

N° d'ordre : 3618

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE
LILLE

Spécialité : « Structure et dynamique des systèmes réactifs »

présentée par

Isabelle CAPLAIN

Mesure des émissions polluantes automobiles - Application à la modélisation eulérienne 3D de la formation des oxydants photochimiques dans la troposphère.

Thèse soutenue publiquement le 11 mai 2005 devant la Commission d'examen composée de :

Membres du jury :

Rapporteurs :

Anne MONOD, Université de Provence.

Alexis COPPALLE, Université de Rouen.

Examineurs :

Jean-François PAUWELS, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Robert JOUMARD, INRETS Lyon.

Fabrice CAZIER, Université du Littoral Côte d'Opale.

Jean-Luc PONCHE, Université de Strasbourg.

Directeurs de thèse :

Jean-Claude DECHAUX, Université des Sciences et Technologies de Lille.

Valérie NOLLET, Université des Sciences et Technologies de Lille.

A la mémoire de mon père

A ma mère

A mes frères Thierry et Laurent

A toute ma famille

A Gontrand

REMERCIEMENTS:

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Physico-chimie des Processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A-UMR 8522) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille1.

Je remercie Jean Claude Déchaux, professeur et directeur de thèse de son accueil au sein de l'équipe pollution atmosphérique et pour avoir dirigé ce travail en collaboration avec Valérie Nollet, maître de conférence HDR et co-directrice de thèse.

J'adresse toute ma gratitude à Jean-François Pauwels, directeur du PC2A, pour m'avoir accueillie au sein de son unité et je tiens tout particulièrement à le remercier pour son soutien et son aide permanente qui ont permis le bon déroulement et l'aboutissement de ce travail.

J'adresse également tous mes remerciements aux membres du jury de thèse pour l'intérêt porté sur ce travail :

Anne Monod, maître de conférence HDR à l'Université de Provence et
Alexis Coppalle, professeur à l'Université de Rouen en qualité de rapporteur.

Robert Joumard, Directeur de Recherche à l'INRETS Lyon,
Fabrice Cazier Ingénieur de recherche à l'Université du Littoral Côte d'Opale,
Jean-Luc Ponche, maître de conférence, HDR à l'université de Strasbourg en qualité d'examineurs.

Jean-François Pauwels, directeur du PC2A, de l'Université des Sciences et Technologies de Lille en qualité de président de jury.

Je tiens à remercier l'ensemble des personnes avec qui j'ai pu travaillé tout au long de cette thèse.

Dans le cadre du projet ARTEMIS et des mesures véhiculaires, j'ai pu faire la connaissance et travailler avec l'équipe du CCM (Centre Commun de Mesure) de la MREI de Dunkerque. Un grand merci à Fabrice Cazier, Habiba Nouali, Agnès Mercier, Dorothee Dewaele pour leur gentillesse, leur disponibilité et pour m'avoir intégrée aussi rapidement dans l'équipe.

J'adresse mes remerciements à Yvon Tinel, ingénieur du Centre de Ressources Informatiques (CRI) que j'ai souvent embêté lors de mes nombreux problèmes de programmation et de changement de stations de calculs.

J'adresse également tous mes remerciements à Laurent Gasnot et à l'ensemble du personnel de l'IUT Chimie, ainsi qu'aux étudiants de 1ère année (que j'ai dû traumatiser et qui m'ont supporté deux ans... !!) pour leur sympathique accueil lors de mes premiers pas dans l'enseignement en tant qu'ATER à l' IUT Chimie de Béthune de l'Université d'Artois.

Un grand merci à l'ensemble du personnel technique du PC2A pour leur serviabilité et leur gentillesse et surtout leur bonne humeur à toute épreuve qui ont permis de garder le moral au beau fixe durant ces années de thèse et bien sûr sans oublier l'ensemble des thésards et étudiants « passés » et « présents », collègues ... mais surtout amis, avec qui les grandes discussions et débats lors des pauses café ont fait avancé la science..... et pour la bonne

ambiance de travail qui règne au sein du laboratoire... et avec qui les moments de galère passent plus facilement !!!

Tous mes remerciements vont également à l'ensemble des chercheurs et enseignants-chercheurs pour leur disponibilité, leur soutien et leur écoute.

Je terminerais en remerciant tout particulièrement l'ensemble de ma famille pour leur présence, leur soutien et leurs encouragements à poursuivre, même dans les moments les plus difficiles: mes parents, qui m'ont amené où je suis actuellement par leur encouragement et leur soutien, mes « jumeaux de frères » Thierry et Laurent, que je dépasse maintenant au nombre d'années après le bac...

Pour son soutien et pour m'avoir redonné confiance en moi, et m'avoir supporté pendant la période de rédaction, mille mercis à ma meilleure trouvaille de toutes ces années de recherche : merci à toi, Gontrand en espérant que tu me « supporteras » encore longtemps !!!.

Je dédie cette thèse à mon père qui m'a toujours encouragée et qui a toujours cru en moi. J'espère être à la hauteur de ses espérances...

Table des Matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : La pollution atmosphérique et les émissions véhiculaires - Généralités.....	4
<hr/>	
Chapitre I A. Pollution atmosphérique.....	5
1A1 Dynamique de l'atmosphère.....	5
1A1 1. Structure de l'atmosphère terrestre.....	5
1A1 2. Mouvement des masses d'air.....	7
1A1 2.1 Echanges horizontaux	7
1A1 2.2 Echanges verticaux	7
1A1 3. Le Rayonnement Solaire.....	9
1A1 3.1 Phénomène d'absorption.....	10
1A1 3.2 Phénomène de diffusion.....	11
1A1 3.3 Phénomène de réflexion.....	11
2A1 Chimie de l'atmosphère	12
2A1 1. Composition chimique de l'atmosphère	12
2A1 1.1 Polluants primaires.....	13
a) Composés Organiques Volatils.....	13
b) Composés azotés.....	15
c) Monoxyde de carbone.....	16
d) Méthane.....	16
e) Particules d'aérosols.....	16
f) Composés soufrés.....	16
2A1 1.2 Polluants secondaires ou photo-oxydants	17
a) Ozone.....	17
b) PAN :nitrate de peroxyacétyle.....	18
c) Acide nitrique HNO ₃ et acide sulfurique H ₂ SO ₄	18
2A1 2. Réactions chimiques dans la troposphère.....	19
2A1 2.1 Réactions photochimiques.....	19
2A1 2.2 Réactions radicalaires	21
a) Formation du radical hydroxyle OH°	21
b) Formation du radical nitrate NO ₃ °	22
2A1 3. Formation de l'ozone	23
2A1 3.1 Cycle de l'ozone dans une atmosphère « naturelle ».....	23
2A1 3.2 Cycle de l'ozone- Dégradation des COV.....	24
Chapitre I B. Les émissions véhiculaires	26
1B1 Les émissions automobiles : formation, composition, normes et législation	26
1B1 1. Présentation des polluants automobiles	26
1B1 2. Formation des polluants.....	27
1B1 2.1 Formation des oxydes d'azotes.....	29
1B1 2.2 Formation du monoxyde de carbone.....	29
1B1 2.3 Formation des composés organiques volatils non méthaniques... ..	29
1B1 2.4 Formation des particules.....	30
1B1 3. Réglementation et mesures.....	30

1B1 3.1 Les normes européennes.....	31
1B1 3.2 Les normes américaines	33
2B1 Paramètres influant sur les émissions automobiles	37
2B1 1. Caractéristiques propres aux véhicules.....	37
2B1 2. Caractéristiques externes aux véhicules.....	37
2B1 2.1 Influence du trajet au cycle de conduite.....	37
2B1 2.2 Influence des conditions thermiques.....	38
2B1 2.3 Influence du carburant.....	39
3B1 Techniques de mesures des polluants automobiles.....	39
3B1 1. Méthodes de mesures.....	39
3B1 1.1 Etudes sur bancs à rouleaux	39
3B1 1.2 Etudes sur bancs moteurs.....	40
3B1 1.3 Etudes par systèmes embarqués.....	41
3B1 1.4 Etudes en tunnel et études en bord de route.....	41
3B1 2. Méthodes d'analyses.....	42
3B1 2.1 Polluants réglementés	42
3B1 2.2 Polluants non réglementés.....	44
a) Cas des COV spécifiques.....	45
b) Autres polluants non réglementés	47
Conclusion.....	48
Bibliographie.....	49

Chapitre II : Détermination des émissions unitaires de polluants non réglementés des véhicules particuliers – Projet de recherche européen ARTEMIS..... 56

Projet ARTEMIS.....	58
1. Caractéristique de l'étude et dispositif expérimental.....	58
1.1 Echantillon de véhicules.....	58
1.2 Cycles de conduite	59
1.3 Le banc à rouleau ou banc dynamométrique.....	64
1.4 Le système de prélèvement : Constant Volume Sampling (CVS).....	64
1.5 Chaîne d'analyse.....	65
1.5.1 Prélèvement et analyse des polluants réglementés	65
1.5.2 Prélèvement et analyse des polluants non réglementés	66
2. Prélèvement et analyse des polluants non réglementés.....	67
2.1 Les Composés Carbonylés	67
2.2 Les Composés Organiques Volatils.....	71
2.2.1 Analyse des COV « légers » C ₂ à C ₆	72
2.2.2 Analyse des COV « lourds » C ₆ à C ₁₅ et plus.....	74
3. Optimisation et études complémentaires sur les mesures.....	76
3.1 Limites de détection.....	76
3.2 Tests de désorption.....	77
3.3 Test de perçage.....	77
3.4 Etablissement de coefficient de correction.....	81
3.5 Etude des blancs.....	82

4. Facteurs d'émission	88
4.1 Polluants réglementés	88
4.2 Polluants non réglementés	92
4.2.1 Répartition par famille moléculaire des espèces non réglementés ...	92
4.2.2 Valeurs des facteurs d'émission pour les polluants non réglementés	94
4.2.3 Influence des conditions de conduites et évolution des facteurs d'émissions suivant les normes.....	106
Conclusion.....	111
Bibliographie.....	112

Chapitre III. Modélisation des émissions véhiculaires et de la qualité de l'air sur la région Nord – Pas de Calais.....	114
--	-----

Chapitre III A : Cadastre – Modélisation des émissions véhiculaires..... 115

3A1 Généralités.....	115
3A1 1. Méthodologie d'élaboration d'un cadastre.....	116
3A1 2. Cadastre sur la région Nord-Pas de Calais	118
a) Domaine d'étude	118
b) Inventaires et bases de données	118
3A2 Cadastre des émissions véhiculaires	120
3A2 1. Elaboration de l'inventaire des émissions véhiculaires.....	120
3A2 2. Traitement des données concernant les émissions véhiculaires.....	120
a) Traitement des émissions surfaciques.....	122
b) Traitement des émissions linéaires	122
c) Maillage de la zone d'étude	129

**Chapitre III B. Modélisation de l'ozone troposphérique sur la Région Nord Pas de
Calais.....130**

3B1 Généralités sur la modélisation de la qualité de l'air.....	130
3B1 1. But et Intérêt.....	130
3B1 2. Structure et phases d'application d'un modèle de la qualité de l'air.....	130
3B1 3. Modèles de la qualité de l'air.....	132
3B1 3.1 Modèle Lagrangien.....	132
3B1 3.2 Modèle Eulérien.....	133
3B1 4. Mécanismes chimiques.....	135
3B1 4.1 Condensation des mécanismes chimiques.....	136
3B1 4.2 Mécanisme CBIV et SAPRC99.....	137
3B2 Modèle eulérien UAM IV	139
3B2 1. Historique	139
3B2 2. Fonctionnement et structure.....	139
3B2 3. Travaux effectués au sein de l'équipe	140
3B2 4. Module UAM /FCM	142
3B3 Intercomparaison des modélisations UAM et UAM/FCM.....	142
3B3 1. Application de la modélisation à la région Nord / Pas-de-Calais	142
3B3 2. Installation du module FCM au sein de l'UAM	145

3B3 3. Mise en œuvre du mécanisme SAPRC 99.....	150
3B4 Influence de la spéciation des COV sur la formation d’ozone.....	162
3B4 1. Création des fichiers d’émissions.....	162
3B4 2. Résultats de modélisation	171
Conclusion	174
Bibliographie.....	175
Conclusion générale.....	179
Annexes.....	184
Annexe 1 : Caractéristiques des véhicules Diesels et Essences.....	185
Annexe 2 : Listes des espèces mesurées dans le projet ARTEMIS.....	187
Annexe 3 : Mécanisme CB IV.....	191
Annexe 4 : Mécanisme SAPRC 99-p03.....	195
Annexe 5 : Pré-processeurs de l’ UAM.....	201

Introduction générale

INTRODUCTION

La pollution atmosphérique liée principalement à la croissance industrielle des pays et à une consommation d'énergie en perpétuelle augmentation est un problème majeur de ce siècle. Son impact sur la santé publique et sur l'environnement, bien que difficilement évaluable, préoccupe de plus en plus de personnes et les réglementations sont régulièrement réévaluées pour tenter de limiter les émissions de polluants.

La médiatisation de la pollution atmosphérique se limitait jusqu'ici aux phénomènes d'effet de serre et au trou d'ozone stratosphérique, mais peu à peu, les différents épisodes de pollution à l'ozone en zone urbaine, ont amené une prise de conscience sur l'aspect plus localisé de la dégradation de l'environnement et sur son impact sur la santé des personnes. Le secteur industriel est reconnu comme étant un fort émetteur, mais les transports rejettent également de fortes quantités d'émissions polluantes sans pour autant que ces dernières soient complètement reconnues et quantifiées. En effet, dans ce secteur la législation réglemente certaines espèces connues pour leurs effets sur la santé et l'environnement, mais d'autres composés non réglementés sont tout aussi nocifs. Dans ce cadre, des projets européens voient le jour, comme le projet ARTEMIS (Assesment and Reliability of Transport Emission Models and Inventory Systems) qui établit, entre autre, des bases de données issues de mesures expérimentales sur des polluants dits non réglementés (COV, composé carbonylés, HAP..).

Les techniques d'analyses et d'évaluation des polluants atmosphériques bénéficient de progrès considérables mais il est difficilement concevable d'effectuer des mesures, en tout point d'une zone bien définie, à l'échelle d'une région par exemple. Le recours à des modèles de la qualité de l'air peut être une aide complémentaire pour pallier ce manque de mesures et pour avoir une idée de l'étendue de cette pollution sur une région bien définie.

La pollution atmosphérique est « un tout ». Elle nécessite des connaissances aussi bien d'un point de vue physique que chimique. En effet, ce phénomène met en œuvre de nombreux processus complexes (transport, dynamique, réactivité chimique,...). Le premier chapitre de cette thèse est principalement consacré à la description de l'atmosphère et aux divers processus qui s'y déroulent et les termes couramment utilisés dans l'étude y sont définis.

Nous insisterons plus particulièrement sur les émissions véhiculaires principalement les Composés Organiques Volatils (COV), composés carbonylés et nous évoquerons leur devenir au sein de l'atmosphère, les émissions véhiculaires étant le fil conducteur de ce travail.

Au cours du second chapitre de ce travail, nous nous sommes principalement intéressés au secteur des transports automobiles et plus spécialement aux émissions émises par les véhicules particuliers. Cette partie présentant des mesures expérimentales sur véhicules s'inscrit dans le cadre du projet Européen (ARTEMIS) qui fait suite au MEET (Methodology for calculating transport emissions and energy consumption), précédent projet de mise en place de méthodologies sur l'évaluation des émissions issues du transport. En collaboration avec l'INRETS, nous avons évalué expérimentalement les émissions des polluants non réglementés issus de véhicules particuliers, à savoir les composés carbonylés et les COV, afin de constituer une base de données sur les facteurs d'émissions de ces différents polluants. Les tests ont été réalisés sur différents types de conduite (urbain, autoroutier) et une estimation des effets du démarrage à froid a été entreprise.

La troisième partie, quant à elle, est axée sur le devenir de ces polluants au sein de la troposphère et notamment sur leur implication sur la formation d'ozone. Afin d'établir une spatialisation des émissions véhiculaires sur la région Nord-Pas de Calais, les données expérimentales obtenues précédemment vont servir pour l'élaboration d'un cadastre des émissions véhiculaires sur la région qui s'inscrit dans le cadre du CPER (Contrat Plan Etat Région) 2000-2006 dans l'axe de recherche intitulé « Cadastre et Modélisation – de l'émission à l'immission ». Une fois ce cadastre établi, nous utilisons les données ainsi spatialisées sur le domaine afin de l'introduire dans un modèle de qualité de l'air. A l'aide du modèle UAM, utilisé au sein de notre équipe depuis 1998, nous souhaitons déterminer l'influence de la spéciation des COV sur la formation d'ozone. Pour ce faire, une modification au sein du modèle a été effectuée par l'introduction d'un module (Flexible Chemical Mechanism). Ce module permet ainsi dans la nouvelle version de notre modèle (UAM/FCM) l'utilisation de mécanismes autres que le mécanisme par défaut, le CB IV. Nous présentons les résultats obtenus avec le mécanisme SAPRC 99 et avec la spéciation que nous avons établi sur les COV, afin de voir l'influence sur la formation d'ozone sur notre domaine d'étude.

Chapitre I : La pollution atmosphérique et les émissions véhiculaires - Généralités.

Chapitre I A Pollution atmosphérique :

Le globe terrestre est entouré d'une enveloppe gazeuse : l'atmosphère. Ce milieu possède diverses propriétés dont la principale est d'intervenir comme un régulateur thermique afin de nous protéger des rayonnements solaires. Dans le domaine de la pollution atmosphérique, l'atmosphère constitue le milieu réactionnel où se déroulent les différents phénomènes physiques et processus réactifs. Il peut être considéré comme un fluide en mouvement. Au sein de ce système dynamique, divers constituants et processus interagissent perpétuellement les uns avec les autres. En effet de nombreuses substances sont formées, détruites, échangées et déplacées. Ce milieu présente ainsi une grande complexité. Il est le siège de nombreux phénomènes physiques et chimiques.

1A1 Dynamique de l'atmosphère :

Les phénomènes physiques ayant lieu au sein de l'atmosphère en définissent sa structure. Ils regroupent les différents processus qui régissent la dynamique de ce milieu : les mouvements des masses d'air, le rayonnement solaire.

1A1 1. Structure de l'atmosphère terrestre :

L'atmosphère peut se schématiser en une superposition de couches qui la partagent en différentes « régions » ayant chacune des propriétés respectives (*Figure 1A.1*).

La première couche de l'atmosphère comprise entre le sol et 10 à 15 km d'altitude est appelée la **Troposphère**. Cette couche se caractérise par une décroissance de la température en fonction de l'altitude (environ 6°C par kilomètre), ce qui en fait une couche instable. Dans cette zone, les principaux phénomènes météorologiques sont observables et des mouvements horizontaux et verticaux s'y manifestent de manière intense.

Au dessus de la troposphère, se situe la **Stratosphère**. Dans cette couche, la température augmente jusqu'à environ 50 km en raison de l'absorption du rayonnement solaire par l'ozone stratosphérique. Ce gradient positif entraîne une certaine stabilité dans cette partie de l'atmosphère. Il est à noter l'importance de cet ozone stratosphérique qui est essentiel à la vie sur terre par son effet protecteur vis à vis du rayonnement solaire (absorption du rayonnement UV C 40 nm à 286 nm et partiellement du rayonnement UV B dans une gamme de 286 nm à 290 nm). Les mélanges verticaux sont relativement faibles à ce niveau par contre il existe de

nombreux déplacements horizontaux provoqués par des mouvements de masse d'air ce qui peut occasionner des intrusions d'ozone stratosphérique dans la troposphère.

La région se situant au-dessus de la stratosphère comprise entre 50 et 85 km, appelée **Mésosphère**, est la zone la plus froide de l'atmosphère. Les mélanges verticaux y sont relativement rapides et favorisés par un gradient de température négatif.

Vient ensuite la **Thermosphère** où le gradient de température est à nouveau fortement positif et où la température peut atteindre 855 K à 200 km d'altitude et 1000 K à 750 km de part le rapprochement et la proximité du rayonnement solaire.

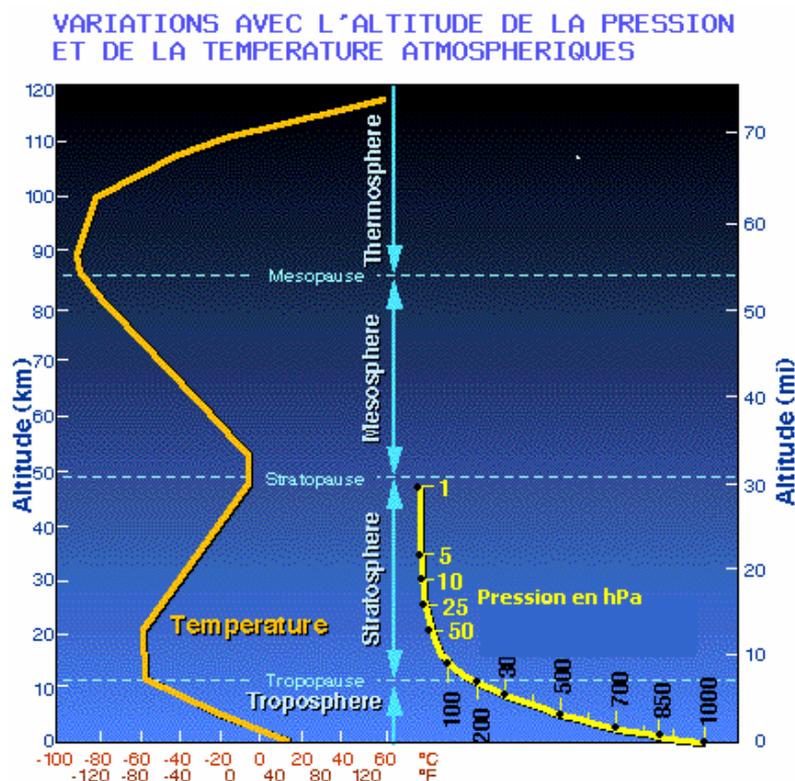


Figure 1A.1 : Variation de la température et de la pression en fonction de l'altitude pour les différentes couches constituant l'atmosphère.

Au-delà de 750 km, les lois de la physique des gaz ne s'appliquent plus, l'**Exosphère** caractérise cette zone et à plus haute altitude (après 2000 km) se situe la **Magnétosphère** où le magnétisme terrestre est plus fort que la gravitation.

Dans le cadre de ce travail, nous nous limiterons à la troposphère zone où nous vivons et où ont lieu les principaux phénomènes de pollutions atmosphériques.

1A1 2. Mouvement des masses d'air:

La dynamique de l'atmosphère est liée à un certain nombre de phénomènes de convection qui ne sont pas forcément à l'échelle aérologique et aux circulations des masses d'air. Les mouvements horizontaux et verticaux de ces masses d'air sont important et dépendent de nombreux paramètres (température, pression ...) [Godish T., 1991].

1A1 2.1 Echanges horizontaux :

Les différents échanges horizontaux sont dépendants de la situation météorologique à grande échelle (échelle synoptique). Ces mouvements se caractérisent principalement par des déplacements horizontaux évoluant entre les grands systèmes de hautes et basses pressions.

Des phénomènes à plus petite échelle peuvent intervenir par:

- un contact proche avec la surface terrestre qui engendre des turbulences mécaniques liées à la topographie (la rugosité du sol, le relief ...)
- un profil thermique avec une température qui décroît avec l'altitude à raison de 6°C de moyenne par kilomètre ce qui entraîne des turbulences thermiques.
- une protection du rayonnement solaire par les couches supérieures de l'atmosphère, ce qui confère une « certaine » stabilité aux espèces présentes dans cette région.
- des phénomènes de convection tels que la brise de mer ou la brise de terre

Tous ces éléments sont autant de turbulences ou de perturbations dans la dynamique générale de la troposphère et engendrent des particularités de déplacements ou de mouvements en certains points créant des « phénomènes locaux ».

1A1 2.2 Echanges verticaux :

Certains paramètres conditionnent les échanges verticaux parmi eux, nous pouvons citer le gradient thermique de température qui définit les conditions de stabilité ou d'instabilité de l'atmosphère, des caractéristiques de la hauteur de mélange qui délimite la couche limite atmosphérique et également de l'influence de la surface du sol et des caractéristiques topographiques.

✓ Stabilité de l'atmosphère :

La stabilité de l'atmosphère influe principalement sur la dispersion des espèces polluantes. Les différents états de stabilité sont décrits par la théorie de la parcelle adiabatique. Pour cela,

nous considérons donc que tout déplacement vertical d'une masse d'air suit des processus adiabatiques (processus au cours desquels les échanges de chaleur sont nuls) et que les parcelles atmosphériques subissent donc au cours de leurs mouvements verticaux des détentes ou des compressions. Le degré de stabilité de l'atmosphère se caractérise en comparant le gradient adiabatique sec au gradient thermique vertical. Le gradient adiabatique sec se définit comme étant le refroidissement d'une parcelle d'air sec, supposée parfaitement isolée, qui s'élève dans un environnement sec, il s'exprime de la manière suivante :

$$\Delta T / \Delta z = - g / C_p = -9,86.10^{-3} \text{ K/m} \quad [\text{Jacob D.J,1999}] \quad (\text{éq 1.1})$$

avec z : altitude , g : accélération de la pesanteur et C_p : chaleur massique de l'air à pression constante

L'équation (1.1) caractérise une **atmosphère neutre**. Or de façon général, le gradient thermique vertical réel est différent de ce gradient adiabatique sec.

Une **atmosphère stable** sera représentée par des conditions sous-adiabatiques :

$$\Delta T / \Delta z > - g / C_p \quad (\text{éq 1.2})$$

La structure thermique de l'atmosphère limite donc tout mouvement vertical et cette situation favorise l'accumulation des polluants. Cet état est très défavorable du point de vue de la qualité de l'air au niveau du sol, car il y a risque d'accumulation d'espèces polluantes au niveau du sol, ce phénomène est connu sous le terme de « fumigation ».

Une **atmosphère instable** remplira des conditions dites sur-adiabatiques :

$$\Delta T / \Delta z < - g / C_p \quad (\text{éq 1.3})$$

Dans cette dernière configuration, la dispersion des polluants est très forte et les phénomènes de pollution sont restreints.

✓ Hauteur de mélange et inversion de température:

La hauteur de mélange se définit (*Figure 1A.2*) comme étant le sommet de la couche d'air (couche de mélange) en contact avec le sol, dans laquelle le mélange se fait grâce aux turbulences mécaniques et thermiques. La valeur de ce paramètre est généralement assimilée à la hauteur où se produit la première inversion de température. L'évolution de la hauteur de mélange se fait suivant un cycle journalier, qui varie en fonction des différents phénomènes de transfert radiatif intervenant au niveau de la surface. L'ensemble des émissions polluantes

est reçu directement par la couche de mélange qui se situe au voisinage immédiat de la surface (fluctuation entre 50 m et 2000 m d'altitude). Cette dernière assure la dispersion et le transport à l'échelle régionale.

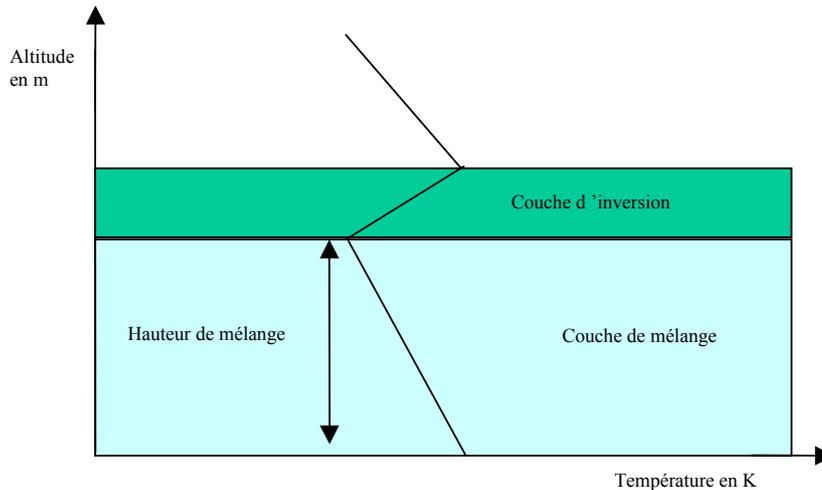


Figure 1A.2 : Définition de la hauteur de mélange

Dans certaines circonstances, la situation est plus ou moins favorable à la dispersion des polluants suivant la disposition des zones de stabilité ou d'instabilité de part et d'autre de cette inversion de température :

- le cas d'une atmosphère stable au-dessous et instable au-dessus (situation de fin d'après midi) sera une situation favorable à la dispersion vers le haut et suppression de toute diffusion au sol.
- le cas d'atmosphère instable en dessous et stable au-dessus (situation de début de matinée) entraînera un piégeage et une accumulation des polluants au sol.

