ II-4.2.).

Traitement de la diffusion turbulente

Comme dans beaucoup de modèles eulériens de qualité de l'air, c'est la K-théorie qui a été choisie pour représenter la diffusion/dispersion turbulente des polluants. La dispersion des polluants est donc supposée être proportionnelle au gradient de concentration dans l'espace. Les facteurs de proportionnalité sont les coefficients de diffusivité visqueuse (K_x , K_y et K_z).

Comme il est difficile d'obtenir une mesure précise de ces coefficients, des estimations théoriques ont été utilisées [Reynolds et al., 1979].

Traitement des processus de dépôt

Beaucoup de polluants gazeux, dont l'ozone ou les oxydes d'azote, sont éliminés de l'atmosphère car captés par les divers types de surface, par la végétation notamment. Ce phénomène est généralement identifié sous le terme de « dépôt sec ». Dans l'U.A.M., il est supposé se dérouler en deux étapes : transfert du polluant vers la surface, puis capture du polluant par la végétation ou par d'autres matériaux de surface. Ces deux processus impliquent

donc deux paramètres : la résistance au transport de la masse et la résistance au dépôt sur la surface. Le premier est estimé théoriquement à partir de données sur le transfert turbulent dans la couche limite atmosphérique. Le second est obtenu à partir de données expérimentales [Reynolds et al., 1979].

Traitement des réactions chimiques

Un paramètre très important des modèles de qualité de l'air est le mécanisme chimique qui y est incorporé, et qui permet la détermination du terme R_i de l'équation (IV-1). Les performances du module chimique dépendent de plusieurs paramètres [Kuhn et al., 1998] que sont :

1. la formulation du mécanisme chimique, i.e. le nombre d'espèces et de réactions chimiques, et la représentation formelle des chemins réactionnels,
2. les constantes de vitesse des réactions, ainsi que leur dépendance vis-à-vis de divers paramètres tels que la température, la pression ou le flux U.V. pour les réactions photolytiques
3. l'intégration dans le temps des vitesses de réaction par un algorithme numérique, appelé également « solveur chimique ».

1.2.2. Résolution de l'équation de continuité

Méthode de résolution employée

L'équation de continuité est non linéaire, et il est impossible d'obtenir une solution analytique. Il est donc nécessaire d'employer des techniques numériques pour résoudre l'équation. Tout d'abord, un changement de variable est opéré de manière à normaliser la dimension verticale par la distance entre le bas et le sommet du domaine. Si l'on appelle H_i l'élévation de la limite inférieure du domaine et H_s celle de la limite supérieure, la nouvelle variable ρ est définie comme suit :

$$\rho = \frac{z - H_i(x, y, t)}{H_s(x, y, t) - H_i(x, y, t)} \quad (\text{IV-2})$$

Le changement de coordonné appliqué à l'équation (IV-1) fait apparaître des termes dérivatifs croisés, de type $\rho \frac{\partial \Delta H}{\partial x} \frac{\partial C_i}{\partial \rho}$. Dans la plupart des applications urbaines, ces termes non diagonaux peuvent être négligés [McRae et al., 1982], et l'on obtient :

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\Delta H C_i) + \frac{\partial}{\partial x}(u \Delta H C_i) + \frac{\partial}{\partial y}(v \Delta H C_i) + \frac{\partial}{\partial \rho}(W C_i) = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \Delta H \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \\ + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_H \Delta H \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{K_v}{\Delta H} \frac{\partial C_i}{\partial \rho} \right) + R_i \Delta H + S_i \Delta H \end{aligned} \quad (\text{IV-3})$$

Avec :

$$W = w - u \left(\frac{\partial H_i}{\partial x} + \rho \frac{\partial \Delta H}{\partial x} \right) - v \left(\frac{\partial H_i}{\partial y} + \rho \frac{\partial \Delta H}{\partial y} \right) - \rho \frac{\partial \Delta H}{\partial t}$$

$$\Delta H = H_s(x, y, t) - H_i(x, y, t)$$

Afin de résoudre l'équation (IV-3), l'U.A.M. utilise la méthode dite « des pas fractionnaires ». Pour chaque pas de temps, le modèle réalise ces quatre étapes de calcul :

1. advection/diffusion résolues dans la direction x

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta H C_i) + \frac{\partial}{\partial x}(u \Delta H C_i) = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \Delta H \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (\text{IV-4})$$

2. advection/diffusion résolues dans la direction y

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta H C_i) + \frac{\partial}{\partial y}(v \Delta H C_i) = \frac{\partial}{\partial y} \left(K_H \Delta H \frac{\partial C_i}{\partial y} \right) \quad (\text{IV-5})$$

3. advection/diffusion résolues dans la direction z et émissions injectées

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta H C_i) + \frac{\partial}{\partial \rho}(W C_i) = \frac{\partial}{\partial \rho} \left(\frac{K_v}{\Delta H} \frac{\partial C_i}{\partial \rho} \right) + S_i \Delta H \quad (\text{IV-6})$$

4. système d'équations des réactions chimiques résolu

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta HC_i) = R_i \Delta H \quad (IV-7)$$

Le pas de temps maximal est fonction de la taille de la grille et de la vitesse de vent maximale. Une échelle de temps typique pour des simulations à l'échelle urbaine est de 3 à 6 minutes. Si le nombre de couches est fixé à 2 par l'utilisateur, 2 séries d'équation (IV-4) à (IV-7), différant seulement par la valeur de ΔH , seront résolues par le modèle.

Nous allons à présent détailler chacune des étapes du calcul.

Étapes 1 et 2 : résolution de l'équation d'advection/diffusion selon x et y

Les étapes 1 et 2 du calcul sont identiques, excepté la direction d'intégration (x pour l'étape 1 et y pour l'étape 2). Elles correspondent aux procédures³ STEP1 et STEP2. Les étapes 1 et 2 sont menées de manière alternative : leur ordre d'exécution est inversé à chaque pas de temps, afin de minimiser les problèmes de diffusion numérique. Nous discuterons ici uniquement de la résolution suivant la direction x.

Afin de résoudre l'équation (IV-4), on résout tout d'abord la partie advective de l'équation :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta HC_i) + \frac{\partial}{\partial x}(u \Delta HC_i) = 0 \quad (IV-8)$$

Les premières versions de l'U.A.M. utilisaient pour résoudre l'équation (IV-8) l'algorithme SHASTA (Sharp and Smooth Transport Algorithm, [Boris et Book, 1973]). Or, il a été montré que cette procédure produisait une diffusion numérique excessive (i.e. le calcul de

³ Chaque programme informatique est constitué d'un ensemble de sous-programmes, appelées, suivant les langages *subroutines*, ou parfois *procédures*. Nous utiliserons indifféremment ces deux termes.

la diffusion était « exagéré » par la procédure de résolution numérique employée) [Dunker et al., 1984]. C'est pourquoi le code de Smolarkiewicz [1983] a été implanté afin de remplacer SHASTA dans l'U.A.M. (CB-IV). Cependant, bien que cet algorithme soit plus performant que le SHASTA, il reste encore relativement diffusif [Scheffe et al., 1993].

La partie diffusive (équation IV-9) est ensuite résolue en utilisant une technique standard de différences finies :

$$\frac{\partial}{\partial t}(\Delta H C_i) = \frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \Delta H \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) \quad (\text{IV-9})$$

Dans les deux étapes 1 et 2, la connaissance du coefficient de diffusivité visqueuse K_H est nécessaire. Au niveau du transport horizontal des polluants, les concepteurs du modèle ont jugé que l'advection était prépondérante par rapport à la diffusion turbulente. Le paramètre K_H a été fixé constant et égal à $50 \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$.

Les concentrations déterminées dans l'étape 1 sont ensuite utilisées pour les calculs réalisés dans l'étape 2. La résolution des équations (IV-4) et (IV-5) nécessite l'introduction de conditions aux limites latérales du domaine. En un point donné de la frontière :

- si le vent souffle hors du domaine, la dérivée partielle $\frac{\partial C_i}{\partial x}$ (ou $\frac{\partial C_i}{\partial y}$) est nulle
- si le vent pénètre dans le domaine, la concentration de l'espèce au sein de cette masse d'air, C_i , doit être spécifiée. Elle est entrée dans le fichier BOUNDARY.

Etape 3 : résolution de l'équation d'advection/diffusion selon z ; injection des émissions

L'étape 3 (correspondant à la subroutine STEP3) permet la résolution de l'équation (IV-6) par une technique de différences finies implicite. Le modèle a alors besoin de la valeur du vent vertical, W . Or, l'utilisateur entre uniquement les valeurs des composantes horizontales de vent, u et v . Le vent vertical est calculé à partir des deux autres composantes en supposant que l'atmosphère est un fluide incompressible. On a alors la relation :

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (\text{IV-10})$$

En tenant compte du changement de coordonnées verticales donné par la relation (IV-2), on obtient :

$$\frac{\partial u \Delta H}{\partial x} + \frac{\partial v \Delta H}{\partial y} + \frac{\partial \bar{W}}{\partial \rho} = 0 \quad (IV-11)$$

avec :

$$\bar{W} = w - u \left(\frac{\partial H_i}{\partial x} + \rho \frac{\partial \Delta H}{\partial x} \right) - v \left(\frac{\partial H_i}{\partial y} + \rho \frac{\partial \Delta H}{\partial y} \right) \quad (IV-12)$$

$$W = \bar{W} - \rho \frac{\partial \Delta H}{\partial t} \quad (IV-13)$$

L'équation (IV-11) est tout d'abord résolue par l'U.A.M. en supposant la contrainte $\bar{W} = 0$ au niveau du sol. Puis, l'équation (IV-13) est utilisée pour déterminer les valeurs de W qui seront employées dans la résolution de l'équation d'advection verticale.

C'est ensuite, comme dans le cas des étapes 1 et 2, la partie « diffusive » de l'équation (IV-6) qui est résolue. Pour cela, il est nécessaire de déterminer le coefficient de diffusivité verticale K_v . Contrairement au cas du transport horizontal, la diffusion turbulente prédomine souvent sur l'advection. Le paramètre K_v doit donc être déterminé de manière la plus précise possible. Le modèle le calcule donc à partir de relations mettant en jeu plusieurs paramètres que sont :

- la longueur de Monin-Obukhov L
- la vitesse de friction u_*
- la constante de von Karman κ
- le facteur de Coriolis f
- l'altitude z considérée et l'altitude de l'inversion z_i
- la composante du vent géostrophique v_g

Selon les conditions de stabilité atmosphérique (stable, instable ou neutre), une expression différente de K_v sera utilisée par le modèle [Reynolds et al., 1979].

Les émissions survenant au niveau du sol sont injectées dans la plus basse couche, tandis que les émissions des sources ponctuelles sont ajoutées dans la cellule correspondant à la

hauteur effective de rejet de la source (définie au chapitre II). Cette hauteur effective est calculée d'après des expressions de *Briggs*, décrites par *Turner* [1994].

Etape 4 : Intégration du système cinétique

Le mécanisme utilisé dans le modèle est le Carbon Bond, version IV (CB-IV ou CBM-IV). Le principe du mécanisme a été décrit au chapitre III. Nous n'y reviendrons donc pas ici. Nous rappelons que le mécanisme, accompagné des paramètres cinétiques qui lui sont associés est donné en annexe B.

Le mécanisme est représenté par un système d'équations différentielles dit « rigide », c'est-à-dire que les diverses équations ont des échelles de temps drastiquement différentes. Ceci conduit à des limitations problématiques au niveau du pas de temps choisi lorsque les méthodes numériques conventionnelles sont utilisées pour résoudre ce système. Durant les années 70, des méthodes numériques ont été développées pour permettre de résoudre ce type de système rigide, avec pas de temps automatique et contrôle d'erreur, telles celle de *Gear* [1971]. Cette méthode est employée avec succès dans des modèles de boîte. Cependant, dans le cas de modèles eulériens tels que l'UAM, le temps de calcul requis par l'utilisation d'une telle technique de calcul s'avérerait prohibitif. C'est pourquoi, l'approximation de l'Etat Quasi-Stationnaire (AEQS) a-t-elle été couramment utilisée dès la fin des années 70 [*Hesstvedt*, 1978].

La méthode de l'AEQS est employée par l'UAM pour décrire le comportement des espèces très réactives (i.e. les radicaux) et l'algorithme de Cranck-Nicholson pour les espèces dites « stables » (à plus longue durée de vie). Ceci permet de rendre la résolution du système de réactions chimiques beaucoup plus rapide. Le gros inconvénient qui y est associé est le manque de souplesse qui en résulte : l'utilisateur peut uniquement jouer sur les vitesses de réaction, mais ne peut pas modifier les réactions elles-mêmes sans une « reprogrammation » du module chimique (contrairement au modèle CALGRID, comme indiqué au chapitre I).

Un point est également essentiel à souligner quant au mécanisme CB-IV lui-même. Comme dans tous les mécanismes cinétiques condensés, des hypothèses de simplification et de

réduction du mécanisme ont dû être faites, conduisant à des limitations de ce dernier. Le gros défaut du Carbon Bond est une **perte d'informations quant à la nature précise des COV**. Lors de l'entrée des données d'émissions par exemple, on « dégrade » en effet les données concernant ces derniers en les répartissant dans les différentes familles de réactivité (cf. chapitre II). La perte d'informations qui en résulte ne pourra en aucun cas être retrouvée dans les données de sortie (on ne pourra pas « remonter » aux différentes espèces de COV à partir des familles de réactivité structurales du CB-IV).

1.3 Données d'entrée

1.3.1. Types de données requises

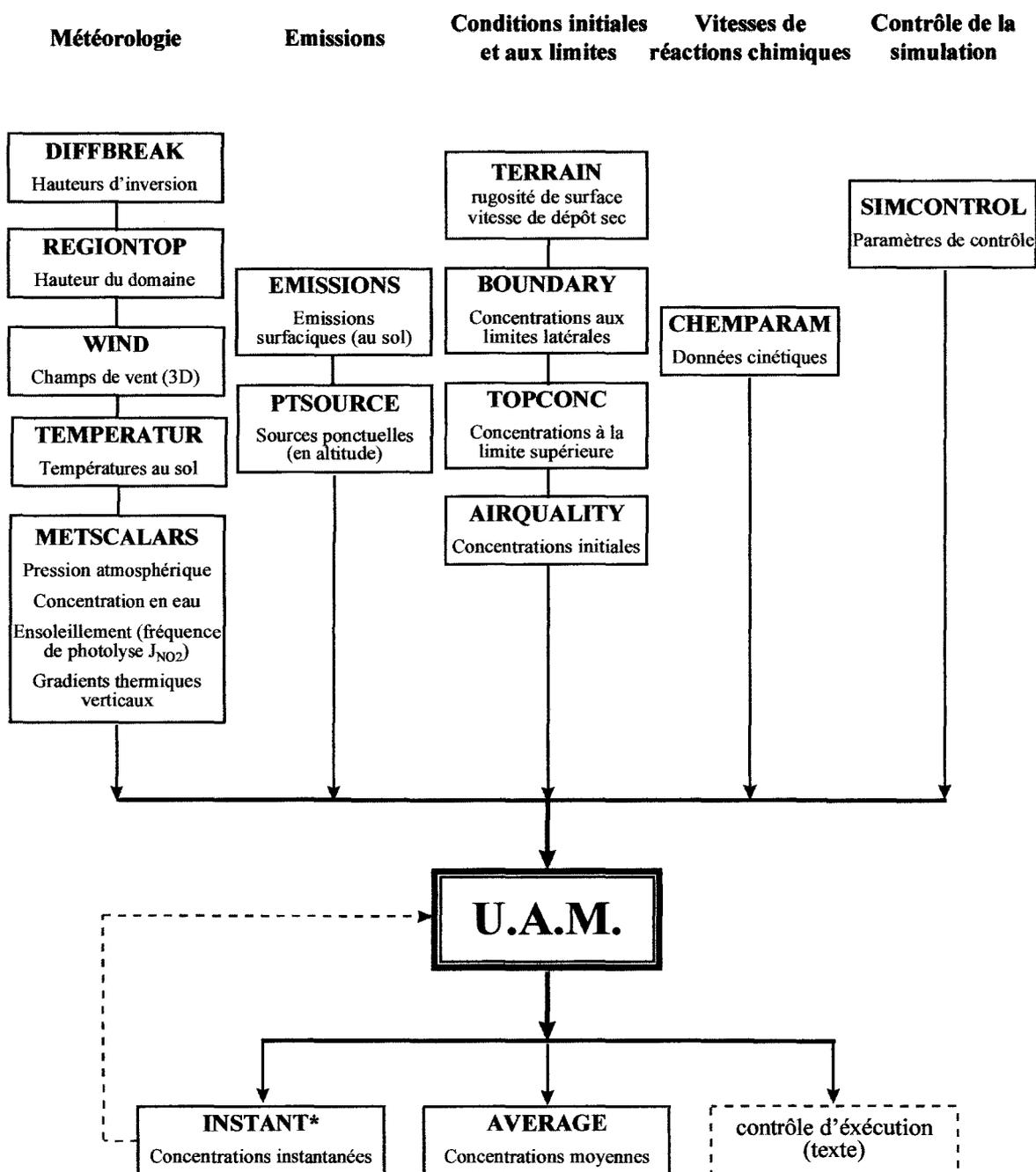
Les données d'entrée nécessaires au modèle U.A.M. ont été largement évoquées au chapitre II (figure II-1 notamment). Elles sont réparties dans treize fichiers d'entrée, comme indiqué par la figure IV-2.

1.3.2. Descriptif succinct des différents fichiers

Nous allons tout d'abord décrire brièvement le contenu de chacun des 13 fichiers d'entrée de l'UAM.

Fichiers de données météorologiques

DIFFBREAK: donne la hauteur d'inversion du gradient thermique vertical, pour chaque colonne de cellules au début et à la fin de chaque heure de simulation.



* INSTANT peut être utilisé comme fichier d'entrée lorsque l'on « continue » un calcul. Il remplace alors le fichier AIRQUALITY.

Figure IV-2 : Fichiers d'entrée et de sortie de l'UAM.

REGIONTOP: donne la hauteur totale du domaine, H , pour chaque colonne de cellules, au début et à la fin de chaque heure de simulation. Pour une simulation donnée, cette hauteur de domaine est souvent définie comme étant située à environ 50 ou 100 mètres au-dessus de la hauteur d'inversion maximale.

WIND: contient les composantes u et v de vitesse de vent pour chaque cellule de la grille et pour chaque heure de simulation. Sont également incluses la vitesse maximale $|\vec{V}_{\max}|$ pour toute la grille et la vitesse moyenne $|\vec{V}_{\text{moy}}|$ au niveau de chaque frontière, pour chaque heure.

TEMPERATUR: donne la température horaire pour chaque cellule de la couche de surface. Les champs de températures horaires sur l'ensemble de la grille 3D sont obtenus par interpolation des températures horaires mesurées à la surface sur toute la grille et grâce aux gradients définis dans METSCALARS.

METSCALARS: inclut les valeurs horaires des paramètres météorologiques ne variant pas dans l'espace. Ces scalaires sont:

- la pression atmosphérique, définie comme la moyenne de toutes les observations horaires de chaque site au sol
- la concentration en eau, définie de la même manière
- la constante de photolyse J_{NO_2}
- la « classe d'exposition », définie à partir des observations sur la couverture nuageuse et l'angle solaire zénithal
- le gradient vertical de température au-dessous et au-dessus de la hauteur d'inversion

Fichiers de données d'émissions

EMISSIONS: spécifie les émissions au niveau du sol des différents polluants primaires, pour chaque cellule de la couche de surface et pour chaque heure de simulation. Il regroupe donc essentiellement les émissions liées au trafic routier et les émissions d'origine naturelle (sources dites « biogéniques »). Les émissions des COV doivent être réparties dans les familles de

réactivité structurale du mécanisme CB-IV (PAR, ETH, OLE, FORM, ALD2, TOL, XYL, ISOP).