En plus des différents mouvements et déplacements des masses d'air, l'atmosphère est soumise à des radiations solaires qui influent fortement sur les processus dynamiques.

1A1 3. Le Rayonnement Solaire :

L'atmosphère est soumise en journée au rayonnement solaire. La puissance émise par le soleil est considérée comme constante et la valeur adoptée est de $1367,6 \text{ W.m}^{-2}$ [Finlayson-Pitts B. J, Pitts J.N,1986]. Cette radiation solaire est modifiée par différents processus lors de son parcours au travers des diverses couches de l'atmosphère. Il se crée des phénomènes

d'absorption, de diffusion et également des phénomènes de réflexion avec les gaz et les particules rencontrés sur son trajet (*Figure 1A.3*) :

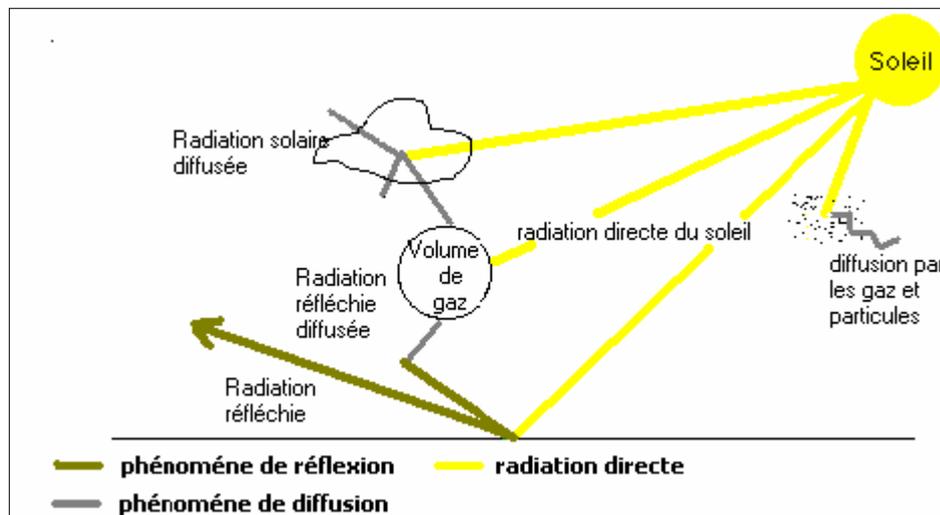


Figure 1A.3 : Les différents phénomènes de réflexion, diffusion, et absorption

Au niveau de la troposphère ne parvient que la lumière dont la longueur d'onde est supérieure ou égale à 290 nm.

1A1 3.1 Phénomène d'absorption :

L'absorption du rayonnement solaire dépend de la présence d'espèces absorbantes dans le milieu et de la longueur d'onde des radiations incidentes. Les principaux composants absorbants, notamment dans le domaine de l'UV sont l'oxygène (O_2), l'azote (N_2), et surtout l'ozone (O_3) au niveau de la stratosphère (couche d'ozone). Ces espèces absorbent toutes les longueurs d'onde inférieures à 290 nm. L'absorption dépend également de l'angle zénithal (*Figure 1A.4*) : ce paramètre correspond à la position du soleil dans le ciel par rapport à la verticale au sol. Il définit la quantité d'énergie photonique solaire reçue au niveau du sol. Son calcul est fonction de la latitude, de la longitude du lieu considéré et ceci pour une date et une heure fixée.

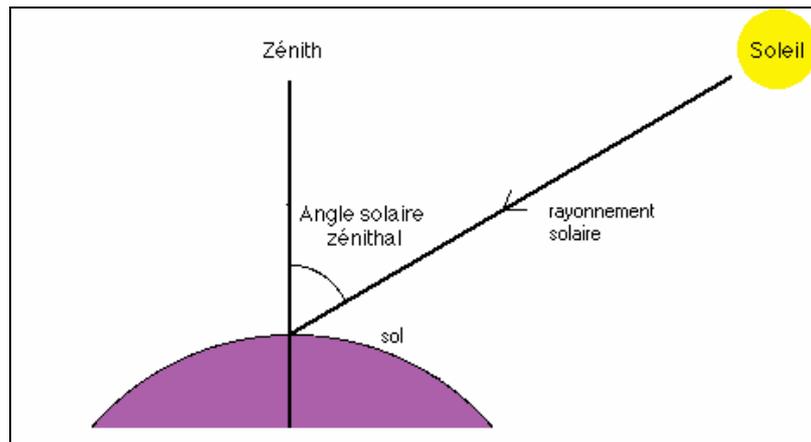


Figure 1A.4 : Schéma définissant l'angle zénithal

1A1 3.2 Phénomène de diffusion :

L'inhomogénéité de l'atmosphère, due notamment, à la présence de particules engendre des phénomènes de diffusion. La taille des molécules ou particules rencontrées influe sur ce phénomène. Si la radiation incidente rencontre un obstacle de taille inférieure à sa longueur d'onde, on parle de diffusion de Rayleigh (ou diffusion moléculaire). Celle-ci s'applique sur des molécules gazeuses ou des aérosols de petites tailles. Dans le cas où une radiation incidente rencontre un obstacle de taille équivalente ou supérieure à sa longueur d'onde, on parle de diffusion de Mie. Dans ce cas l'intensité de la diffusion est fonction de deux facteurs que sont la taille et l'indice de réfraction relatif à la particule.

1A1 3.3 Phénomène de réflexion :

Ce phénomène radiatif provient principalement de la réflexion du rayon incident sur la surface terrestre et également de la présence de nuages. La réflexion sur la surface terrestre est fonction de différents paramètres tels que la longueur d'onde de la radiation incidente, de l'angle zénithal, du type de sol. En effet, chaque type de surface ne réfléchit pas de la même façon le rayonnement, ceci dépend d'un facteur propre à la surface que l'on appelle l'albédo ou réflectivité. Ce terme se définit comme la fraction de la lumière réfléchi par rapport à la lumière incidente. Le *Tableau 1A.1* présente quelques échelles de valeurs d'albédo en fonction de la surface du sol. [Finlayson-Pitts B.J – Pitts N.J, 1999]

Type de surface	Albédo
Neige	0,69-1,0
Océan	0,07
Forêt	0,06-0,18
Champ et prairie	0,03-0,04
Désert	0,06-0,09

Tableau 1A.1 : Echelle de grandeur d'albédo suivant divers types de surfaces.

L'ensemble de ces paramètres intervient sur les phénomènes physiques mais surtout sur les réactions photo-oxydantes. En effet aux interactions relatives aux processus physiques de l'atmosphère, viennent s'ajouter les différents et complexes mécanismes chimiques se déroulant au sein même de l'atmosphère.

2A1 Chimie de l'atmosphère:

La composition de fond de l'atmosphère est perturbée par de nombreux polluants d'origines anthropiques ou biogéniques à l'état de trace. De plus, un certain nombre de ces espèces ou composés ainsi présents au sein de l'atmosphère interagissent entre eux selon des processus chimiques plus ou moins complexes auxquels nous pouvons ajouter les divers phénomènes physiques.

2A1 1. Composition chimique de l'atmosphère :

Les composants majoritaires de l'atmosphère sont l'azote (N_2 : 78,084 % v/v), l'oxygène (O_2 : 20,946 % v/v) et l'argon (Ar : 0,934% v/v). Ils constituent à eux seuls environ 99 % du volume de l'air. De plus, il faut tenir compte d'un composé en quantité variable et fondamentale pour la troposphère, à savoir la vapeur d'eau. De nombreuses substances encore dénommées « espèces traces » issues d'activités humaines ou du milieu naturel viennent perturber cette composition initiale. Parmi ces polluants de l'atmosphère, on distingue les composés émis directement dans l'atmosphère (polluants primaires) correspondant à

l'émission et d'autres formés par réactions chimiques (polluants secondaires) correspondant à l'imission. Deux catégories se distinguent : les espèces ayant un caractère permanent de par leur état physico-chimique stable et les composés de concentrations variables qui se forment ou se décomposent par réactions ou changements de phases.

2A1 1.1 Polluants primaires

Ces composés d'origine naturelle ou anthropique sont émis directement dans l'atmosphère. Nous pouvons distinguer les groupes d'espèces suivants : les composés organiques volatils (COV), les oxydes d'azotes (NO_x), les oxydes de carbone (CO et CO₂), le méthane (CH₄), les particules (TSP) et le dioxyde de soufre (SO₂).

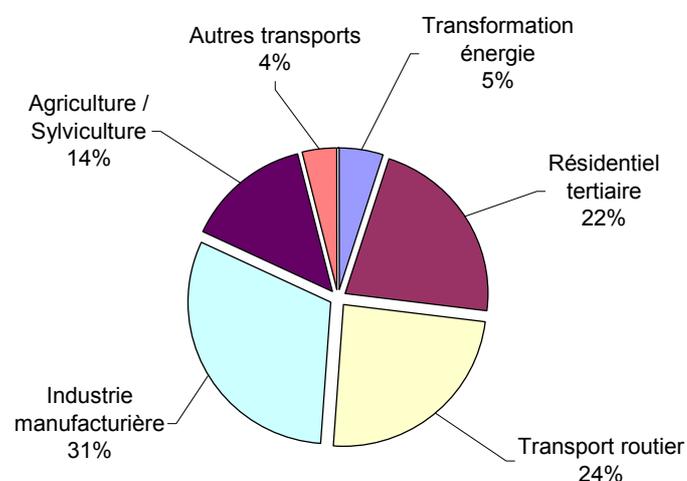
a) Composés Organiques Volatils :

✓ Définition :

Il n'est pas aisé de définir les Composés Organiques Volatils (COV) [Le Cloirec P.,1998]. De manière générale sont regroupés sous ce terme, les substances dont la tension de vapeur à la température ambiante est suffisamment élevée pour estimer que ces composés sont presque totalement à l'état gazeux. Or cette valeur est variable d'une définition à l'autre. En effet si on considère la définition américaine (US EPA), le seuil de tension de vapeur est fixé à 0,13 Pa dans les conditions normales de températures et de pression (condition normales de température et de pression : 273,15 K et 101,325 KPa). Par contre en Europe, le seuil de tension de vapeur au-delà duquel un composé organique est considéré comme volatil est de 0,01KPa à 293,15K .De plus, il existe des divergences au sujet des composés regroupés sous ce terme. En effet, si on considère le cas du méthane, il était dans un premier temps inclus dans cette famille. Or actuellement du fait de sa concentration ambiante plus élevée que les autres COV et de sa contribution à l'effet de serre il est mis à part. De ce fait, on distingue une nouvelle catégorie à savoir les Composés Organiques Volatils Non Méthaniques (COVNM) . Le flou en ce qui concerne la définition et les espèces rassemblées sous le terme de COV et COVNM induit certains abus de langage et il arrive fréquemment que les termes « Hydrocarbures » (HC) et « Hydrocarbures Non Méthanique » (HCNM) soient utilisés pour désigner respectivement les Composés Organiques Volatils et les Composés Organiques Volatils Non Méthanique [Bouscaren P., 1998].

✓ Sources de COV :

Les COV sont émis en large quantité dans la troposphère. Ces derniers proviennent essentiellement de sources anthropiques ou biogènes. [Sawier R.F et al., 2000 ; Placet M. et al.,2000]. Les principales sources de COV sont les émissions de solvants de l'industrie manufacturière et les émissions automobiles comme le montre la répartition par secteur d'activité en France [CITEPA, 2004]. Dans la suite de ce travail de recherche nous nous intéressons plus particulièrement aux COV issus des émissions véhiculaires.



Source CITEPA/CORALIE / Format Secten février 2004

Figure 1A.5 : Répartition des émissions de COV par secteur d'activité en France en 2002

L'évolution des composés organiques volatils dans la troposphère suit des mécanismes relativement complexes d'oxydation induits par des radicaux tel que OH° et NO_3° [Monod A. et al., 1998]. La réactivité des COV conduit à la formation de radicaux de type alkyle (R°), peroxy (RO_2°) ou (RO°). Ces derniers favorisent la formation et l'accumulation d'ozone au sein de la troposphère en perturbant l'équilibre existant entre NO , NO_2 et O_3 . Les différentes réactions de dégradation et de transformation des COV peuvent être schématisées comme sur la Figure 1A.6.

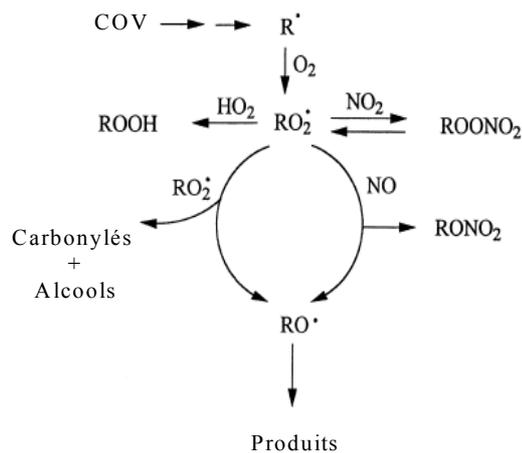
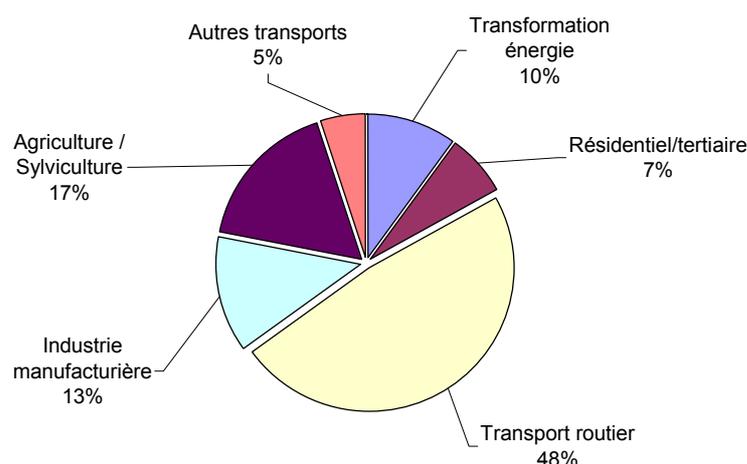


Figure 1A.6 : Schéma général des réactions de dégradation et de transformation des COV au sein de la troposphère. [Atkinson R., 2000]

b) Composés azotés :

Les principaux composés azotés ayant une forte influence sur la chimie de l'atmosphère sont le monoxyde d'azote NO et le dioxyde d'azote NO_2 . L'ensemble de ces composés est communément regroupé sous le terme NO_x . Ces derniers interviennent dans le cycle photochimique contribuant à la formation d'ozone. Parmi les composés azotés, nous pouvons également relever la présence d'espèces telles que le protoxyde d'azote N_2O , les acides nitreux (HNO_2) et nitriques (HNO_3). Les sources majeures des NO_x par secteur d'activités sont présentées Figure 1A.7. Le secteur « transport routier » domine nettement cette répartition avec environ 48 % des émissions totales de NO_x en France [CITEPA,2004].



Source CITEPA/CORALIE / Format Secten février 2004

Figure 1A.7 : Répartition des émissions de NO_x par secteur d'activité en France en 2002.

c) Monoxyde de carbone :

Principalement issu de la combustion incomplète des composés hydrocarbonés et des composés contenant du carbone, il provient également de l'oxydation photochimique des composés organiques volatils initiée par les radicaux OH° . La contribution des activités humaines à la production de CO représente environ 60% de la totalité des émissions. [Bliefert C. , Perraud R., 2001]. Ce gaz se caractérise par son aspect incolore, inodore. Il est très peu soluble dans l'eau. Sa toxicité provient de la formation de carboxyhémoglobine dans le sang qui agit comme un asphyxiant puissant. Le monoxyde de carbone contribue également à la formation d'ozone troposphérique.

d) Méthane :

Ce composé est principalement issu de sources naturelles (marais, fermentations entériques, combustion de la biomasse...) mais les activités humaines contribuent également à sa présence dans l'atmosphère. Ce constituant connu comme étant peu réactif par rapport à OH° participe néanmoins à la formation d'ozone à plus grande échelle en raison de sa forte concentration ambiante par rapport aux autres composés « traces » . Il joue un rôle non négligeable dans le phénomène d'effet de serre.

e) Particules d'aérosols :

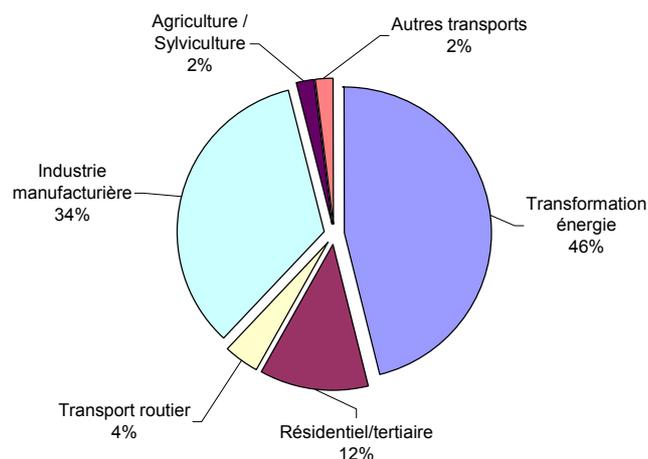
Ce sont des systèmes colloïdaux composés de gaz et de particules finement dispersées à l'état solides ou liquides. Ces polluants participent à des réactions en phases hétérogènes au sein de l'atmosphère et influent sur le rayonnement solaire par des phénomènes de dispersion de la lumière qui perturbent la visibilité. A grande échelle, les sources principales de ces espèces sont d'origine naturelle (aérosols marins, poussières d'origine désertiques, volcans, pollens...) A une échelle locale elles proviennent d'activités humaines (industrie, transports...).

f) Composés soufrés :

Les sources naturelles des émissions de composés soufrés sont l'activité volcanique et les eaux chaudes de sources contenant du dioxyde de soufre (SO_2). La combustion des combustibles fossiles (charbons, fiouls...) et certains procédés industriels qui produisent du SO_2 constituent la part anthropique de ces émissions. Les effets de ce composé sont de façon directe une irritabilité des voies respiratoires, et une participation au phénomène de smog

sulfureux ou « smog de Londres ». Ils interviennent également dans le phénomène des pluies acides par formation d'acide sulfurique.

La répartition par secteur d'activités en France (Figure 1A.8) comprend comme secteurs majoritaires la transformation d'énergie (46%) et l'industrie manufacturière (34%) viennent ensuite le résidentiel tertiaire (12%), les transports (4%) et enfin l'agriculture (2%).[CITEPA, 2004]



Source CITEPA/CORALIE / Format Secten février 2004

Figure 1A.8 : Répartition des émissions de SO₂ en France par secteur d'activité en 2002.

2A1 1.2 Polluants secondaires ou photo-oxydants :

Les polluants secondaires (ozone, PAN, H₂SO₄, HNO₃...) se forment principalement par transformation physico-chimique des polluants primaires dispersés et transportés dans l'atmosphère. Ces espèces secondaires contribuent notamment à certains phénomènes environnementaux tels que les smogs, et aux phénomènes des pluies acides et d'effet de serre.

a) Ozone :

L'ozone est un gaz incolore. Cette oxydant très puissant présente un fort caractère irritant et il peut agir en synergie avec des composants toxiques. La majeure partie de l'ozone atmosphérique se situe au niveau de la stratosphère (90%) où il a un rôle positif de filtre vis à vis du rayonnement UV solaire. Par contre, dans la troposphère, la quantité d'ozone qui se forme augmente continuellement. Sa formation provient majoritairement de réactions

photochimiques initiées par UV solaire à partir des précurseurs que sont les COV et les NOx. Sa distribution au sein de la troposphère est principalement issue de la production et de la destruction photochimique de composés, d'échange entre masse d'air entre la stratosphère et la troposphère, et de la déposition à la surface terrestre et sur les plantes.

Les caractéristiques oxydantes de l'ozone engendrent un fort pouvoir irritant sur les muqueuses oculaires et respiratoires. Les normes pour l'ozone sont de $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,1 ppm) sur 1 heure et $65\mu\text{g}/\text{m}^3$ (0,03ppm) sur 24 heures (valeurs OMS) $110\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 8h .

b) PAN : nitrate de peroxyacétyle :

Ce composé organique azoté se forme, tout comme l'ozone, par l'action photochimique du rayonnement solaire sur les COV et les NOx. Il est fortement oxydé et très instable. Sa formule chimique est :



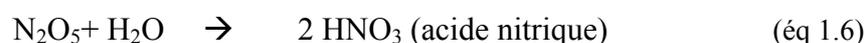
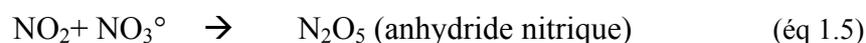
Il est connu pour sa forte puissance irritante sur les yeux et pour provoquer des effets mutagènes. Les valeurs limites d'exposition pour le PAN sont de $300\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 1 heure et $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 8 heures (valeurs OMS).

c) Acide nitrique HNO₃ et acide sulfurique H₂SO₄ :

La présence d'oxydes d'azote et de soufre favorisent la formation d'acide par conversion de ces espèces en acide nitrique et sulfurique suivant les réactions suivantes :

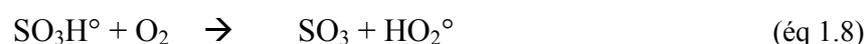
Acide nitrique:

La formation de l'acide nitrique intervient principalement en phase gazeuse par l'oxydation des NOx et par hydrolyse de N₂O₅.

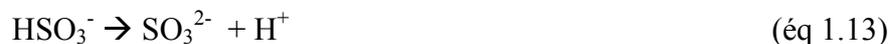


Acide sulfurique:

Oxydation en phase gazeuse:



Oxydation en phase aqueuse :



Ces acides se retrouvent dans l'atmosphère et retombent au sol sous forme de dépôts sec ou par lessivage sous forme de « pluies acides ».

Un autre phénomène de pollution peut être également évoqué ici, c'est le smog sulfureux, il se caractérise par une dispersion de composés solides et liquides dans l'air dénommé le smog. Par définition le terme smog tient son nom de l'anglais « smoke » qui signifie fumée et de "fog" qui signifie brouillard. Le plus célèbre phénomène de ce genre est le smog de Londres ou smog « londonien » intervenu en décembre 1952 et dont le nom demeure pour caractériser ce type de pollution issu de dioxyde de soufre, d'acide sulfurique et de fumée. Ce phénomène a été un fait marquant concernant la prise de conscience de la relation entre la pollution atmosphérique et son impact direct sur la santé.

2A1 2. Réactions chimiques dans la troposphère :

L'ensemble des réactions qui se déroulent dans la troposphère est complexe. Nous évoquerons ici d'une manière simplifiée les processus réactionnels intervenant sur les composants les plus courants de la troposphère constitués par des réactions photochimiques et des réactions radicalaires.

2A1 2.1 Réactions photochimiques :

Certains composés minoritaires de la troposphère sont dits photolysables, ils participent notamment à l'initiation des processus de transformations chimiques de l'ensemble des composés réactifs, en particulier des COV. Ces espèces sont principalement le dioxyde d'azote, l'ozone, le formaldéhyde et l'acide nitreux.

Le processus photochimique ou photolyse d'une molécule intervient lors de l'absorption d'un photon issu d'une source lumineuse qui possède une énergie suffisante pour conduire cette

molécule dans un état électroniquement excité permettant de subir une rupture de liaison pour former des produits de dissociation selon la réaction suivante :



Ce type de réaction est caractérisé d'un point de vue cinétique par une constante de vitesse du premier ordre noté constante de photodissociation ou fréquence de photolyse J_{AB} (en s^{-1}):

$$V = -d[AB]/dt = J_{AB} \times [AB] \quad (\text{éq 1.17})$$

$$\text{avec } J_{AB} = \int_{(\lambda)} \sigma(\lambda, T) \times \Phi(\lambda, T) \times F(\lambda) \times d\lambda \quad (\text{éq 1.18})$$

- $\sigma(\lambda, T)$: section efficace d'absorption ($cm^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$).

La section efficace d'absorption ou spectre d'absorption des molécules photolysables est obtenue à partir de la loi de Beer Lambert :

$$I_i = I_{i0} \exp(-\sigma_i n_i l) \quad (\text{éq 1.19})$$

I_i et I_{i0} respectivement intensités transmises et incidente ; n est la concentration de l'espèce i en $\text{molécule} \cdot cm^{-3}$; l est la longueur du trajet optique en cm .

Ce paramètre est fonction de la longueur d'onde et parfois de la température T

- $\Phi(\lambda, T)$: rendement quantique (%)

Ce facteur représente le nombre de molécules AB dissociées par nombre de photons absorbés

- $F(\lambda)$: flux actinique ($\text{photons } cm^{-2} \cdot s^{-1} \cdot nm^{-1}$)

Ce terme représente le nombre de photons incidents par unité de surface et de temps reçu par l'espèce photolysée; on parle également de distribution spectrale de la lumière excitatrice (rayonnement solaire direct et diffus)

Les réactions de photodissociations les plus courantes dans la troposphère sont les suivantes :

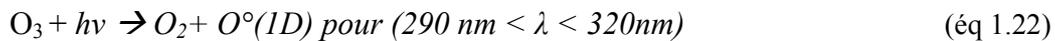
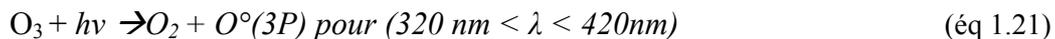
✓ Photolyse du dioxyde d'azote :

Il y a absorption dans le visible et le proche UV suivant :

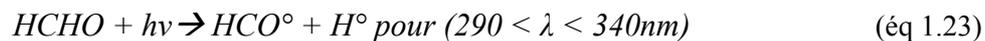


✓ Photolyse de l'ozone:

L'ozone absorbe très fortement dans l'ultraviolet à partir de 320nm

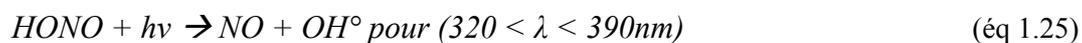


✓ Photolyse du formaldéhyde :



Le premier processus produit des radicaux libres pouvant induire d'autres réactions chimiques tandis que le second mécanisme engendre des produits relativement inertes.

✓ Photolyse de l'acide nitreux:



2A1 2.2 Réactions radicalaires:

La plupart des réactions chimiques sont issues d'un mécanisme radicalaire dans la phase gaz de la troposphère. Ces radicaux proviennent soit de la fragmentation d'une molécule par rupture homolytique d'une liaison chimique, soit de manière thermique ou de manière photochimique. Les 2 principaux radicaux intervenant dans la troposphère sont le radical hydroxyle OH° et le radical nitrate NO_3° . Les composés photolysables prenant part à l'initiation de transformation chimique de l'ensemble des composés réactifs sont le dioxyde d'azote (NO_2) l'ozone (O_3), le formaldéhyde (HCHO), l'acide nitreux (HONO).

a) Formation du radical hydroxyle OH° :

✓ Photolyse de l'ozone (O_3):

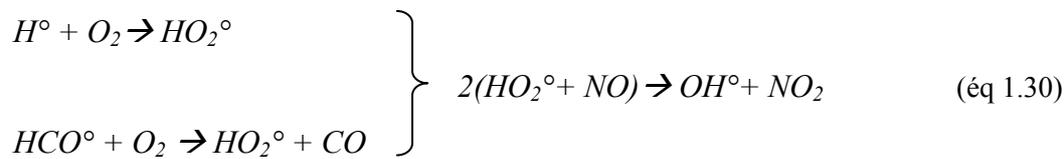
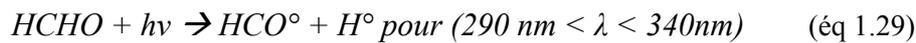


La réaction avec $O^\circ(3P)$ ne produit pas de radicaux OH° car la réaction suivante est quasi exclusive:



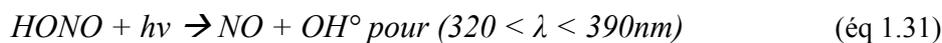
✓ Photolyse du formaldéhyde (HCHO) :

Cette réaction conduit à la formation de 2 radicaux libres OH° et de 2 radicaux hydroperoxydes suivant :



✓ Photolyse de l'acide nitreux (HONO):

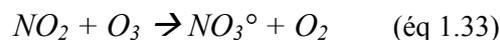
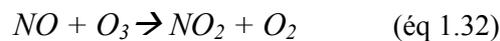
La réaction de photolyse de l'acide nitreux conduit directement à la formation du radical hydroxyle OH° :



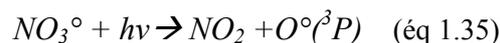
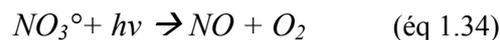
D'autres espèces telles que le NO_3 , HONO, H_2O_2 , HNO_3 , l'acétone, certains aldéhydes... peuvent intervenir dans la pollution atmosphérique par réaction de photolyse.

b) Formation du radical nitrate NO_3° :

La présence de NO issu de sources anthropogéniques ou naturelles dans la troposphère engendre les réactions suivantes qui mènent à la formation du radical NO_3° :



Or NO_3° est très rapidement photolysable de la manière suivante :



Ceci entraîne des concentrations de radicaux NO_3° relativement basses en journée et en augmentation durant la nuit. Deux types de chimie peuvent être définies : la « chimie de jour » (OH°) et la « chimie de nuit » (NO_3°).

Après avoir évoqué les processus de formation des différents radicaux ainsi que les réactions de photolyse les plus courantes, nous nous intéressons de plus près à la formation d'ozone, polluant photo-oxydant, faisant l'objet de nombreuses études et de mesures. Avant de voir l'influence des COV sur le cycle de l'ozone, nous parlerons de sa formation et de sa destruction en atmosphère dite « non polluée » ou encore « naturelle ».

2A1 3. Formation de l'ozone.2A1 3.1 Cycle de l'ozone dans une atmosphère « naturelle » :

La formation de l'ozone provient principalement de la photolyse de NO_2 à des longueurs d'ondes inférieures à 420 nm :



Il s'établit un équilibre photo stationnaire entre NO_2 , NO et O_3 (*Figure 1.9.A*) et la concentration en ozone est donnée par la relation :

$$[\text{O}_3] = (J_{\text{NO}_2}/k) \times [\text{NO}_2]/[\text{NO}] \quad (\text{éq 1.39})$$

avec J_{NO_2} : Constante de photolyse de NO_2 (s^{-1})

k : constante de vitesse de la réaction entre NO et NO_2 ($\text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)

Or ce seul mécanisme ne peut expliquer l'accumulation de l'ozone dans la troposphère principalement en zone urbaine, en effet NO et O_3 sont produits en quantités égales. Il faut un processus reconvertissant NO en NO_2 sans consommer O_3 . C'est le rôle tenu par les COV dans les cycles de pollution photo-oxydante. Cette production de NO_2 à partir de NO par l'intermédiaire d'une chaîne complexe de réactions photochimiques n'est possible que si des réactifs radicalaires provenant de la dégradation des COV sont présents (*Figure 1A.9 B*). Pour exemple, nous détaillerons ici le cas général de la photo-oxydation de COV par le radical OH° qui produit des espèces intermédiaires très réactives de type RO_2° (radicaux peroxy) qui court-circuitent l'oxydation de NO par O_3 et permet l'accumulation de O_3 [Monod A. et al., 1998]. La complexité de ce mécanisme évolue rapidement avec la taille du composé de départ mais également de part le fait que des centaines d'espèces hydrocarbonées peuvent être détectées dans l'atmosphère.

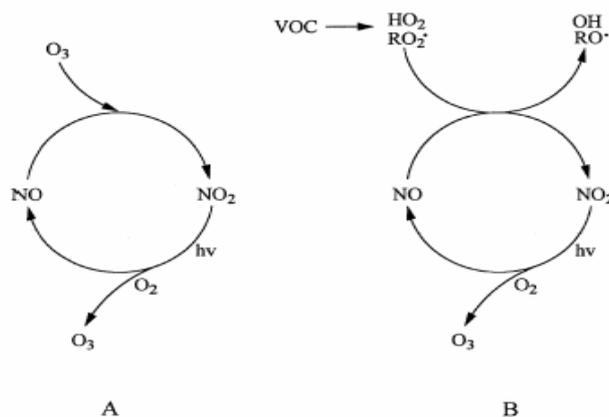
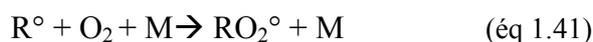


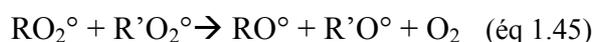
Figure 1A.9 : Schémas de formation de l'ozone en atmosphère naturelle (Figure 1A.9.A) et en atmosphère polluée (COV) (Figure 1A.9.B) [Atkinson R., 2000]

2A1 3.2 Cycle de l'ozone - Dégradation des COV :

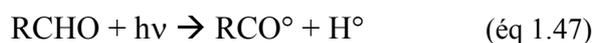
La forte présence de composés COV majoritairement issus des activités humaines caractérise une atmosphère dite « polluée ». Le principe des mécanismes d'oxydation troposphérique des COV repose sur le fait comme nous avons pu le voir ci dessus qu'ils vont perturber le cycle de l'ozone en offrant d'autres voies d'oxydation au NO et permettre ainsi la formation d'ozone en se dégradant. La durée de vie des COV présents dans l'atmosphère est lié d'une part à leur propre réactivité et d'autre part à la concentration de radicaux libres présents (radicaux OH°) qui initient la dégradation. Il y a génération de radicaux organique et peroxyde (HO₂° et RO₂°) qui vont oxyder NO en NO₂.



Les RO₂° formés peuvent par réaction avec l'oxygène pour générer des radicaux HO₂° ou réagir avec d'autres radicaux peroxydes HO₂° ou R'O₂° et conduire à la formation de composés carbonylés et de radicaux RO°



Les radicaux HO_2° et RO_2° en tant qu'agent oxydant peuvent oxyder le NO. Par ailleurs, les aldéhydes qui ont été formés précédemment peuvent se photolyser et fournir ainsi des radicaux supplémentaires ou bien des radicaux carbonylés qui engendreront des radicaux peroxy-carboxyles (RC(O)O_2°)



Par réaction avec le NO_2 , les radicaux RC(O)O_2° conduisent à la formation de nitrates de peroxyacyles (dont le principal est le PAN produit à partir de l'acétaldéhyde, $\text{R}=\text{CH}_3$)



Lors de ces mécanismes de dégradation des COV, il y a généralement formation de radicaux qui peuvent par différentes voies oxyder soit le NO ou le NO_2 sans consommation d'ozone et ainsi contribuer à son accumulation au niveau de la troposphère (pic d'ozone). La *Figure 1A.10* présente schématiquement les réactions du cycle de l'ozone et de manière simplifiée les principales réactions de l'oxydation des COV qui viennent perturber le cycle stationnaire.

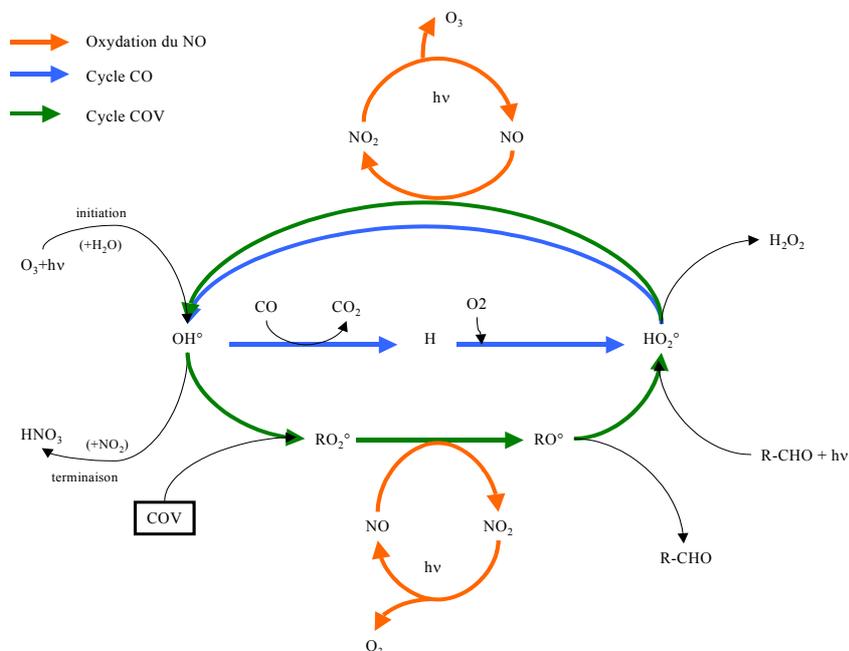


Figure 1A.10 : Schéma simplifié d'oxydation des COV induit par le radical OH et impact sur la formation d'ozone troposphérique [Pajot K., 2000]

La pollution atmosphérique combine à la fois des facteurs physiques et des facteurs chimiques ce qui en fait toute sa complexité. La plus grande part de cette pollution provient des divers rejets de polluants primaires et de leur transformation en polluants secondaires. Parmi ces polluants, les COV jouent un rôle de plus en plus important notamment dans la formation d’ozone. La part de ces espèces est assez conséquente pour le secteur des transports routier (24% COV émis par ce secteur en France en 2002). Ce qui a amené ce présent travail d’évaluation des COV issus des émissions automobile avec un souci de connaître leur devenir et notamment de voir leur influence sur la formation d’ozone. Dans ce second chapitre nous nous pencherons sur les émissions véhiculaires en évoquant leurs origines, leurs devenirs et leurs impacts sur la pollution atmosphérique.

Chapitre IB Les émissions véhiculaires :

Lors de la présentation des différents paramètres et processus entraînant la pollution atmosphérique, nous avons souvent évoqué le secteur des transports qui est une source importante de polluants primaires favorisant de ce fait la formation de polluants secondaires. Dans cette seconde partie, nous approfondirons les connaissances sur ce secteur en nous focalisant sur des composés non réglementés tels que les COV, et nous exposerons les moyens d’évaluer ces polluants par mesures.

1B1 Les émissions automobiles : formation, composition, normes et législation:

1B1 1. Présentation des polluants automobiles:

Les polluants provenant des gaz d’échappement automobile appartiennent globalement aux grandes familles des polluants atmosphériques. On retrouve en effet les oxydes de carbone (CO, CO₂), les composés azotés regroupés sous le terme NO_x (NO et NO₂) et le protoxyde d’azote N₂O, les composés organiques qui rassemblent les COVNM (hydrocarbures non méthaniques et composés carbonylés), le méthane (CH₄), les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques). Dans le cas d’utilisation de gazole non désulfuré nous pouvons retrouver des composés soufrés, et l’emploi de carburants plombés, peut engendrer la présence de composés halogénés (halogénures, bromures et chlorures de plomb qui produisent dans l’atmosphère HBr et HCl). Il est à noter que ces derniers composés

sont en baisse du fait de la diminution progressive de ce type de carburant. Avec l'augmentation des véhicules diesels, la présence de composés métalliques (zinc des lubrifiants et impureté cadmium) et de particules organiques (suies) à l'échappement est à considérer. Le *Tableau 1B.2* présente les quantités respectives de ces principaux polluants pour le secteur d'activité Transport Routier pour tous les types de véhicule en France.

Composés	Quantité émise en kt/an
SO ₂	23,2
NO _x	695,2
COVNM	425,1
CO	2351
CO ₂	128,9

Tableau 1B.2 : Quantité de polluants (kt/an) émis par le secteur transport routier pour les principaux polluants issus des émissions véhiculaires [CITEPA, 2004].

La majorité de ces polluants émis à l'échappement (polluants primaires) contribue à la formation de polluants dits secondaires. Si certains de ces composés sont bien connus pour leurs effets toxiques et sont soumis à réglementation, d'autres sont moins souvent mesurés et leur impact est beaucoup moins considéré. On distingue ainsi les polluants réglementés, qui comprennent les espèces telles que les oxydes de carbone, les oxydes d'azote et les hydrocarbures totaux et les particules, et les polluants non réglementés qui englobent principalement les COV (composés carbonylés et hydrocarbures), les HAP.

1B1 2. Formation des polluants :

Dans le cas idéal d'une combustion complète, les produits formés sont majoritairement du dioxyde de carbone CO₂ et de l'eau H₂O. Or ce cas idéal n'est quasiment jamais atteint du fait des temps très courts laissés aux différents processus chimiques d'oxydation, des manques d'homogénéité des mélanges carburés et des variations rapides de température au sein de la chambre de combustion qui compose le moteur. Ceci conduit à la présence de produits de combustion incomplète à l'échappement. Les polluants formés et émis par les moteurs sont les mêmes quel que soit le type de combustion, seules les quantités relatives varient avec le type de combustion, la conception interne, la géométrie, et les conditions de fonctionnement [Degobert P., 1992]. Nous pouvons à titre d'exemple montrer un paramètre influant sur les émissions : la richesse du mélange carburé Φ (rapport carburant / air). Comme le montre la

Figure 1B.11, les comportements à l'émission sont différents en fonction de la valeur de la richesse du mélange du carburant.

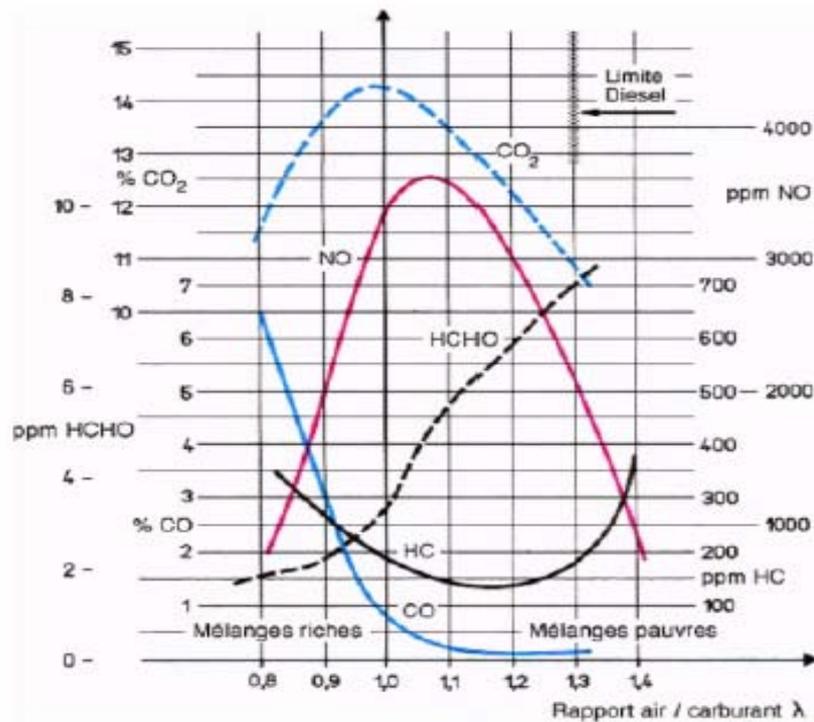


Figure 1B.11 : Évolution des émissions de polluants en fonction de la richesse du mélange [Degobert,1992]

L'évolution des concentrations des différents polluants en fonction de la richesse, montre qu'il n'existe aucune zone de réglage susceptible de réduire simultanément l'ensemble des polluants. Un fonctionnement en milieu très pauvre réduit les niveaux de CO, CO_2 , NO mais engendre une augmentation des HC et également de HCHO, par la difficulté de propagation de la flamme dans ces conditions, qui produit donc plus d'imbrûlés. De façon générale, on essaie de se rapprocher de la stœchiométrie (rapport air/carburant = inverse de la richesse = 1) et le traitement des polluants est réalisé par un système catalytique extérieur au moteur.

1B1 2.1 Formation des oxydes d'azotes:

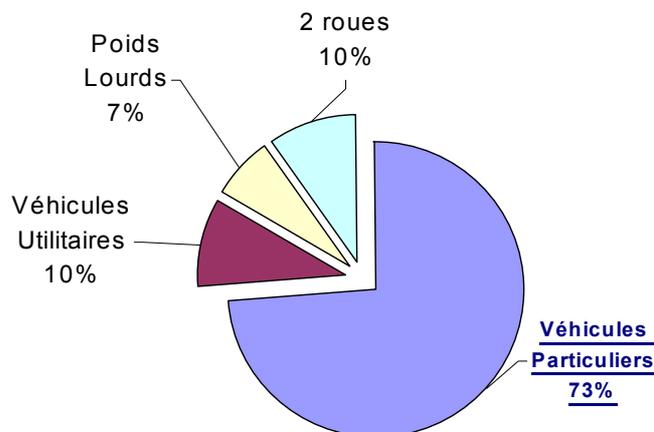
L'oxyde nitrique (NO) est l'oxyde d'azote prédominant qui se forme, par oxydation, lors de phénomènes de combustion dans un moteur. Sa source principale est l'azote moléculaire de l'air utilisé comme comburant dans les moteurs. Des conditions de hautes températures et des teneurs élevées en O₂ favorisent sa formation en grande quantité. La création de NO₂ quant à elle, peut être négligeable notamment dans le cas des moteurs à allumage commandé du fait de sa conversion rapide à l'état de NO. Pour les moteurs diesels, le NO₂ peut représenter jusqu'à 30% des NOx. Par ailleurs, il peut se former une faible quantité d'oxyde nitreux N₂O.

1B1 2.2 Formation du monoxyde de carbone:

La formation du monoxyde de carbone (CO) dépend principalement de la richesse du mélange carburé. Dans des conditions de combustion trop riche, le défaut d'oxygène entraîne une combustion incomplète et la teneur en CO augmente régulièrement avec la richesse. Dans le cas de moteur à allumage commandé, les émissions de CO sont significatives, du fait du fonctionnement qui est proche de la richesse 1 en pleine charge et au démarrage avec le starter (*Figure 1B.11*). Dans le cas du moteur diesel, le fonctionnement en mélange globalement pauvre entraîne des émissions plus faibles que celles du moteur à allumage commandé. Cependant l'hétérogénéité du mélange et des défauts locaux d'oxygène, ainsi que des niveaux de température et des temps de séjour insuffisants peuvent engendrer la formation de CO.

1B1 2.3 Formation des composés organiques volatils non méthaniques:

Les composés organiques volatils non méthaniques (COVNM) également appelés hydrocarbures imbrûlés, proviennent de la combustion incomplète des hydrocarbures entrant dans la composition des carburants. Les émissions relatives aux transports routiers représentent un quart des émissions totales anthropiques de COV tous secteurs confondus (*Figure 1A.5*). Dans ce secteur, les véhicules particuliers représentent les plus forts émetteurs avec une part de 73% (*Figure 1B.12*). Ces composés sont plus ou moins nocifs et ont des réactivités différentes aux cours des transformations chimiques qu'ils subissent au sein de la troposphère. [Carter W.P.L, 1994].



Source CITEPA/CORALIE / Format Secten février 2004

Figure 1B.12 : Répartition des émissions de COV suivant les différentes catégories de véhicules en France en 2003.

1B1 2.4 Formation de particules :

Les particules formées à l'échappement présentent une composition complexe. Elles peuvent être composées de particules minérales, de particules organiques (suies) ou d'un mélange des deux. Ces produits se retrouvent principalement dans les moteurs diesels. Les fractions organiques peuvent contenir des hydrocarbures aliphatiques de forte masse moléculaire, des aromatiques et poly-aromatiques, et la fraction inorganique peut être constituée d'acide sulfurique provenant du soufre présent dans les carburants. La composition de ces particules varie suivant les caractéristiques du carburant, du mode de fonctionnement et de la conception et du réglage du moteur. Pour la taille des particules, celle-ci s'étend sur une large gamme allant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de micromètres. Mais la plupart des particules émises ont une taille comprise entre 0,05 et 0,3 μ m et de ce fait ont un impact sur la santé non négligeable car elles peuvent pénétrer profondément dans les voies respiratoires et présenter ainsi des risques sanitaires.

1B1 3. Réglementation et mesures :

En ce qui concerne les polluants automobiles, la plupart des pays a adopté des réglementations afin de fixer des valeurs limites d'émissions sur un certain nombre d'entre eux, à des fins d'homologation ou de conformité de production. Des méthodes d'essais,

suivant des procédures précises établies par des réglementations propres à chaque pays, servent à l'établissement des normes d'émission. Différents cycles réglementaires ont été établis de façon à prendre en compte la spécificité de chaque pays. Ces cycles sont représentatifs de conditions de conduites simulées par une succession de différents régimes moteurs sur des durées établies. Il serait bien trop long d'évoquer ici l'ensemble de ces normes, chacune ayant ses propres caractéristiques au niveau des modes de conduite. Nous ne présenterons, de ce fait, que les normes les plus couramment employées, et faisant référence dans le domaine des émissions automobiles, à savoir les normes européennes et les normes américaines.

1B1 3.1 Les normes européennes :

Les premières directives européennes relatives à l'homologation des véhicules particuliers ont vu le jour en 1970 (*Directive 70/220/ECE*), et ont été mises en application en 1972. A partir de cette date, les limites réglementaires ECE 15 ont évolué avec une sévérité croissante [ECE 15-01(*Directive 74/290/EC*); ECE 15-02 (*Directive 77/102/EC*); ECE 15-03 (*Directive 78/665/EC*) et ECE 15-04 (*Directive 83/351/EC*)]. En 1992, les normes EURO I [*Directives 91/441/EC*] marquent principalement la généralisation de la catalyse pour les véhicules particuliers Essence. En 1996, les normes EURO II [*Directive 94/12/EC*] entraînent une différenciation entre les technologies Essence ou Diesel, et la réduction du taux de soufre dans les gazoles. Ceci entraîne des normes d'émission de CO plus stricte, mais autorise en contre partie plus d'émissions de NOx sur les diesels que pour les essences. Les normes EURO III et EURO IV [*Directive 98-69 EC*] portent plus sur la réglementation plus stricte concernant la qualité des carburants : pour les diesels, l'indice de cétane minimum imposé est de 51 (2000) et la concentration limite en soufre est de 350 ppm pour la période 2000-2005 et sera abaissé à 50 ppm à partir de 2005 et pour les essences, la concentration maximum tolérée en soufre passera de 150 ppm en 2000 à 50 ppm en 2005. Ces normes sont établies selon des procédures d'analyse bien définies mettant en œuvre généralement la méthodologie du banc dynamométrique sur lequel les véhicules sont soumis à des cycles de conduite normalisés. Ces cycles normalisés sont établis de manière à contrôler un règlement donné dans des conditions de mesure les plus reproductibles possibles. De ce fait ils sont souvent constitués de profils de vitesses linéaires fortement éloignés des conditions réelles de circulation avec de fortes variations instantanées de vitesse. De plus les rapports de boîte de vitesses sont

identiques pour tous les véhicules testés quelque soit leur puissance. Les plus courants de ces cycles sont présentés ci-dessous.

✓ *Cycle normalisé européen MVEG ou NEDC :*

Le cycle dénommé MVEG (Motor Emission Vehicle Group) débute par une période de ralenti de 40 secondes durant laquelle les gaz d'échappement ne sont pas prélevés. Par la suite la phase de préchauffage moteur de 40 secondes utilisé avant le début de mesure des émissions a été supprimée et le cycle ainsi établi, a été dénommé NEDC (New European Driving Cycle). Ce cycle NEDC se décompose en 2 parties : la partie ECE 15 (Economic Commission for Europe) et l'extension extra-urbaine EUDC (Extra-Urban Driving Cycle). La première partie (ECE) correspond à une répétition (4 fois) d'un parcours type urbain fluide et relativement lent, établi en 1962 par l'UTAC (Union Technique de l'Automobile et du Cycle) à partir de conditions de conduite observées dans la ville de Paris. La seconde partie (EUDC) représente un parcours péri-urbain avec des vitesses plus importantes. Pour ce cycle réglementaire, les passages de rapport de boîte de vitesses sont dits « imposés », c'est à dire effectués à des instants bien précis au cours du cycle. (*Figure 1B.13*)

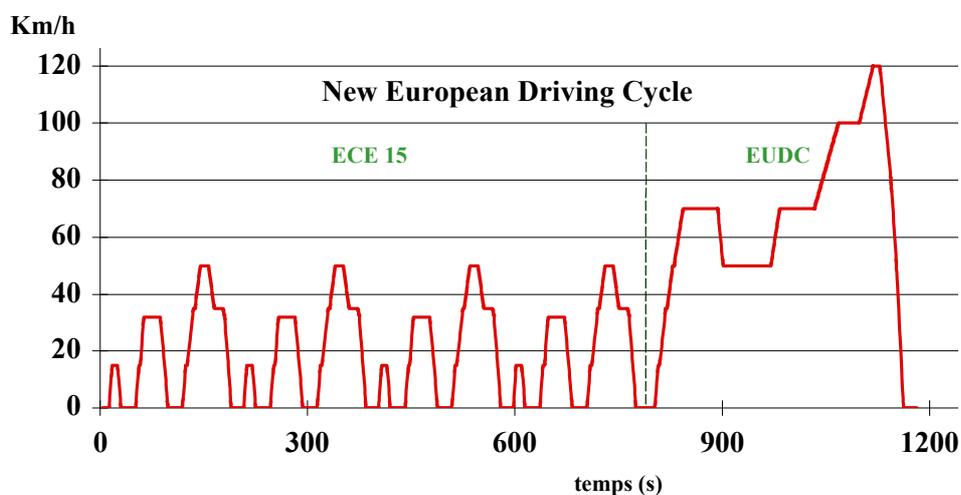


Figure 1B.13 : Cycle normalisé Européen NEDC (ECE 15+EUDC).

Pour les véhicules particuliers, les normes d'émissions ou normes d'homologation, ont suivi l'évolution des différentes directives. Les *Tableau 1B.3* et *Tableau 1B.4* donnent l'évolution des normes des polluants réglementés pour les différents types de véhicules particuliers essence et diesel. Le cycle normalisé utilisé pour l'établissement des valeurs des normes d'émission est ici précisé et les normes sont données en g / km .

Norme Directive	Cycle	Dates d'application	CO (g/km)	HCT (g/km)	HCT+NOx (g/km)	NOx (g/km)	Particules (g/km)
ECE 15-04 ⁽¹⁾ 83/351/EC	ECE 15	01/10/1986	16,50	-	5,06	-	-
EURO 1 91/441/EC	MVEG	21/12/1992	2,72	-	0,97	-	0,140
EURO 2 – IDI EURO 2 – ID 94/12/EC	MVEG MVEG	01/01/1996 01/01/1997	1,00 1,00	- -	0,70 0,90	- -	0,080 0,100
EURO 3 98/69/EC	NEDC	01/01/2001	0,64	-	0,56	0,50	0,050
EURO 4 98/69/EC	NEDC	01/01/2006	0,50	-	0,30	0,25	0,025

⁽¹⁾ Valeurs pour un véhicule moyen de 1130kg, et de cylindrée comprise entre 1,4 et 2,0 L.

Tableau 1B.3 : Evolution des normes d'émission pour l'homologation des véhicules particuliers diesels de l'Union Européenne.