PTSOURCE: regroupe les émissions des sources dites « ponctuelles », et les sources « élevées ». Il représente donc plutôt les émissions d'origine industrielle. Il contient des informations telles que la cellule dans laquelle a lieu l'émission, les vitesses d'émissions et les quantités émises de différents polluants primaires, pour chaque source et pour chaque heure de simulation. Comme pour les émissions au sol, les COV doivent être répartis dans les familles structurales du CB-IV

Fichiers de conditions initiales et aux limites

TERRAIN: contient la valeur de rugosité de la surface, et le facteur de dépôt pour chaque cellule de surface.

BOUNDARY: fournit des informations sur les frontières de la région modélisée, et les concentrations de chaque espèce au niveau de ces frontières. Le domaine modélisé doit être assez large pour minimiser les effets de ces conditions aux limites.

TOPCONC: définit les concentrations de chaque espèce au-dessus de la région modélisée (correspond aux conditions aux limites pour l'intégration verticale).

AIRQUALITY: indique les concentrations initiales de chaque espèce pour chaque cellule de la grille au début de la simulation. L'UAM est généralement initialisé avant un épisode de pollution par l'ozone afin de minimiser les effets des concentrations initiales.

Vitesses de réactions chimiques

CHEMPARAM: contient des informations requises par l'algorithme numérique utilisé pour résoudre le mécanisme cinétique de l'UAM, c'est-à-dire le Carbon Bond IV : les constantes de vitesse à une température donnée et l'énergie d'activation, pour les réactions thermiques.

Contrôle de la simulation

SIMCONTROL: fixe les informations de contrôle général de la simulation, telles que le temps de simulation total, les options de calcul, ou les pas de temps utilisés. Il fixe les paramètres de contrôle pour chaque simulation et il est généralement le dernier fichier préparé avant de lancer le calcul.

1.3.3. Réalisation des fichiers d'entrées : différentes méthodes

L'Urban Airshed Model utilise donc **13 fichiers d'entrée** rassemblant les différentes données de la figure IV-2. Afin de limiter le temps de calcul et l'espace de stockage des données, ces fichiers doivent être de type binaire, c'est-à-dire écrits en langage-machine. De même, les principaux fichiers de résultats fournis par l'UAM sont écrits en binaire. Afin de générer ces fichiers d'entrée binaires, on pourra avoir recours à deux méthodes (fig. IV-3) :

- soit à des convertisseurs ASCII / binaire
- soit à des Pré-Processeurs, programmes permettant de mettre en forme les données de manière compréhensible pour l'UAM.

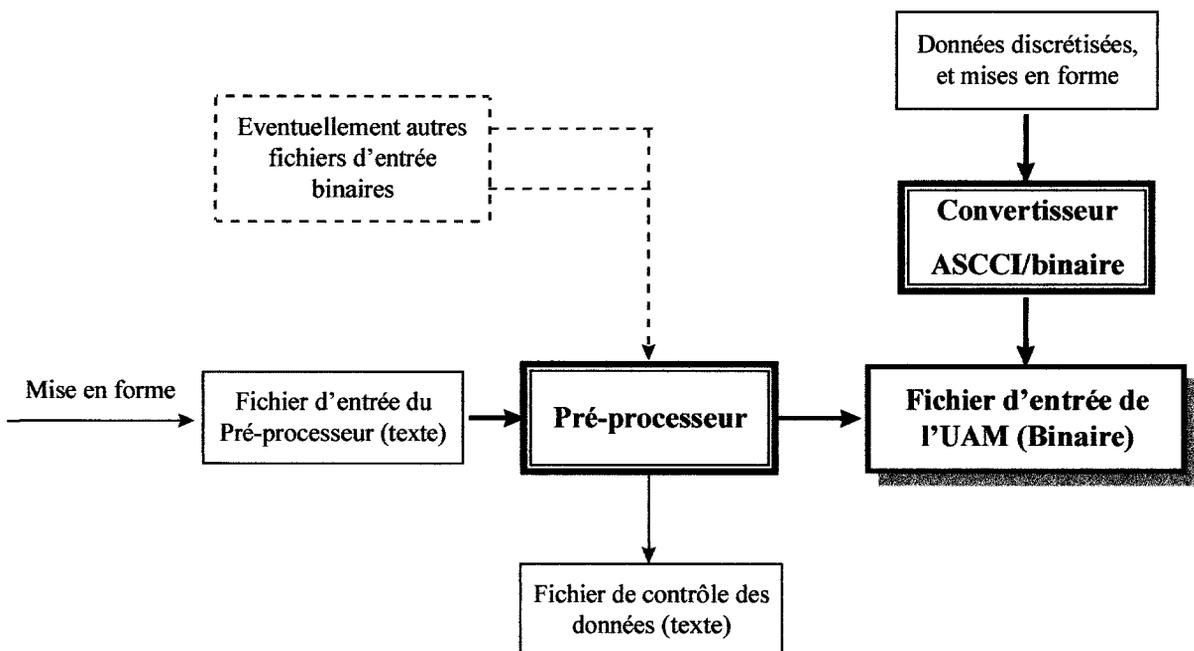


Figure IV-3 : Deux méthodes de préparation des fichiers d'entrée binaires de l'U.A.M.

Le développement du modèle U.A.M. a en effet été accompagné de l'élaboration d'un ensemble de programmes permettant de créer les fichiers d'entrée binaires requis par le modèle à partir des données recueillies, qui peuvent s'avérer assez éparées. L'utilisation de ces préprocesseurs a été décrite par *Morris et al.* [1990b].

Les préprocesseurs permettent de créer un fichier binaire, mais également de réaliser des grilles deux ou trois dimensions à partir de données éparées. Différentes méthodes d'interpolation/extrapolation peuvent être utilisées à cette fin, dans le plan horizontal comme dans le plan vertical.

Pour la plupart des fichiers de l'U.A.M., nous avons utilisé le set de préprocesseurs fourni. Deux exceptions sont à souligner. Nous avons dû créer nos propres préprocesseurs pour générer :

- le fichier WIND à partir des résultats du modèle ALADIN
- le fichier EMISSIONS à partir des résultats de POLEMI sommés à la contribution des sources diffuses, comme indiqué au chapitre II.

1.3.3. Modifications apportées au modèle : traitement de la photolyse

Afin d'exploiter au mieux les calculs de fréquences de photolyse réalisés grâce à la méthode décrite au chapitre III, il nous a été nécessaire de modifier légèrement le programme.

Dans la version de l'U.A.M. dont nous disposions au départ, il n'est pas possible d'utiliser de manière optimale les données ainsi acquises. En effet, seule la fréquence de photolyse de NO₂ était entrée dans le modèle (fichier METSCALARS, comme indiqué précédemment). Les autres constantes de photodissociation, que nous noterons J_s, sont calculées à partir de celle du dioxyde d'azote.

Or, les calculs de flux actiniques que nous réalisons à partir de mesures spectrales de terrain nous permettent de calculer toutes les constantes de photodissociation requises par le

mécanisme CB-IV, comme nous l'avons indiqué dans le chapitre III. Nous avons donc légèrement modifié le programme afin qu'il utilise des valeurs de J_s fournies par l'utilisateur. Cette opération a été effectuée grâce à la collaboration de deux étudiants de l'IUP Génie Mathématique et Informatique de l'Université de Lille I, dans le cadre d'un stage effectué au sein de notre équipe.

Un quatorzième fichier (nommé JSCAL) est donc adjoint aux treize décrits figure IV-2. Sa structure a été calquée sur celle du fichier METSCALARS. Un nouveau pré-processeur a été écrit, permettant de générer le binaire utilisable par l'UAM, et la structure du programme principal a également été changée, par l'adjonction d'une nouvelle procédure afin de remplacer la subroutine PHOTOL, qui gérait le calcul des J_s à partir de J_{NO_2} , dans la version initiale du programme.

IV - 2. Application du modèle à l'épisode de mai 98

Nous avons décrit dans le chapitre II le domaine de modélisation et l'épisode de pollution choisis pour cette étude. Nous allons à présent décrire les résultats de simulation obtenus avec le modèle U.A.M. (CB-IV). Nous présenterons ici essentiellement les résultats concernant les 12 et 13 mai 1998. Nous rappelons au lecteur que le maximum d'ozone observé durant l'épisode a en effet eu lieu le 13 mai. Nous avons choisi de présenter ces résultats de manière chronologique :

- tout d'abord un cas de base, dans lequel l'accord mesure/modélisation n'est pas vraiment satisfaisant, surtout pour le 13 mai
- les modifications apportées pour affiner les données d'entrée, et leurs effets sur les concentrations en ozone calculées par le modèle. Nous parlerons à cette occasion de l'importance des conditions aux limites.

2.1. Cas de base

La méthodologie de collecte et de mise en forme des données d'entrée a été décrite aux chapitres II et III. Nous indiquerons néanmoins ici quelques points de détail concernant plus précisément les jours modélisés, notamment en ce qui concerne les données météorologiques liées à l'épisode.

2.1.1. Données d'entrée

Hauteur de mélange

La hauteur de mélange a été mesurée à Cysoing, au sud-est de l'agglomération lilloise. Nous disposons de 2 mesures pour le 12 mai. Pour le 13 mai malheureusement, les radiosondages réalisés s'avèrent inexploitable, en raison d'une accumulation de problèmes techniques survenus ce jour. Nous nous sommes donc basés uniquement sur les mesures du 12 mai.

Le radiosondage de 9 h 30 TU présente un gradient thermique vertical négatif depuis le sol, avec une inversion vers 900 mètres (présenté chapitre II, figure II-18). Nous avons assimilé cette hauteur d'inversion à la hauteur de mélange. Pour le radiosondage de 16 h 30 TU, le gradient thermique mesuré est beaucoup moins net, et présente une inversion au sol (i.e. gradient thermique positif à partir du sol). Il est alors malaisé de définir et de mesurer la hauteur de mélange. Pour bâtir notre profil journalier, nous nous sommes donc servis de la seule mesure à 9 h 30, en utilisant les températures mesurées par le réseau AREMARTOIS à la station de Béthune (BET). Les hauteurs de mélange maximales ainsi déterminées sont assez élevées (1175 m pour le 12 mai, et 1240 m pour le 13 mai). Or, pour ces mêmes jours, les radiosondages réalisés à Trappes à 12 h 00 donnent des valeurs moindres :

	Trappes	Cysoing extrapolées
12/05/98	800 m	1124 m
13/05/98	< 609 m	1216 m

Tableau IV-1 : Hauteurs de mélanges basées sur nos mesures et mesurées à Trappes (12 h 00)

Nous avons donc décidé d'utiliser nos valeurs pour une première série de simulation. Une étude de sensibilité est prévue par la suite, avec des hauteurs de mélange inférieures, plus proches de celles mesurées à Trappes.

La hauteur de mélange est considérée pour le moment comme étant constante sur l'ensemble du domaine. Nous sommes tout à fait conscients du fait qu'il s'agit là d'une approximation très grossière. Il est notamment évident que la structure verticale de l'atmosphère sera certainement très différente au niveau de la côte. Nous tentons actuellement d'améliorer ce point avec l'aide de Météo France, par l'utilisation d'un modèle permettant le calcul de la hauteur de mélange. Les travaux n'ont cependant pas abouti à ce jour, et ne seront pas décrits ici.

Gradient thermique vertical

Le gradient thermique nous a également causé quelques soucis. Ainsi, le 12 mai, il était négatif sous la hauteur de mélange à 09 h 30 TU (présenté figure II-18), et positif à 14 h 30 TU. Se posait alors le problème du comportement au cours de la journée. A quel moment devons-nous « basculer » les gradients pour tenir compte de ces modifications ? Finalement, pour le cas de base, nous avons décidé d'utiliser les gradients mesurés à 9 h 30 TU durant les deux jours de simulation. Une analyse de sensibilité à ce paramètre est également prévue par la suite.

Température au sol

Nous avons utilisé les valeurs de températures au sol mesurées par les réseaux. Le champ à deux dimensions sur l'ensemble du domaine a été obtenu en interpolant les données, en

chaque centre de maille, en tenant compte de la distance par rapport aux stations de mesures les plus proches (interpolation en $1/r$, r étant la distance entre la station et le centre de la cellule considérée). Nous présentons figure IV-4 les mesures des réseaux. On constate des températures assez élevées et homogènes, sauf au niveau de la côte, où elles sont beaucoup plus basses.

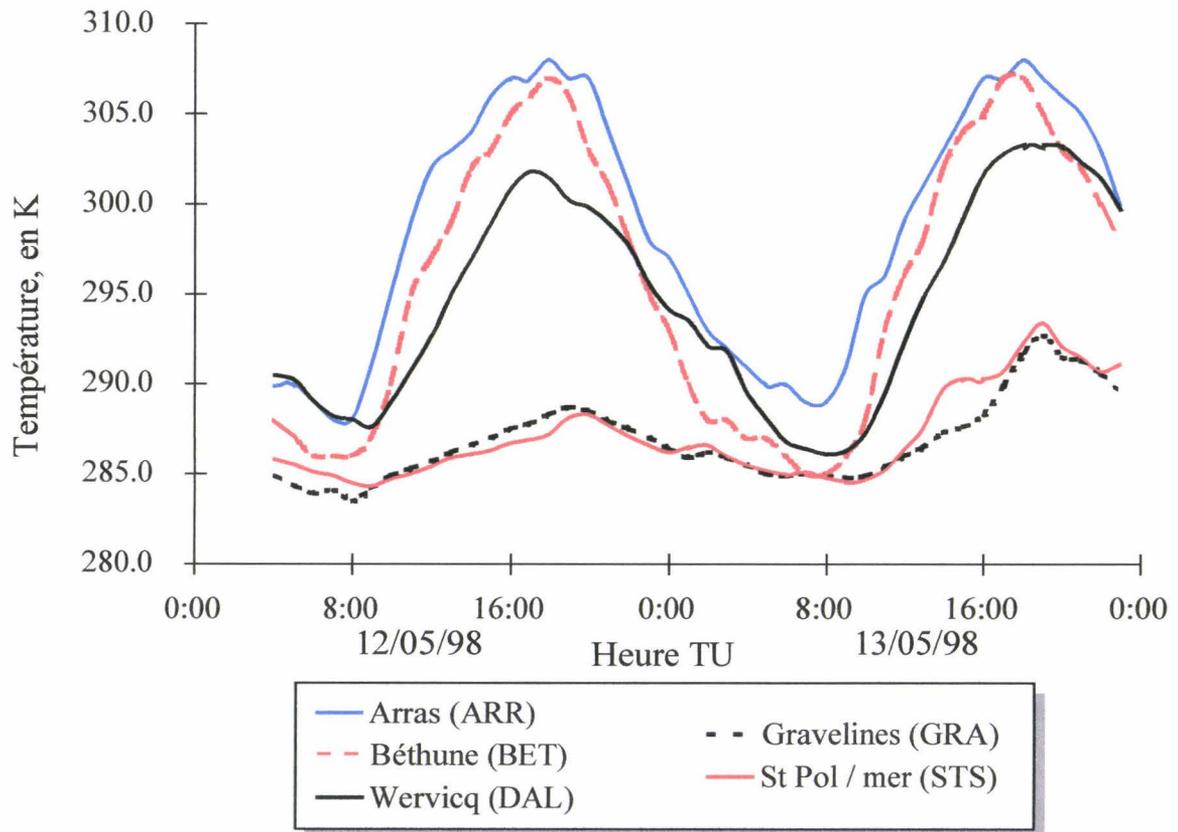


Figure IV-4 : Températures mesurées au sol par les réseaux durant l'épisode

Les champs de vent

Les champs de vent proviennent du modèle ALADIN. Le 12 mai, le vent était initialement de sud-est avec modification de la direction vers 15 heures TU (nord-est). Le 13 mai, les directions du vent présentaient des fluctuations plus importantes, avec une dominante nord/nord-est/est. Or, nous rappelons au lecteur que la ville de Gand, gros émetteur, est située près de la frontière du domaine, au nord-est. Il est donc intéressant d'étudier l'influence de sa

présence au niveau des conditions aux limites du domaine, et l'impact sur les concentrations d'ozone calculées par l'UAM (cf. §2.2.).

Fréquences de photolyse

Au cours de l'étude initiale, nous avons utilisé les fréquences de photolyse issues des mesures de LI-1800 non corrigées. Après comparaison avec le SPUV-01, nous avons corrigé les mesures du LI-1800, afin de tenir compte de la sous-estimation systématique due à la perte d'une partie du rayonnement diffus. Les calculs réalisés à ce propos ont été présentés chapitre III (cf. § III-4.3.2.). Nous avons alors évalué l'impact de cette correction sur les concentrations en ozone calculées par le modèle pour le 13 mai, comme nous le présenterons plus loin.

Conditions initiales

Pour la simulation du 12 mai, les concentrations en ozone, monoxyde et dioxyde d'azote mesurées par les stations des réseaux ont été utilisées pour initialiser le modèle, avec interpolation pour disposer de données sur l'ensemble de la grille. Les concentrations des autres espèces ont été fixées à des valeurs assez basses, pour représenter un air «propre ». La simulation du 13 mai a débuté avec les concentrations calculées par le modèle pour la fin de journée du 12 mai.

Conditions aux limites

Sur le plan vertical, on considère que la masse d'air située au-dessus du domaine de modélisation est « propre ». Les concentrations des différents polluants sont faibles (de l'ordre de 10 ppb pour le dioxyde d'azote ou l'ozone) et constantes au cours du temps.

Pour ce premier essai, disposant de peu de données d'entrée au niveau des limites du modèle, nous avons choisi de considérer que l'air entrant dans le domaine est peu pollué. Nous nous sommes donc basés sur des mesures d'ozone, d'oxydes d'azote et d'hydrocarbures non

méthaniques réalisées dans la région, hors épisode de pollution [Coddeville, 1986]. Pour le cas de base, nous avons utilisé les mesures de NO, NO₂ et O₃ du 10/10/86. Le rapport HCNM/NO_x a été fixé à 10, et la répartition dans les familles de réactivité structurale du CB-IV est celle donnée par défaut par la méthodologie EKMA [E.P.A., 1987], utilisée dans le cas test d'Atlanta de l'UAM-IV [Morris et al., 1990b]. Les profils journaliers ont été calculés sur ceux de la station rurale de Salomé (BUI). Les conditions aux limites ainsi définies sont présentées figure IV-5.

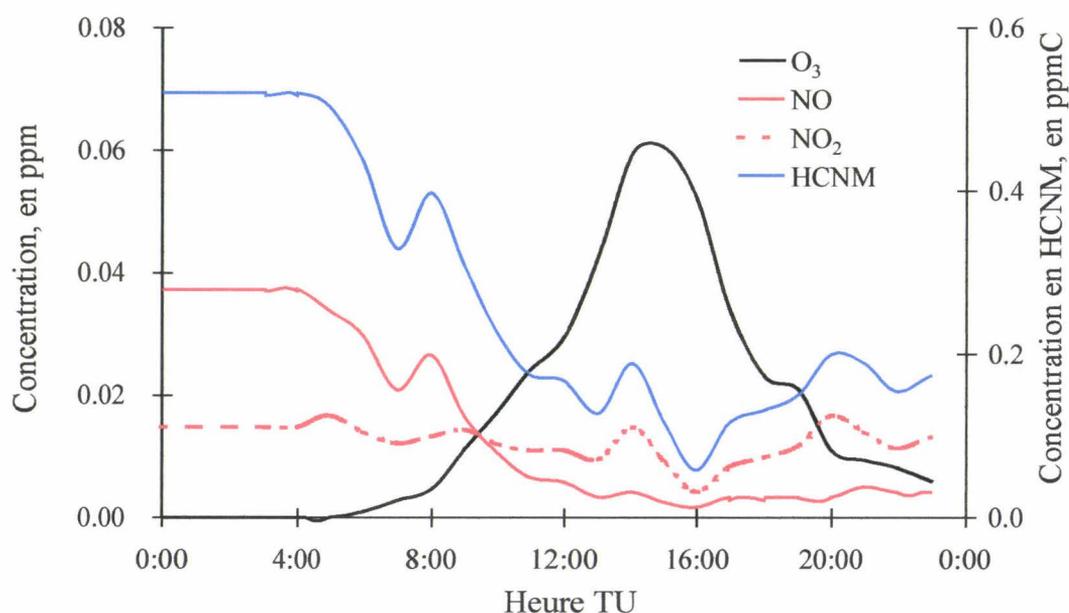


Figure IV-5 : Conditions aux limites utilisées pour le cas de base (le 12 comme le 13 mai)

Nous avons ensuite affiné ce paramètre en utilisant des mesures effectuées par des stations situées à proximité de Gand, à quelques kilomètres des limites du domaine de modélisation, comme nous le montrons plus loin (cf. § 2.2.).

Emissions

Nous avons décrit au chapitre II la mise au point du cadastre d'émissions pour le domaine modélisé. Au niveau des émissions automobiles, il convient de préciser que nous n'avons pas tenu compte des grèves de transports en commun survenues durant l'épisode. En effet, si nous savons qu'une hausse du trafic automobile a été constatée, notamment le 12 mai,

il est assez difficile de connaître l'impact réel, et surtout la zone de notre domaine touchée par ce phénomène. Nous avons donc utilisé le cadastre « de base », présenté précédemment (notamment figure II-15).

Paramètres généraux de simulation

La hauteur du domaine est constante sur les deux jours de simulation, et égale à 2000 mètres. Nous avons effectué tous les calculs présentés par la suite avec 5 niveaux verticaux, dont 2 en dessous de la hauteur de mélange.

2.1.2. Résultats de simulation

Pour évaluer la qualité des résultats obtenus par le modèle, une méthode consiste à visualiser des graphes présentant les concentrations mesurées par une station des réseaux, et les concentrations calculées par le modèle pour la cellule qui contient cette station. Nous présenterons ce type de courbes pour quelques stations seulement. En effet, lorsqu'un grand nombre de points de mesures est étudié, cette méthode s'avère lourde, et il est difficile dans ce cas d'appréhender les performances du modèle. Pour les jours modélisés, nous présenterons donc l'écart relatif entre les concentrations maximales calculées par le modèle et les concentrations maximales mesurées par les stations :

$$\text{Ecart (\%)} = \frac{C_{\text{calc}} - C_{\text{mes}}}{C_{\text{mes}}} \times 100 \quad (\text{IV-14})$$

- où :
- C_{mes} est la concentration d'ozone maximale mesurée par la station
 - C_{calc} est la concentration d'ozone maximale calculée par le modèle pour la cellule contenant cette station

Il nous faut noter à ce propos qu'il existe souvent des décalages (1 à 3 heures) entre les maxima mesurés et calculés. Cependant, nous avons souhaité nous focaliser plutôt sur l'intensité du pic de pollution que sur sa position. L'important pour les réseaux de surveillance,

nos partenaires, est en effet de savoir si les concentrations d'ozone dépasseront les niveaux d'alerte, et non l'heure à laquelle le phénomène se produira.

La comparaison des résultats fournis par le modèle avec les concentrations en ozone mesurées par les stations des réseaux a dès le départ montré deux cas de figure distincts :

- les 18 stations situées à l'intérieur des terres (AREMALRT, REMARTOIS, REMASSE et CELINE) montrent souvent un bon accord mesure/modélisation
- pour les 3 stations situées sur la côte, en revanche, l'accord est beaucoup moins bon, et le modèle surestime systématiquement les concentrations mesurées par les stations.

Nous allons tout d'abord présenter les résultats obtenus pour les stations « intérieures », situées à l'est du domaine. Nous reviendrons ensuite sur les désaccords concernant les stations côtières (§ 2.3.).

Cas du 12 mai 1998

Pour ce jour, nous disposons de 17 points de comparaison, sur les 18 stations, l'analyseur d'ozone de Noeux les Mines (NOE) étant en panne. Parmi ces stations, on peut en compter 12 pour lesquelles les écarts mesure/modélisation se situent dans une fourchette de $\pm 30\%$, et 8 dans une fourchette de $\pm 20\%$. L'accord peut donc être considéré comme relativement satisfaisant.

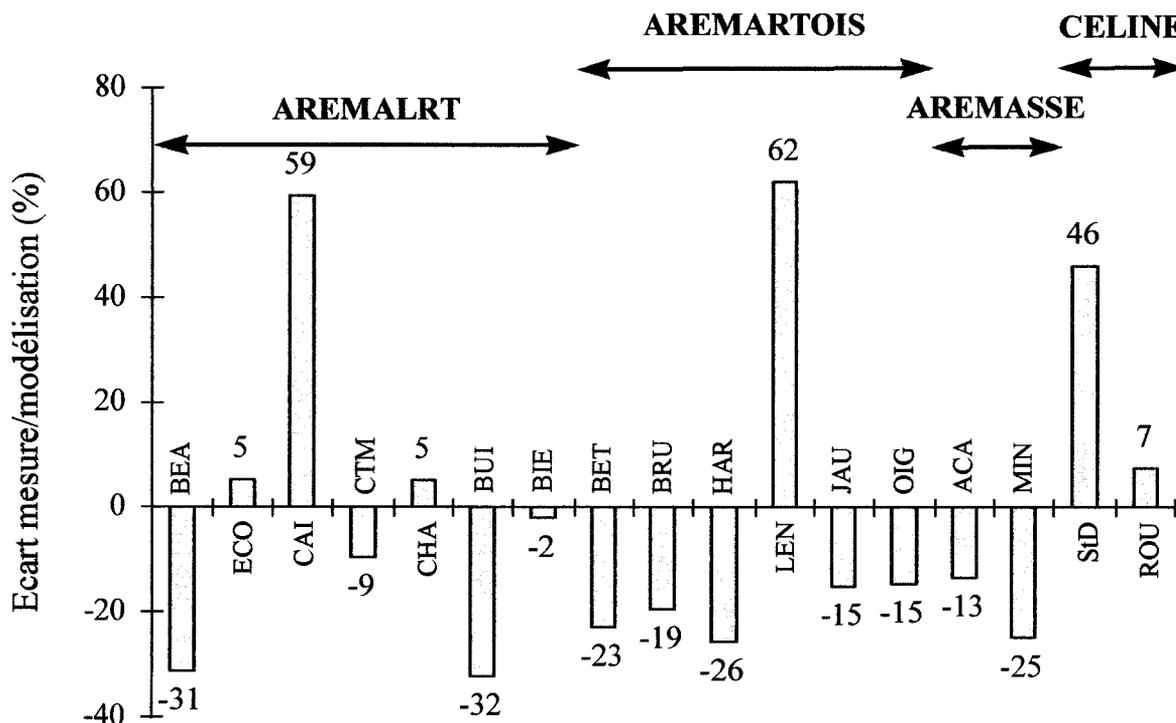


Figure IV-6 : Ecarts relatifs aux concentrations en ozone maximales mesurées, cas de base, 12 mai 1998

L'écart le plus marqué est trouvé pour la station de Lens (LEN), de l'AREMARTOIS. Nous avons d'ailleurs observé que le modèle calculait quasi-systématiquement pour cette cellule une concentration d'ozone supérieure à celle mesurée par la station, même en cas de sous-estimation pour toutes les autres, comme pour le cas de base du 13 mai, présenté ci-dessous. Nous n'avons pas encore trouvé d'explication satisfaisante à ce phénomène, qui est peut-être dû à un effet météorologique local ou à une source non référencée dans nos données d'entrée.

Nous présentons figure IV-7 les profils journaliers des concentrations en ozone mesurées et calculées, pour deux stations, l'une pour laquelle l'accord mesure/modélisation est très bon (2 %) et l'autre pour laquelle les résultats de la modélisation sont très éloignés des concentrations mesurées sur le terrain (écart de 59 %).



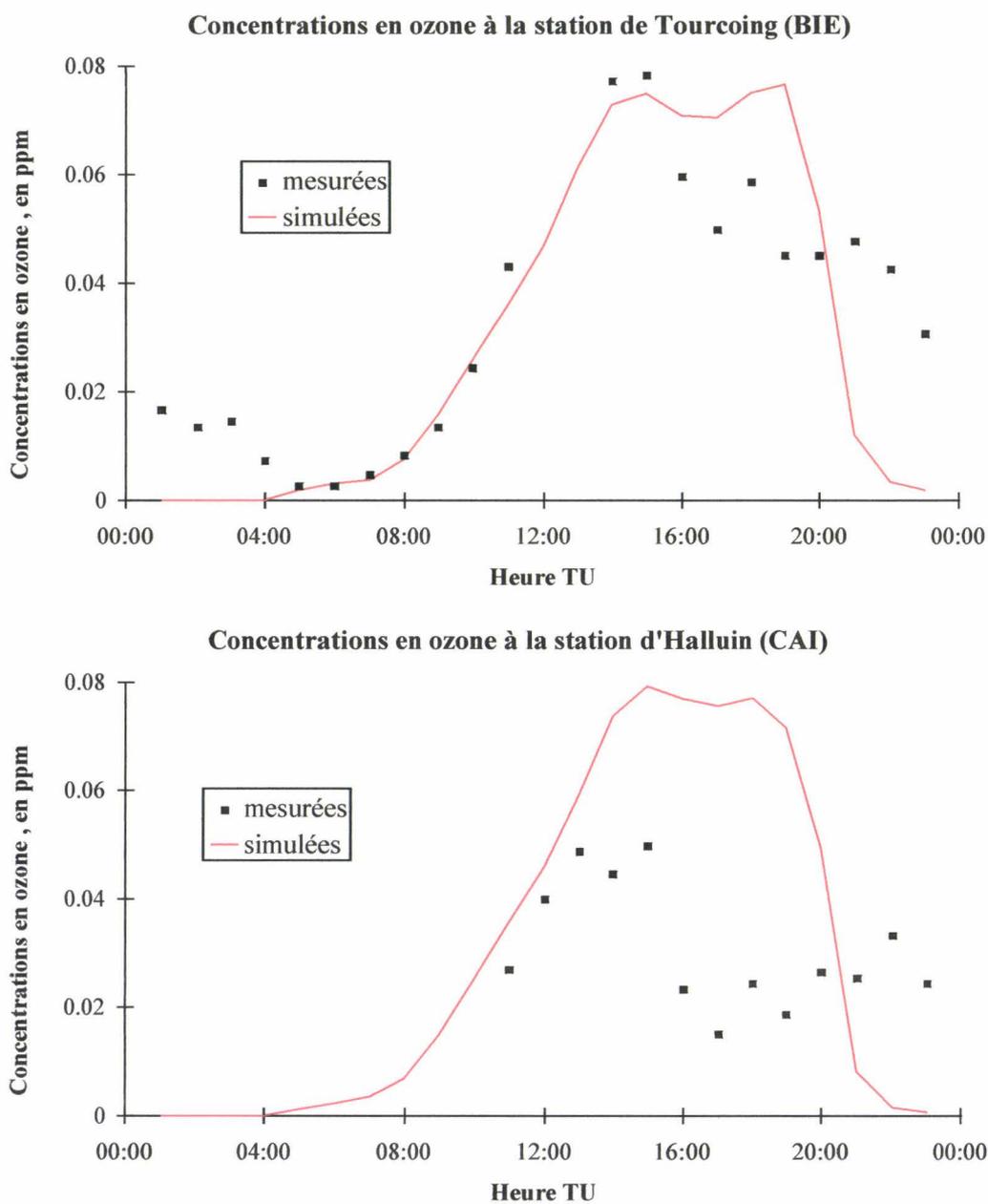


Figure IV-7 : Concentrations en ozone mesurées et calculées par le modèle, pour deux stations du réseau AREMALRT, le 12 mai 1998

Cas du 13 mai 1998

L'analyseur d'ozone de la station d'Halluin (CAI) étant tombé en panne à 5 h 00 TU ce 13 mai, nous disposons cette fois de 16 points de mesures pour la comparaison. Les simulations menées en premier lieu sur le second jour de l'épisode s'avèrent beaucoup moins satisfaisantes. En effet, on constate une sous estimation quasi-systématique du modèle vis à vis des mesures. Les écarts relatifs ont comme précédemment été calculés, et on constate que seules 5 stations se situent dans une fourchette de $\pm 30\%$ et 4 dans une fourchette de $\pm 20\%$ (figure IV-8).

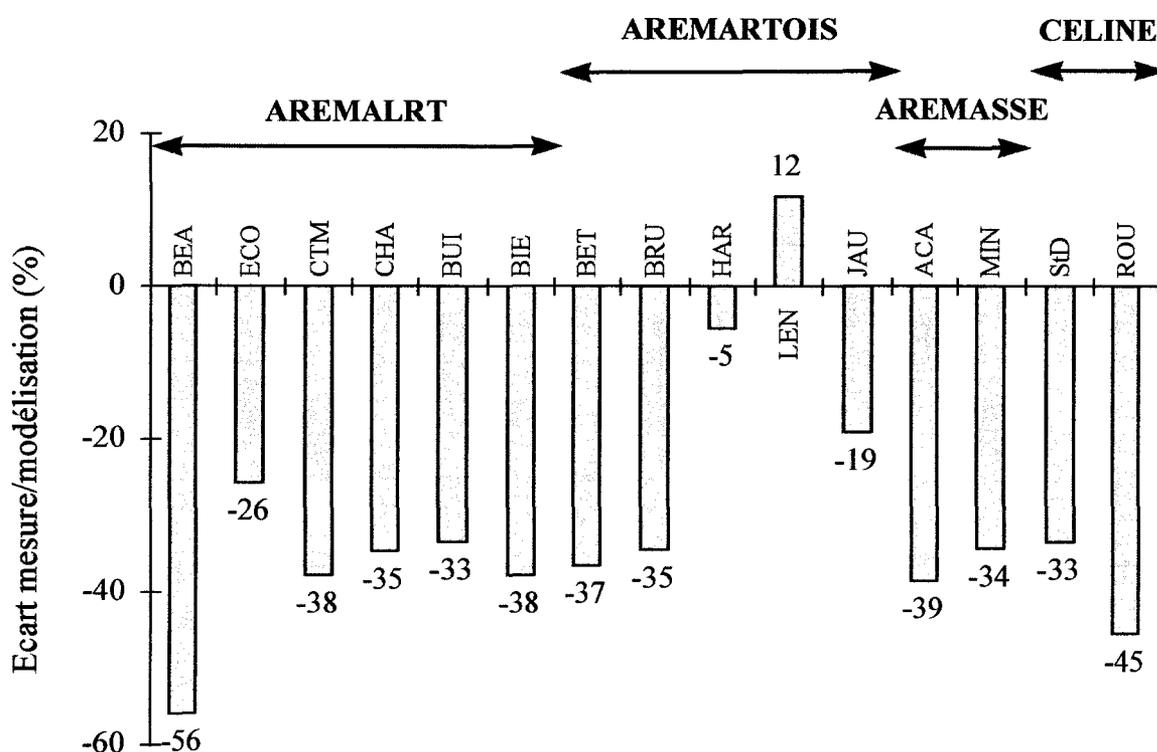


Figure IV-8 : Ecarts relatifs aux concentrations en ozone maximales mesurées, cas de base, pour le 13 mai 1998

Correction des fréquences de photolyse pour le 13 mai 1998

Cette première simulation réalisée, nous avons corrigé les valeurs des fréquences de photolyse, car notre étude de comparaison avec les SPUV-01 nous avait indiqué que les valeurs utilisées lors de nos premières études étaient affligées d'une erreur pouvant aller jusqu'à 11 % (cf. §III-4.3.2.). Nous avons, comme précédemment, calculé les écarts relatifs à la concentration maximale mesurée sur le terrain (figure IV-9).

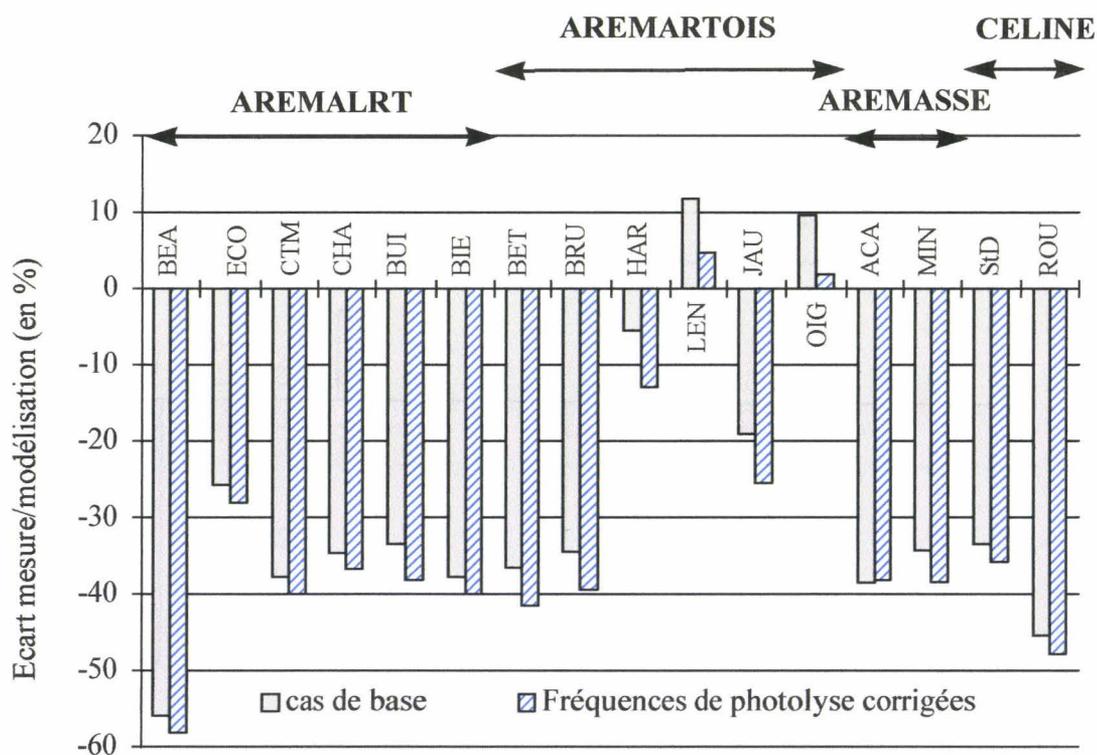


Figure IV-9 : Ecart relatif entre les concentrations maximales calculées et mesurées, pour les simulations menées sans et avec correction des fréquences de photolyse, 13 mai 1998

En outre, afin de mieux appréhender les réactions du modèle à la modification de ce paramètre d'entrée, nous avons calculé l'impact de ce changement sur les concentrations maximales calculées par le modèle, par rapport au cas de base :

$$\text{Impact (\%)} = \frac{C_{\text{cas 2}} - C_{\text{cas de base}}}{C_{\text{cas de base}}} \times 100 \quad (\text{IV-15})$$

où : $C_{cas\ 2}$ représente la concentration maximale calculée par le modèle après modification d'un paramètre (en l'occurrence le flux actinique, et par là même les fréquences de photolyse)

$C_{cas\ de\ base}$ est la concentration maximale calculée par le modèle sans cette modification.