Norme Directive	Cycle	Date d'application	CO (g/km)	HCT (g/km)	HCT+NOx (g/km)	NOx (g/km)	Particules (g/km)
ECE 15 ⁽¹⁾ 70/220/EC	ECE 15	01/09/1972	33,10	2,32 ⁽²⁾	-	-	-
ECE 15-01 ⁽¹⁾ 74/290/EC	ECE 15	01/10/1976	26,40	1,97 ⁽²⁾	-	-	-
ECE 15-02 ⁽¹⁾ 77/102/EC	ECE 15	01/10/1980	26,40	1,97 ⁽²⁾	-	2,96	-
ECE 15-03 ⁽¹⁾ 78/665/EC	ECE 15	01/10/1981	21,50	1,75 ⁽²⁾	-	2,52	-
ECE 15-04 ⁽¹⁾ 83/351/EC	ECE 15	01/10/1986	16,50	-	5,06	-	-
EURO 1 91/441/EC	MVEG	31/12/1992	2,72	-	0,97	-	-
EURO 2 94/12/EC	MVEG	01/01/1997	2,20	-	0,50	-	-
EURO 3 98/69/EC	NEDC	01/01/2001	2,30	0,20	-	0,15	-
EURO 4 98/69/EC	NEDC	01/01/2006	1,00	0,10	-	0,08	-

⁽¹⁾ Valeurs pour un véhicule moyen de 1130kg, et de cylindrée comprise entre 1,4 et 2,0 L.

⁽²⁾ Mesure des hydrocarbures par Infra Rouge Non Dispersif (mesure par Détecteur à Ionisation de Flamme pour les autres valeurs) .

Tableau 1B.4 : Evolution des normes d'émissions pour l'homologation des véhicules particuliers essences de l'Union Européenne.

1B1 3.2 Les normes américaines :

Suite à des études menées en Californie durant les années 1950 et aux pressions des scientifiques, les premières réglementations concernant l'élimination des émissions de gaz carter et une limitation des émissions de CO et des HC ont vu le jour en 1959 pour la Californie. Ces réglementations californiennes, appliquées pour les véhicules produits à partir

de 1966, ont été étendues dans le *Federal Register* pour constituer les premières normes fédérales de contrôle des émissions applicables aux véhicules de l'année modèle 1968.

Les Etats-Unis ont ainsi été le premier pays à instaurer une réglementation des émissions de polluants automobiles. Ces valeurs réglementaires sont exprimées en g/mile et mesurées suivant le cycle FTP-75. En ce qui concerne les normes d'émission et leur évolution, le Clean Air Act Amendements (CAAA) a établi en 1990 deux phases de réglementation nommées Tier1 (publiée en 1991 et appliquée à partir de 1994 avec une mise en place définitive en 1997) et Tier 2 adoptée en 1999 et qui sera opérationnelle sur la période 2004-2009. En parallèle aux réglementations fédérales, il existe des réglementations propres aux états telle que la réglementation californienne. Le *Tableau 1B.5* présente un comparatif des valeurs des normes d'émissions fédérales aux normes de l'état de Californie où, comme nous pouvons le voir, la réglementation est plus stricte. Ces réglementations sont plus sévères et elles sont données par la California Air Resources Board (CARB) qui classe les véhicules selon différentes catégories basées sur leur niveau d'émission. Les différentes abréviations utilisées dans ce tableau sont ainsi définies :

TLEV: Transitional Low Emission Vehicles

LEV: Low Emission Vehicles

ULEV: Ultra Low Emission Vehicles

ZEV: Zero Emission Vehicles (correspond aux véhicules électriques)

Il est à noter que les limites d'émissions citées dans le *Tableau 1B.5* sont appliquées à tous types de motorisation sans distinction du carburant utilisé. La particularité des normes américaines tient au fait qu'elles sont fonction de l'âge du véhicule et sont réévaluées sur la vie totale du véhicule : les niveaux d'émissions sont contrôlés à 50000 et 100000 miles. D'autre part ces normes prennent en compte et imposent la mesure de polluants qui ne sont pas encore réglementés en Europe comme le Formaldéhyde, ou les NMOG (Non Methanic Organic Gases) . Les NMOG qui représentent la somme des hydrocarbures gazeux non méthaniques et des composés carbonylés pondérés par un facteur de réactivité (RF), sont définis de la manière suivante:

$$NMOG = NMHC \times RF + \sum_{i=1}^n (\text{Carbonylé})_i \times (RF)_i$$

Le facteur de réactivité est dénommé RF et ce terme est fonction de la nature des composés [Guibet J.C, 1997- Degobert P., 1992].

	Norme	50000 miles/5 ans					100000 miles/10 ans ^d					
		NMOG ^a	CO	NOx	Part.	HCHO	NMOG ^a	CO	NOx	Part.	HCHO	
Fédérale	Tier 1	0,250	3,4	0,40 ^b	0,08	-	0,310	4,2	0,6 ^c	0,1	-	
	Tier 2	niveau 10	0,125	3,4	0,40	-	0,015	0,156	4,2	0,60	0,08	0,018
		niveau 8	0,100	3,4	0,14	-	0,015	0,125	4,2	0,20	0,02	0,018
		niveau 3	-	-	-	-	-	0,055	2,1	0,03	0,01	0,011
Californie	TLEV	0,125	3,4	0,4	-	0,015	0,156	4,2	0,60	0,08	0,018	
	LEV	0,075	3,4	0,2	-	0,015	0,090	4,2	0,30	0,08	0,018	
	ULEV	0,040	1,7	0,2	-	0,008	0,055	2,1	0,30	0,04	0,011	
	ZEV	0,000	0,0	0,0	0,00	0,000	0,000	0,0	0,00	0,00	0,000	

a – COVNM pour la norme Tier 1

b - 0,7 pour les diesel

c - 1,25 pour les diesel

d - 120000 miles pour la norme Tier 2

Tableau 1B.5 : Normes d'émission nationales des Etats-Unis Tier 1 et Tier 2 et normes californiennes TLEV, LEV, ULEV et ZEV pour les véhicules particuliers, FTP-75, g/mile

✓ Cycle FTP 75

Ce cycle comprend une première phase dite FTP 72 (Federal Test Procedure) qui se décompose elle-même en deux phases, l'une appelée « phase transitoire froide » (FTP-72-1) et la seconde appelée « phase stabilisée » (FTP-72-2). Cette seconde phase représente la « phase transitoire chaude ». L'allure de cette phase est présentée sur la *Figure 1B.14*. Un arrêt moteur de 10 min poursuit le test puis la séquence FTP-72-1 est répétée dans une troisième et dernière phase et constitue ainsi le cycle FTP 75 comme le montre la *Figure 1B.15*. Ce cycle a pour vitesse moyenne et maximale respectivement 21,3 miles/h (soit 34,3 km/h) et 56,7 miles/h (soit 91,2 km/h). Sur ce cycle, les émissions sont exprimées en g/miles. Ce cycle dit « réel » se caractérise par un parcours urbain et provient d'une étude sur les modes de conduite effectuée à Los Angeles en 1972. Les passages de boîte de vitesses sont imposés à des moments précis du cycle.

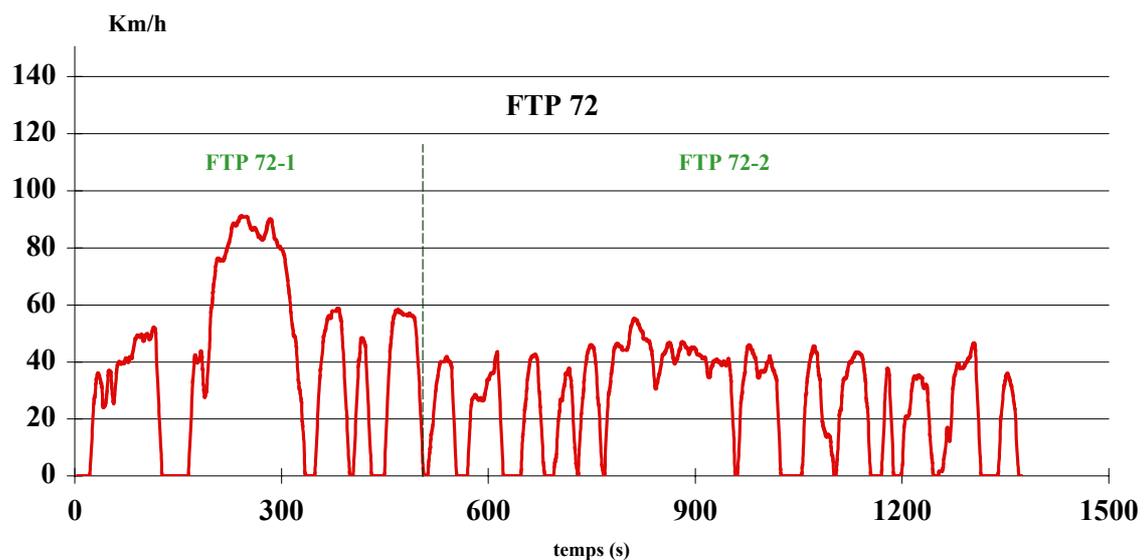


Figure 1B.14 : Phase FTP72 du cycle américain

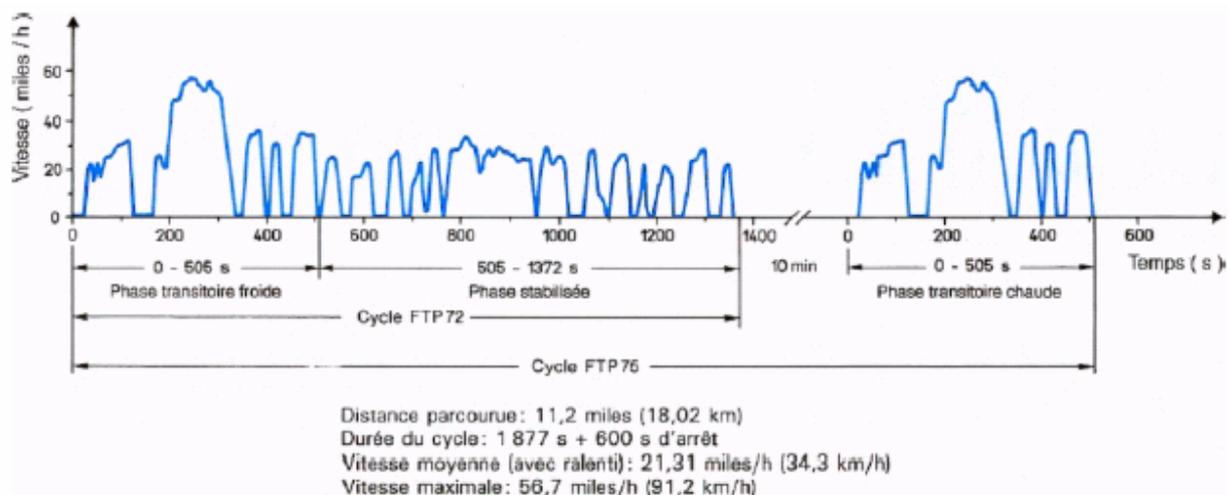


Figure 1B.15 : Cycle américain FTP 75

Les cycles normalisés, et notamment dans notre cas, les cycles européens, sont souvent jugés un peu éloignés des conditions de conduite « réelles » avec des transitions trop linéaires et plus adapté au trafic actuel. Dans le cadre de notre étude, ce sont des cycles « représentatifs » qui seront utilisés. Ce type de cycle a été élaboré à partir de données obtenues par mesure sur systèmes embarqués [André M., 1998]. Leurs caractéristiques seront présentées dans la suite de ce mémoire. La mise en œuvre de ces cycles est entreprise afin de se rapprocher au mieux des conditions réelles de conduite et ainsi d'avoir une représentation plus juste des émissions véhiculaires.

2B1 Paramètres influant sur les émissions automobiles :

Les paramètres relatifs à une voiture sont extrêmement nombreux. Il faut à la fois tenir compte des paramètres propres au véhicule (technologie moteur) et des facteurs externes (trajet, mode de conduite, météo, relief, altitude ...). Tous ces éléments influent directement ou indirectement sur les émissions en sortie d'échappement. De nombreuses études ont souligné ces variations sur l'émission des polluants réglementés. Le cas des polluants non réglementés est moins souvent relaté dans la littérature.

2B1 1. Caractéristiques propres aux véhicules :

Une des premières caractéristiques propres au véhicule est sa motorisation (moteur essence ou diesel). Les différences de fonctionnement de chacun de ces moteurs apportent des variations sur la composition des polluants émis à l'échappement. Nous pouvons citer à titre d'exemple le cas bien connu des particules émises majoritairement par la motorisation diesel. De plus, au sein d'une même motorisation, il peut y avoir des différences de conception, de géométrie de la chambre de combustion (position des soupapes, des injecteurs...). A ces paramètres d'ordre technique nous pouvons ajouter l'entretien du véhicule et notamment l'état du catalyseur si le véhicule est muni d'un système catalytique. En effet des différences de maintenance amènent des niveaux d'émission différents : dans le cas d'un réglage moteur, nous pouvons avoir des variations de 10 % des teneurs en CO, HCT et CO₂ [Joumard R. et al., 1990]. A la maintenance du véhicule vient s'ajouter l'âge du véhicule et l'âge du catalyseur qui engendrent des inhomogénéités dues à des encrassements, usures ou détériorations moteur ou à des dégradations du système de traitement des gaz d'échappement. Ce fait amène des variations sur la consommation de carburant et donc indirectement des variations sur les émissions véhiculaires.

A ces caractéristiques propres à chacun des véhicules viennent s'ajouter les paramètres externes aux véhicules qui influent sur les émissions à l'échappement.

2B1 2. Caractéristiques externes aux véhicules :

2B1 2.1 Influence du trajet ou cycle de conduite :

En fonction du type de conduite auquel un véhicule est soumis, des vitesses atteintes et des différentes phases d'accélération ou de ralentissement, c'est à dire en fonction des différentes

conditions cinématiques, les valeurs des émissions de polluants sont plus ou moins affectées. Par approximation, la vitesse moyenne d'un trajet peut être considérée comme un des paramètres connu comme étant le plus influant sur la valeur des émissions. Cette variable peut caractériser un type de conduite urbain, routier ou encore autoroutier. Plusieurs études ont montré que ce paramètre a une importance sur les émissions réglementées, [Joumard R. et al, 1990 et 1995; Alhvik P. et al, 1997] par une décroissance des émissions lors de l'augmentation de la vitesse moyenne. La même tendance est constatée concernant les rejets des COV [Bailey J.C. et al., 1990]. Le cycle de conduite et sa cinématique sont donc des paramètres non négligeables à prendre en compte lors de la détermination des facteurs d'émission (FE) des polluants.

L'allure du trajet, la pente de la route influent sur l'augmentation ou la diminution de la résistance du véhicule à la charge. La masse du véhicule accentue ce phénomène et contribue d'autant plus à l'augmentation de la consommation et donc des émissions polluantes. Des paramètres tels que l'altitude et les conditions climatiques (vent, température, pluie, l'humidité de l'air et de la chaussée) [Joumard R. et al, 1995] sont également des éléments à considérer et qui sont susceptibles de faire fluctuer les teneurs des différents polluants émis à l'échappement.

2B1 2.2 Influence des conditions thermiques :

Au niveau de l'aspect thermique des véhicules, deux températures sont à prendre en compte, d'une part la température du moteur et d'autre part la température externe. Lors de sa mise en route, un moteur n'atteint pas immédiatement un état thermique « stabilisé » encore appelé état d'équilibre. Il passe par une phase dite de « démarrage à froid ». Une fois l'équilibre thermique atteint le moteur est dit en « mode chaud ». Au « démarrage à froid », les émissions polluantes sont souvent plus élevées car les processus de combustion sont perturbés par le fait que les conditions d'équilibre ne sont pas atteintes [Joumard R. et al, 1995]. En ce qui concerne la température ambiante, cette variable peut intervenir sur les conditions de démarrage d'un véhicule et peut entraîner des perturbations sensibles au niveau des rejets de polluants, également sur le « mode chaud » d'un véhicule.

2B1 2.3 Influence du carburant :

Les carburants doivent répondre à un certain nombre de spécifications lors de leur formulation mais des différences peuvent survenir suivant les distributeurs. Ces variations influent sur la formation des polluants et le fonctionnement même des systèmes catalytiques : en effet pour les diesels, par exemple, une teneur importante en soufre dans le carburant a un impact sur les rejets, cet élément est connu comme étant un poison des métaux précieux qui constituent la phase active des pots catalytiques. La composition chimique du carburant affecte donc directement la composition des émissions à l'échappement. Il est à noter que dans notre cas le carburant utilisé est du carburant « courant » (Essence SP 95 / 98, Gazole...). L'utilisation de carburants de compositions spécifiques (ajouts d'additifs, MTBE...) étant difficile à mettre en œuvre au vu du nombre et des origines diverses des véhicules constituant le parc mis à notre disposition. L'influence de la nature et de la composition du carburant n'est donc pas considérée dans ce présent travail.

3B1 Techniques de mesures des polluants automobiles :

3B1 1. Méthodes de mesures :

Des techniques analytiques sont mises en œuvre pour la mesure des polluants issus des émissions véhiculaires et suivent différentes méthodologies. Dans les paragraphes qui suivent, seront présentées les méthodes les plus usitées.

3B1 1.1 Etudes sur bancs à rouleaux:

Cette technique de mesure des polluants automobiles (sur banc à rouleaux ou encore dit « banc dynamométrique ») est basée sur le principe de soumettre le véhicule à différents cycles de conduite. Le banc reproduit la charge et l'inertie du véhicule lors de son fonctionnement sur route. Les séquences (ou cycles) de conduites employées représentent divers profils de vitesses dans différentes situations de conduite (urbain, autoroutier, routier). L'échantillonnage des émissions véhiculaires est réalisé, au cours des tests, par l'intermédiaire d'un système de prélèvement à débit constant dénommé CVS (Constant Volume Sampling). A l'aide de ce système, l'échantillon est mené dans un tunnel de dilution puis quantifié, soit de manière directe par des analyseurs automatiques ou de manière indirecte par prélèvement sur cartouche suivi d'analyses. La mise en œuvre technique de ce procédé peut présenter des contraintes (mise à disposition de véhicules, utilisation du banc, analyse des prélèvements en

différé ...). Cette technique d'analyse sert de référence aux directives européennes (*Directive 98-69-EC*). L'avantage de cette méthode est qu'elle permet de réaliser des essais comparatifs sur diverses motorisations et technologies (essence ou diesel / non catalysé ou catalysé). Cette méthodologie a déjà fait l'objet de nombreuses études et permet la prise en compte de nombreux paramètres tels que la détermination de facteurs d'émission pour des parcs automobiles divers [Nelson P.F. et al.,1984; Sigsby J.E. et al.,1987; Duffy B.L. et al., 1998 et 1999], de l'impact de la formulation des carburants [Hoeckman K.S, 1992 ; Schuetzle D. et al., 1994], de l'influence de la température ambiante [Ludikar D.,Westerholm R.,1999], et des systèmes de catalyse [Andersson S. et al.,1991].

Les études effectuées sur les COV spécifiés ne sont pas nombreuses en Europe en comparaison aux données concernant les polluants réglementés qui ont fait l'objet de projets d'étude tel que COST 319 (european COoperation in the field of Scientific and Technical research ou MEET (**M**ethodologies for **E**stimating **E**missions from **T**ransport). De manière générale, les hydrocarbures sont mesurés dans leur globalité (COV totaux) et peu d'études concernent la détermination des COV spécifiés [Schmitz T. et al., 2000 ; Fontaine H., 2000 ; Flandrin Y., 2002].

3B1 1.2 Etudes sur bancs moteur :

Cette technique est principalement utilisée dans le cas de véhicules plus lourds (Véhicules utilitaires ou poids lourds) qui imposent plus de contraintes sur un banc à rouleaux. Le banc à moteur, comme son nom l'indique, simule plus particulièrement le fonctionnement moteur du véhicule. Il est généralement employé par les constructeurs automobiles pour valider les performances de leurs moteurs et carburants vis à vis des normes environnementales imposées [Zervas E. et al., 1999 et 2001]. Cette méthode s'applique difficilement à l'évaluation d'émissions représentatives d'un parc de véhicules. Il peut permettre la détermination des émissions unitaires relatives à un modèle de véhicule, par exemple pour les VU (Véhicules Utilitaires). Plus centrée sur les émissions en sortie de moteur et travaillant sur des régimes moteur stabilisé, la prise en compte des conditions réelles d'utilisations du véhicule n'est pas représentée par cette technique.

3B1 1.3 Etudes par systèmes embarqués :

Une autre méthode d'évaluation des facteurs d'émissions consiste en un système « embarqué » (système type mini-CVS) installé dans le coffre d'un véhicule. Ce dernier parcourt un itinéraire défini et caractéristique d'un mode de conduite (autoroutier, rural, urbain). Il permet de se placer dans des conditions de conduites réelles et d'étudier différents styles de conduite (conduite souple, sportive...) ou de relater des situations de trafic (trafic fluide, congestionné, ...). Des études ont été menées en ce sens en Europe [De Viegler I., 1997 ; Zielinska B. et al., 1996]. Cette méthode paraît simple, mais elle présente certains désavantages et certaines contraintes. En effet, cette technique s'avère assez « lourde » en pratique dès sa mise en œuvre (équipement du véhicule, embarquement du matériel d'analyse) et il est difficile d'avoir une reproductibilité des conditions réelles de conduite de par leur grande variabilité. Il serait nécessaire d'effectuer un grand nombre d'essais sur le même véhicule pour récolter des données représentatives sur un circuit donné. Le facteur météorologique peut influencer également ainsi que des problèmes analytiques tels que l'air de dilution du mini-CVS qui peut être pollué par les gaz d'échappement des véhicules avoisinants. L'ensemble de ces contraintes fait que cette technique est peu employée pour la détermination des émissions de COV individuels [Bailey J.C,1990].

3B1 1.4 Etudes en tunnel et en bord de route:

Dans cette situation, les émissions sont évaluées dans un tunnel où le flux de véhicules traversant le tunnel et le débit de ventilation sont connus. Cette méthodologie permet de retracer les profils d'émission d'un échantillon de véhicules ou d'étudier les caractéristiques de circulation représentatives d'une route donnée [Zielinska B. et al, 1996]. Un certain nombre de paramètres est pris en considération de manière réelle: la variabilité des conditions de trafic, la répartition du parc automobile, et la prise en compte du trafic des « poids lourds ». Cette méthodologie est assez utilisée du fait de sa facilité de mise en œuvre et a déjà fait l'objet d'un certain nombre d'études au Etats-Unis [Fraser M.P. et al, 1998], en Australie [Duffy B.L et al, 1996] et en Europe [Haszpra L., Szilagyi I., 1994 ; John C. et al., 1999 ; Touaty M., Bonsang B., 2000]. L'inconvénient de cette technique est qu'elle ne peut être utilisée qu'à une échelle locale et les profils d'émission ainsi déterminés sont ponctuels. Ces mesures permettent une évaluation des niveaux et de la nature des émissions véhiculaires

globalisées sur un ensemble de véhicules. Comme les mesures effectuées dans les tunnels, les mesures de bords de route ont une application ponctuelle.

Ces deux dernières techniques ne permettent pas d'évaluer des facteurs d'émissions pour les modèles d'inventaires mais peuvent servir d'outil pour vérifier sur le terrain, la validité des facteurs d'émission mesurés effectués sur banc à rouleaux. De plus, pour ces deux procédés de mesure, la qualité des mesures dépend fortement des conditions météorologiques et principalement du vent dispersant les polluants dans le tunnel ou dans l'air ambiant en bord de route.

La méthodologie que nous avons retenue dans le cadre de notre travail de recherche, est celle du banc dynamométrique. Les caractéristiques du banc ainsi que son mode de fonctionnement seront présentés par la suite dans ce mémoire. Après la présentation des divers processus de détermination des émissions véhiculaires, nous allons évoquer maintenant les méthodes d'analyses les plus courantes des composants prélevés. De la même manière les caractéristiques précises des méthodes que nous utilisons dans notre travail seront données par la suite.

3B1 2. Méthodes d'analyses :

Dans ce paragraphe sont explicitées brièvement les techniques les plus usitées dans la mesure des polluants automobiles. Nous distinguerons les techniques d'analyses pour les polluants réglementés (CO, CO₂, NO_x, HC totaux et particules) mettant en œuvre généralement des analyseurs qui permettent une mesure en continu ou mesure après stockage dans des sacs, puis les techniques de prélèvement et d'analyse généralement employées pour la mesure spécifique des COV.

3B1 2.1 Polluants réglementés :

Dans le dispositif d'analyse, le suivi des concentrations en polluants réglementés est réalisé par mesure avec des analyseurs automatiques mettant en œuvre différentes méthodes de détection.

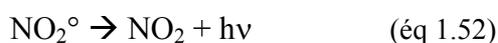
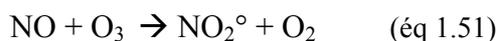
✓ *Mesures du monoxyde et du dioxyde de carbone :*

La méthode mise en œuvre est la méthode NDIR (ou IRND) (Infra Rouge Non Dispersif). La détection de ces composés est basée sur la méthode spectroscopique d'absorption dans l'IR. La

mesure de l'absorbance est effectuée respectivement à 2170 cm^{-1} pour le CO et à 2350 cm^{-1} pour le CO₂.

✓ *Mesures des oxydes d'azote :*

La technique de mesure des oxydes d'azote est basé sur le principe de la chimiluminescence : certaines réactions chimiques produisent de l'énergie lumineuse par dégagement de photon lors du retour à l'état stable d'une molécule excitée. La réaction sensible se produisant est la suivante :



L'émission du photon caractérisant le retour à l'état stable de la molécule de dioxyde d'azote excité est proportionnelle à la concentration en monoxyde d'azote.

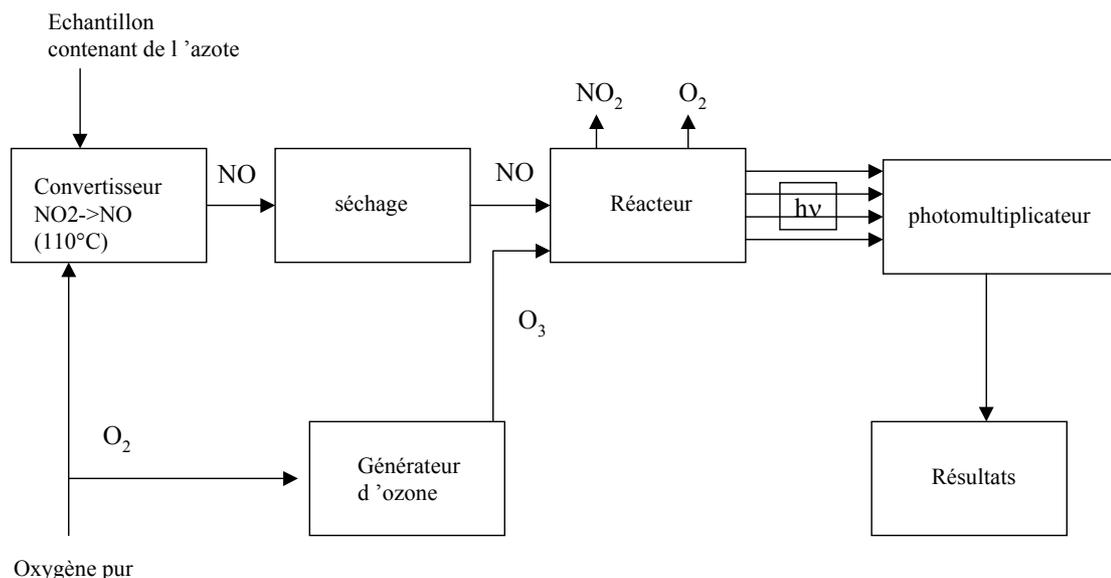


Figure 1B.16 : Schéma de principe d'un analyseur par chimiluminescence pour le dosage du monoxyde d'azote.

✓ *Mesures des hydrocarbures totaux :*

La technique de détection par ionisation de flamme (DIF) est souvent usitée pour la détermination de la teneur en hydrocarbures présents dans les effluents automobiles.