Ceci nous permet de connaître la tendance générale de la modification, lorsqu'il s'en dégage une, et également d'estimer quelles sont les stations les plus touchées par cette modification. Dans ce cas, on constate (figure IV-10) que la sous-estimation du modèle par rapport aux mesures de terrain a été aggravée par rapport au cas de base. L'impact est de l'ordre de 5 à 10 %, ce qui est du même ordre de grandeur que la variation des fréquences de photolyse occasionnées par la correction du flux actinique (cf. §III-4.3.2.).

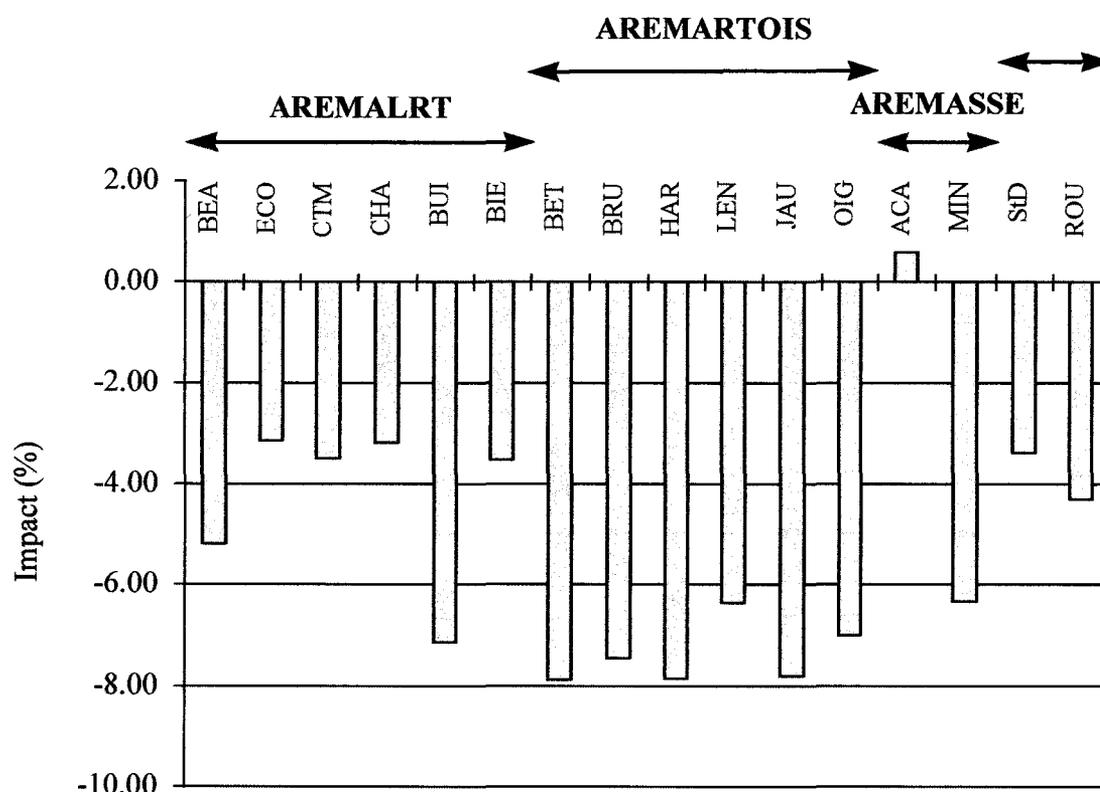


Figure IV-10 : Impact de la correction des fréquences de photolyse sur les concentrations d'ozone maximales calculées par le modèle.

Nous avons supposé que cette sous-estimation pouvait être due à un apport d'ozone extérieur au domaine. Les vents dominants ce jour provenaient essentiellement des directions nord/est/nord-est, comme indiqué précédemment. Or, nous disposons de mesures de quatre

stations du réseau belge situées à quelques kilomètres des limites de notre domaine de modélisation. Les masses d'air analysées par ces stations parvenaient donc ensuite dans notre région d'étude. Nous avons utilisé ces valeurs comme nouvelles conditions aux limites.

2.2. Changement des conditions aux limites pour le 13 mai

Nous avons donc étudié les concentrations en ozone mesurées par 4 stations situées en amont du domaine de modélisation, à proximité de la ville de Gand. La moyenne des concentrations observées par ces quatre stations, ainsi que les concentrations en ozone utilisées pour le cas de base, sont présentées figure IV-11.

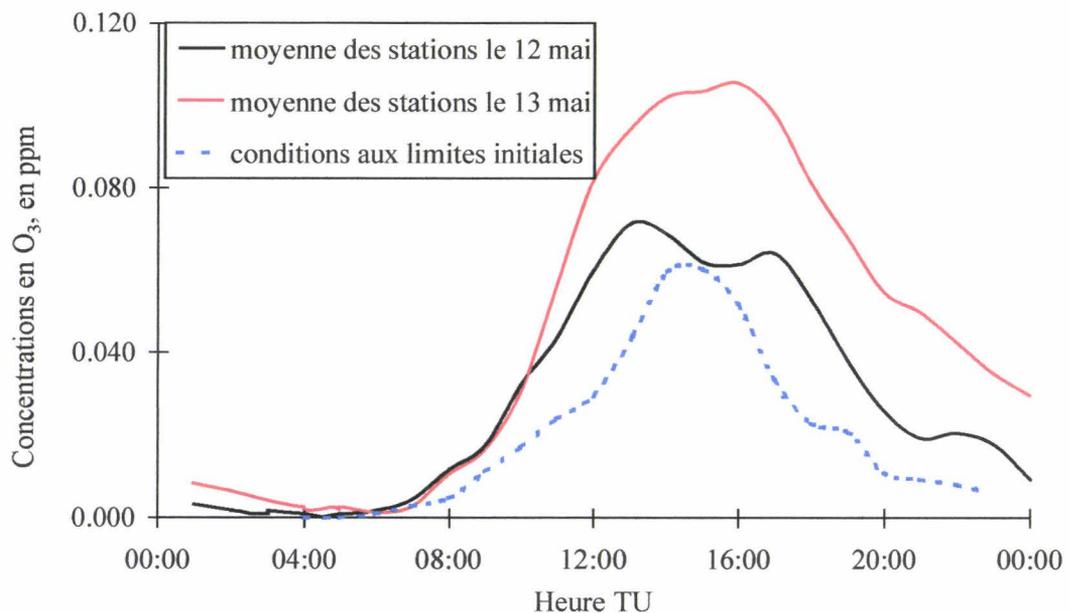


Figure IV-11 : Concentrations en ozone utilisées comme conditions aux limites du domaine.

Nous pouvons constater que les conditions aux limites utilisées pour le cas de base sont proches de celles mesurées par les stations le 12 mai. Par contre, il en est tout autrement pour le 13 mai, où les concentrations en ozone sont beaucoup plus importantes. Il était donc important de modifier nos conditions aux limites et d'étudier l'impact produit sur les concentrations en ozone calculées par le modèle. Nous nous sommes servis, dans la simulation

présentée ci-dessous, des concentrations en ozone mesurées par les stations hors-domaine comme conditions aux limites.

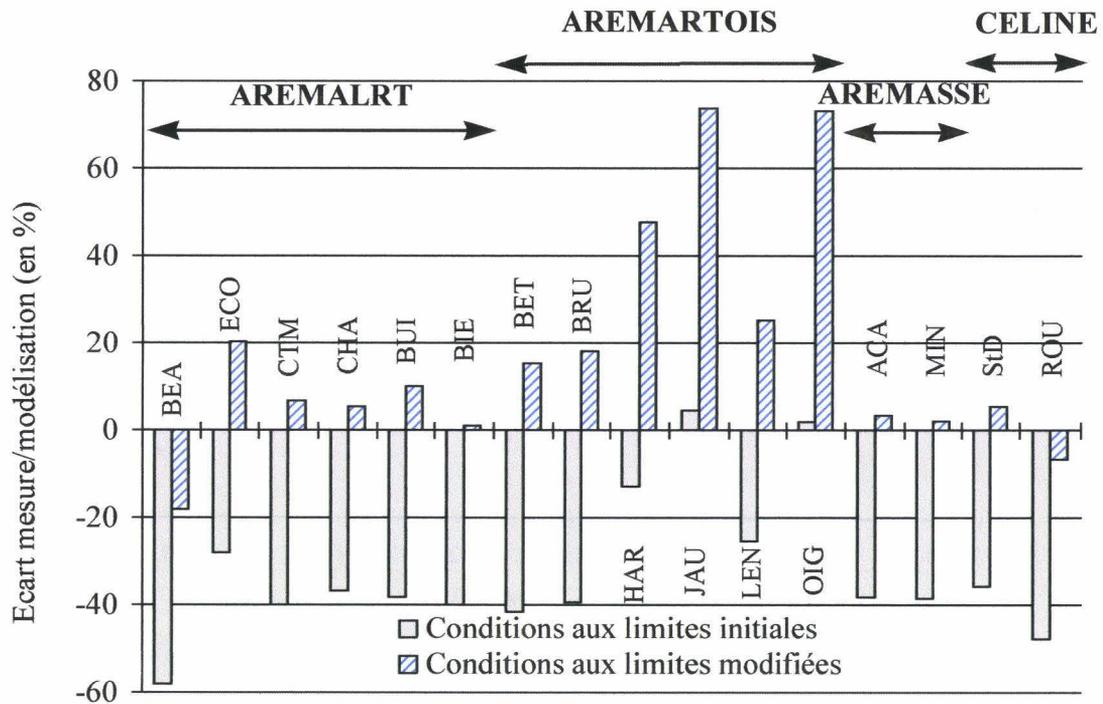


Figure IV-12 : Impact de la modification des conditions aux limites sur les écarts mesure/modélisation.

On peut constater un énorme impact sur les concentrations maximales calculées par le modèle (de l'ordre de 60 à 80 %, et ce pour l'ensemble des stations). On observe à présent une surestimation du modèle, nettement marquée pour les stations de l'AREMARTOIS. Cependant, les performances du modèle peuvent être considérées comme bien meilleures que dans l'essai précédent (tableau IV-2).

Des exemples de résultats obtenus pour cette dernière simulation sont présentés ci-dessous.

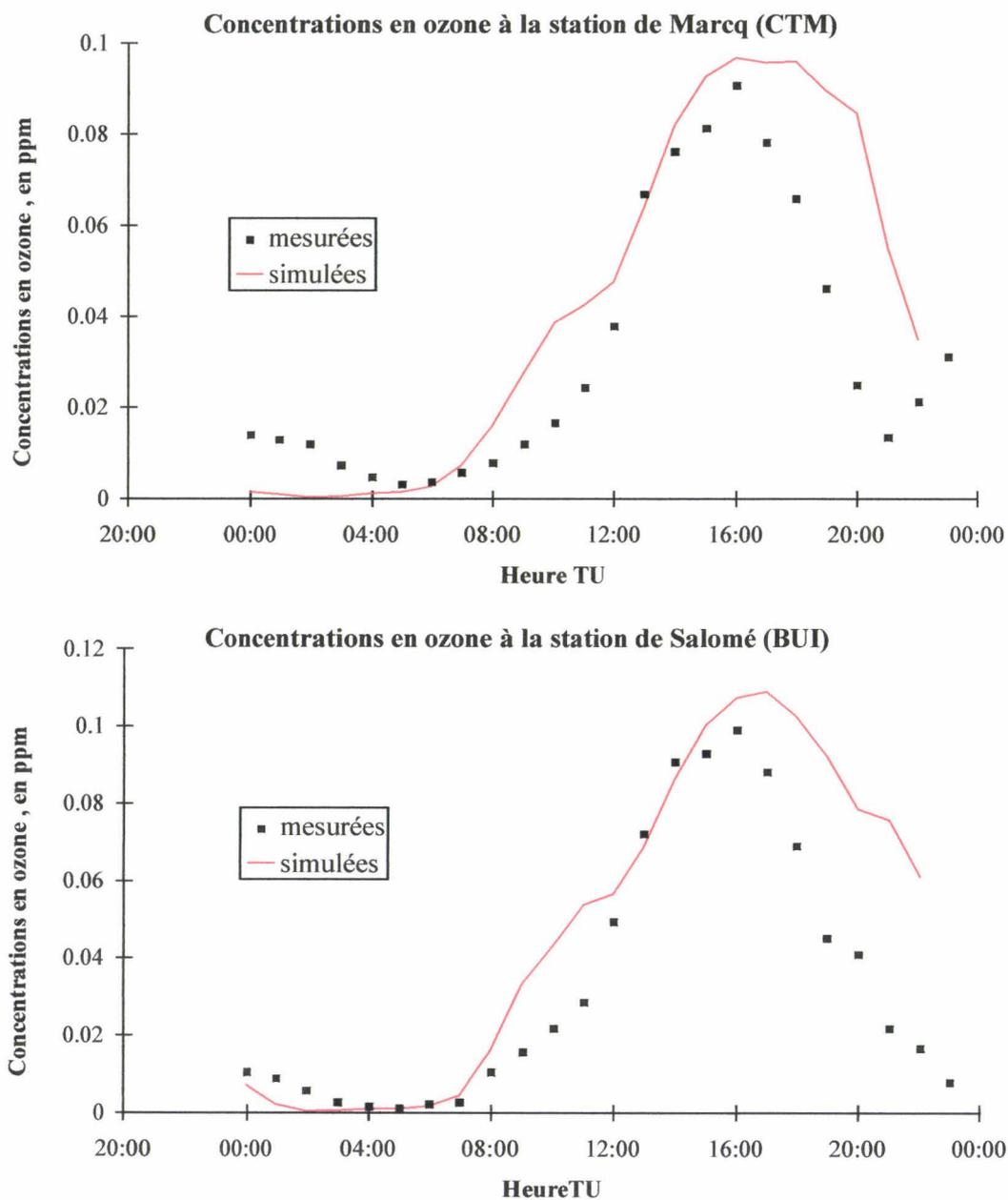


Figure IV-13 : Comparaison des profils d’ozone mesurés et calculés par le modèle, dans deux stations de l’AREMA LRT

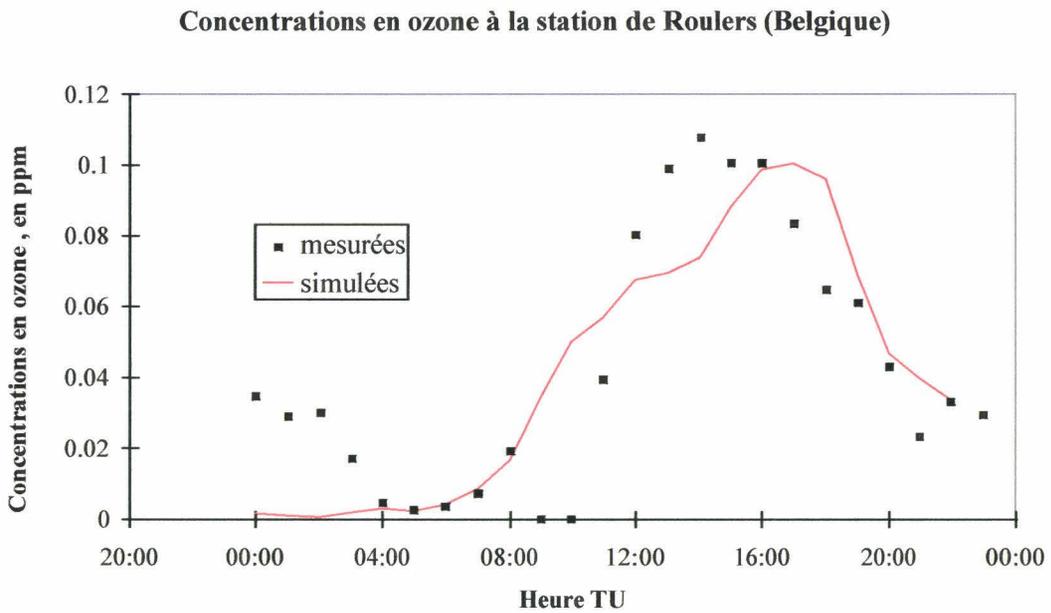
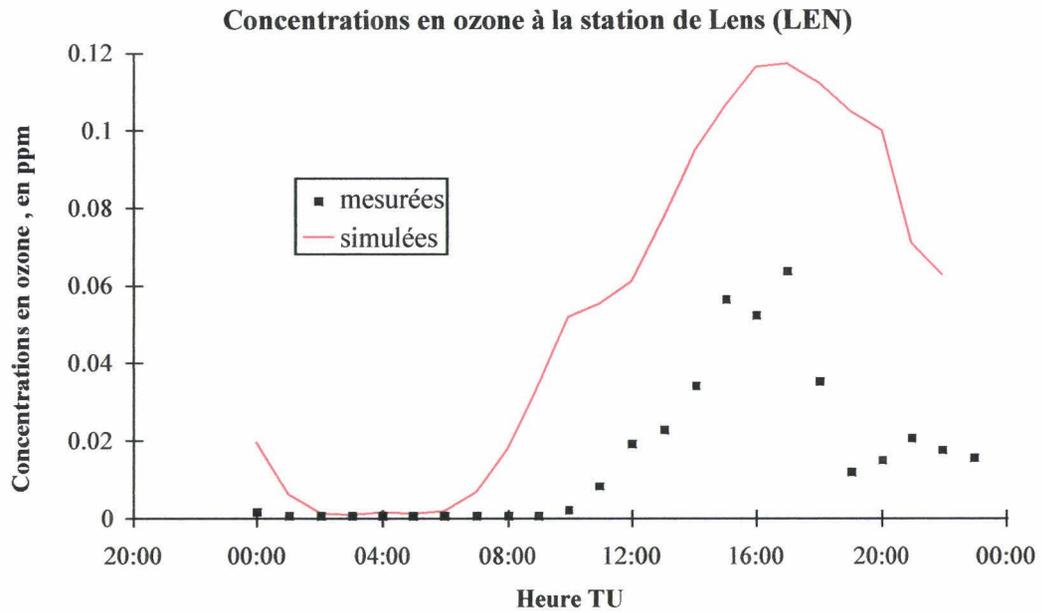


Figure IV-14 : Comparaison des profils d’ozone mesurés et calculés par le modèle, dans deux stations, l’une de l’AREMARTOIS (Lens), et l’autre de Belgique

	Cas de base	conditions aux limites modifiées
Nombre de stations dans une fourchette de $\pm 30\%$	5	13
Nombre de stations dans une fourchette de $\pm 20\%$	4	11

Tableau IV-2 : Impact de la modification des conditions aux limites.

Il semble, si l'on considère les résultats exposés, que l'apport de l'ozone extérieur soit non négligeable pour l'épisode de pollution étudié, spécialement le 13 mai. Si l'on observe attentivement l'allure des courbes mesurées et modélisées, on constate d'ailleurs cet effet de l'apport extérieur dans le cas de nombreuses stations. Ainsi, si l'on observe les résultats des stations de Marcq ou de Roulers pour le 13 mai (figures IV-13 et IV-14), on constate une augmentation de la concentration en ozone mesurée par les réseaux, dans les deux cas, vers 20 h 00. Cette tendance n'est pas reproduite par le modèle. Etant donné l'heure tardive, il est fort peu probable qu'il y aura production photochimique d'ozone. Cette hausse des concentrations serait plutôt due à un transport d'ozone « longue distance », non reproduit par l'UAM en raison d'une définition encore mauvaise des conditions aux limites. Dans des travaux futurs, il nous faudra donc impérativement corriger ce problème. Un moyen serait d'utiliser un modèle à plus grande échelle, qui nous permettrait d'« alimenter » les concentrations aux limites du modèle régional, et ainsi de tenir compte du transport longue distance de l'ozone.