Le gaz à analyser est conduit dans un brûleur dont la combustion est assurée par un mélange air / hydrogène. Les atomes de carbone des hydrocarbures émettent un courant ionisant lorsqu'ils sont dissociés thermiquement dans le dard de la flamme du brûleur à haute température. Ce courant ionisant dont l'importance est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone du mélange analysé est exploité électroniquement pour déterminer la concentration en hydrocarbure. Ce phénomène s'applique principalement aux liaisons Carbone-Hydrogène des composés organiques. La concentration est exprimée par rapport à un composé de référence, généralement le propane (C_3H_8) ou le méthane (CH_4).

✓ *Mesures des particules :*

Ces composés peuvent être mesurés par différents procédés de filtration des gaz d'échappement, suivis d'une pesée différentielle de filtres de porosité donnée permettant ainsi de remonter à la masse des particules présentes dans les gaz d'échappement. Actuellement de nouvelles techniques telles que SPMS (Scanning Mobility Particle Sizer), DMA (Differential Mobility Analyser), EAA (Electronic Aerosol Analyser) permettent de mesurer le nombre de particules en fonction de leur taille, de même ELPI (Impacteur électrique à basse pression) permet de mesurer la masse des particules en fonction de leur taille.

Il est à noter qu'actuellement la taille des particules ne fait pas l'objet de réglementation et que seules les teneurs en masse pour ce polluant sont réglementées.

Les méthodes d'analyses évoquées ci-dessus permettent une estimation rapide des teneurs globales en polluants réglementés dans les gaz d'échappement. Les mesures sont menées à la fois en continue avec acquisition directe des valeurs et elles sont également évaluées par cycles de conduite après stockage des polluants dans des sacs Tedlar, permettant ainsi l'étude des profils d'émission des véhicules testés en laboratoire.

3B1 2.2 Polluants non réglementés :

Les polluants non réglementés sont plus complexes à détecter et à mesurer, du fait de leur faible concentration au sein des gaz d'échappement et de leur instabilité. Ils sont rarement mesurés de manière directe et nécessitent une phase de prélèvement et une phase d'analyse. Les techniques, les plus courantes pour chacun des composés étudiés sont explicitées ci-dessous.

a) Cas des COV spécifiques :

✓ *Techniques de prélèvements :*

Hydrocarbures :

La famille des hydrocarbures regroupe un grand nombre de molécules. Pour la séparation individuelle de chaque espèce, le recours à la technique de prélèvement suivi de l'analyse est préconisé. Ce principe requiert de conserver l'échantillon prélevé intact et d'assurer sa représentativité jusqu'à l'analyse finale. Pour la phase de prélèvement des COV on distingue ainsi 3 grandes méthodes :

- Stockage dans une enceinte (sacs Tedlar ou canister) sans pré-concentration préalable

Principalement employée pour les HC légers et concentrés cette méthode ne convient pas pour les faibles concentrations car seul un faible volume de l'enceinte (100 à 2000 μ l) est prélevé pour l'analyse.

- Piégeage des COV sur support solide à basse température puis extraction du produit par un solvant.

- Pré-concentration de l'échantillon sur un support solide composé de Tenax, carbosieve, carbotrap...

Ces supports piègent les molécules contenues dans les effluents gazeux puis elles sont ensuite désorbées thermiquement et injectées en chromatographie phase gaz (CPG) pour analyse.

L'analyse individuelle des COV fait généralement appel à la technique chromatographique en phase gaz. Cette dernière permet la séparation, l'identification et la quantification des différents constituants de l'effluent gazeux.

Composés Carbonylés :

Une des difficultés lors du dosage des composés carbonylés est leur forte réactivité. Parmi les méthodes successivement employées pour leur dosage, l'usage d'un agent les transformant rapidement en dérivés plus stables a été largement étudié [Degobert P, 1992]. Si les méthodes mettant en œuvre ce principe sont nombreuses, la plus utilisée est la réaction avec la 2,4 Dinitrophénylhydrazine (2,4 DNPH). Le détail du principe sera présenté dans notre étude elle-même dans les paragraphes suivants. Cette conversion chimique peut être réalisée par différents moyens : la méthode d'échantillonnage passif, la méthode de barbotage dans une

solution, la méthode de prélèvement sur un support solide imprégné. La séparation est généralement effectuée par technique chromatographique liquide (CLHP).

✓ *Techniques d'analyses :*

Méthodes chromatographiques:

De manière générale, la chromatographie est un procédé de séparation des constituants présents dans un mélange. Elle permet d'identifier et de quantifier les composés d'une phase liquide ou gazeuse homogène. Le mélange étudié est entraîné par une phase mobile au travers d'une phase stationnaire contenue dans une colonne. Cette phase stationnaire est constituée de particules solides finement divisées qui permettent de retenir les différentes espèces. Ces dernières sont ensuite identifiées en fonction de leurs temps de migration au travers de la colonne par divers détecteurs.

✓ Chromatographie phase gaz (CG):

Les différentes composantes de cette méthode d'analyse sont l'injecteur, la colonne, le détecteur. L'échantillon est introduit par l'injecteur, la phase mobile entraînant l'échantillon dans la colonne est un gaz appelé gaz vecteur dont les débits sont contrôlés avec précision pour une bonne répétitivité des temps de rétentions. L'échantillon est ainsi entraîné sur la phase stationnaire qui se situe dans une enceinte à température réglable. En sortie de colonne la phase gazeuse passe devant un détecteur (*Figure 1B.17*).

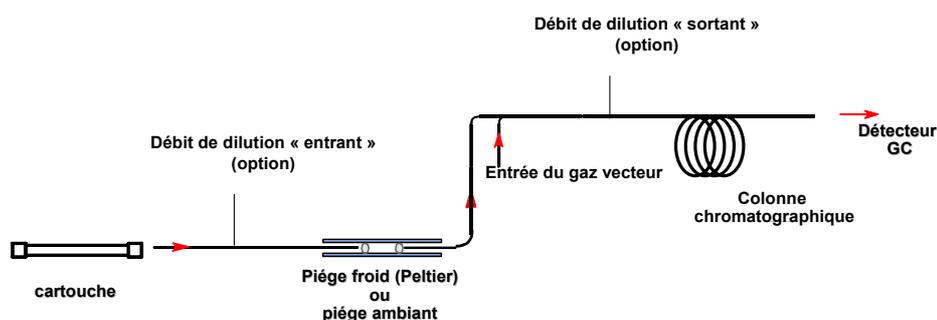


Figure 1B.17 : Schéma d'un appareil de chromatographie phase gaz.

✓ Chromatographie liquide haute performance (CLHP):

Dans ce procédé d'analyse, l'échantillon est entraîné par une phase liquide au travers de la colonne. Le passage de la phase mobile au travers de la colonne est forcé par une ou plusieurs pompes. La composition de la phase mobile encore appelée éluant peut être fixe (mode

isocratique) ou être modifiée au cours de l'analyse (gradient d'élution). L'interaction entre la phase mobile et la nature de la phase stationnaire influe sur les temps de rétention des différents produits. Ces derniers, une fois sortis de la colonne, passent devant un détecteur qui doit remplir certaines conditions telles que donner une réponse proportionnelle à la concentration, être sensible, présenter une certaine stabilité dans le temps, avoir peu de bruit de fond [Rouessac F. et Rouessac A., 1992] (Figure 1B.18).

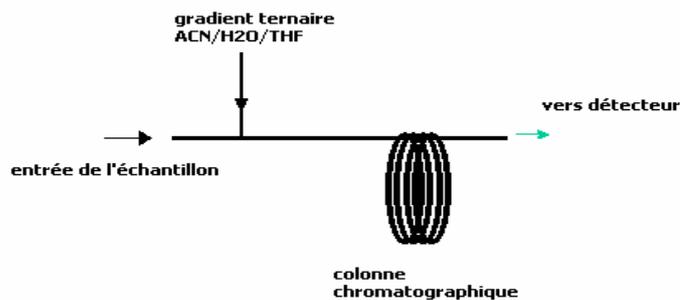


Figure 1B.18 : Schéma d'un appareil de chromatographie phase liquide.

b) Autres polluants non réglementés :

✓ Les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques :

Ces composés sont présents à l'échappement dans la phase gazeuse et dans la phase particulaire. Leur répartition dans les deux phases est fonction du type de moteur et de la masse moléculaire de chacun des composés. Le prélèvement pour les HAP gazeux est réalisé généralement sur des cartouches de laine de téflon et de résine Amberlite XAD2, les HAP particulaires sont analysés après extraction par solvant des filtres à particules. Les techniques de dosage sont la CLHP, la CPG couplé à la spectrométrie de masse et à la spectrofluorimétrie. La CLHP ou la CPG /SM paraissent plus adaptées à l'analyse des HAP de faible masse moléculaire tandis que la spectrofluorimétrie est préférée pour les HAP de plus haute masse moléculaire. Une autre technique et également utilisé : la SPME (micro - extraction en phase solide). Cette technique n'utilise aucun solvant organique d'extraction et ne nécessite pas de préparation de l'échantillon. Les produits sont extraits au moyen d'une fibre. Après extraction les analytes absorbés sur la fibre SPME sont désorbés, identifiés et quantifiés en chromatographie en phase liquide.

✓ Le protoxyde d'azote (N₂O) :

La mesure de ce gaz, reconnu comme un puissant gaz à effet de serre, s'effectue habituellement par CPG avec détecteur à capture d'électrons ou par méthode optiques telles que la spectroscopie à InfraRouge à Transformée de Fourier. Il peut également être analysé par diode laser accordable. Cette technique est plus usité pour des mesures de terrains en bordure de routes ou en tunnel.

✓ Les métaux :

Les émissions de métaux à l'échappement provient principalement du carburant (Cadmium, Cuivre, Chrome, Nickel, Sélénium, Zinc...) et de la dégradation du système de traitement catalytique (Platine, Palladium, Rhodium...). Elles sont mesurées à partir de la phase particulaire à l'aide de méthodes d'analyses élémentaires telles que la fluorescence X ,la spectrométrie d'Absorption Atomique (SAA) ou encore l'ICP /MS.

CONCLUSION:

Dans ce premier chapitre, les principaux paramètres et phénomènes participant à la formation de la pollution photochimique sont présentés : les phénomènes physiques et ensuite les différentes réactions chimiques se déroulant au sein de la troposphère. Les processus photochimiques sont explicités ainsi que la génération des radicaux initiateurs des réactions en chaîne comme on peut le voir dans le cas de l'oxydation des Composés Organiques Volatils. Il est bien connu qu'en atmosphère urbaine les niveaux d'ozone sont gouvernés d'une part par les conditions météorologiques mais surtout par le rapport de concentration entre les NO_x et les COV. C'est pourquoi dans ce travail, nous nous sommes focalisés sur les COV issus des émissions automobiles et sur leur devenir dans la troposphère.

Par la suite, les émissions unitaires de ces COV seront mesurées expérimentalement. Les bases de données obtenues seront utilisées pour l'élaboration d'un cadastre d'émissions. L'ensemble des données concernant la spéciation des COV servira ensuite de données d'entrée pour un modèle de simulation de pollution atmosphérique afin d'estimer l'impact et l'influence de ces composés sur la formation d'ozone.

Bibliographie :

ALHVICK P., EGGLESTON S., GORIBEN N., HASSEL D., HICKMAN A.J., JOUMARD R., NTZIACHRISTOS L., RIJEBOER R., SAMARAS Z., ZIEROCK K.H., 1997 : « COPERTIII Computer Programme to Calculate Emission from Road Transport – Methodology and Emission factors » Final Draft Report, European Topic Centre on Air Emission, 85 p.

ANDRE M., 1998 : « Construction de cycle de conduite représentatifs pour la mesure des émissions ».Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, INRETS, Bron, France, pp 278.

ANDERSSON S., FRESTAD A., DEMPSTER N.M., SHORE P.R., 1991: "The effect of catalyst ageing on the composition of gasoline engine hydrocarbon emissions". SAE Transaction n° 910174, 26-32.

ATKINSON R., 2000: "Atmospheric Chemistry of VOCs and Nox". Atmospheric Environment, 34 2063-2101.

BAILEY J.C., SCHMIDL B., WILLIAMS M.L., 1990: "Speciated Hydrocarbon emissions from vehicles operated over the normal speed range on the road."Atmospheric Environment 24A, 43-52.

BLIEFERT C., PERRAUD R., 2001 : « Chimie de l'environnement - air, eau, sols, déchets » Edition DeBoeck .

BOUSCAREN P., 1998 : « Composés organiques volatils dans l'environnement - chapitre 3: nature et sources de COV » .Lavoisier TEC & DOC.

CARTER W.P.L., 1994: "Development of ozone reactivity scales for volatils orgnics compounds", Journal of the Air and Waste Management Association ,Vol 44,pp 881-899.

CITEPA, février 2004 : « Inventaire des émissions de polluants atmosphériques en France. Séries sectorielles et analyses étendues », Rapport d'inventaire nationale – SECTEN, pp 236.

DE VIEGLER I., 1997: “On board emission and fuel consumption measurement campaign on petrol-driven passenger cars”. Atmospheric Environment, Vol 31,n°22, pp3753-3761.

DEGOBERT P. :« Pollution atmosphérique-Réduction des émissions dues au moteur »
Technique de l’Ingénieur –traité de génie mécanique B 2 710.

DEGOBERT P. :« Pollution atmosphérique-Réglementation des véhicules automobiles »
Technique de l’Ingénieur –traité de génie mécanique B 2 712.

DEGOBERT P. , 1992: « Automobile et pollution » Edition Technip.

DIRECTIVE 70/220/CEE : Directive du conseil du 20 mars 1970 concernant le rapprochement des législations des états membres relatives aux mesures à prendre contre la pollution de l’air par les gaz provenant des moteurs à allumage commandé équipant les véhicules à moteur.

J.O n° L081 du 11/04 /1970, pp 0015 – 0015.

DIRECTIVE 74/290/CEE (ECE 15-01): Directive du conseil du 28 mai 1974, portant adaptation au progrès technique, de la directive 70/220/CEE concernant le rapprochement des législations des états membres relatives aux mesures à prendre contre la pollution de l’air par les gaz provenant des moteurs à allumage commandé équipant les véhicules à moteur.

J.O n°L159 du 15/06/1974, pp 0061-0069

DIRECTIVE 77/102/EC (ECE 15-02): Directive de la commission du 30 novembre 1976, portant adaptation au progrès technique, de la directive 70/220/CEE concernant le rapprochement des législations des états membres relatives aux mesures à prendre contre la pollution de l’air par les gaz provenant des moteurs à allumage commandé équipant les véhicules à moteur.

J.O n° L032 du 03/02/1977, pp0032-0039

DIRECTIVE 78/665/EC (ECE 15-03) de la commission du 14 juillet 1978, portant adaptation au progrès technique, de la directive 70/220/CEE concernant le rapprochement des législations des états membres relatives aux mesures à prendre contre la pollution de l’air par les gaz provenant des moteurs à allumage commandé équipant les véhicules à moteur.

J.O n°L223 du 14/08/1978 pp 0048-0056.

DIRECTIVE 83/351/CEE (ECE 1504) du conseil du 16 juin 1983 modifiant la directive 70/220/CEE, concernant le rapprochement des législations des états membres relatives aux mesures à prendre contre la pollution de l'air par les gaz provenant des moteurs à allumage commandé équipant les véhicules à moteur.

J.O n° L197 du 20/07/1983 pp 0001 -0074

DIRECTIVE 91/441/CEE du Conseil du 26 juin 1991 modifiant la directive 70/220/CEE, concernant le rapprochement des législations des états membres relatives aux mesures à prendre contre la pollution de l'air par les gaz provenant des moteurs à allumage commandé équipant les véhicules à moteur.

J.O n°L 242 du 30/08/1991 pp 0001- 0106.

DIRECTIVE 94/12/CEE du parlement européen et du conseil du 23 mars 1994, relatives aux mesures à prendre contre la pollution de l'air par les émissions des véhicules à moteurs modifiant la directive du 70/220/CEE.

J.O n°L100 du 19 /04/1994 pp0042 – 0052.

DIRECTIVE 98/69 /CEE du parlement européen et du conseil du 13 octobre 1998 relative aux mesures à prendre contre la pollution de l'air par les émissions des véhicules à moteur et modifiant la directive du 70/220/CEE.

J.O n°L350/1 du 28/12/1998 pp 57.

DUFFY B.L., NELSON P.F., 1996 : “Non methane exhaust composition in the Sydney harbour tunnel :A focus on benzene and 1,3 butadiene” .Atmospheric Environment 30 ,2759-2768

DUFFY B.L, NELSON P.F, YE Y., WEEKS I.A, GALBALLY I.E, 1998: “Emissions of benzene, toluene, xylene, and 1,3 Butadiene from a representative portion of the Australian car fleet.” Atmospheric Environment 32, 2693 – 2704.

DUFFY B.L., NELSON P.F., YE Y., WEEKS I.A., 1999: "Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emission from 82 in-use light - duty Australian vehicles". Atmospheric Environment, 33, 291- 307.

FLANDRIN Y., 2002 : « Mesure des émissions automobiles de composés organique volatils et de dérivés carbonylés - Application à la modélisation eulérienne de la pollution atmosphérique ». Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

FINLAYSON-PITTS B.J., PITTS J.N., 1986: "Atmospheric Chemistry-fundamentals and Experimental Techniques". Wiley-Interscience .

FINLAYSON-PITTS B.J., PITTS J.N., 1999: "Chemistry of the upper and lower Atmosphere Theory, Experiments, and Applications". Academic press.

FONTAINE H., 2000 : « Les Composés Organiques Volatils dans les gaz d'échappement des automobiles: Etablissement de profils d'émissions représentatifs de différentes conditions de conduites. ». Thèse de Doctorat, Université de Compiègne.

FRASER M.P., CASS G.C., SIMONEIT B.R.T., 1998: "Gas phase and particule phase organic compounds emitted from motor vehicle traffic in Los Angeles roadway tunnel". Environmental Science and Technology 32 , 2051-2060.

GODISH T., 1991: "Air Quality". Lewis Publishers, Inc., second Edition.

GUIBET J.C., 1997: « Carburants et moteurs-technologies, énergie, environnement - tome 2 », Edition Technip.

HASZPRA L., SZILAGYI I., 1994: "Non methane hydrocarbon composition of car exhaust in Hungary". Atmospheric Environment 28 , 2609-2614.

HOECKMAN K.S., 1992: "Speciated measurement and calculated reactivities of vehicle exhaust emissions from conventional and reformulated gasolines". Environmental Science and Technology. 26, 1206-1216.

JACOB D.J., 1999: "Introduction to Atmospheric Chemistry".

JOHN C., FRIEDRICH R., STAEHLIN J., SHLAPFER K., STAHEL W.A., 1999 : “Comparison of emission factors for road traffic from tunnel study (Gubrist tunnel, Switzerland) and from emission modelling”. Atmospheric Environment vol 33 , pp 3367-3376.

JOUMARD R. et al., 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, LEN, Bron, France, 75 p.

JOUMARD R., HICKMAN J.D, HASSEL D., SAMARAS Z. SORENSON S.,1999: “MEET- methodology for calculating transport emissions and energy consumption”. European Commission, DG VII,ISBN 92-828-6785-4, Luxembourg, 362 p .

JOUMARD R. et al., 1999: « COST 319- Estimation of Pollutant Emissions from Transport » European Commission, ISBN 92-828-6797-8, Luxembourg, 175 p.

LE CLOIREC P., 1998 : « Les Composés Organiques Volatils (COV) dans l’Environnement ». Lavoisier TEC & Doc.

LUDIAR D., WESTERHOLM R., 1999: “Cold start emissions at +22,-7,-20 degrees °C ambient temperatures from a three way catalyst (TWC) car: regulated and unregulated exhaust components”. The Science of the total Environment 235, 65-69.

MONOD A., DOUSSIN J.F., CHEBBI A., CARLIER P., 1998 : « Composés organiques volatils dans l’environnement - chapitre 5: Transformations chimiques des COV dans la Troposphère. Impact sur la qualité de l’air » .Lavoisier TEC & DOC.

NELSON P.F., QUIGLEY S.M., 1984: “The Hydrocarbon composition of exhaust emitted from gasoline fuelled vehicles”. Atmospheric Environment 18, 79-87.

PAJOT K., 2000 : « Evaluation d'un modèle de pollution photochimique sur la région lyonnaise et mise en oeuvre de scénarii de variation des émissions », Thèse Université de Paris 7.

PLACET M., MANN C.O., GILBERT R.O., NIEFER M.J., 2000: "Emissions of ozone precursor from stationary sources: a critical review". Atmospheric Environment, 34 2183-2204.

RAPPORT SECTEN CITEPA., 2003 : « Emissions dans l'air en France – métropole - substances impliquées dans les phénomènes d'acidification, d'eutrophisation et de photochimie ».

RAPPORT DRIRE Nord / Pas de Calais., 2003 : « *L'industrie au regard de l'environnement –Air* ».

ROUESSAC F., ROUESSAC A., 1992 : « Analyse chimique-Méthodes et techniques instrumentales modernes », DUNOD.

SAWIER R.F, HARLEY R.A., CADLE S.H., NORBECK J.M., SLOTT R., BRAVO H.A., 2000 : " Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment ". Atmospheric Environment, 34 2161-2181.

SCHMITZ T., HASSEL D. and WEBER F.J, 2000: "Determination of VOC components in the exhaust of gasoline and diesel passenger car" . Atmospheric Environment, vol 34 n° 27, pp 4639-4647.

SCHUETZLE D., SIEGL W.O. , JENSEN T.E., DEARTH M.A., KAISER E.W., GORSE R., KREUCHER W., KULIK E. , 1994 : « The relationship between gasoline composition and vehicle hydrocarbon emissions :review of current studies and future research needs. Environmental Health Perspectives 102, suppl.4, 3-12.

SIGSBY J.E., TEJADA S., RAY W., 1987: “Volatil organic compound emission from 46 in use Passenger Cars” *Environmental Science and Technology*, Vol 21, n°5.

TOUATY M., BONSANG B., 2000: « Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area”. *Atmospheric Environment*, vol 34, pp 985-996.

ZERVAS E., MONTAGNE X., LAHAYE J., 1999: « The Influence of gasoline formulation on specific pollutant emissions ». *Journal of the Air Waste Management Association*, Vol 49, pp 1304-1314.

ZERVAS E., MONTAGNE X., LAHAYE J., 2001: “C1-C5 organic acid emissions from an SI engine: Influence of fuel and air /fuel equivalence ratio”. *Journal of the Air Waste Management Association*, Vol 35, n ° 13 pp 2746-2751.

ZIELINSKA B., SAGEBIEL J., HARSHFIELD G., GERTLER A.W., PIERSON W.R., 1996: “Volatil organic compounds up to C20 emitted from motor vehicles; measurement methods”. *Atmospheric Environment* 30, pp 2269 -2286.

Chapitre II : Détermination des émissions
unitaires de polluants non réglementés des
véhicules particuliers – Projet de recherche
européen ARTEMIS

Après un tour d’horizon sur la pollution atmosphérique, les sources et impacts des émissions véhiculaires, nous présentons maintenant les caractéristiques de notre étude. Les espèces que nous analysons sont des polluants non réglementés issus des transports routiers et qui proviennent plus précisément des véhicules particuliers. Le but de l’évaluation des teneurs de ces composés est d’en permettre une spéciation. Nous commencerons par la présentation du projet, puis nous détaillerons le dispositif de prélèvement et les techniques d’analyses utilisées pour chaque espèce chimique étudiée, avant d’exposer les résultats de notre étude.

Grâce à des méthodes récentes d’estimations des polluants issus des transports (action COST 319 / projet MEET), l’évaluation des émissions à chaud des polluants réglementés des véhicules légers, allant jusqu’à la réglementation Euro I, est de bonne qualité [Joumard R., Hickman J. et al., 1999]. Par contre, les bases de données relatives aux véhicules de technologies plus récentes (Euro 2 et 3, véhicules au gaz, diesel à injection directe) sont plus succinctes, alors que ce type de véhicule occupe actuellement une part non négligeable du parc automobile. De plus, les connaissances sur les émissions de Polluants Non Réglementés (PNR) sont pratiquement inexistantes, même si plusieurs campagnes de mesures « restreintes » ont déjà été menées [Cadle S.H. et al., 1998 ; Leoz-Garzianda E., 1998 ; Valette P. et al., 1999 ; Fontaine H., 2000 ; Haszpra L. et al., 2001 ; Blazek J. et al., 2002 ; Fontaine H. et Galloo J.C., 2002 ; Flandrin Y.,2002]. En effet ces études, essentiellement méthodologiques, portent bien souvent sur un nombre limité de véhicules, de technologies plus ou moins récentes, et sont effectuées le plus souvent dans des conditions non représentatives des conditions réelles de conduite , c’est à dire majoritairement selon des cycles normalisés.

Projet ARTEMIS :

Cette étude expérimentale de mesure des émissions véhiculaires fait partie d'un projet européen dénommé « Assesment and Reliability of Transport Emission Models and Inventory Systems » (ARTEMIS). Ce vaste projet dont le sujet principal est les émissions issues des transports, considéré sous toutes ses formes (voitures, trains, avions, bateau...), regroupe de nombreux laboratoires et organismes (34 contractants originaires de 14 pays de la communauté européenne). Notre travail porte sur la partie du projet concernant la détermination des facteurs d'émission (masse de polluants en g/km parcouru) des polluants non réglementés et sur l'estimation de l'influence du démarrage à froid, avec la prise en compte des technologies les plus récentes sur les véhicules. Cette étude a bénéficié d'un financement Ademe / Primequal / Predit. La partie concernant les polluants non réglementés (PNR), émis par les véhicules particuliers, a été coordonnée par l' Institut National de Recherche sur les Transports et leur Sécurité (INRETS). Les prélèvements et analyses des composés carbonylés et des COV sont effectuées en collaboration avec le Centre Commun de Mesure (CCM) de l'ULCO et le laboratoire PC2A de l'USTL. Les tests ont été effectués en utilisant des cycles représentatifs de l'usage réel des véhicules en Europe sur banc dynamométrique à l'INRETS de Lyon Bron.

1. Caractéristique de l'étude et dispositif expérimental:

Afin de se rapprocher des conditions réelles de conduite des véhicules en Europe, l'INRETS a mis au point des cycles de conduite représentatifs. L'échantillon de véhicules choisis pour cette étude est soumis à ces cycles sur un banc dynamométrique muni d'un système d'échantillonnage à volume constant (Constant Volume Sampling) et la mesure des émissions est réalisée par une chaîne d'analyse. L'ensemble du dispositif est décrit sur la *Figure 2.4*.

1.1 Echantillon de véhicules :

Au cours de cette étude, les voitures testées sont des véhicules d'occasion, de service, de location ou de particuliers. La distribution de l'ensemble tente de se rapprocher de celle du parc français de 2001. L'échantillon employé lors de la campagne de mesures, notamment pour les analyses de polluants non-réglementés (PNR), se compose de 30 véhicules répartis selon les normes européennes comme présentés dans le *Tableau 2.1* :

Nombre de véhicules ESSENCE				Nombre de véhicules DIESEL					TOTAL
Euro 1	Euro 2	Euro 3	Total essence	ECE 1504	Euro 1	Euro 2	Euro 3	Total diesel	Véhicules
3	6	4	13	2	3	10	2	17	30

Tableau 2.1: Distribution des véhicules testés selon la réglementation européenne.