Par ailleurs, la surestimation constatée au niveau des stations de l'AREMARTOIS n'a pas été expliquée. Il est possible que des effets locaux interviennent ou que des sources aient été mal estimées. Il nous faut noter à ce propos que les données de trafic dont nous disposons pour le Pas-de-Calais sont moins précises et moins nombreuses que pour le département du Nord. Notre cadastre d'émissions pêche peut-être donc à ce niveau. Il nous faudra examiner ce point plus en détail dans de futurs travaux, et notamment tenter d'évaluer l'impact des incertitudes du cadastre quant aux résultats du modèle.

Outre l'impact des conditions aux limites, qui s'avèrent primordiales dans cette étude, des analyses de sensibilité devront être réalisées, pour les 12 et 13 mai, notamment en ce qui concerne :

- la hauteur de mélange : des simulations seront menées avec les données de Trappes, et éventuellement avec des hauteurs de mélange calculées par un modèle. Nous collaborons actuellement avec Météo France à cette fin.
- l'utilisation de données spectroscopiques issues de différentes sources bibliographiques pour le calcul des fréquences de photolyse, en utilisant les résultats présentés en fin du chapitre III (cf. § III-4.3.2.)
- les émissions, spécialement celles des sources mobiles. Nous comptons exploiter à ce propos les résultats obtenus dans notre équipe concernant la spéciation des COV issus des pots d'échappement des véhicules particuliers. L'inventaire des émissions biogéniques est également en cours, et l'impact des ces émissions sur les résultats de l'UAM-IV sera également étudié.

2.3. Cas des stations côtières

Comme nous l'avons signalé plus haut, les résultats des modélisations pour les trois stations du réseau OPAL'AIR, situées sur la côte sont loin d'être satisfaisants. Ce phénomène ne nous a pas surpris. En effet, ces stations sont très proches des limites du domaine de modélisation, donc très sensibles aux concentrations introduites à ce niveau. Or, si nous disposons de quelques mesures au niveau de Gand, nous n'avons par contre rien de tel pour les frontières ouest de nord/ouest de notre domaine.

D'autre part, nous savons qu'il existe un grand nombre de lacunes au niveau des données d'entrée de cette région, qui peuvent également expliquer les mauvaises performances du modèle à ce niveau, illustrées par la figure IV-15. L'UAM-IV surestime fortement les concentrations en ozone mesurées sur le terrain dans le cas de base, et la modification des conditions aux limites décrite précédemment, qui utilise les mesures faites à Gand pour tenter

de représenter l'air « extérieur » au domaine, et qui améliore les résultats du modèle pour les autres réseaux, aggrave encore cette surestimation au niveau de la côte.

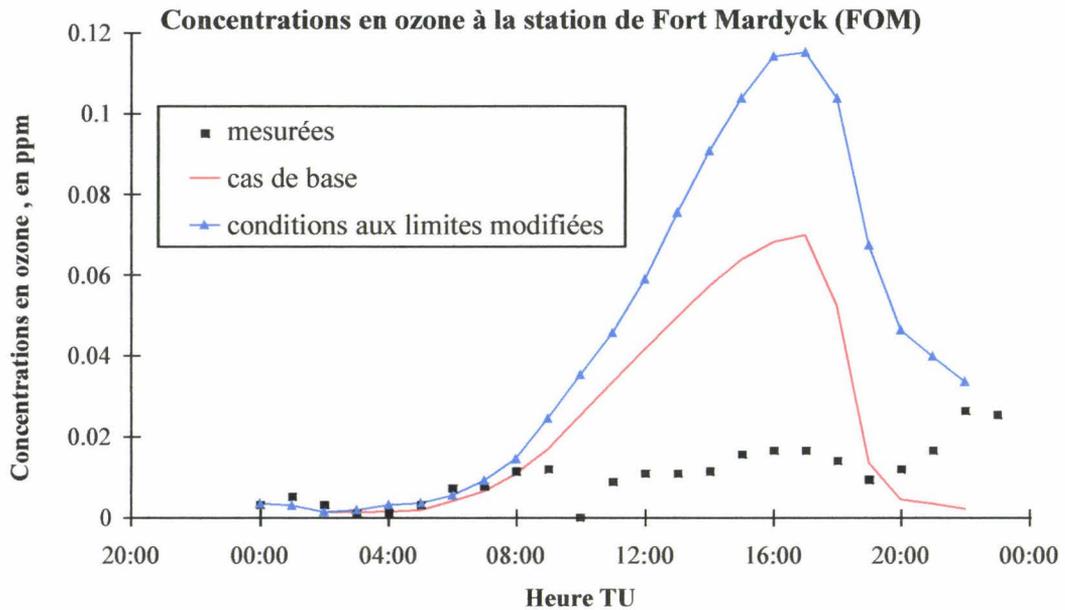


Figure IV-15 : Exemple d'une station côtière, 13 mai 1998

Tout d'abord, il nous faut rappeler que les hauteurs de mélange introduites dans le modèle sont issues de mesures effectuées près de l'agglomération lilloise. Nous avons déjà signalé la grossière approximation que constituait l'extrapolation de ces données à l'ensemble du domaine. D'autre part, les mesures d'irradiance et d'épaisseur optique des aérosols permettant le calcul des fréquences de photolyse ont également été effectuées dans l'agglomération lilloise (campus de Villeneuve d'Ascq, cf. chapitre III). Il est fort possible que ces données optiques soient très différentes au niveau de la côte, notamment en raison de la présence d'aérosols marins, et de poussières provenant des nombreuses industries implantées à cet endroit.

Toujours du point de vue météorologique, il est possible que des phénomènes de brise de mer soient survenus durant l'épisode. Or, les résultats d'ALADIN ne possèdent peut-être pas la résolution spatio-temporelle requise pour les appréhender. Une étude plus poussée à ce sujet serait souhaitable.

D'autre part, nous avons évoqué au chapitre I l'importance des phénomènes de cinétique hétérogène, qui peuvent modifier le bilan en radicaux et influencer sur la formation des oxydants photochimiques. Il est possible que les aérosols marins et les poussières d'origine industrielle aient également une importance notable sur la chimie. Or, seule la cinétique homogène est prise en compte par l'UAM (CB-IV). Il serait extrêmement intéressant d'utiliser sur notre domaine de modélisation un modèle qui représente la chimie hétérogène, tel le Méso-NH Chimie, pour citer un exemple français.

CONCLUSION

Les résultats présentés dans ce quatrième chapitre montrent que le modèle présente un accord satisfaisant vis à vis de la formation de l'ozone pour les stations situées à l'est du domaine (intérieur des terres). Il nous a fallu pour cela prendre garde aux conditions aux limites introduites dans les simulations, notamment pour le 13 mai. Nous avons ainsi constaté pour ce jour que l'apport extérieur d'ozone, transporté sur de longues distances, est loin d'être négligeable vis à vis de la formation in situ.

Il s'est avéré que les performances du modèle étaient beaucoup moins bonnes, et même franchement mauvaises, en ce qui concerne les stations situées sur la côte, appartenant au réseau OPAL'AIR. Nous avons tenté d'apporter des explications à ce phénomène. Il est évident que nous manquons de données d'entrée à ce niveau pour l'épisode étudié. Des études plus poussées s'imposent, notamment concernant la modélisation des phénomènes de brise de mer et de la chimie hétérogène.

Par la suite, une étude de sensibilité sur les différentes données d'entrée du modèle sera entreprise. Nous en avons fait une ébauche, en corrigeant les fréquences de photolyse après comparaison avec le SPUV-01, et en ajustant les conditions aux limites d'après les mesures des stations proches de Gand. Une extension du domaine de modélisation est prévue, afin de diminuer la sensibilité du modèle aux conditions aux limites. Un partenariat avec nos voisins belges et britanniques sera alors nécessaire, comme nous l'indiquons au chapitre II.

L'utilisation d'un modèle à plus grande échelle pourrait également nous fournir les conditions aux limites requises dans notre étude, selon le principe des modèles « imbriqués ».

Une étude systématique et complète sur l'ensemble des données d'entrée sera en outre menée, afin de connaître leur impact sur l'ozone modélisé, et d'appréhender les incertitudes acceptables par le modèle. Ainsi, nous connaissons les données pour lesquelles la précision est la plus importante, et qu'il nous faudra affiner en priorité.

Conclusion générale

CONCLUSION GENERALE

La maîtrise de la Qualité de l'Air est l'un des enjeux capitaux auquel nous devons impérativement faire face durant les années à venir. Les réflexions engagées dans le cadre des Contrats de Plan Etat-Région sur la Qualité de l'Air montrent que tous les acteurs impliqués, chercheurs, industriels, réseaux de surveillance et pouvoirs publics sont pleinement conscients des enjeux. Les pouvoirs publics s'interrogent sur les stratégies de contrôle les plus adaptées devant être imposées afin de réduire la pollution photochimie. Afin de répondre à l'attente, les chercheurs mettent au point des modèles mathématiques, représentant le plus précisément possible les phénomènes de transport, de dispersion et de réactivité chimique intervenant dans l'atmosphère. Ces mêmes chercheurs valident ensuite les modèles en comparant les concentrations calculées avec celles mesurées réellement sur le terrain. Cette phase nécessite un long travail de collecte de données d'entrée, parmi lesquelles la réalisation de cadastres d'émissions de polluants primaires les plus précis et complets possibles.

Convaincus depuis longtemps de l'intérêt de la modélisation, les membres de notre équipe ont souhaité il y a quelques années se tourner vers la modélisation de type eulérienne, afin de réaliser une étude de la pollution photochimique dans la région Nord-Pas-de-Calais. Cette thèse présente nos premiers pas dans ce domaine complexe. Le modèle UAM (CB-IV) a été téléchargé depuis le site de l'U.S. E.P.A., et implanté au Centre de Ressources Informatiques de notre Université. La phase de prise en main et de compréhension du modèle effectuée, nous nous sommes attachés à la collecte des données d'entrée requises à la modélisation. Nous avons accordé beaucoup de temps à cette phase du travail, convaincus qu'une modélisation de qualité dépendait essentiellement de celle des données d'entrée introduites.

Un cadastre d'émissions de polluants primaires (CO, NO_x et COVNM) a été réalisé, grâce à la collaboration de nombreux organismes de la région, parmi lesquels nous pouvons citer la DRIRE et les Directions Départementales de l'Equipement du Nord et du Pas-de-Calais. Nous avons également

sollicité leurs homologues belges, qui nous ont eux aussi fourni de nombreuses informations nécessaires à la mise en place du cadastre sur l'ensemble du domaine étudié. L'inventaire réalisé n'est pas exhaustif, et sera notamment dans un avenir proche complété par un cadastre des émissions biogéniques, actuellement en cours d'élaboration dans notre équipe.

Cette thèse a également été l'occasion de débiter une collaboration entre deux laboratoires de l'Université de Lille I : le Laboratoire de Cinétique et Chimie de la Combustion (LC3) et le Laboratoire d'Optique Atmosphérique (LOA). La méthode de conversion des irradiances mesurées sur le terrain en flux actiniques applicables au calcul des fréquences de photolyse mise au point par H. Cotte a été appliquée après quelques modifications au niveau du protocole de mesures. Une étude de comparaison entre deux spectroradiomètres a également été menée, mettant en évidence que l'appareil que nous utilisons couramment, le LICOR LI-1800 sous-estimait systématiquement l'irradiance en raison d'une perte d'une partie du rayonnement diffus. Cette étude nous a permis de corriger les mesures effectuées au cours de la campagne menée à l'occasion de l'épisode de pollution sélectionné pour valider le modèle de qualité de l'air.

Une brève étude de modélisation de l'irradiance a été en outre effectuée, afin d'analyser l'ensemble des mesures optiques effectuées. Il semble qu'une bonne connaissance des propriétés des aérosols atmosphériques pourrait permettre de modéliser les irradiances directe et diffuse avec une bonne confiance, sans passer par l'utilisation d'un spectroradiomètre, ce qui permettrait de remédier à d'éventuels manques de mesures locales.

L'ensemble des données recueillies a ensuite été exploité par la modélisation d'un épisode de pollution photochimique survenu dans la région en mai 1998. Les simulations réalisées ont montré que le modèle présentait de bonnes performances en ce qui concerne les stations situées à l'est du domaine, moyennant une bonne estimation des conditions aux limites utilisées. Nous avons ainsi montré que le modèle est très sensible à ces dernières, ce qui nous conduit à envisager une extension du domaine de calcul, en englobant notamment une plus grande partie du territoire belge ainsi qu'une partie de la région côtière britannique. D'autre part, les mauvais résultats obtenus pour le littoral ont mis en évidence un manque de données dans cette zone. Des études plus complètes devront être menées sur les phénomènes météorologiques locaux pouvant y intervenir,

telles les brises de mer. Il serait également intéressant d'étudier l'impact de la chimie hétérogène, en raison de la présence d'un grand nombre d'aérosols marins et de poussières d'origine industrielle dans cette région.

Les travaux présentés dans ce mémoire offrent de grandes perspectives, à la fois dans le domaine de la recherche, avec l'élaboration du projet européen IDAPHOR, et dans le cadre des PRQA. Plusieurs années de recherche sont d'ores et déjà à programmer afin de pouvoir cerner puis limiter les incertitudes qui subsistent encore. Ce travail n'a été possible que grâce à la collaboration d'un grand nombre de partenaires enthousiastes, parmi lesquels nous citerons les réseaux AREMA LRT, AREMARTOIS, OPAL'AIR, AREMASSE et CELINE, mais également les DDE du Nord et du Pas-de-Calais, ainsi que leurs homologues belges.

Les collectivités locales, notamment la Communauté Urbaine de Lille, se montrent particulièrement intéressés par les applications possibles de notre travail dans la maîtrise de la qualité de l'air dans notre région. Le même type de travail sera en outre entrepris prochainement, en collaboration avec notre équipe, par le réseau de surveillance de la qualité de l'air de Picardie (ASQAP). Une demande de financement de thèse a été déposée par le réseau auprès de l'ADEME à cet effet. Nous comptons ainsi développer le domaine de modélisation vers le sud, de même que nous comptons l'étendre, comme il l'a été dit, vers la Grande Bretagne et les Pays Bas, englobant ainsi la majeure partie du territoire belge.

Nous espérons que l'aspect pratique qui découlera de ce travail permettra à la région de répondre aux exigences de la directive cadre européenne sur l'air ambiant [*Communauté Européenne, 1998*], et que les collaborations nouées avec nos voisins s'officialiseront, par exemple dans le cadre d'un programme INTERREG.

Bibliographie

BIBLIOGRAPHIE

Académie des Sciences, 1993 : Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère

Essai d'évaluation scientifique, Rapport n° 30. Tec./doc. Lavoisier Ed.

Adnot L., 1996 : Quantification et modélisation des émissions polluantes d'origine automobile dans la région du Dunkerquois. *Mémoire de DEA*, Université des Sciences et Technologies de Lille

Altshuller A.P., 1991 : Chemical Reactions and Transport of Alkanes and Their Products in the Troposphere. *J. Atmos. Chem.*, 12, pp.19-61

Al-Wali K.I., Samson P.J., 1996 : Preliminary sensitivity analysis of Urban Airshed Model Simulations to temporal and spatial availability of boundary layer wind measurements. *Atmospheric Environment*, 30, 12, pp. 2027-2042

Anderson L.G., Lanning J.A., Barrel R., Miyagishima J., Jones R.H., Wolfe P., 1996 : Sources and sinks of formaldehyde and acetaldehyde : an analysis fo Denver's ambient concentration data. *Atmospheric Environment*, 30, 12, pp. 2113-2123

André R., Roumegoux J.P et coll., 1986 : Etude expérimentale sur l'utilisation réelle des véhicules (EUREV). *Rapport INRETS-LEN*, NNE 8603, Bron, France

Andreae M.O., 1995 : Climate effects of changing atmospheric aerosol level, Chap. 10, in *World Survey of Climatology*, vol. XVI. *A. Henderson-Sellers, Ed.*, Elsevier, New York, pp. 341-392

Armerding W., Comes F.J., Schülke B., 1995 : O(¹D) Quantum Yields of Ozone Photolysis in the UV from 300 nm to Its Threshold and at 355 nm. *J. Phys. Chem.* 99, 10, pp. 3137-3143

Atkinson R., Lloyd A.C., Wings L., **1982** : An updated mechanism for hydrocarbon/NO_x/SO₂ photooxydations suitable for inclusion in atmospheric simulation models. *Atmospheric Environment*, 16, 6, pp. 1341-1355

Atkinson R., Lloyd A.C., **1984** : Evaluation of Kinetic and Mechanistic Data for Modeling of Photochemical Smog. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 2, pp. 315-444

Atkinson R., **1990** : Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds : a review. *Atmospheric Environment*, 24A, 1, pp. 1-41

Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F. Jr, Kerr J.A., Troe J., **1992** : Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. Supplement IV. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 21, 6, pp. 1125-1574

Badr O., Probert S.D., O'Callaghan P.W., **1991** : Origins of Atmospheric Methane. *Applied Energy*, 40, pp. 189-231

Badr O., Probert S.D., O'Callaghan P.W., **1992** : Methane : A Greenhouse Gas in the Earth's Atmosphere. *Applied Energy*, 41, pp. 95-113

Bais A.F., **1997** : Spectrometers : operational errors and uncertainties, in *Solar Ultraviolet Radiation Modeling, Measurements and Effects*, Ed. by C.S. Zerefos and A.F. Bais, Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Bais A.F., Zerefos C.S., McElroy C.T., **1996** : Solar UVB measurements with the double- and single-monochromator Brewer Ozone Spectrophotometers. *Geophys. Res. Letters*, 23, 8, pp. 833-836

Barker J.S., **1995** : A brief introduction to atmospheric chemistry, in « *Progress and problems in atmospheric chemistry* », vol. 3. J.R. Barker Ed.

Bass A.M., Ledford A.E., Laufer A.H., **1976** : Extinction coefficients of NO₂ and N₂O₄. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, A80, 2, pp. 143-166

Bass A.M., Glasgow L.C., Jesson J.P., Filkin D.L., **1980** : Temperature dependent absorption cross sections for formaldehyde (CH₂O) : the effect of formaldéhyde on stratospheric chlorine chemistry. *Planet Space Sci.*, 28, pp. 675-679

Biogenic Sources Committee of the Emission Inventory Improvement Program, **1996** : Biogenic Sources Preferred Methods. Final report. *Rapport E.P.A.*, EIPP volume V-Biogenic

Bongarz A., Kames J., Weler F., Schurath U., **1991** : Near UV absorption cross sections and trans/cis equilibrium of nitrous acid. *J. Phys. Chem.*, 95, pp. 1082-1090

Boris J.P., Book D.L., **1973** : Flux-corrected transport : I. SHASTA, a fluid transport algorithm that works. *J. Comput. Phys.*, 11, pp. 38-69

Bouscaren P., **1998** : Nature et sources de COV dans « *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement* ». Ed. Lavoisier, Technique & Documentation, pp. 59-85

Bugajny C., **1995** : Quantification des émissions polluantes d'origine automobile et modélisation des processus de formation de l'ozone dans la ville de Mexico. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille

Bultynck H., Kretzschmar J.G., Cieslik S., Bosmans F., De Baere G., Declercq C., Julien J., Moors H., Vandervee J., Van Lommel P., **1981** : Recherches météorologiques appliquées. *Rapport scientifique final*, Unité 4.5, Programme National de R&D, Services du Premier Ministre, Bruxelles

Businger J.A., Wyngaard J.C., Izumi Y., Bradley E.F., **1971** : Flux-Profile relationship in the Atmospheric Surface layer. *J. Atmos. Sci.*, 28, pp. 181-189

Cachorro V.E., De Frutos A.M., Gonzales M.J., 1993 : Analysis of the relationships between Junge size distribution and Angström α turbidity parameters from spectral measurements of atmospheric aerosol extinction. *Atmospheric Environment*, 27A, 10, pp. 1585-1591

Cantrell C.A., Davidson J.A., McDaniel A.H., Shetter R.E., Calvert J.G., 1990 : Temperature-Dependent Formaldehyde Cross Sections in the Near-Ultraviolet Spectral Region. *J. Phys. Chem.*, 94, pp. 3902-3908

Carlier P., Hannachi H., Mouvier G., 1986 : The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 20, 11, pp. 2079-2099

Carmichael G.R., Peters L.K., Kitada T., 1986 : A second generation model for regional-scale transport/chemistry/deposition. *Atmospheric Environment*, 20, 1, pp. 173-188

Carter W.P.L., 1990 : A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reactions of atmospheric compounds. *Atmospheric Environment*, 24A, 3, pp. 481-518

Castro T., Ruiz-Suarez L.G., Ruiz-Suarez J.C., Molina M.J., Montero M., 1997 : Sensitivity analysis of a UV transfer model and experimental photolysis rates of NO₂ in the atmosphere of Mexico City. *Atmospheric Environment*, 31, 4, pp. 609-620

Chang J.S., Brost R.A., Isaksen S.A., Madronich S., Middleton P., Stockwell W.R., Walcek C.J., 1987 : A three dimensional eulerian and deposition model: Physical concepts and formulation. *J. of Geophys. Res.*, 92, pp. 14681-14700

Coddeville P., 1989 : Formation de l'ozone, polluant de la troposphère : étude expérimentale dans l'environnement et par modélisation lagrangienne ; évaluation de l'impact de l'heure d'été sur la pollution photooxydante. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille

Comes F.J., Forberich O., Walter J., 1996 : OH Field Measurements : A critical input into model calculations on atmospheric chemistry. *J. Atmos. Sci.*, 54, pp.1886-1894

Commission Européenne, 1997 : Programme THERMIE. Opération Méthane Carburant issu du biogaz à Lille. Résultats du suivi de l'expérimentation. Missions SOLAGRO. Rapport Final. *Rapport de la Commission Européenne*, DG XVII, Septembre 1997

Commission Européenne, 1998 : La directive-cadre sur la qualité de l'air ambiant. Un air pur pour les villes européennes. *Communautés Européennes*, ISBN 92-828-1600-1

Cotte H., 1995 : Développement d'une technique spectroradiométrique pour la détermination expérimentale des fréquences de photolyse troposphérique : Application au bilan photostationnaire de radicaux libres des campagnes FieldVOC. *Thèse de doctorat*, Université Paris VII

Cotte H., Devaux C., Carlier P., 1997 : Transformation of Irradiance Measurements into Spectral Actinic Flux for Photolysis Rates Determination. *J. Atmos. Chem.*, 26, pp.1-28

Cox R., Derwent R., 1976 : Near U.V. absorption spectrum of gaseous nitrous acid. *J. Photochem.*, 6, pp. 23-25

Darnall K.R., Lloyd A.C., Winer A.M., Pitts J.N. Jr., 1976 : Reactivity Scale for Atmospheric Hydrocarbons Based on Reaction with Hydroxyl Radical
Environ. Sci. Technol., 10, 7, pp. 692-696

Daumont D., Malicet ., Brion J., Charbonnier J., 1992 : Ozone UV spectroscopy. I : Absorption cross section at room temperature. *J. Atmos. Chem.*, 15, pp. 145-155

Davidson J.A., Cantrell C.A., McDaniel A.H., Shetter R.E., Madronich S., Calvert J.G., 1988 : Visible-Ultraviolet Absorption Cross Sections for NO₂ as a Function of Temperature. *J. of Geophys. Res.*, 93, D6, pp. 7105-7112

DeMore W.B., Sander S.P., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R., Kolb C.E., Molina M.J., **1994** : Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. *JPL Publication*, Evaluation Number 11

DeMore W.B., Sander S.P., Golden D.M., Hampson R.F., Kurylo M.J., Howard C.J., Ravishankara A.R., Kolb C.E., Molina M.J., **1997** : Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Stratospheric Modeling. *JPL Publication*, Evaluation Number 12

Dennis R.L., Daewon W.B., Novak J.H., Gallupi K.J., Coats C.J., Vouk M.A., **1996** : The next generation of integrated air quality modeling : EPA's MODELS-3. *Atmospheric Environment*, 30, , 12, pp. 1925-1938

Derwent R.G., Jenkin M.E., **1991** : Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe. *Atmospheric Environment*, 25, pp. 1127-1152

Devaux C., **1977** : Contribution à l'étude de la couverture nuageuse de Vénus par l'analyse des mesures photométriques et des profils de flux solaires transmis. *Thèse de Doctorat en Sciences Physiques*, Laboratoire d'Optique Atmosphérique, Université des Sciences et Technologies de Lille

Devillierre-Rimpici C., Grimaldi F., Viala A., **1998** : Les composés carbonylés dans les échappements automobiles et en atmosphère urbaine. *11th Worl Clean Air and Environment Congress*, Durban, South Africa, 13-18 sept. 1998

Dodge M.C., **1997** : *Rapport EPA*, n° EPA-600/3-77-001a

Donaldson C.duP., Hilst G.R. , **1972** : Effect on inhomogeneous mixing on atmospheric photochemical reactions. *Environ. Sci. Technol.*, 6, 9, pp. 812-816

Douglas S.G., Kessler R.C., Carr E.L. , **1990** : User's guide for the Urban Airshed Model. Volume III : User's Manual for the Diagnostic Wind Model. *Rapport EPA*, n° EPA-450-90-007C

D.R.I.R.E., 1997 : La pollution de l'air d'origine industrielle dans la région NORD - PAS-DE-CALAIS. dans « L'industrie au regard de l'environnement ». *Publication de la DRIRE du Nord Pas-de-Calais*

Eggleston H.S., Gaudioso D., Gorissen N., Joumard R., Rijkeboer R.C., Samaras Z., Zierock K.H., 1989 : CORINAIR Working group on emission factors for calculating 1990 emissions from road traffic, vol. 1 : methodology and emissions factors . *CEC final report*, contract B4-3045(91)10PH, Brussel

E.P.A., 1987 : User's manual for exercising OZIPM4 in Post-1987 O3 SIP'S, volume 1. *Rapport EPA*, 1987

E.P.A., 1991 : Guideline for regulatory application of the Urban Airshed Model. *Rapport EPA*, n° EPA-450-91-013

E.P.A., 1992 : User's Guide for the Urban Airshed Model. Volume IV : User's Manual for the Emissions Preprocessor System 2.0. *Rapport EPA*, n° EPA-450/4-90-007D(R)

Fairshild C.E., Lee E.K.C., 1978 : Relative quantum yield of (O^1D) in ozone photolysis in the region between 250-330 nm. *Chem. Phys. Letters*, 60, pp. 36-42

Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N., 1986 : Atmospheric chemistry :Fundamentals and experimental techniques. *John Wiley & Sons*, New York

Fontelle J.P., Chang J.P., Audoux N., Levy C., Rivière E., 1997 : Inventaires d'émissions dans l'atmosphère dans le cadre des plans régionaux pour la qualité de l'air. Région NORD - PAS-DE-CALAIS. *Rapport CITEPA*, 1997

Fouquart Y.B., Bonnel B., Ramaswamy V., 1991 : Intercomparing shortwave radiation codes for climate studies. *J. Geophys. Res.*, 96, pp. 8955-8968

Gardner E.P., Sperry P.D., Calvert J.G., 1987 : Primary Quantum Yields of NO₂ Photodissociation. *J. of Geophys. Res.*, 92, D6, pp. 6642-6652

Garratt J.R., 1992 : The atmospheric boundary layer. *Cambridge University Press*

Ghandour H., 1997 : Analyse et quantification des émissions polluantes de Composés Organiques Volatils d'origine industrielle par mesures directes aux sources. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille

Gear C.W., 1971 : The Automatic Integration of Ordinary Differential Equations. *Numerical Mathematics*, 14, 3, pp.176-179

Gershenson Y.M., Purmal A.P., 1990 : Heterogeneous processes in the Earth's atmosphere and their ecological consequences. *Russian Chemical Reviews*, 59, 11, pp. 1007-1023

Gershenson Y.M., Zvenigorodskii S.G., Rozenshtein V.B., 1990 : The chemistry of OH and HO₂ radicals in the earth's atmosphere. *Russian Chemical Reviews*, 59, 10, pp. 928-944

Gery, M.W., Whitten G. Z., Killus J. P., 1988 : Development and Testing of the CBM-IV for Urban and Regional Modeling. *Systems Applications Inc. Report (SYSAPP-88/002)*

Gery, M.W., Whitten G. Z., Killus J. P., Dodge M. C, 1989 : A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. *J. Geophys. Res.*, 94, D10, pp. 12 925-12 956

Giovannoni J.M., Clappier A., Kuebler J., Russel A., 1994 : Detailed Cloud physics and chemistry with applications to studying ozone as well as nitrogen and sulphur containing pollutants to EUROPE. *Proceedings of the 4th EUROTRAC Symposium '94*, EUROTRAC ISS, Garmisch-Partenkirchen

Godish T., 1991 : Air Quality. *Lewis Publishers, Inc.*, Second Edition

Golder D., 1972 : Relations among Stability Parameters in the Surface Layer. *Boundary Layer Meteorol.*, 3, pp. 47-58

Goody RM., Yung Y.L., 1989 : Atmospheric Radiation, Theoretical Basis. *Oxford University Press*, Second Edition, New York

Gratpanche F., 1998 : Cinétique hétérogène des radicaux OH, HO₂ et NO₃ sur des matériaux d'aérosols atmosphériques. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille

Guedalia D., 1999 : Le modèle numérique Méso-NH Chimie : exemples d'application. *Colloque CNRS-INSU « Pollution Atmosphérique aux échelles locales et régionales »*, Paris, 16 mars 1999

Gueymard C., 1995 : SMARTS2, A Simple Model of the Atmospheric Radiative Transfer of Sunshine : Algorithms and performance assessment. *Report FSEC-PF-270-95*, Florida Solar Energy Center

Handbook of geophysics and space environments, 1976 : *SL Valley, Mc Graw-Hill Book company*

Hannah S.R., Moore G.E., Fernau M.E., 1996 : Evaluation of photochemical grid models (UAM-IV, UAM-V and ROM - UAM-IV couple) using data from the Lake Michigan ozone study (LMOS). *Atmospheric Environment*, 30, pp. 3265-3281

Harwood M.H., Jones R.L., 1994 : Temperature dependent ultraviolet-visible absorption cross sections of NO₂ and N₂O₄ : Low-temperature measurements of the equilibrium constant for $2 \text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_4$. *J. Geophys. Res.*, 99, D11, pp. 22955 - 22964

Hegerl G.C., Hasselmann K., Cubasch U., Mitchell J.F.B., Roeckner E., Voss R., Waszkewitz J., 1997 : Multi-fingerprint detection and attribution analysis of greenhouse gas,

greenhouse gas-plus-aerosol and solar forced climate change. *Climate Dynamics*, 13, pp. 613-634

Heicklen J., Desai J., Bahta A., Harper C., Simonaitis R., **1986** : The temperature and wavelength dependence of the photo-oxidation of propionaldehyde. *J. Photochem.*, 34, pp. 117-165

Hesstvedt E., Hov O., Isaksen I.S.A., **1978** : Quasi-Steady-State Approximations in Air Pollution Modeling: Comparison of two numerical schemes for oxidant prediction. *International Journal of Chemical Kinetics*, vol. X, pp. 971-994

Horowitz A., Calvert J.G., **1982** : Wavelength Dependence of the Primary Processes in Acetaldehyde Photolysis. *J. Phys. Chem.*, 86, pp. 3105-3114

Hue S., **1999** : *Mémoire de DEA*, Université des Sciences et Technologies de Lille

Jacobson M.Z., Lu R., Turco R.P., Toon O., **1996** : Development and application of a new air pollution modeling system _ Part I : Gas-phase simulations. *Atmospheric Environment*, 30, , 12, pp. 1939-1963

Joumard R., Paturel L., Vidon R., Guitton J.P., Saber A., Combet E., **1990** : Emissions unitaires de polluants des véhicules légers. *Rapport INRETS*, n° 116, Bron, France

Joumard R., Vidon R., Paturel L., Pruvost C., Tassel P., De Soete G., Saber A., **1995** : Evolution des émissions de polluants des voitures particulières lors du départ moteur froid. *Rapport INRETS* n° 197, Bron, France.

Junkerman W., Platt U., Volz-Thomas A., **1989** : A photoelectric detector for the measurement of photolysis frequencies of ozone and other atmospheric molecules. *J. Atmos. Chem.*, 8, pp. 203-227

Koepke P., Bais A., Balis D., Buchwitz M., De Backer H., de Cabo X., Eckert P., Eriksen P., Gillotay D., Heikkilä A., Koskela T., Lapeta B., Litynska Z., Lorente J., Mayer B., Renaud A., Ruggaber A., Schauberg G., Seckmeyer G., Seifert P., Schmalwieser A., Schwander H., Vanicek K., Weber M., **1998** : Comparison of Models Used for UV Index Calculations. *Photochemistry and Photobiology*, 67(6), pp. 657-662

Kopczynski S.L., Altshuler A.P., Sutterfield F.D., **1974** : Photochemical Reactivities of Aldehyde-Nitrogen Oxide Systems. *Environ. Sci. Technol.*, 8, pp. 909-918

Kraus A., Hofzumahaus A., **1998** : Field measurements of atmospheric photolysis frequencies for O₃, NO₂, HCHO, CH₃CHO, H₂O₂ and HONO by UV spectroradiometry. *J. Atmos. Chem.*, special issue :POPCORN experiment

Kumar N., Russel A.G., Tesche T.W., McNally D.E., **1994** : Evaluation of CALGRID using two different ozone episodes and comparison to UAM results. *Atmospheric Environment*, 28, 17, pp. 2823-2845

Kunz R., Moussiopoulos N., **1995** : Simulation of the wind field in Athens using refined boundary conditions. *Atmospheric Environment*, 29, 24, p. 3575

Lafore J.P., **1997** : Le modèle Méso-NH, un outil polyvalent pour des études spécifiques. *Atmosphère et Climat*, 75, pp. 16-17

Lamb R.G., **1973** : Note on the application of K-theory to diffusion problems involving nonlinear chemical reactions. *Atmospheric Environment*, 7, pp. 257-263

Leone J.A., Seinfeld J.H., **1985** : Comparative analysis of chemical reactions mechanism for photochemical smog. *Atmospheric Environment*, 19, 3, pp. 437-464

Logan J.A., **1983** : Nitrogen Oxides in the Troposphere : Global and Regional Budgets. *J. of Geophys. Res.*, 88, C15, pp. 10 785-10 807

- Madronich S.**, Hastie D.R., Ridley B.A., Schiff H.I., **1983** : Measurement of the Photodissociation Coefficient of NO₂ in the Atmosphere : I. Method and Surface Measurements. *J. Atmos. Chem.*, 1, pp.3-25
- Madronich S.**, Hastie D.R., Ridley B.A., Schiff H.I. , **1985** : Measurement of the Photodissociation Coefficient of NO₂ in the Atmosphere : II. Stratospheric Measurements. *J. Atmos. Chem.*, 3, pp.233-245
- Madronich S.**, **1987** : Photodissociation in the Atmosphère. 1. Actinic Flux and the Effects of Ground Reflections and Clouds. *J. of Geophys. Res.*, 92, D8, pp. 9740-9752
- Madronich S.**, Weller G., **1990** : Numerical Integration Errors in Calculated Tropospheric Photodissociation Rate Coefficients. *J. Atmos. Chem.*, 10, pp. 289-300
- Martinez R.D.**, Buitrago A.A., Howell N.W., Hearn C.H., Joens J.A., **1992** : The near U.V. absorption spectra of several aliphatic aldehydes and ketones at 300 K. *Atmospheric Environment*, 26A, 5, pp. 785-792
- Mazzuca M.**, **1998** : Quantification par mesures directes d'émissions polluantes gazeuses de divers grands process industriels, et modélisation d'un panache réactif. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille
- McRae G.J.**, **1980** : A simple procedure for calculating atmospheric water vapor concentration. *J. Air Pollution Control Assoc*, 30, pp. 394-396
- McRae G.J.**, Goodin W.R., Seinfeld J.H., **1982** : Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution_I. Model formulation. *Atmospheric Environment*, 16, 4, pp. 679-696
- McRae G.J.**, Goodin W.R., Seinfeld J.H. , **1982b** : Numerical solutions of the atmospheric diffusion equation for chemically reacting flow. *J. Comput. Phys.*, 45, pp. 1-42

McRae G.J., Seinfeld J.H., **1983** : Development of a second-generation mathematical model for urban air pollution_II. Evaluation of model performance. *Atmospheric Environment*, 17, 3, pp. 501-522

Mecherikunnel A.T., Lee III R.B., Kyle H.L., Major E.R., **1988** : Intercomparaison of Solar Total Irradiance Data from Recent Spacecraft Measurements. *J. of Geophys. Res.*, 93, D8, pp. 9503-9509

Meier R.R., Anderson G.P., Cantrell C.A., Hall L.A., Lean J., Minschwaner K., Shetter R.E., Shettle E.P., Stamnes K., **1997** : Actinic radiation in the terrestrial atmosphere. *J. of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 59, 17, pp. 2111-2157

Merienne M.F., Jenouvrier A., Coquart B., **1995** : The NO₂ Absorption Spectrum. I : Absorption Cross-Sections at Ambient Temperature in the 300 - 500 nm Region. *J. Atmos. Chem.*, 20, pp. 281-297

Molina L.T., Molina M.J., **1986** : Absolute Absorption Cross Sections of Ozone in 185- to 350-nm Wavelength Range. *J. Geophys. Res.*, 91, D13, pp. 14501-14508

Monin A.S., Yaglom A.M., **1971** : Statistical Fluids Mecanics : Mecanics of Turbulence. *MIT Press*, Cambridge, Massachusetts

Monod A., Doussin J.F., Chebbi A., Carlier P., **1998** : Transformations chimiques des COV dans la troposphère. Impact sur la qualité de l'air. dans « *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement* ». Ed. Lavoisier, Technique & Documentation, pp. 119-162

Moortgat G.K., Seiler W., Warneck P., **1983** : Photodissociation of HCHO in air : CO and H₂ quantum yields at 220 and 300 K. *J. Chem. Phys.*, 78, 3, pp.1185-1190

Morris R.E., Myers T.C., **1990a** : User's guide for the Urban Airshed Model. Volume I : User's Manual for UAM (CB-IV). *Rapport EPA*, n° EPA-450/4-90-007a

Morris R.E., Myers T.C., Carr E.L., Causley M.C., Douglas S.G., **1990b** : User's guide for the Urban Airshed Model. Volume II : User's Manual for the UAM (CB-IV) Modeling System. *Rapport EPA*, n° EPA-450/4-90-007b

Morris R.E., Chang E.C., Wang Z.S., Shepard S.B., Ligocki M.P., **1992** : User's guide. Reactive Plume Model IV (RPM-IV). *Revised Final Report U.S. E.P.A.*, SYSAPP-92/123

Moussiopoulos N., Sahn P., Kessler C., **1995** : Numerical simulation of the photochemical smog formation in Athens, Greece - A case study. *Atmospheric Environment*, 29, 24, p. 3619