Chaque véhicule est caractérisé par des paramètres qui lui sont propres. Ces paramètres tels que la cylindrée, la puissance moteur, la masse, l'âge et le kilométrage influent sur les polluants émis en sortie de pot d'échappement. Leur connaissance et prise en compte sont donc indispensables pour une bonne estimation des facteurs d'émissions. Le *Tableau 2.2* récapitule l'ensemble des caractéristiques moyennées pour l'échantillon des voitures testées :

ECHANTILLON VEHICULES		Cylindrée (cm ³)	Puissance (kW)	Masse (kg)	Puissance massique (kW/t)	Âge (an)
ESSENCE	Euro 1	1155	47,3	827	56,7	6,5
	Euro 2	1497	70,2	1096	63,3	2,8
	Euro 3	1477	70,5	1111	63,2	0,5
DIESEL	ECE 1504	2201	57,0	1063	53,3	12,1
	Euro 1	1851	46,7	1028	45,5	6,0
	Euro 2	1931	67,3	1286	52,2	2,1
	Euro 3	1934	70,5	1275	55,3	0,5

Tableau 2.2 : Caractéristiques moyennes des véhicules utilisés au cours de l'étude

La liste exhaustive des véhicules utilisés, pour l'analyse des polluants non réglementés (PNR), est présentée en *ANNEXE 1*. Elle comprend la marque, le type de motorisation et la norme de construction et les différentes caractéristiques des véhicules.

1.2 Cycles de conduite :

Comme nous l'avons évoqué dans le chapitre I (Chapt I §1.3 « Réglementation et mesures »), la plupart des études menées sur les émissions véhiculaires s'appuient sur des cycles normalisés qui sont très éloignés des conditions de conduite réelles. Suite à des analyses statistiques sur des études de cinématiques enregistrées sur route, des cycles « réels » plus adaptés ont été construit à l'INRETS [André M., 1998 ;Joumard R. et al., 1999]. Les spécificités de ces cycles ont pour objectif de permettre une meilleure prise en compte des changements de rapports de boîte de vitesses vis à vis des émissions. Les prélèvements et

analyses des PNR ont été effectués sur 4 cycles de conduite. Les deux premiers cycles permettent d'évaluer les surémissions lors du démarrage à froid. Les deux cycles suivants sont représentatifs respectivement d'un mode de conduite urbain et autoroutier. Il est à noter que ces derniers sont établis pour des véhicules de faible ou de forte motorisation (définie suivant la puissance des différentes voitures). Les intitulés des cycles sont présentés ci dessous :

- ✓ les cycles ***INRETS urbain fluide court répété 15 fois (15 x IUFC F et C)*** après démarrage à froid et après démarrage à chaud, de vitesse moyenne 19,0 km/h
(*Figure 2.1*)

- ✓ le cycle ***VP faible et forte motorisation urbain (VP fa. m urbain et VP fo. m urbain)*** après démarrage à chaud, de vitesse moyenne 18,3 km/h (ou 19,3 km/h)
(*Figure 2.2*)

- ✓ le cycle ***VP faible et forte motorisation autoroute (VP fa. m auto et VP fo. m auto)*** après démarrage à chaud, de vitesse moyenne 119,0 km/h (ou 121,8 km/h)
(*Figure 2.3*)

Un cycle est caractérisé par l'évolution de la valeur de la vitesse en fonction du temps. Les *Figures 2.1 à 2.3* représentent ces évolutions pour les cycles de l'étude.

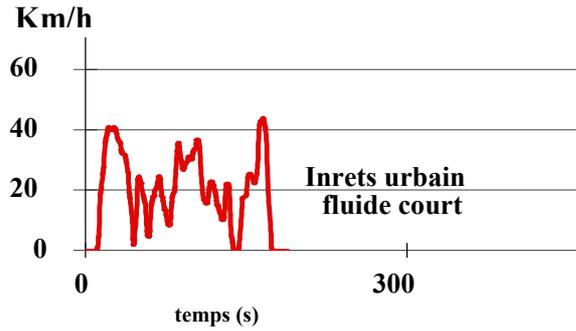


Figure 2.1 : Cycle INRETS urbain fluide courts IUFC

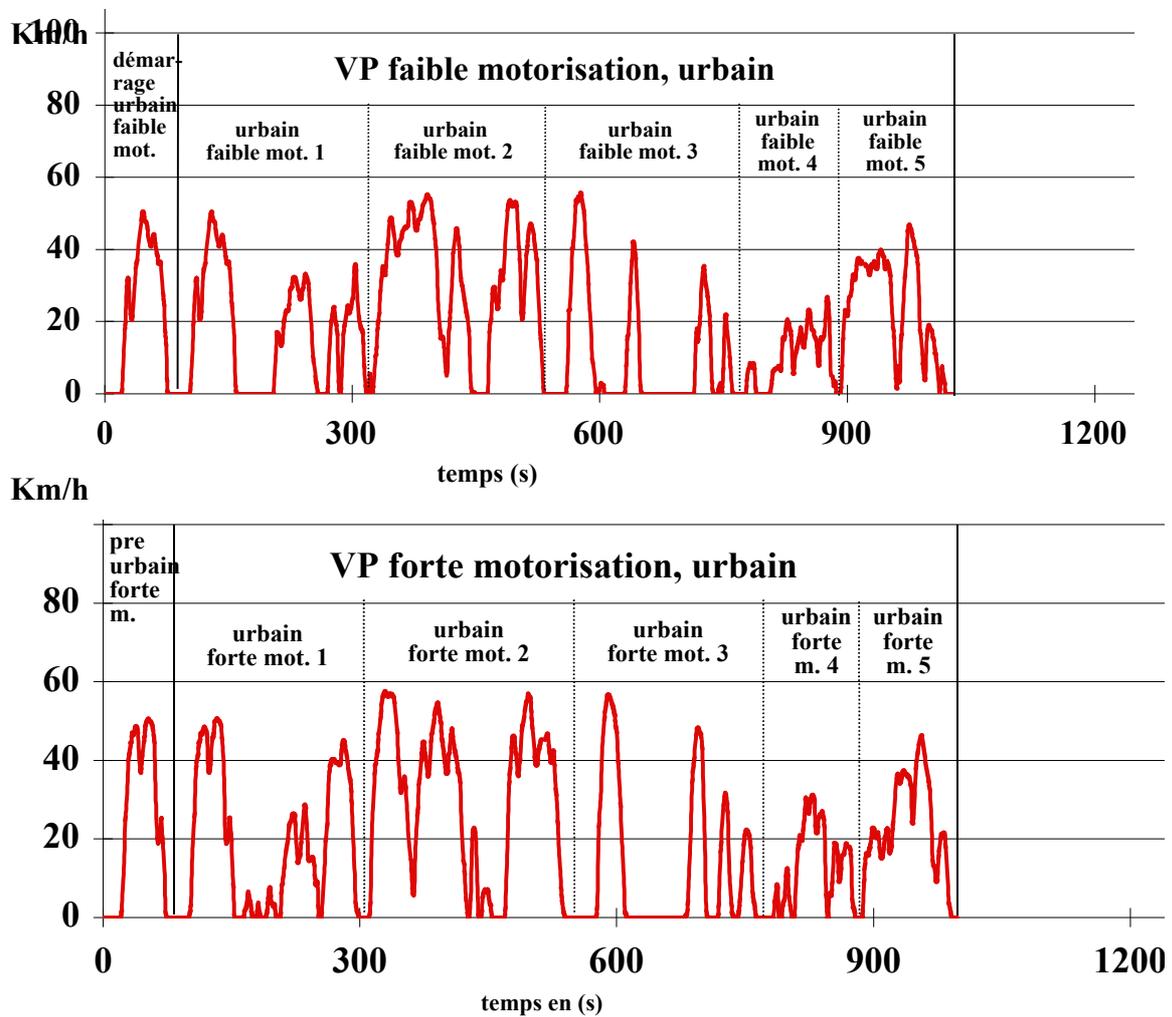


Figure 2.2 : Cycle faible et forte motorisation de type urbain.

Km/h

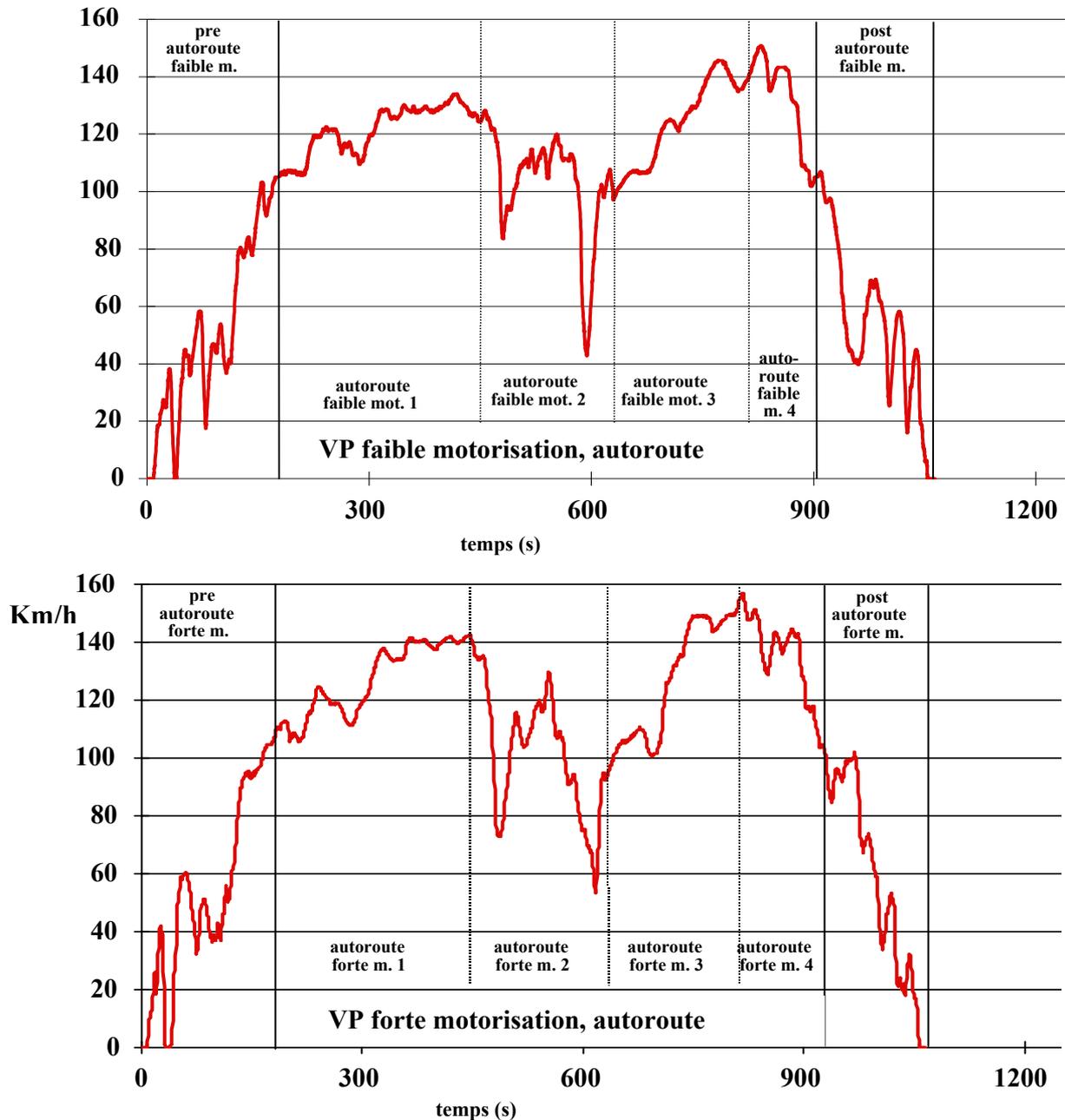


Figure 2.3 : Cycle faible et forte motorisation de type autoroutier.

Les caractéristiques cinématiques ainsi que les différentes dénominations de ces cycles sont succinctement décrites *Tableau 2.3* :

Cycles pour COV et composés carbonylés				
Noms complets	noms courts	Durée(s)	Distance (km)	V.moyenne (km/h)
15 x Inrets urbain fluide court froid	15 x IUFC F	2835	14,985	19,0
15 x Inrets urbain fluide court chaud	15 x IUFC C	2835	14,985	19,0
VP faible motorisation urbain	VP fa. m. urb.	945	4,799	18,3
VP forte motorisation urbain	VP fo. m. urb.	918	4,924	19,3
VP faible motorisation autoroute	VP fa. m. auto.	729	24,090	119,0
VP forte motorisation autoroute	VP fo. m. auto.	750	25,377	121,8

Tableau 2.3 : Dénomination et paramètres des 4 cycles de conduite utilisés lors de l'analyse des polluants non réglementés.

De plus le *Tableau 2.4* permet de comparer ces paramètres « réels » à ceux des cycles normalisés. Nous pouvons voir que les cycles urbains faible ou forte motorisations sont assez proches du cycle normalisé ECE 15 2000, et que les cycles autoroutiers ont des vitesses moyennes beaucoup plus élevées.

Famille de cycles	Nom du cycle	Vitesse moyen. (km/h)	Vitesse max. (km/h)	Taux d'arrêt (%)	Fréq. des arrêts (ar/km)	É.-type accélér. (m/s ²)	Accélér. maxim. (m/s ²)	Longueur (km)	Durée (s)
Norme Européenne	ECE 15	18,70	50,00	32,3	2,9	0,47	1,06	4,052	780
	EUDC	62,60	120,00	10,3	0,0	0,38	0,83	6,955	400
	NEDC	33,58	120,00	-	-	0,44	1,06	11,007	1180
Inrets	urbain fluide court	19,0	44,00	-	-	0,81	-	0,999	189
VP fa. m.	urbain	18,3	55,70	29,6	3,5	0,68	2,50	4,799	945
	autoroute	119	150,70	0,0	0,0	0,39	1,28	24,090	729
VP fo. m.	urbain	19,3	57,60	27,6	3,9	0,71	2,39	4,924	918
	autoroute	121,8	157,10	0,0	0,0	0,37	2,00	25,377	750

Tableau 2.4: Synthèse des caractéristiques des différentes familles de cycles représentatifs et des cycles réglementaires utilisés.

Dans la procédure de tests des véhicules, le cycle froid (15 x IUFC F) est le premier cycle mis en œuvre après une nuit d'arrêt du banc, suivi ensuite par le cycle chaud (15 x IUFC C). Les cycles faible ou forte motorisations urbains et autoroutiers sont entrepris après un arrêt moteur suivi d'une chauffe sur banc rouleau à 70 km/h pendant un quart d'heure.

1.3 Le banc à rouleau ou banc dynamométrique :

Le dispositif d'analyse de l'étude se compose d'un banc à rouleau muni d'un système de prélèvement et de chaînes d'analyses pour les différents polluants réglementés ou non réglementés. Le banc à rouleau de l'INRETS se compose d'une génératrice d'une puissance nominale de 93 kW et maximale de 132 kW, de couple nominal de 2114 Nm et maximal de 3000 Nm, muni d'un rouleau de 1219 mm de diamètre. L'inertie du véhicule est simulée mécaniquement sur une base de 540 kg par les systèmes en rotation et au delà par la génératrice électrique. Le refroidissement du véhicule, et plus particulièrement du moteur, est assuré par une ventilation d'air ambiant asservie à la vitesse du véhicule jusqu'à 120 km/h, sur une section de 0,8 m² placée à l'avant de la calandre : le refroidissement est ainsi très proche du refroidissement sur route. L'allure de conduite est retransmise sur un moniteur placé devant le conducteur. Ce dernier impose ainsi au véhicule les différentes phases du cycle par le changement de vitesse approprié. Par ce principe, le véhicule est testé dans des conditions proches de la réalité.

1.4 Le système de prélèvement : Constant Volume Sampling (CVS)

Les gaz d'échappement sont rarement prélevés directement à la sortie du pot. La difficulté majeure rencontrée lors d'un tel échantillonnage réside dans les fortes fluctuations des débits à l'échappement. Afin de pallier ce problème nous avons recours à un système de dilution tel que le CVS (*Figure 2.4*). Ce procédé consiste en un apport en continu d'un grand volume d'air de dilution servant à maintenir un débit constant dans l'enceinte de prélèvement. Ce débit est contrôlable et permet un ajustement du facteur de dilution par le venturi utilisé (554 m³/h pour un véhicule essence catalysé ou diesel et 1030 m³/h pour un véhicule essence non catalysé). L'air de dilution provient directement de l'extérieur, il est filtré avant son introduction dans les tuyères. Il est également analysé afin de détecter la présence de composants pouvant influencer sur la mesure. La dilution qui est un des avantages de ce système

permet d'éviter la réactivité entre les espèces émises au pot d'échappement, ce qui amène une meilleure représentativité des émissions. Par contre, elle peut amener une perte de sensibilité par une forte réduction des concentrations des polluants et notamment de ceux non réglementés en concentration initialement plus faible. Le CVS utilisé lors de cette étude prend en compte les deux types de motorisation. Il se compose pour cela de deux canalisations. Pour les véhicules essence, les gaz sont amenés directement dans un séparateur cyclonique pour une filtration partielle des grosses particules. Pour les véhicules diesel, les gaz sont redirigés vers un tunnel de dilution, une répartition homogène dans le flux gazeux des particules présentes est ainsi obtenue. Les flux gazeux sont analysés en sortie de ce système de dilution.

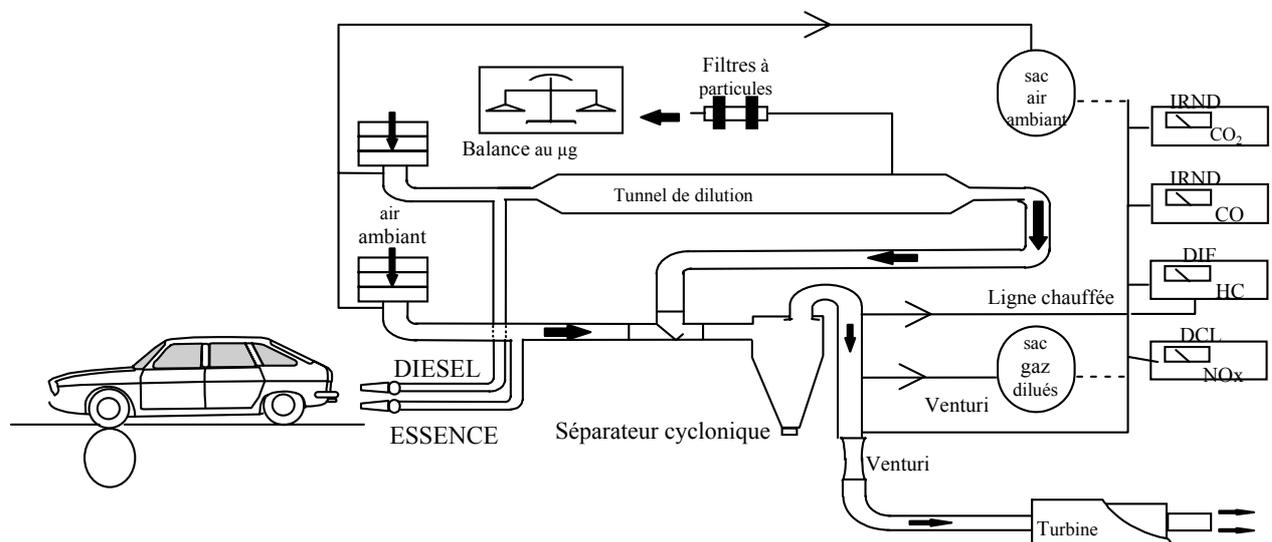


Figure 2.4 : Système de prélèvement CVS (Constant Volume Sampling).

1.5 Chaîne d'analyse:

Au niveau des mesures des polluants, nous distinguons deux circuits de mesures : l'un pour l'analyse des polluants réglementés (mesure en continu et également après prélèvement sur la totalité du cycle dans des sacs Tedlar et mesures des filtres par pesée pour les particules) et l'autre pour les polluants non réglementés (prélèvement sur cartouches et analyses ultérieures).

1.5.1 Prélèvement et analyse des polluants réglementés :

Les espèces regroupées sous le terme de polluants réglementés rassemblent le monoxyde de carbone (CO) et dioxyde de carbone (CO₂), les oxydes d'azote (NO_x), les hydrocarbures

totaux (HCT ou COV totaux) et les particules. Cette catégorie de polluants issus des gaz d'échappement est prélevée directement dans le CVS et leur détermination s'effectue selon deux procédés :

- par mesure en continu pendant toute la durée du cycle.
- par mesure en fin de test après stockage dans des sacs Tedlar pour avoir la concentration globale sur la totalité de l'essai.
- Par pesée des filtres pour les particules

Pour l'évaluation des émissions d'hydrocarbures totaux, les valeurs mesurées en continu sont retenues prioritairement, en effet des phénomènes de condensations des hydrocarbures sur les parois lors des prélèvements par sac peuvent fausser les mesures. Ces mesures sont réalisées pour chaque véhicule et sur chaque cycle de conduite.

Les polluants réglementés sont analysés par des méthodes classiques : absorption infrarouge pour le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone; ionisation de flamme pour les hydrocarbures totaux; chimiluminescence pour les oxydes d'azote; pesée pour les particules.

1.5.2 Prélèvement et analyse des polluants non réglementés :

Les composés constituant les polluants non réglementés, principalement des COV, sont les composés hydrocarbonés, les composés carbonylés (aldéhydes et cétones), et les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques ou Polyaromatiques (HAP). L'étude des HAP confiée à l'Université de Savoie n'a pas été reprise dans ce mémoire et ne sera donc pas explicitée par la suite. Les COV regroupent une multitude de molécules comprenant différentes familles telles que les alcanes, les alcènes et les alcynes en conformations linéaires, ramifiés ou cycliques et des composés aromatiques. Nous distinguons dans le cadre de notre étude deux catégories distinctes de COV : les hydrocarbures de faible masse moléculaire dits « légers » (C_2 à C_6) et les hydrocarbures de forte masse moléculaire dits « lourds » (C_6 à C_{15} et plus). Pour les composés carbonylés, nous distinguerons les aldéhydes et les cétones. Ces composés constituent l'une des principales sources photochimiques de radicaux libres dans l'atmosphère.

Les polluants non réglementés sont détectés et quantifiés sur un circuit de prélèvement monté en parallèle constitué de plusieurs cartouches: deux cartouches pour les COV, une cartouche pour les aldéhydes et cétones (*Figure 2.5*). Le passage des gaz sur ces cartouches est assuré

par une pompe et des débitmètres massiques asservis à des régulateurs. Ces cartouches sont traitées puis analysées. La mesure des produits ainsi prélevés est réalisée en utilisant différentes techniques d'analyse chromatographique : liquides ou gazeuses. Les techniques d'analyse de ces composés ont été mises au point lors de précédents travaux de thèse [Flandrin Y., 2002], leurs caractéristiques et mise en oeuvre sont rappelées dans les paragraphes suivants.

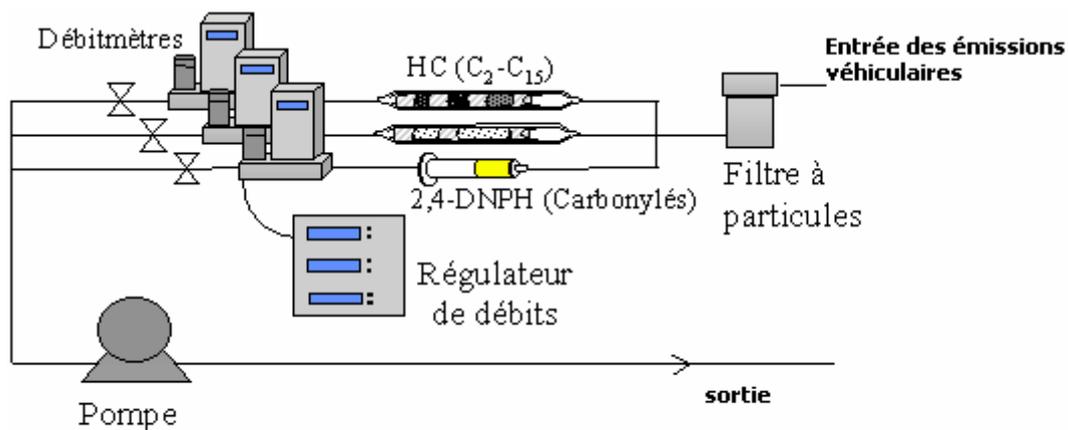


Figure 2.5 : Circuit de prélèvement des polluants non réglementés.

2. Prélèvement et analyse des polluants non réglementés :

Comme évoqué ci-dessus, les prélèvements sont effectués sur des cartouches et l'analyse de ces cartouches est réalisée ultérieurement en laboratoire par des méthodes d'analyses chromatographiques propres à chaque type de famille de composés. L'ensemble des composés mesurés couvre environ 180 espèces. La liste des espèces détectées et analysées est donnée en ANNEXE 2. Nous détaillerons les caractéristiques d'analyses propres à chacune des catégories de composés définies précédemment.

2.1 Les Composés Carbonylés :

La forte réactivité des composés carbonylés constitue une des difficultés majeures lors de leur prélèvement. Parmi les méthodes employées, l'usage d'un agent chimique les transformant rapidement en dérivés plus stables a été largement étudié [Degobert P., 1992]. Les méthodes mettant en oeuvre ce principe sont nombreuses. La plus retenue est la réaction avec la 2,4

dinitrophénylhydrazine (2,4 DNPH), réaction que nous utiliserons par la suite.

Son principe repose sur la réaction de conversion des composés carbonylés par la 2,4 dinitrophénylhydrazine (*Figure 2.6*) aboutissant à l'obtention d'hydrazones plus stables par catalyse acide.

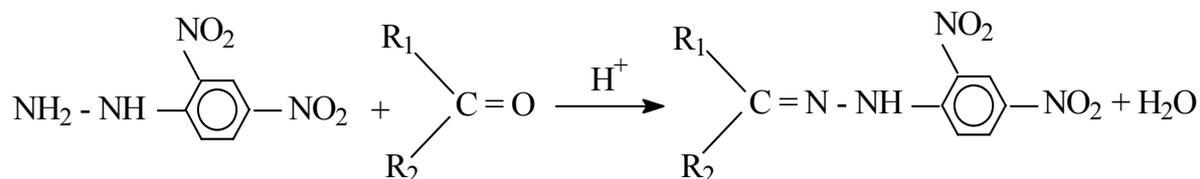


Figure 2.6 : Réaction entre la 2,4 DNPH et les composés carbonylés.

Cette conversion chimique peut être réalisée par différents moyens : la méthode d'échantillonnage passif, la technique de barbotage dans une solution de DNPH ou la méthode de prélèvement sur un support solide imprégné. Cette dernière méthode est retenue pour cette étude.

Des cartouches commerciales possédant une phase solide de silice imprégnée de 2,4 DNPH de marque Supelco ont été utilisées pour ces prélèvements. Ces dernières présentent de nombreuses commodités de manipulation (adaptation au circuit de prélèvement) et offrent des facilités de stockage et de conditionnement. Les caractéristiques de cette cartouche 2,4 DNPH utilisée lors de cette étude sont présentées *Figure 2.7* :

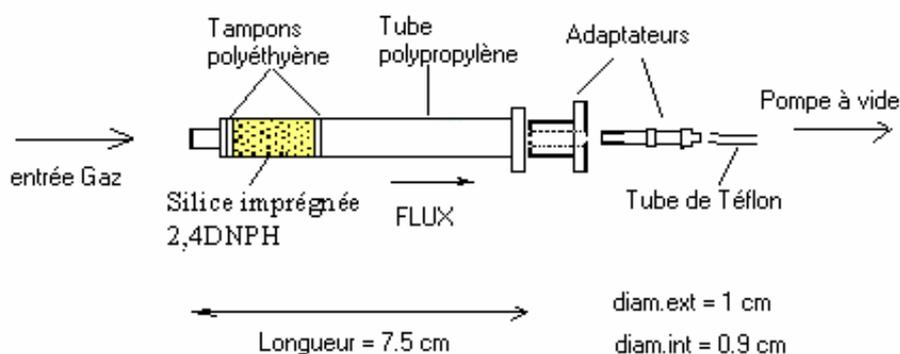


Figure 2.7 : Schéma de la cartouche 2,4 DNPH (modèle Supelco).