Moussiopoulos N., Berge E., Bohler T., de Leeuw F., Gronskei K., Mylona S., Trombou M., **1996** : Ambient air quality, pollutant dispersion and transport models. *European Environment Agency Report*, n° 19/96

Müller M., Kraus A., Hofzumahaus A., **1995** : $O_3 \rightarrow O(^1D)$ photolysis frequencies determined from spectroradiometric measurements of solar actinic UV-radiation : Comparison with chemical actinometer measurements. *Geophys. Res. Letters*, 22, 6, pp. 679-682

Nollet V., **1992** : Simulation numérique des facteurs validants pour la formation de polluants photochimiques de la troposphère. Application à la conception de deux nouveaux types de stratégies de contrôle. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille

Pachart E., **1997** : Mesures et modélisation du rayonnement ultraviolet au sol. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille

Parrish D.D., Murphy P.C., Albritton D.L., Fehsenfeld F.C., **1983** : The measurement of the photodissociation rate of NO₂ in the atmosphere. *Atmospheric Environment*, 17, 7, pp. 1365-1379

Pasquill F., Gifford F.A., Turner D., **1961** : The estimation of the dispersion of windborne material. *Meteorol. Mag.*, 90, 1063, pp. 33-49

Peters L.K., Berkowitz C.M., Carmichael G.R., Easter R.C., Fairweather G., Ghan S.J., Hales J.M., Leung L.R., Pennel W.R., Potra F.A., Saylor R.D., Tsang T.T., **1995** : The current state and future direction of eulerian models in simulating the tropospheric chemistry and transport of trace species. *Atmospheric Environment*, 29, 2, pp. 189-222

Pinto J.P., Stevens R.K., Willis R.D., Kellogg R., Mamane Y., Novak J., Santroch J., Benes I., Lenicek I., Bures V., **1998** : Czech Air Quality Monitoring and Receptor Modeling Study. *Environ. Sci. Technol.*, 32, pp. 843-854

Plum C.N., Sanhueza E., Atkinson R., Carter W.P.L., Pitts J.N. Jr., **1983** : OH radical rate constants and photolysis rates of alpha-dicarbonyls. *Environ. Sci. Technol.*, 17, pp. 479-484

Popescu M., Blanchard J.M., Carré J., **1998** : Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels (Emissions, fumées, odeurs et poussières). *Ed. Lavoisier, Technique & Documentation*

Ponche J.L., Zaïdi N., Fayet S., Mirabel P., **1998** : L'inventaire spatialisé des émissions atmosphériques pour la région de Strasbourg (Communauté Urbaine de Strasbourg étendue) pour 1995. *Pollution atmosphérique*, 40, 159, pp. 64-72

Ponche J.L., **1999** : La nécessité des inventaires d'émissions. *Colloque CNRS-INSU « Pollution Atmosphérique aux échelles locales et régionales »*, Paris, 16 mars 1999

Rao S.T., Zhang J., Ku J.Y., Zhou N., Sistla G., **1995** : Uncertainty in the estimation of the mixing height and its impact on ozone control strategies. in « Air Pollution Theory and Simulation », Air Pollution III. Volume 1, pp. 285-292, *Computational Mechanics Publications Ed.*, Southampton, 1995

Reynolds S.D., Roth P.M., Seinfeld J.H., **1973** : Mathematical modeling of photochemical air pollution_I formulation of the model. *Atmospheric Environment*, 7, pp.1033-1061

Reynolds S.D., Liu M.K., Hecht T.A., Roth P.M., Seinfeld J.H., **1974** : Mathematical modeling of photochemical air pollution_III evaluation of the model. *Atmospheric Environment*, 8, pp.563-596

Reynolds S.D., Tesche T.W., Reid L.E. , **1979** : An introduction to the SAI Airshed Model and its usage. *Rapport SAI*, EF78-53R4 - EF79-31

Reynolds S., Michaels H., Roth P., **1996** : Alternative base cases in photochemical modeling : their construction, rôle and value. *Atmospheric Environment*, 30, 12, pp. 1977-1988

Rogers J.D., **1990** : Ultraviolet Absorption Cross Sections and Atmospheric Photodissociation Rate Constants of Formaldehyde. *J. Phys. Chem.*, 94, pp. 4011-4015, 1990

Roth P.M., Roberts P.J.W., Liu M.K., Reynolds S.D., Seinfeld J.H., **1974** : Mathematical modeling of photochemical air pollution_II A model and inventory of pollutant emissions. *Atmospheric Environment*, 8, pp. 97-130

Ruggaber A., Forkel R., Dlugi R. , **1993** : Spectral actinic flux and its ratio to spectral irradiance by radiative transfer model. *J. of Geophys. Res.*, 98, D8, pp. 1151-1162

Ruggaber A., Dlugi R., Nakajima T., **1994** : Modelling Radiation Quantities and Photolysis Frequencies in the Troposphere. *J. Atmos. Chem.*, 18, pp.171-210

Ruiz-Suarez J.C., Ruiz-Suarez L.G., Gay C., Castro T., Montero M, Eidels-Dubovoi S. Muhlia A., **1993** : Photolytic rates for NO₂, O₃, and HCHO in the atmosphere of Mexico City. *Atmospheric Environment*, 27A, pp. 427-430

Russel A.G., McCue K.F., Cass G.R., **1988** : Mathematical Modeling of the Formation of Nitrogen-Containing Air Pollutants. 1. Evaluation of an Eulerian Photochemical Model. *Environ. Sci. Technol.*, 22, 3, pp. 263-271

Russel A., 1997 : Regional photochemical air quality modeling : model formulations, history, and state of the science. *Annu. Rev. Energy Environ.*, 22, pp. 537-588

Scheffe R.D., Morris R.E. , 1993 : A review of the development and application of the Urban Airshed Model. *Atmospheric Environment*, 27B, 1, pp. 23-39

Schneider W., Moortgat G.K., Tyndall G.S., Burrovas J.P., 1987 : Absorption cross-sections of NO₂ in the UV and visible region (200-700 nm) at 298 K. *J. Photochem. and Photobio.*, 40, pp. 195-217

Shetter R.E., McDaniel A.H., Cantrelle C.A., Madronich S., Calvert J.G., 1992 : Actinometer and Eppley Radiometer Measurements of the NO₂ photolysis Rate Coefficient During the Mauna Loa Observatory Photochemistry Experiment. *J. Geophys. Res.*, 97, D10, pp. 10 349-10 359

Seinfeld J.H., 1986 : Atmospheric Chemistry and Physics of Air Pollution. *John Wiley & Sons*, New York

Shepson P.B., Heicklen J. , 1982a : The photo-oxidation of propionaldehyde. *J. Photochem.*, 18, pp. 215-227

Shepson P.B., Heicklen J. , 1982b : The wavelength and pressure dependence of the photolysis of propionaldehyde in air. *J. Photochem.*, 19, pp. 215-227

Simonaitis R., Meagher J.F., Bailey E.M. , 1997 : Evaluation of the condensed Carbon Bond (CB-IV) mechanism against smog chamber data at low VOC and NO_x Concentrations. *Atmospheric Environment*, 31, 1, pp. 27-43

Simpson D., 1992 : Long-period modelling of photochemical oxidants in Europe : model calculations for July 1985. *Atmospheric Environment*, 26A, 9, pp. 1609-1634

Simpson D. , 1993 : Photochemical model calculations over Europe for two extended summer periods : 1985 and 1989. Model results and comparison with observations. *Atmospheric Environment*, 27A, 6, pp. 921-943

Smolarkiewicz, P. K., 1983 : A simple positive definite advection scheme with small implicit diffusion. *Monthly Weather Review*, 111, pp. 479-486

Stamnes K., Tsay S.C., Wiscombe W.J., Jayaweera K. , 1988 : Numerically stable algorithm for discrete ordinate method radiative transfer in multiple scattering and emitting layered media. *Applied Optics*, 27, pp. 2502-2509

Stockwell W.R., Calvert J.G. , 1978 : The Near Ultraviolet Absorption Spectrum of gaseous HONO and N₂O₃. *J. Photochem.*, 8, 193

Stroebel R., 1996 : Cadrage général de la surveillance de la qualité de l'air en France. Colloque « *Enjeux et Acteurs de la Qualité de l'Air. Réflexions Eurorégionales* », Dunkerque, 30 septembre 1996

Thompson A.M., Stewart R.W., 1991 : Effect of Chemical Kinetics Uncertainties on Calculated Constituents in a Tropospheric Photochemical Model. *J. Geophys. Res.*, 96, D7, pp. 13089-13108

Thulet P., 1997 : Un exemple de modélisation de la pollution à l'échelle régionale. *Atmosphère et Climat*, 75, p. 16

Turner D.B., 1994 : Workbook of atmospheric dispersion estimates. An introduction to dispersion modeling. *Lewis Publishers, Inc.*, Second Edition

Van der Auwera L., 1992 : Inversion and mixing heights calculated from radiosonde profiles taken between 1968 and 1991. *Rapport de l'Institut Royal Météorologique de Belgique*, ISSN 0770-0318

Vasudev R., 1990 : Absorption spectrum and solar photodissociation of gaseous nitrous acid in the actinic wavelength region. *Geophys. Res. Letters*, 17, 12, pp. 2153-2155

Veillerot M., 1996 : Contribution des émissions des Composés Organiques Volatils d'une usine de construction automobile à la formation de l'ozone troposphérique. *Thèse de doctorat*, Institut National Polytechnique de Grenoble

Vermeulen Anne, 1996 : Caractérisation des aérosols à partir de mesures optiques passives au sol : apport des luminances totale et polarisée mesurées dans le plan principal. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille

Wang P., 1995 : Modélisation et mesure du rayonnement solaire ultraviolet. *Thèse de doctorat*, Université des Sciences et Technologies de Lille

Weaver J., Meagher J., Heicklen J., 1976/77 : Photo-oxidation of CH₃CHO vapor at 3130 Å. *J. Photochem.*, 6, pp. 111-126

Whitten G.Z., Hogo H., Killus J.P., 1980 : The carbon-bond mechanism: a condensed kinetic mechanism for photochemical smog. *Environ. Sci. Technol.*, 14, 6, pp. 690-700

Wirtz K., Roehl C., Hayman G.D., Jenkin M.E., 1994 : LACTOZ re-evaluation of the EMEP MSC-W photo-oxidant model. *EUROTRAC Special Publication*, ISS, Garmish-Partenkirchen

Yamartino R.J., Scire J.S., Carmichael C.R., Chang Y.S., 1992 : The CALGRID mesoscale photochemical grid model - I. Model formulation. *Atmospheric Environment*, 26A, 8, pp. 1493-1512

Yoshino K., Esmond J.R., Freeman D.E., Parkinson W.H., 1993 : Measurements of Absolute Absorption Cross Sections of Ozone in the 185- to 254-nm Wavelength Region and the Temperature Dependence. *J. Geophys. Res.*, 98, D3, pp. 5205-5211

Zanetti P., 1990 : Air pollution modeling : theories, computational methods and available software. *Van Nostrand Reinhold*, New York

Zimmermann V., 1989 : 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 des Sciences et Techniques de Lille Flandres Artois

Zdunkowski W.G., Welch R.M., Korb G.J., 1980 : An investigation of the structure of typical two-stream methods for calculation of the solar fluxes and heating rates in clouds
Beitr. Phys. Atmos., 53, pp. 147-166

Annexes

Annexe A : Coordonnées des stations de réseaux situées dans notre domaine de modélisation, et espèces mesurées

Nous rappelons que notre domaine comporte 62 cellules selon X (d'ouest en est) et 57 cellules selon Y (du sud au nord). La carte des stations est donnée chapitre II (figures II-21(a) et II-21(b)). Les stations des réseaux mesurent :

- ↳ l'ozone O_3
- ↳ les oxydes d'azote NO_x ($NO+NO_2$)
- ↳ le monoxyde de carbone CO
- ↳ les Hydrocarbures Totaux HCT. En mai 1998, aucun analyseur BTX n'était disponible
- ↳ le dioxyde de soufre SO_2
- ↳ les poussières P_s

AREMADEC

	n° grille X	n° grille Y	O_3	NO_x	CO	HCT	SO_2	P_s
COK	15	49					0	0
FOM	12	51	0	0		0	0	0
GRA	6	48	0	0			0	
GRD	11	50					0	0
LOO	8	49					0	0
MAI	15	51	0	0		0	0	
MAL	15	51					0	
MAR	10	50					0	0
POR	13	52					0	
STN	13	50					0	0
STS	13	50					0	

AREMALRT:

	n° grille X	n° grille Y	O ₃	NO _x	CO	HCT	SO ₂	P _s
BEA	33	33	0	0			0	
ECO	45	29	0				0	
FAI	40	28		0			0	0
LAK	40	30		0			0	0
CAI	42	37	0	0			0	
CIO	37	28		0			0	
LIB	39	30		0	0		0	
CTM	40	32	0	0		0	0	0
MON	38	29		0	0		0	
PA	40	29		0	0	0		
CHA	44	32	0	0		0	0	
BUI	31	24	0	0			0	
BIE	43	35	0	0			0	
HAZ	43	35		0			0	
ALL	42	29		0			0	
DAL	38	37		0			0	

AREMASSE

	n° grille X	n° grille Y	O ₃	NO _x	CO	HCT	SO ₂	P _s
ACA	56	15	0	0			0	0
MIN	39	16	0	0				

CELINE

	n° grille X	n° grille Y	O ₃	NO _x	CO	HCT	SO ₂	Ps
StD	40	81	0	0				
ROU	33	92	0					

AREMARTOIS

	n° grille X	n° grille Y	O ₃	NO _x	CO	HCT	SO ₂	P _s
ARR	28	10	0	0			0	0
BET	24	23	0	0			0	0
BRU	19	20	0	0			0	
COR	38	12		0			0	0
COU	36	17					0	
EST	26	29					0	
EVI	37	18					0	
HAR	33	19	0	0			0	0
HEN	35	17		0		0	0	
JAU	28	10	0	0			0	0
LEM	30	17		0	0			
LEN	30	17	0	0			0	0
LIE	27	17		0			0	
LIL	18	25					0	0
MAF	25	20		0				
MAZ	25	20		0				
NOE	24	20	0	0				0
OIG	35	19	0	0				0
OST	37	19					0	
PRO	23	23		0	0			
WIN	31	21		0		0	0	

Annexe B : Mécanisme CB-IV et constantes cinétiques associées

	$-\Delta E/R$ (K)	k_{298} (ppm, h)
REACTIONS INORGANIQUES		
1 $\text{NO}_2 + h\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$		
2 $\text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{O}_3$	1175	2.60E+08
3 $\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	-1370	1.61E+03
4 $\text{NO}_2 + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	0	8.24E+05
5 $\text{NO}_2 + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{NO}_3$	687	1.42E+05
6 $\text{NO} + \text{O}(^3\text{P}) \rightarrow \text{NO}_2$	602	1.47E+05
7 $\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	-2450	2.86E+00
8 $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(^3\text{P})$		
9 $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow \text{O}(^1\text{D})$		
10 $\text{O}(^1\text{D}) \rightarrow \text{O}(^3\text{P})$	390	2.53E+12
11 $\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{OH}$	0	1.95E+07
12 $\text{O}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2$	-940	6.05E+03
13 $\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH}$	-580	1.77E+02
14 $\text{NO}_3 + h\nu \rightarrow 0.89 \text{NO}_2 + 0.89 \text{O}(^3\text{P}) + 0.11 \text{NO}$		
15 $\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$	250	2.66E+06
16 $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$	-1230	3.57E+01
17 $\text{NO}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5$	256	1.11E+05
18 $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HNO}_3$	0	1.15E-04
19 $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_3$	-10897	1.66E+02
20 $\text{NO} + \text{NO} \rightarrow 2 \text{NO}_2$	530	9.44E-03
21 $\text{NO} + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{HONO}$	0	9.59E-10
22 $\text{OH} + \text{NO} \rightarrow \text{HONO}$	806	5.96E+05
23 $\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$		
24 $\text{OH} + \text{HONO} \rightarrow \text{NO}_2$	0	5.85E+05
25 $\text{HONO} + \text{HONO} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$	0	8.86E-04
26 $\text{OH} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3$	713	9.69E+05
27 $\text{OH} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{NO}_3$	1000	1.29E+04
28 $\text{HO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{OH} + \text{NO}_2$	240	7.33E+05
29 $\text{HO}_2 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PNA}$	749	1.31E+05
30 $\text{PNA} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	-10121	3.07E+02
31 $\text{OH} + \text{PNA} \rightarrow \text{NO}_2$	380	4.12E+05
32 $\text{HO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	1150	2.48E+05

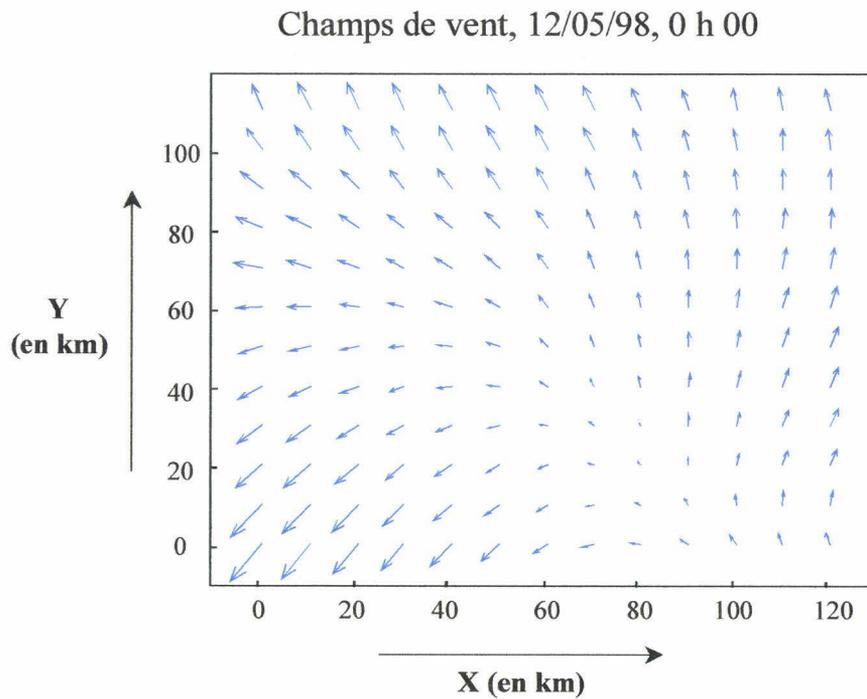
33	$\text{HO}_2 + \text{HO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$	5800	1.36E+01
34	$\text{H}_2\text{O}_2 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}$		
35	$\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2$	-187	1.47E+05
36	$\text{OH} + \text{CO} \rightarrow \text{HO}_2$	0	1.95E+04
REACTIONS DU FORMALDEHYDE			
37	$\text{FORM} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	0	8.86E+05
38	$\text{FORM} + h\nu \rightarrow 2 \text{HO}_2 + \text{CO}$		
39	$\text{FORM} + h\nu \rightarrow \text{CO}$		
40	$\text{FORM} + \text{O}(\text{}^3\text{P}) \rightarrow \text{OH} + \text{HO}_2 + \text{CO}$	-1550	1.46E+04
41	$\text{FORM} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{HO}_2 + \text{CO}$	0	5.58E+01
REACTIONS DES ALDEHYDES SUPERIEURS			
42	$\text{ALD2} + \text{O}(\text{}^3\text{P}) \rightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{OH}$	-986	3.89E+04
43	$\text{ALD2} + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_3$	250	1.43E+06
44	$\text{ALD2} + \text{NO}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{HNO}_3$	0	2.21E+02
45	$\text{ALD2} + h\nu \rightarrow \text{FORM} + \text{XO}_2 + \text{CO} + 2 \text{HO}_2$		
46	$\text{C}_2\text{O}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{FORM} + \text{XO}_2 + \text{HO}_2 + \text{NO}_2$	250	1.11E+06
47	$\text{C}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{PAN}$	5500	7.34E+05
48	$\text{PAN} \rightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{NO}_2$	-14000	1.34E+00
49	$\text{C}_2\text{O}_3 + \text{C}_2\text{O}_3 \rightarrow 2 \text{FORM} + 2 \text{XO}_2 + 2 \text{HO}_2$	0	1.77E+05
50	$\text{C}_2\text{O}_3 + \text{HO}_2 \rightarrow 0.79 \text{FORM} + 0.79 \text{XO}_2$ $+ 0.79 \text{HO}_2 + 0.79 \text{OH}$	0	5.76E+05
REACTIONS DES ALCANES			
51	$\text{OH} \rightarrow \text{FORM} + \text{XO}_2 + \text{HO}_2$	-1710	1.28E+03
52	$\text{PAR} + \text{OH} \rightarrow 0.87 \text{XO}_2 + 0.13 \text{XO}_2\text{N} + 0.11 \text{HO}_2$ $+ 0.11 \text{ALD2} + 0.76 \text{ROR} - 0.11 \text{PAR}$	0	7.17E+04
53	$\text{ROR} \rightarrow 1.10 \text{ALD2} + 0.96 \text{XO}_2 + 0.94 \text{HO}_2$ $+ 0.04 \text{XO}_2\text{N} + 0.02 \text{ROR} - 2.10 \text{PAR}$	-8000	7.90E+06
54	$\text{ROR} \rightarrow \text{HO}_2$	0	5.76E+06
55	$\text{ROR} + \text{NO}_2 \rightarrow$	0	1.33E+06
REACTIONS DES ALCENES			
56	$\text{O}(\text{}^3\text{P}) + \text{OLE} \rightarrow 0.63 \text{ALD2} + 0.38 \text{HO}_2$ $+ 0.28 \text{XO}_2 + 0.3 \text{CO} + 0.2 \text{FORM}$ $+ 0.02 \text{XO}_2\text{N} + 0.22 \text{PAR} + 0.2 \text{OH}$	-324	3.58E+05
57	$\text{OH} + \text{OLE} \rightarrow \text{FORM} + \text{ALD2} + \text{XO}_2$ $+ \text{HO}_2 - \text{PAR}$	504	2.50E+06
58	$\text{O}_3 + \text{OLE} \rightarrow 0.5 \text{ALD2} + 0.74 \text{FORM} + 0.33 \text{CO}$ $+ 0.44 \text{HO}_2 + 0.22 \text{XO}_2 + 0.1 \text{OH} - \text{PAR}$	-2105	1.06E+00
59	$\text{NO}_3 + \text{OLE} \rightarrow 0.91 \text{XO}_2 + \text{FORM} + \text{ALD2}$ $+ 0.09 \text{XO}_2\text{N} + \text{NO}_2 - \text{PAR}$	0	6.82E+02