Les spécifications de cette cartouche sont que la phase solide se compose de particules de

silice dont la taille varie de 150 à 250 μm , le poids total du lit est de 350 mg. La composition de la cartouche comprend 0,29 % de 2,4 DNPH (soit environ 1 mg par cartouche), la capacité maximale d'absorption est de 75 μg de formaldéhyde et les seuils inférieurs d'absorptions sont de 0,15 μg de formaldéhyde, 0,15 μg d'acétaldéhyde, et 0,50 μg d'acétone. La conservation des cartouches se fait à l'abri de l'air et de la lumière, au réfrigérateur à 4°C.

Les hydrazones dérivées des composés carbonylés obtenues après élution de la cartouche par de l'acétonitrile sont ensuite séparées par chromatographie liquide sur une phase stationnaire : colonne Alltima C18 50 (Alltech réf. 98095068) de longueur 250 mm et de diamètre intérieur 4,6 mm, et à l'aide d'une phase mobile polaire constituée de trois solvants : l'eau (H_2O), l'acétonitrile (ACN) et le tétrahydrofurane (THF). L'appareil utilisé est un chromatographe de marque Spectra Physics P4000. Le gradient d'élution suit le protocole indiqué *Tableau 2.5*. Le débit d'élution est de 1,2 ml/min, le volume injecté est de 20 μl . La détection des produits est faite au moyen d'une lampe UV (Spectra Focus 3000) à la longueur d'onde de 365 nm. Ce choix de la longueur d'onde a été déterminé suite à un balayage de 240 nm à 380 nm.

Temps de l'analyse	H_2O	ACN (Acétonitrile)	THF (Tétrahydrofurane)
0 mn	44%	35%	21%
17 mn	44%	35%	21%
19 mn	24%	55%	21%
20 mn	44%	35%	21%
25 mn	44%	35%	21%

Tableau 2.5: Composition du gradient d'élution utilisé pour l'analyse HPLC.

L'étalonnage de l'analyseur pour le dosage des dérivés des composés carbonylés a été réalisé à partir d'un mélange étalon en solution dans l'acétonitrile fournis par la société Supelco (réf 476 72-U –13 hydrazones) à des concentrations allant de 40 à 20 $\mu\text{g}/\text{ml}$. Ce standard est dilué au 1/50^{ème}. Une courbe de calibration est effectuée avec ce standard par injection de volumes différents (5-10-20-30-40 μl) avant le passage d'une série de cartouche, puis un étalon de 20 μl est injecté périodiquement pour suivre l'évolution ou les dérives de la chaîne d'analyse. Les chromatogrammes des composés carbonylés obtenus par HPLC pour un étalon et pour une voiture, sont présentés respectivement en *Figure 2.8* et *Figure 2.9*.

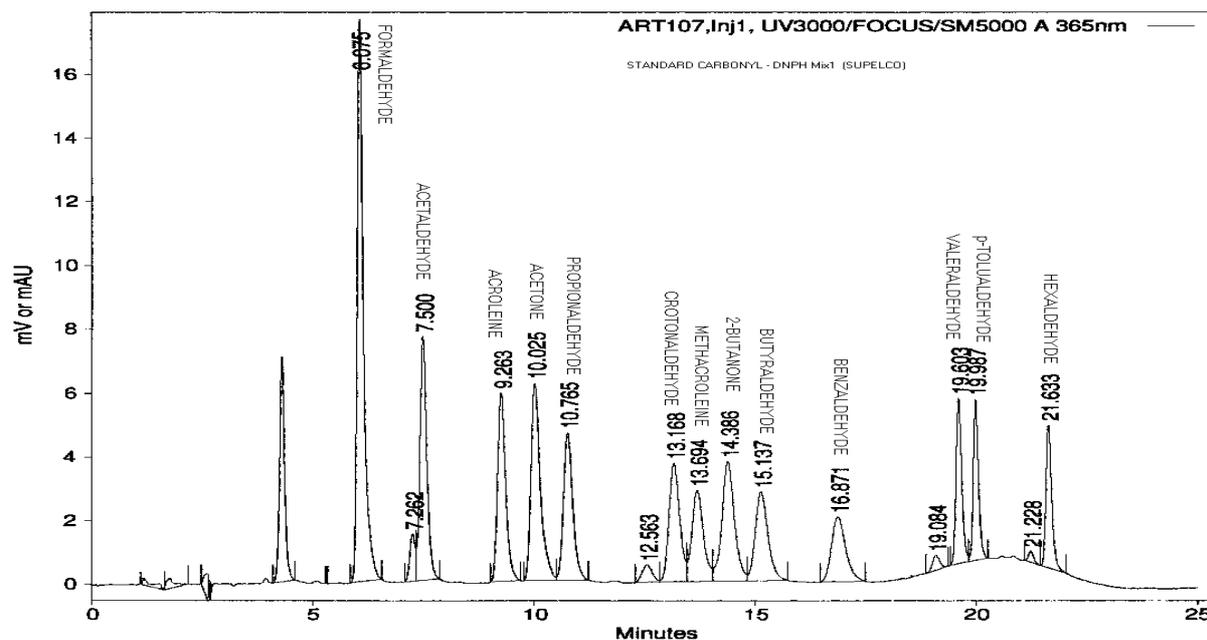


Figure 2.8 : Chromatogramme HPLC des composés carbonylés de l'étalon Supelco.

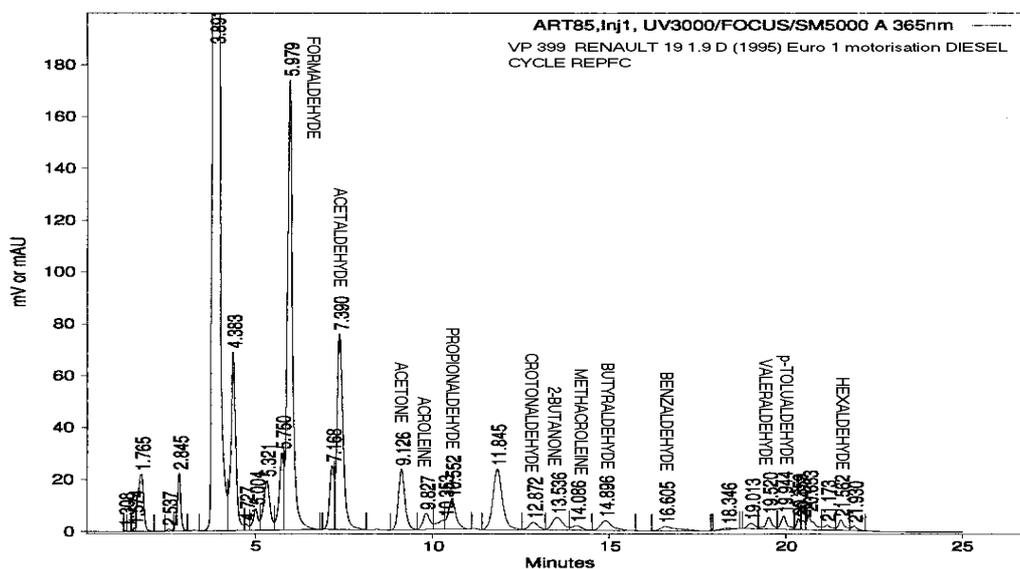


Figure 2.9 : Chromatogramme HPLC des composés carbonylés d'un échantillon issu d'un véhicule diesel EURO 1 sur cycle 15 x IUFC Froid.

2.2 Les Composés Organiques Volatils :

Le nombre de molécules de COV recensées à l'échappement automobile est important. Le choix des adsorbants est une étape essentielle permettant de définir l'étendue de la gamme des composés qui seront étudiés. Pour les hydrocarbures « légers » de C_2 à C_6 , une cartouche est réalisée avec du tamis moléculaire de Carbosieve S III (400 mg) et des carbones graphités de type Carbotrap C (150 mg) et Carbotrap B (200 mg) ceci afin de pouvoir échantillonner une gamme de composés plus importante. La séparation des différentes couches d'adsorbants est réalisée par de la laine de verre haute pureté. Pour le prélèvement des composés volatils et semi-volatils de C_6 à C_{15} et plus, le Tenax (280 mg) est employé pour ces caractéristiques de polymère poreux (monomère oxyde de 2,6-diphényl, p-phénylène) présentant une faible affinité pour les composés polaires comme l'eau ou le méthanol.

Les cartouches sélectionnées sont des tubes de verre remplis d'adsorbants (*Figure 2.10*). Ces tubes en verre sont caractérisés par une longueur totale de 8 cm, un diamètre extérieur de 0,6 cm et de diamètre intérieur de 0,4 cm.

Ainsi notre étude couvre une large gamme de COV centrée sur les composés comportant 2 à 15 atomes de carbone, n'excluant pas la possibilité de mesurer des composés de plus de 15 atomes de carbones. La volatilité plus faible de ces derniers rend leur prélèvement et leur détection plus difficile par ce procédé.

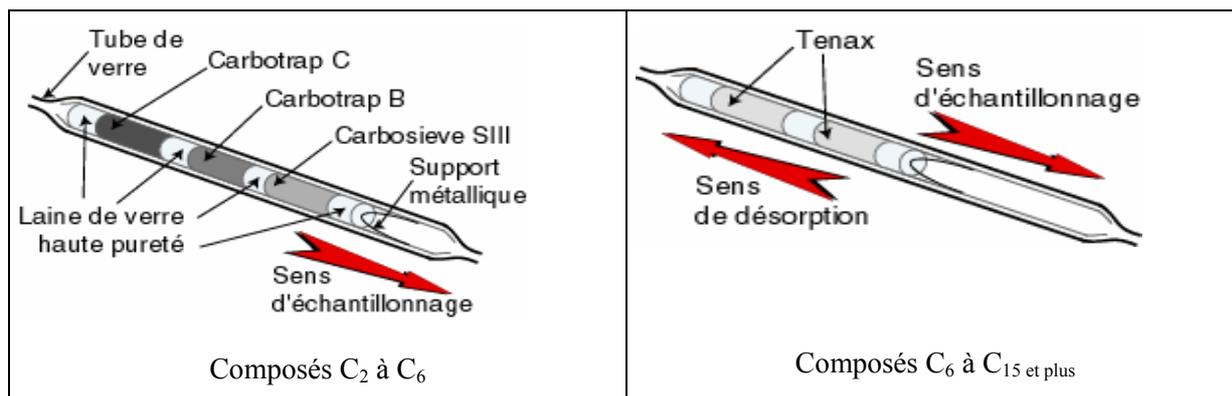


Figure 2.10:Schéma des cartouches Carbosieve et Tenax pour les composés de C_2 à C_{15} et plus

Avant chaque prélèvement, les cartouches sont conditionnées thermiquement à 250°C pour les cartouches Carbotrap et à $200\text{--}220^{\circ}\text{C}$ pour les cartouches Tenax pendant trois heures sous un flux contrôlé d'azote haute pureté. Une fois le prélèvement réalisé, les échantillons sont

conservés en obturant hermétiquement les cartouches à l'aide de bouchons Swagelock munis de bagues en Téflon et sont placés au congélateur à -15°C, à l'abri de la lumière.

L'analyse des échantillons prélevés a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse équipée d'un système de désorption thermique. Les hydrocarbures de faible masse moléculaire (C₂-C₆) ont été détectés par ionisation de flamme, tandis que les plus " lourds " (C₆-C₁₅ et plus) ont été déterminés par spectrométrie de masse.

Nous allons détailler ces conditions d'analyses.

2.2.1 Analyse des COV « légers » C₂ à C₆:

L'appareil chromatographique mis à notre disposition pour les analyses des COV dits «légers » est un chromatographe phase gazeuse équipé d'un détecteur à ionisation de flamme DIF de chez Perkin Elmer Autosystem couplé à un désorbeur thermique Turbomatrix TD. La cartouche échantillon est chauffée pendant un temps donné et les composés volatils contenus dans l'échantillon sont balayés par un flux de gaz inerte (azote) vers le piège froid où ils sont concentrés. À la fin de cette étape le piège froid est rapidement chauffé afin de libérer les composés et les envoyer dans la colonne chromatographique via une ligne de transfert chauffée.

L'ensemble des paramètres de l'analyse de ces composés par CPG/DIF est détaillé ci dessous et comprend les conditions d'analyses ainsi que les conditions chromatographiques. Les conditions de désorption (*Tableau 2.6*), comprenant la durée et la température de désorption, pour la cartouche et le piège froid sont ici mentionnées ainsi que la température de la ligne de transfert.

Conditions de désorption	Désorption cartouche	Désorption du piège froid	Ligne de transfert
Durée	7,5 min	1 min	continu
Température	250°C	300°C	200°C

Tableau 2.6 : Condition de désorption pour analyse CPG DIF Turbomatrix.

Pour les conditions chromatographiques, la température du DIF est maintenue constante à 250 °C au cours de l'analyse. Les pressions d'air et d'hydrogène usités sont respectivement de 2 bars et 3,3 bars. Le gaz vecteur utilisé est l'azote. La colonne employée pour cette étude est une colonne RT alumina Restek (dimension 50 m x 0,53 x 1 µm) dont la phase stationnaire se

compose d' Al_2O_3 / KCl . Un programme de température est mis en œuvre lors de l'étude (35 °C pendant 5 min, 5 °C/min jusqu'à 110 °C, 10 °C/min jusqu'à 200 °C et 200 °C pendant 40 mn).

L'étalonnage de l'appareil a été réalisé à partir de mélanges synthétiques de COV comprimés dans des bouteilles commerciales de type Scotty certifiés par la société Supelco couvrant 25 composés de la gamme C_2 à C_6 et de composés liquides purs de chez Aldrich (1-2 diméthyl cyclohexane; trans, 1-2 diméthyl cyclohexane-cis; 1-4 diméthyl cyclohexane-trans; 1-4 diméthyl cyclohexane –cis).

La *Figure 2.11* présente à titre d'exemple, l'allure des chromatogrammes obtenus à partir des standards utilisés pour l'analyse (ici mélange alcanes/alcènes/alcynes) et la *Figure 2.12* correspond à un chromatogramme caractéristique d'un véhicule essence.

L'identification des composés émis en sortie de pot d'échappement des véhicules se fait par comparaison entre leurs temps de rétention et ceux des composés standards analysés.

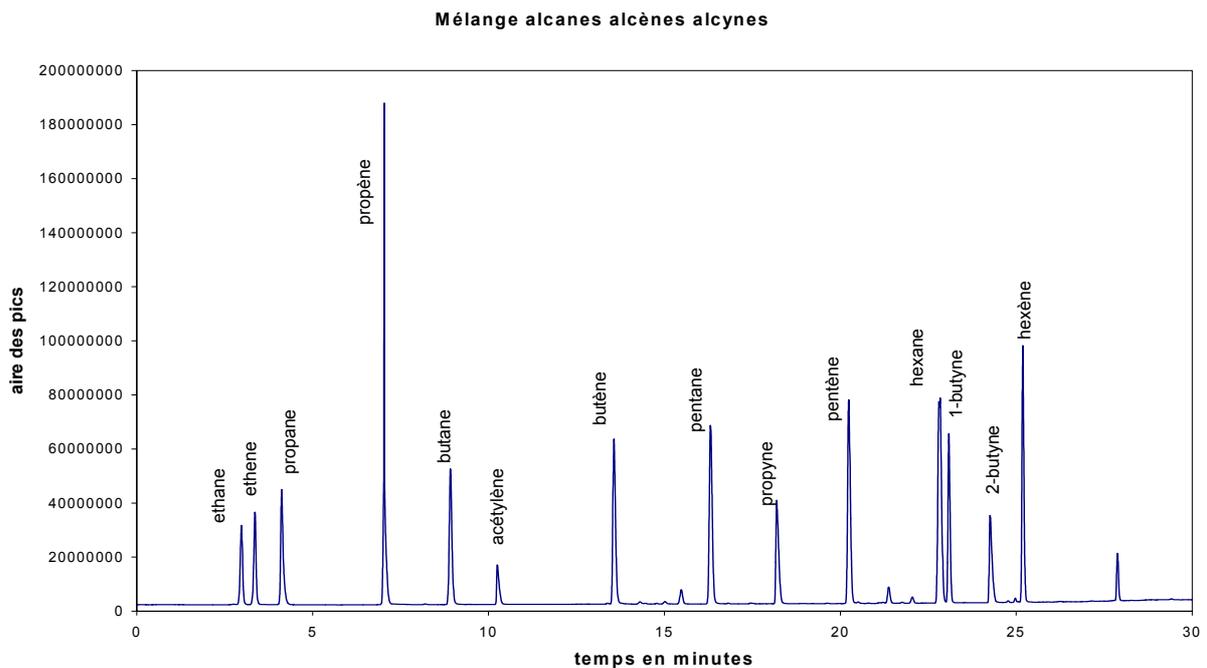


Figure 2.11 : Analyse chromatographique CPG/DIF – Exemple : Standard alcanes, alcènes, alcynes.

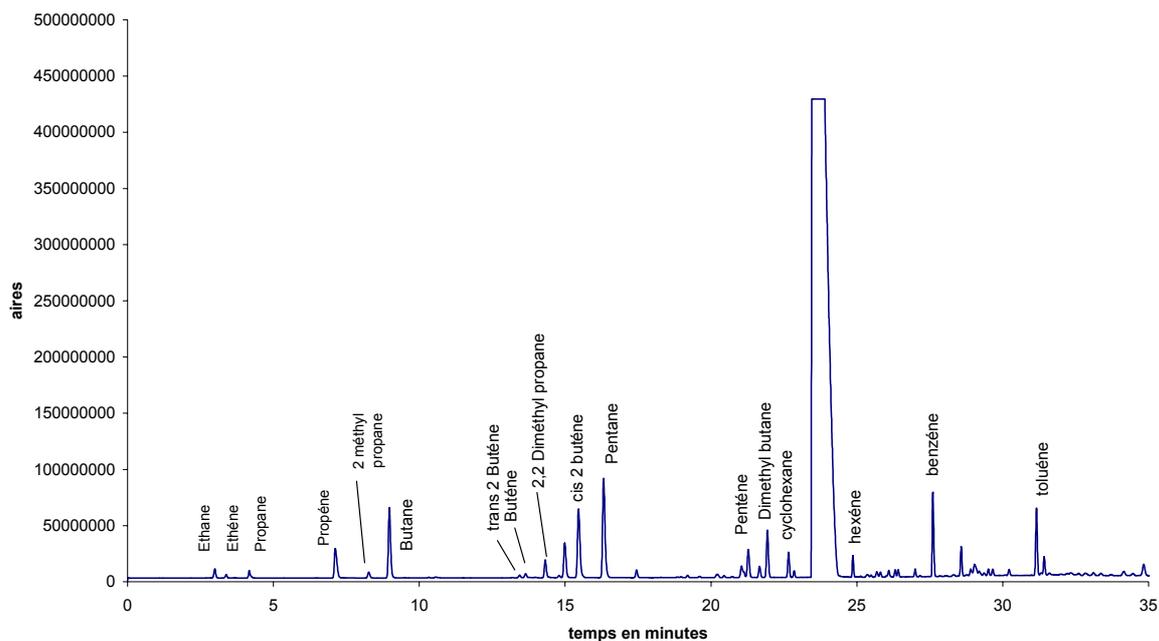


Figure 2.12 : Analyse chromatographique CPG/DIF. Exemple d'un chromatogramme relatif à une voiture essence Euro 2 sur cycle VP forte motorisation autoroute.

2.2.2 Analyse des COV « lourds » C₆ à C₁₅ et plus :

L'appareil utilisé pour la mesure des COV dits « lourds » est le EM 640 de chez Brüker ; il utilise une chromatographie en phase gazeuse (CPG) couplée à la spectrométrie de masse (SM). Les conditions analytiques retenues pour la mesure sont les suivantes : le détecteur de masse possède une gamme de détection allant de 40 à 300 u.m.a. ; la colonne employée est une JW Scientific DB5 (25 m x 0,32 mm x 0,25 µm) dont la phase stationnaire comporte 5% diphenyl et 95% diméthylpolysiloxane et le gaz vecteur est de l'azote qualité Premier (Air Products). Les différents paramètres de température et de pression nécessaires à la mise en œuvre de cette analyse sont donnés dans le *Tableau 2.7*.

Pression	0,3 bar	T°injecteur	200°C
T°détecteur	200°C	T°connecteur (injecteur-colonne)	200°C
T°Interface (CPG- SM)	200°C	T°désorbteur	220°C
Temps de désorption	5 mn	Temps d'injection	8 s
Temps de purge de l'injecteur	10 mn	T°membrane d'entrée	240°C

Tableau 2.7 : Paramètres de pression et de température pour l'analyse par CPG/ SM des hydrocarbures « lourds ».

Une programmation en température est mise en œuvre (35 °C pendant 5 mn, 5 °C/mn jusqu'à 220 °C, 220 °C pendant 20 mn). La calibration de l'appareil est réalisée à partir de mélanges synthétiques de COV couvrant une grande gamme de composés de C₆ à C₁₅etplus. L'identification des composés se fait à l'aide d'une spectrométrie de masse à partir des bases de données de produits référencés. Une confirmation est apportée par comparaison des temps de rétention des composés à ceux des standards injectés. Un exemple de standard avec une correspondance en masse pour un des composés est donné en *Figure 2.13* et le *Tableau 2.8* présente une liste non exhaustive des composés détectés lors des analyses par CPG / SM.

Composés identifiés par CPG/ SM		
Benzène	Propylbenzène	2-Ethyltoluène
Toluène	3 Ethyltoluène	4-Triméthylbenzène
Ethylbenzène	4 Ethyltoluène	p-Cymène
m,p-Xylène	Triméthylbenzène	1,4- Diéthylbenzène
o-Xylène	5-Triméthylbenzène	Méthyl ethyl benzène

Tableau 2.8 : Exemple de Composés identifiés par CPG-SM.

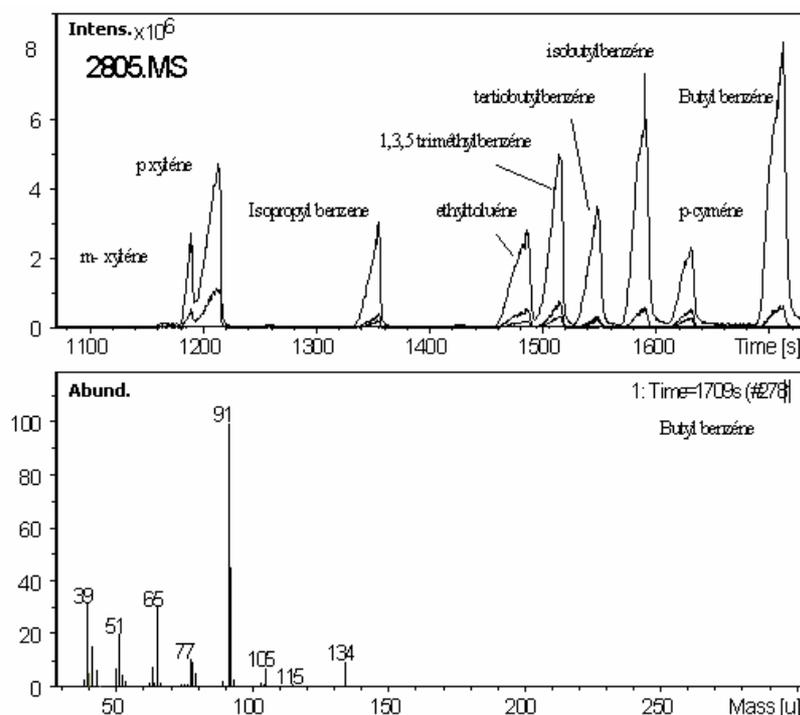


Figure 2.13 : Analyse CPG/SM – Exemple de standard utilisé avec spectre de masse du Butyl benzène.

3.Optimisation et études complémentaires sur les mesures :

Pour une optimisation des mesures réalisées avec les cartouches, des tests ont été réalisés en laboratoire et sur les véhicules. Ces tests ont porté sur l'évaluation des limites de détection, du phénomène de perçage, et sur la mesure des « blancs ». Des adaptations et des corrections ont été envisagées.

3.1 Limites de détection :

Les limites de détection ont été déterminées pour chacun des composés dans nos conditions expérimentales. Pour les COV, elles avoisinent les 5 à 25 ng par cartouche selon que l'on passe des composés de 2 à 15 carbones.

Composés	Limite de détection ng/cartouche	Méthode
Ethane à n-pentane	5 à 15	GC/FID
1-pentène à 1,4 dimethylcyclohexane cis	10	GC/FID
Aromatique	3 à 12	GC /MS
Alcanes C ₇ à C ₁₅	25	GC/MS

Tableau 2.9 : Limites de détection pour les COV

Pour les aldéhydes et cétones, les limites de détection ont également été établies. Comme le montre le *Tableau 2.10* les limites de détection vont de 4,68 à 13,2 ng/cartouche, ces données représentent les valeurs minimales obtenues sur l'ensemble des mesures.

Nom des polluants	Limite de détection en ng/cartouche
Fomaldéhyde	4,68
Acétaldéhyde	6,27
Acétone	7,93
Acroléine	6,32
Propionaldéhyde	8,4
Crotonaldéhyde	9,09
2-butanone	11,16
Méthacroléine	7,95
Butyraldéhyde	10,24
Benzaldéhyde	13,18
Valéraldéhyde	12,22
p-tolualdéhyde	14,11
Hexaldéhyde	9,26

Tableau 2.10 : Limite de détection pour les aldéhydes et cétones

3.2 Tests de désorption :

Une des premières vérifications réalisées sur les cartouches est de s'assurer que l'ensemble des composés recueillis est bien « récupéré » après thermo-désorption. Pour cela des désorptions successives ont été effectuées sur les cartouches de charbon actif et sur les cartouches Tenax. Le pourcentage de composés récoltés est établi pour chaque désorption. Les tests ont été entrepris aussi bien sur les véhicules essence que sur les véhicules diesel pour chacun des cycles de l'étude. Le *Tableau 2.11.* présente les pourcentages massiques recueillis après plusieurs désorptions dans le cas d'un véhicule diesel.

VP 400	15 x IUFC F		15 x IUFC C		URBAIN		AUTOROUTIER	
	désorption 1	désorption 2						
	%	%	%	%	%	%	%	%
Ethane	100	0	100	0	100	0	100	0
Ethène	100	0	100	0	100	0	100	0
Propane	100	0	100	0	100	0	100	0
Propène	98	2	92	8	96	4	100	0
Butane	97	3	90	10	100	0	100	0
Butène	100	0	-	-	-	-	100	0
cis Butène	100	0	-	-	-	-	-	-
isopentane	96	4	80	20	79	21	100	0
Pentane	95	5	96	4	64	36	100	0
ou 3 méthylpentane	100	0	-	-	-	-	-	-
Pentène	100	0	-	-	-	-	100	0
cyclohexane	100	0	-	-	-	-	-	-
2 méthylpentane	99	1	99	1	83	17	100	0
3 méthylpentane	-	-	-	-	100	0	-	-
Hexane	100	0	87	13	-	-	100	0
méthylcyclohexane	100	0	99	1	76	24	99	1
Héxène	-	-	-	-	-	-	-	-
Benzène	96	4	86	14	100	0	67	33
Toluène	100	0	100	0	100	0	80	20

Tableau 2.11 : Pourcentages massiques recueillis sur cartouche charbons actif lors des désorption successives.

Dans le présent cas, exposé pour les cartouches de charbon actif, nous pouvons constater que quelque soit le cycle, la majorité des composés est désorbée dès la première désorption. Des tests similaires ont également été effectués sur les cartouches Tenax avec le même constat : la majorité des composés est récupérée dès la première désorption dans nos conditions d'analyse.

3.3 Test de perçage :

Par des tests effectués sur les cartouches, il a été observé que ces dernières atteignaient une limite d'absorption pour certains composés dans une certaine gamme de concentration. Ces tests ont consisté à faire absorber une quantité d'un produit pur de plus en plus importante sur les cartouches et à vérifier la proportionnalité du signal par rapport à la quantité absorbée. Si la réponse de l'appareil n'est pas linéaire, on dit que la cartouche est saturée et donc présente un état de perçage (*Figure 2.14*). Ce constat de possibilité de perçage a pu être observé lors de tests en laboratoire.