60	$O(^3P) + ETH \rightarrow FORM + 0.7 XO_2 + CO$ $+ 1.7 HO_2 + 0.3 OH$	-792	6.21E+04
61	$OH + ETH \rightarrow XO_2 + 1.56 FORM + HO_2$ $+ 0.22 ALD2$	411	7.04E+05
62	$O_3 + ETH \rightarrow FORM + 0.42 CO + 0.12 HO_2$	-2633	1.68E-01
REACTIONS DES AROMATIQUES			
63	$OH + TOL \rightarrow 0.08 XO_2 + 0.36 CRES$ $+ 0.44 HO_2 + 0.56 TO_2$	322	5.48E+05
64	$TO_2 + NO \rightarrow 0.9 NO_2 + 0.9 OPEN$ $+ 0.9 HO_2$	0	7.17E+05
65	$TO_2 \rightarrow HO_2 + CRES$	0	1.51E+04
66	$OH + CRES \rightarrow 0.4 CRO + 0.6 XO_2$ $+ 0.6 HO_2 + 0.3 OPEN$	0	3.63E+06
67	$NO_3 + CRES \rightarrow CRO + HNO_3$	0	1.95E+06
68	$CRO + NO_2 \rightarrow$	0	1.24E+06
69	$OPEN + hv \rightarrow C_2O_3 + CO + HO_2$		
70	$OH + OPEN \rightarrow XO_2 + C_2O_3 + 2 HO_2$ $+ 2 CO + FORM$	0	2.66E+06
71	$O_3 + OPEN \rightarrow 0.03 ALD2 + 0.62 C_2O_3$ $+ 0.7 FORM + 0.03 XO_2 + 0.69 CO + 0.08 OH$ $+ 0.76 HO_2 + 0.2 MGLY$	-500	8.93E-01
72	$OH + XYL \rightarrow 0.7 HO_2 + 0.5 XO_2 + 0.2 CRES$ $+ 0.8 MGLY + 1.1 PAR + 0.3 TO_2$	116	2.22E+06
73	$OH + MGLY \rightarrow XO_2 + C_2O_3$	0	1.51E+06
74	$MGLY + hv \rightarrow C_2O_3 + CO + HO_2$		
REACTIONS DE L'ISOPRENE			
75	$O(^3P) + ISOP \rightarrow 0.6 HO_2 + 0.8 ALD2 + 0.55 OLE$ $+ 0.5 XO_2 + 0.5 CO + 0.45 ETH + 0.9 PAR$	0	1.59E+06
76	$OH + ISOP \rightarrow FORM + XO_2 + 0.67 HO_2$ $+ 0.4 MGLY + 0.2 C_2O_3 + ETH + 0.2 ALD2$ $+ 0.13 XO_2N$	0	8.50E+06
77	$O_3 + ISOP \rightarrow FORM + 0.4 ALD2 + 0.55 ETH$ $+ 0.2 MGLY + 0.06 CO + 0.1 PAR + 0.44 HO_2 + 0.1$	0	1.06E+00
78	$NO_3 + ISOP \rightarrow XO_2N$	0	2.83E+04
REACTIONS DES OPERATEURS			
79	$XO_2 + NO \rightarrow NO_2$	0	7.17E+05
80	$XO_2 + XO_2 \rightarrow$	1300	1.18E+05

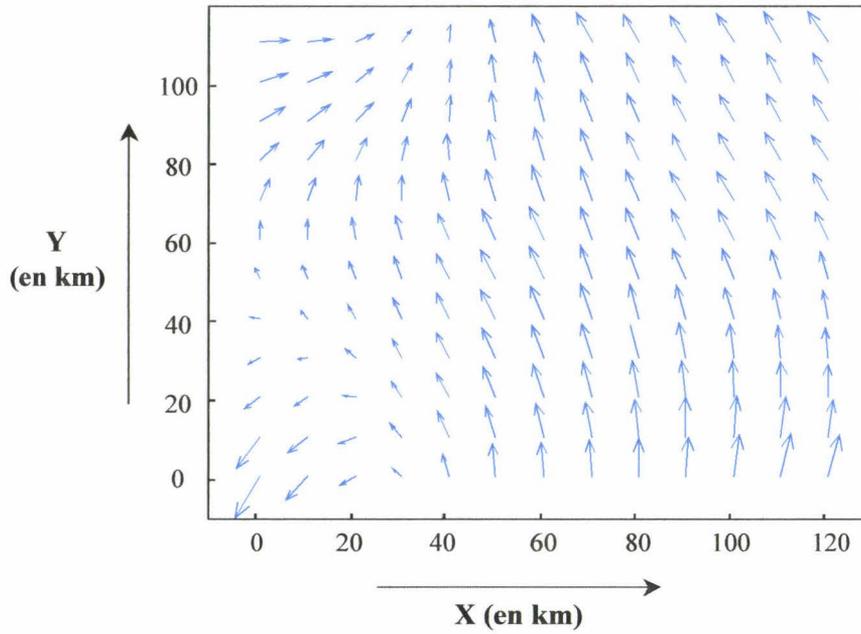
81	$\text{XO}_2\text{N} + \text{NO} \rightarrow$	0	6.02E+04
REACTIONS DE SO₂			
82	$\text{SO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{SULF} + \text{HO}_2$	160	66600
83	$\text{SO}_2 \rightarrow \text{SULF}$	0	0.0048
REACTIONS DES ALCOOLS			
84	$\text{MEOH} + \text{OH} \rightarrow \text{FORM} + \text{HO}_2$	0	96000
85	$\text{ETOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{ALD2}$	-380	81780
REACTION "double Radicaux"			
86	$\text{XO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{produits}$	-70	287460

Annexe C : Champs de vent les 12 et 13 mai 1998 dans le domaine modélisé

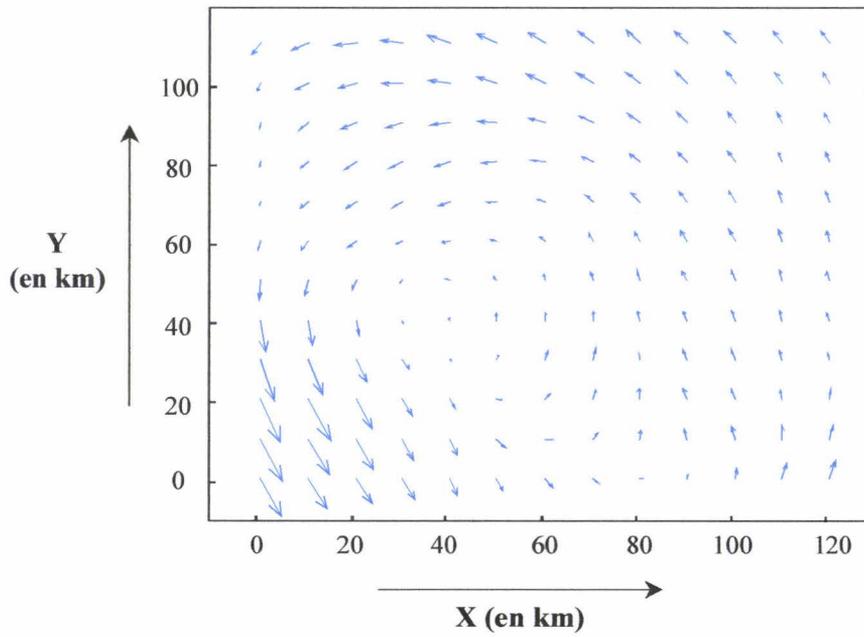
Les champs de vent donnés ci-dessous correspondent à une altitude de 10 mètres au-dessus du sol. Ils ont été construits à partir des résultats du modèle ALADIN, de Météo France.



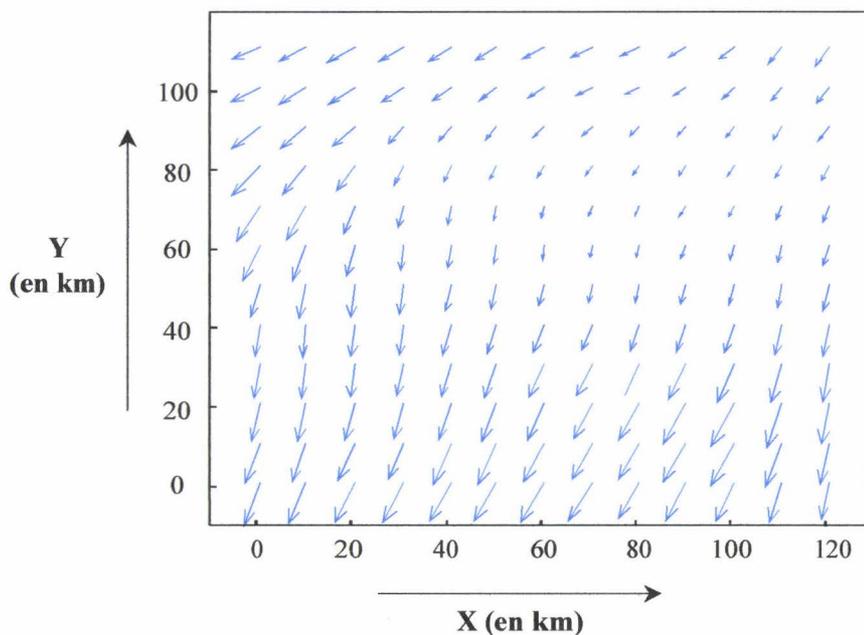
Champs de vent, 12/05/98, 6 h 00



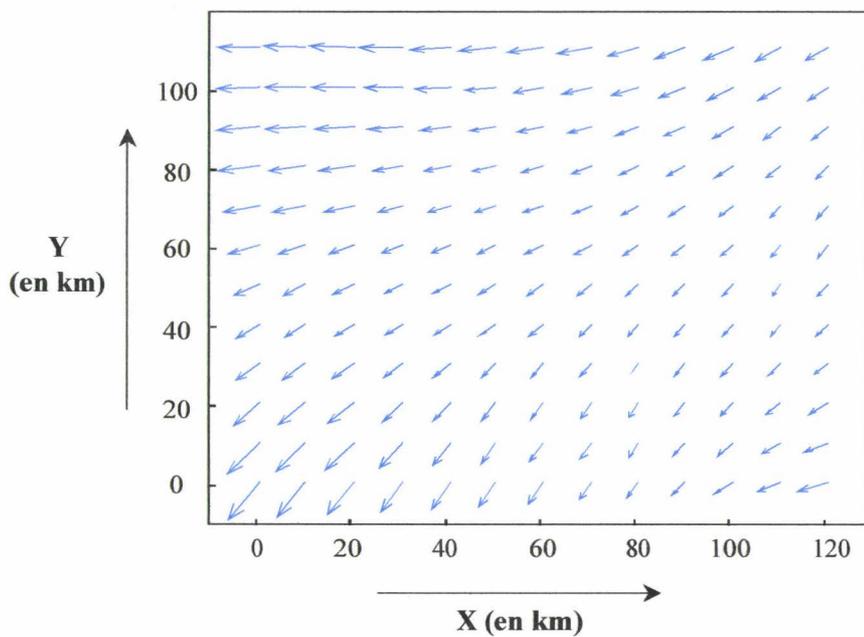
Champs de vent, 12/05/98, 12 h 00



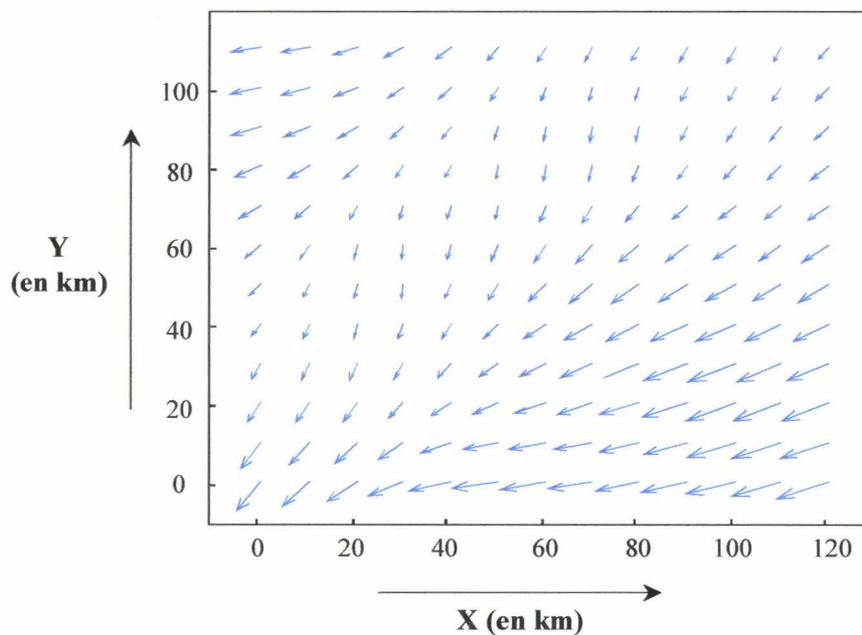
Champs de vent, 12/05/98, 18 h 00



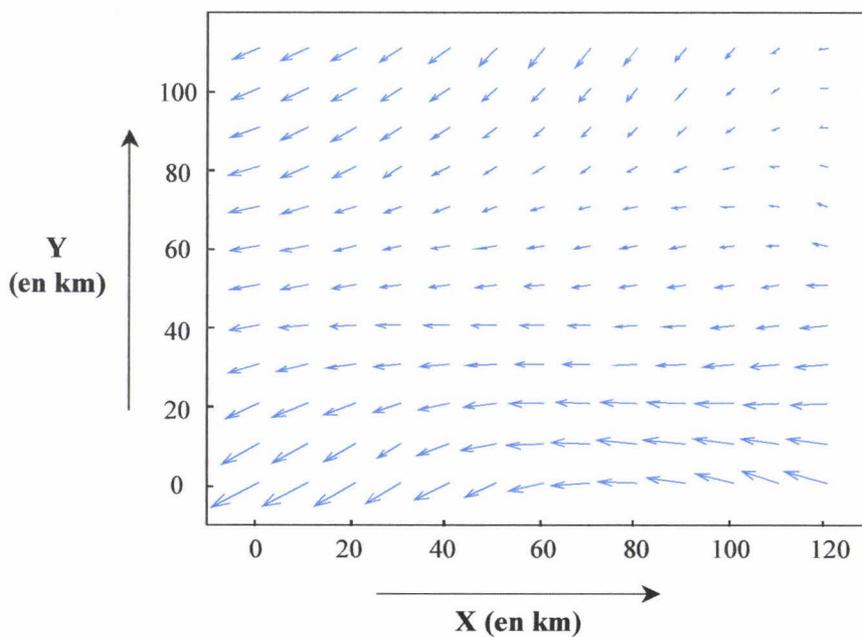
Champs de vent, 13/05/98, 0 h 00



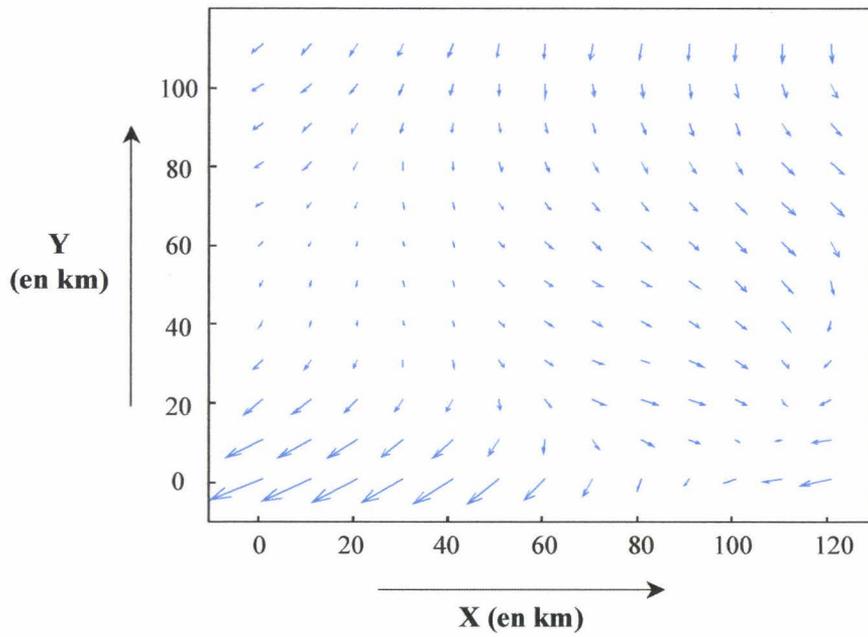
Champs de vent, 13/05/98, 6 h 00



Champs de vent, 13/05/98, 12 h 00



Champs de vent, 13/05/98, 18 h 00



Champs de vent, 14/05/98, 0 h 00