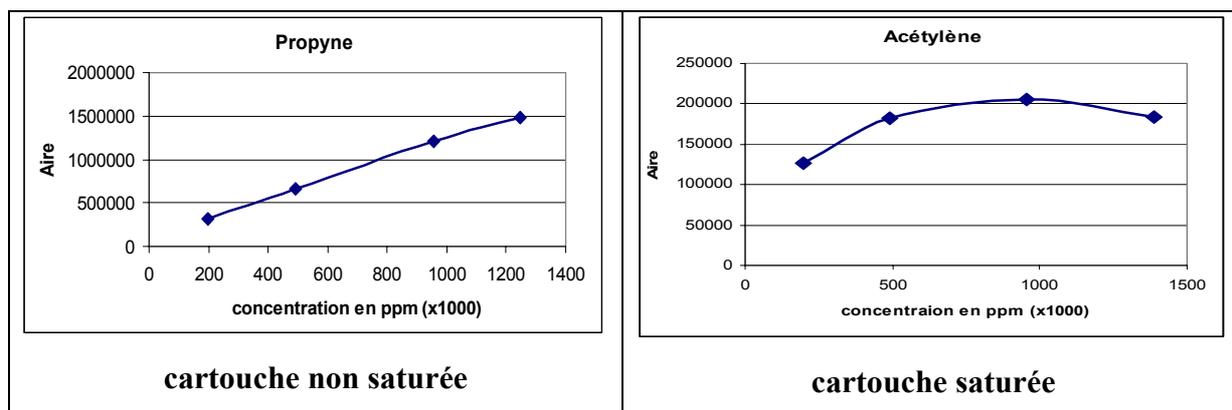


Figure 2.14 : Saturation de cartouche pour la famille des alcynes.

La difficulté de notre étude réside dans la forte diversité des espèces qui sont adsorbées sur les cartouches. Une vérification a été effectuée lors des prélèvements sur le dispositif expérimental. Le test a été entrepris sur un véhicule qui a été soumis à l'ensemble des cycles. Pour chacune des voies de prélèvement, une seconde cartouche est placée en série dans le but de s'assurer que la totalité des COV est adsorbée sur la première cartouche et qu'aucun polluant ne s'en échappe par migration. L'analyse de ces cartouches placées en série a révélé la présence de traces de COV pour les débits de prélèvement retenus initialement au début du projet.

IUFC 15 Froid	temps rétention min	15 x IUFC Froid		Urbain		Autoroutier	
		cartouche 1 (%)	cartouche 2 (%)	cartouche 1 (%)	cartouche 2 (%)	cartouche 1 (%)	cartouche 2 (%)
éthène	3.39	69,58	30,42	34,70	65,30	100,00	0,00
propène	7.31	90,28	9,72	52,47	47,53	84,34	15,66
butène	13.74	100,00	0,00	95,47	4,53	100,00	0,00
pentène	21.36	100,00	0,00	100,00	0,00	77,37	22,63
hexène	25.35	100,00	0,00	71,22	28,78	70,58	29,42

Tableau 2.12 : Tests de perçage sur un véhicule pour les cartouches de charbon actif.

Comme le montre le *Tableau 2.12.*, la mesure d'une concentration sur la seconde cartouche, pour certains composés, dans les conditions expérimentales utilisées, permet de conclure à l'existence d'un phénomène de perçage, comme le montre l'éthène et le propène sur les cycles froid et urbain ou le pentène et l'hexène sur le cycle autoroutier. Cette vérification a été réalisée aussi bien sur les cartouches de charbon actif que sur les cartouches Tenax et DNPH. Ne pouvant pas agir sur le type d'espèce que nous adsorbons, nous pouvons agir sur le volume de prélèvement via le débit de pompage. Pour cela des essais ont été réalisés (*Tableau 2.13*) afin de voir le comportement des cartouches lors d'une variation de ce volume.

Durée de pompage 5 min

Standard	débit 100 ml/min		débit 20 ml/min	
	cartouche 1	cartouche 2	cartouche 1	cartouche 2
composés	(%)	(%)	(%)	(%)
éthène	55,1	44,9	84,2	15,8
propène	96,3	3,7	100,0	0,0
butène	100,0	0,0	100,0	0,0
pentène	100,0	0,0	100,0	0,0
hexène	100,0	0,0	100,0	0,0

Tableau 2.13 : Test de perçage sur les cartouche : variation du débit de pompage

Nous remarquons que plus le volume de pompage est grand, plus la cartouche a tendance à percer et le pourcentage d'espèce sur la deuxième cartouche augmente. Hormis l'éthène, nous assurerons à un débit de 20 ml/min un bon piégeage sur l'ensemble des composés de cette famille comme le montre le *Tableau 2.13*.

Suite à ces constats, une modification des volumes pompés a donc été appliquée pour les prélèvements afin de réduire le taux de perçage. Limité par les contraintes du dispositif expérimental, en effet la durée de pompage ne peut pas être supérieure à la durée du cycle, des tests ont été menés sur les débits de pompage afin de les optimiser, tout en gardant à l'esprit qu'une réduction trop importante du volume prélevé peut entraîner une perte de sensibilité.

Pour les cartouches de charbon actif, le volume pompé a donc été divisé par 2 puis par 4 sur chacun des cycles testés. Par contre ces mêmes modifications n'ont été effectuées sur les cartouches Tenax que sur les cycles 15 x IUFC Froid et 15 x IUFC Chaud. Pour les composés carbonylés, les volumes de prélèvement sur les cartouches ont été divisés par 2 sur les cycles

15 x IUFC Froid et 15 x IUFC Chaud. Les Tableaux 2.14 à 2.16 présentent l'ensemble des paramètres de prélèvement (volume et débits de prélèvement) sur les cartouches en fonction des cycles de conduite. Les débits sont calculés en fonction du temps de déroulement des cycles et suivant le volume moyen prélevé sur les cartouches.

Cycle		15 x IUFC Froid	15 x IUFC Chaud	VP fa. m. urbain	VP fo. m. urbain	VP fa. m. autoroute	VP fo. m. autoroute
Volume moyen [§] (l)	Volume initial	14,2 *	14,2 *	4,69*	4,69*	3,73*	3,73*
	1 ^{er} ajustement	7,18	7,19	4,69	4,69	3,67	3,67
	2 ^{ème} ajustement	3,62	3,81	1,25	1,25	1,10	1,10
Débit de pompage (ml/min)	Volume initial	301,16*	301,16*	297,77*	306,53*	306,99*	298,4*
	1 ^{er} ajustement	151,95	152,16	297,77	306,53	302,05	293,6
	2 ^{ème} ajustement	76,61	80,63	79,36	81,69	90,53	88

[§] Volumes normaux à 1013 hPa et 273,2 K.

* Valeurs de volumes prélevés et de débits en début de projet

Tableau 2.14 : Volume de prélèvement sur cartouche Tenax

Cycle		15 x IUFC Froid	15 x IUFC Chaud	VP fa. m. urbain	VP fo. m. urbain	VP fa. m. autoroute	VP fo. m. autoroute
Volume moyen [§] (l)	Volume initial	4,69*	4,71*	1,45*	1,45*	1,19*	1,19*
	1 ^{er} ajustement	2,38	2,37	-	-	-	-
	2 ^{ème} ajustement	1,09	1,18	-	-	-	-
Débit de pompage (ml/min)	Volume initial	99,25*	99,68*	92,06*	94,77*	97,94*	95,2*
	1 ^{er} ajustement	50,37	50,15	-	-	-	-
	2 ^{ème} ajustement	23,06	24,97	-	-	-	-

[§] Volumes normaux à 1013 hPa et 273,2 K.

* Valeurs des volumes prélevés et débits en début de projet

Tableau 2.15 : Volume de prélèvement sur cartouche charbon actif (Carbotrap C, Carbotrap B, Carbosieve SIII)..

Cycle		15 x IUFC Froid	15 x IUFC Chaud	VP fa. mot. urbain	VP fo. mot. urbain	VP fa. mot. autoroute	VP fo. mot. autoroute
Volume moyen ^s (l)	Volume initial	56,8 (2)	56,95 (2)	18,72 (2)	18,72 (2)	14,86 (2)	14,86 (2)
	1 ^{er} ajustement	28,6 (28)	28,6 (28)	19,7 (28)	19,7 (28)	14,9 (28)	14,9 (28)
Débit de pompage (ml/mn)	Volume initial	1202,11	1205,29	1188,57	1223,52	1223,04	1188,8
	1 ^{er} ajustement	604,65	604,44	1253,33	1290,19	1224,69	1190,4

^s Volumes normaux à 1013 hPa et 273,2 K.

(.) Les valeurs entre parenthèse correspondent aux nombres de voitures étudiées suivant le volume donné

Tableau 2.16: Volume de prélèvement sur cartouche 2,4 DNPH.

Les modifications menées au cours de cette étude pour une meilleure optimisation des analyses, montrent que les dernières conditions de volumes prélevés ne révèlent aucune trace de COV après analyse de la seconde cartouche en série.

3.4 Etablissement de coefficient de correction :

Malgré la mise en évidence de phénomène de perçage et au vu des contraintes analytiques, les prélèvements n'ont pas été systématiquement effectués avec deux cartouches en série. Pour pallier cela, il a été envisagé l'application de facteurs moyens de correction sur les mesures. Suivant le type d'espèce et le type de cycle, et en fonction des résultats obtenus sur nos tests de perçage, nous établissons un pourcentage de correction. En fonction des conditions analytiques utilisées notamment pour les COV « lourds » deux valeurs différentes de corrections ont été établies. Les facteurs sont présentés respectivement pour les COV « légers » et pour les COV « lourds » dans les *Tableaux 2.17* et *2.18*.

Composés	Correction appliquée sur les cycles chaud et froid	Correction appliquée sur les cycles urbain et autoroutier
Durée de cycle	2800 s	949 s
Ethane au Pentane	Supérieur à 42%	25%
Pentane au Toluène	18%	25%

Tableau 2.17: Facteur de correction pour les COV « légers »

Composés	Débit (ml/min)	Correction appliquée sur les cycles chaud et froid	Correction appliquée sur les cycles urbain et autoroutier
Durée du cycle		2800 s	949 s
C ₇ à C ₁₅	300	60%	40-60%
C ₇ à C ₁₅	75	30-40%	30%

Tableau 2.18 : Facteur de correction pour les COV « lourds »

Dans le cas de tests avec 2 cartouches en séries, la somme des deux cartouches est prise en compte en lieu et place des facteurs de correction établit précédemment.

3.5 Etude des blancs :

Lors des tests, une prise d'air extérieure balaye le CVS et permet ainsi d'effectuer la dilution des polluants provenant des gaz d'échappement. Cet air peut éventuellement être pollué de par sa provenance extérieure ou être pollué à l'intérieur même du CVS. Afin de pouvoir, le cas échéant, effectuer des corrections sur les concentrations déterminées lors des différents cycles, des mesures sont effectuées sur l'air de dilution avec le CVS fonctionnant « à vide », les prélèvements se déroulant dans les mêmes conditions expérimentales que lors de la présence d'un véhicule sur le banc. Les cartouches mesurées dans ces conditions sont appelées « blancs ». La mesure des « blancs » n'ayant pas été faite systématiquement entre chaque cycle, nous avons calculé un blanc moyen avec les différentes mesures en notre possession. La représentation des masses de polluants récupérées sur les « blancs » montre que certains composés sont présents en plus forte quantité que d'autres dans le CVS, comme le montre la *Figure 2.15* pour les aldéhydes, et les *Figures 2.16 et 2.17* pour les COV. Pour les aldéhydes, les composés majeurs présents dans les blancs sont: le formaldéhyde, l'acétone suivi de la 2-butanone, la valéraldéhyde et l'hexaldéhyde. En ce qui concerne les hydrocarbures, les espèces majoritaires pour les « légers » sont : le cis-butène, le pentane, le pentène et le cyclohexane. Dans le cas des « lourds », les espèces en plus forte concentration sont : le m-xylène, le triméthylbenzène, le propylbenzène, le 2-éthyltoluène et le terbutylbenzène.

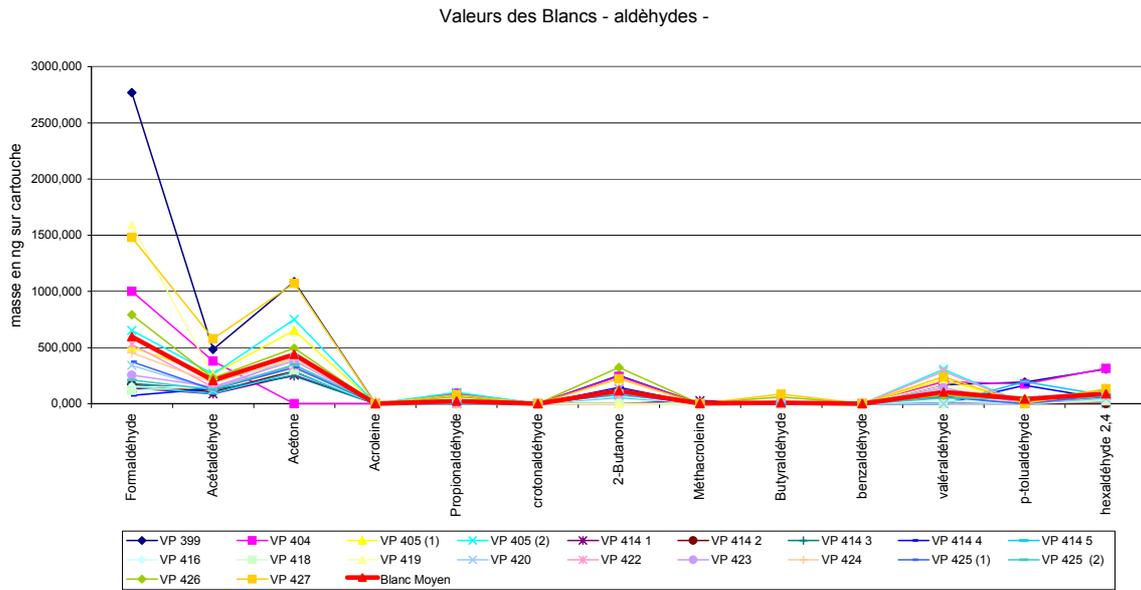


Figure 2.15 : Valeurs des blancs pour les aldéhydes -16 véhicules (Masse sur cartouche en ng).

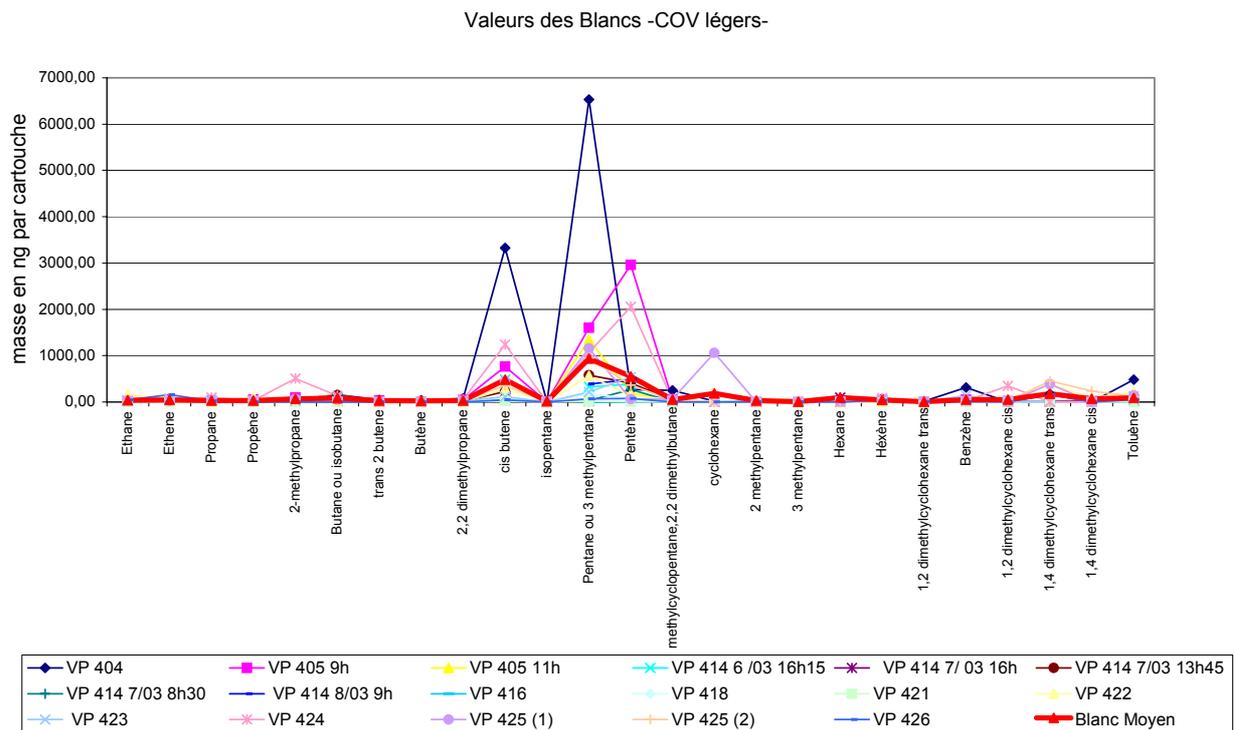


Figure 2.16 : Valeurs des blancs pour les COV« légers »- 10 véhicules (Masse sur cartouche en ng).

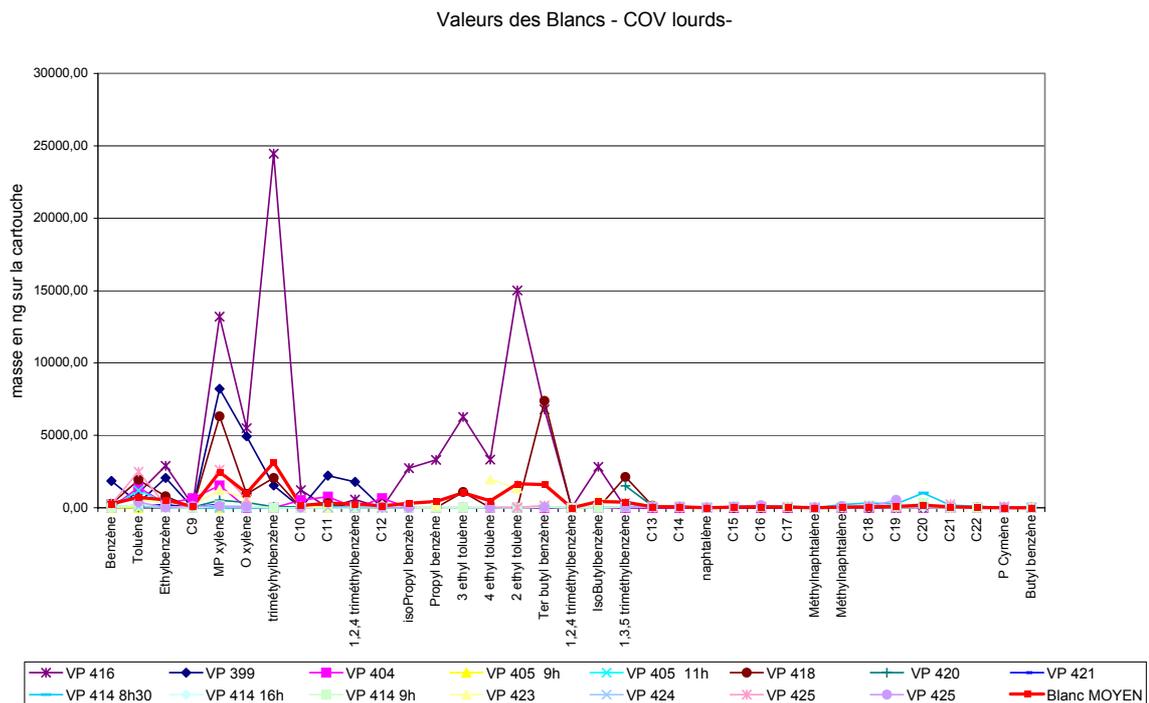


Figure 2.17 : Valeurs des blancs réalisés pour les COV « lourds » - 12 véhicules (masse sur cartouche en ng).

Nous constatons dans certains cas que l'application de ce blanc moyen pour des corrections sur les concentrations aboutit à des valeurs négatives de concentrations pour certaines espèces, ce qui nous empêche d'appliquer un facteur correctif global. La présence de ces composés dans l'air extérieur à une concentration aussi importante est relativement improbable, ce qui nous laisse supposer l'existence d'un phénomène d'accumulation dans les conduites du CVS ou dans la chaîne d'analyse. Ne pouvant pas vérifier l'hypothèse au sein même du CVS, nous avons entrepris de faire nos vérifications sur notre chaîne d'analyse pour s'assurer d'une non accumulation des produits dans les appareils de chromatographie lors d'analyses successives des cartouches.

Dans un premier temps des tests ont été réalisés, pour vérifier ou non l'accumulation au niveau du désorbeur thermique de la chaîne d'analyse : 4 cartouches chargées avec la même concentration de composés C₂ à C₆ sont analysées à la suite les unes des autres, dans les mêmes conditions expérimentales (temps de prélèvement=1min ;débit = 50ml/min). En calculant la moyenne des aires des pics pour les quatre cartouches (Figure 2.18), nous constatons que les chromatogrammes obtenus varient dans un intervalle d'erreur autour de la

moyenne de l'ordre de 5 à 6 % pour les quatre cartouches. Les écarts au niveau des valeurs peuvent être attribués à l'intégration, aux fluctuations éventuelles des débits.

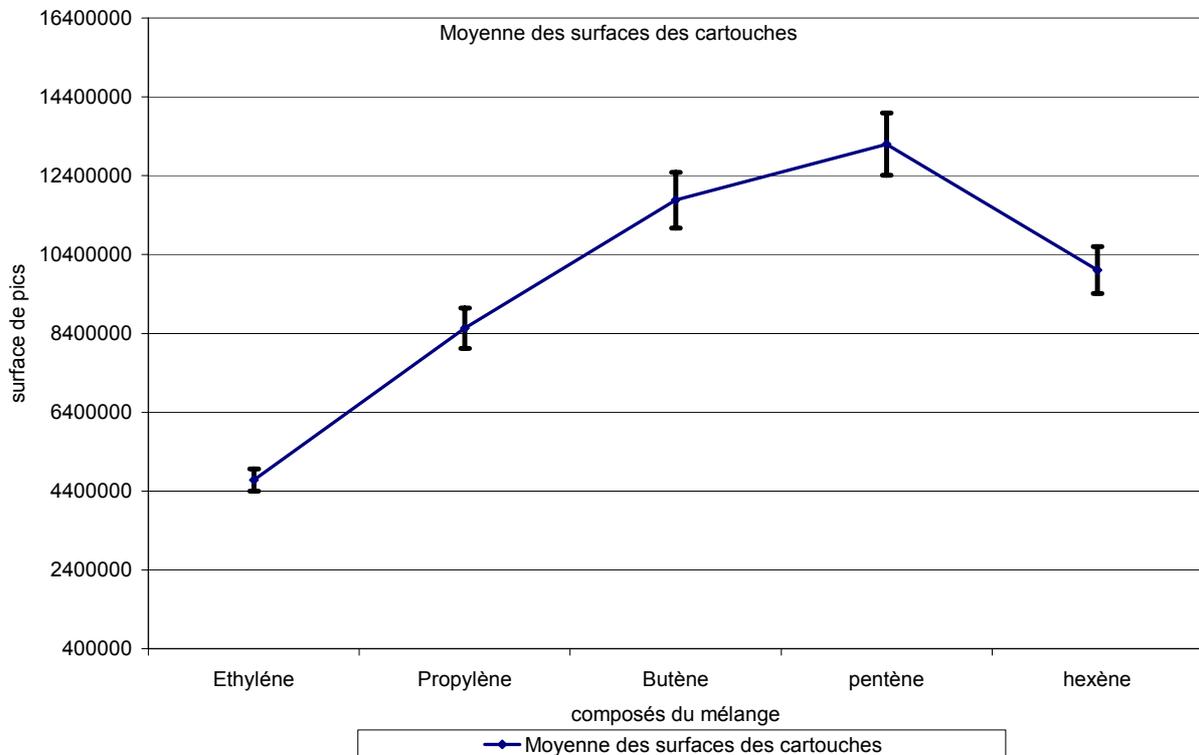


Figure 2.18 : Vérification de non accumulation au niveau du désorbteur thermique.

La succession des cartouches sur la chaîne analytique ne montre pas de phénomènes d'accumulation pour les produits. Ce phénomène d'accumulation de produit ne se fait pas au niveau de la chaîne d'analyse pour ces composés.

Dans un second temps, une analyse plus spécifique sur un véhicule (VP 414) est menée. Pour cela une mesure de blanc est réalisée avant et après chaque cycle pour ce véhicule.

La Figure 2.19 et la Figure 2.20 comparent les concentrations des blancs (courbes) avec les valeurs obtenues sur chacun des cycles (histogrammes) pour les COV « légers », les aldéhydes et cétone.

Le suivi des blancs au cours du temps et du déroulement des divers essais est relativement aléatoire et ne permet donc pas de tirer des conclusions sur la provenance de ces teneurs « parasites ».

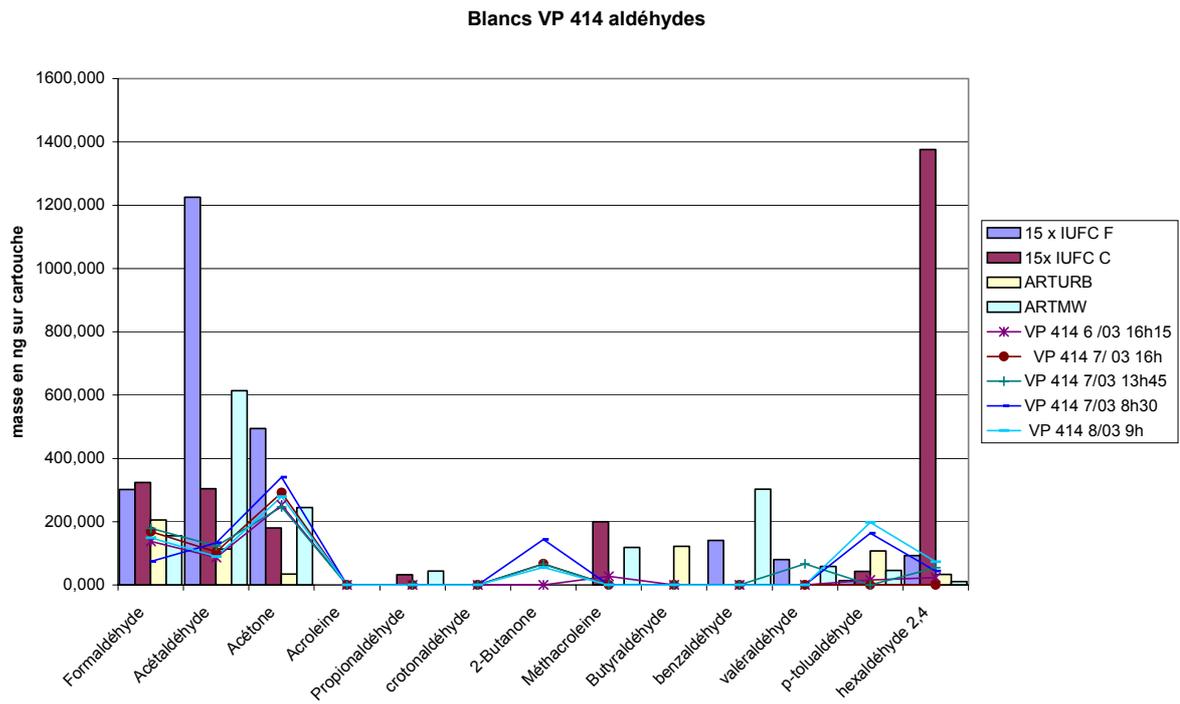


Figure 2.19 : Comparaison « blancs » et valeurs sur cycle pour le véhicule VP 414 aldéhydes

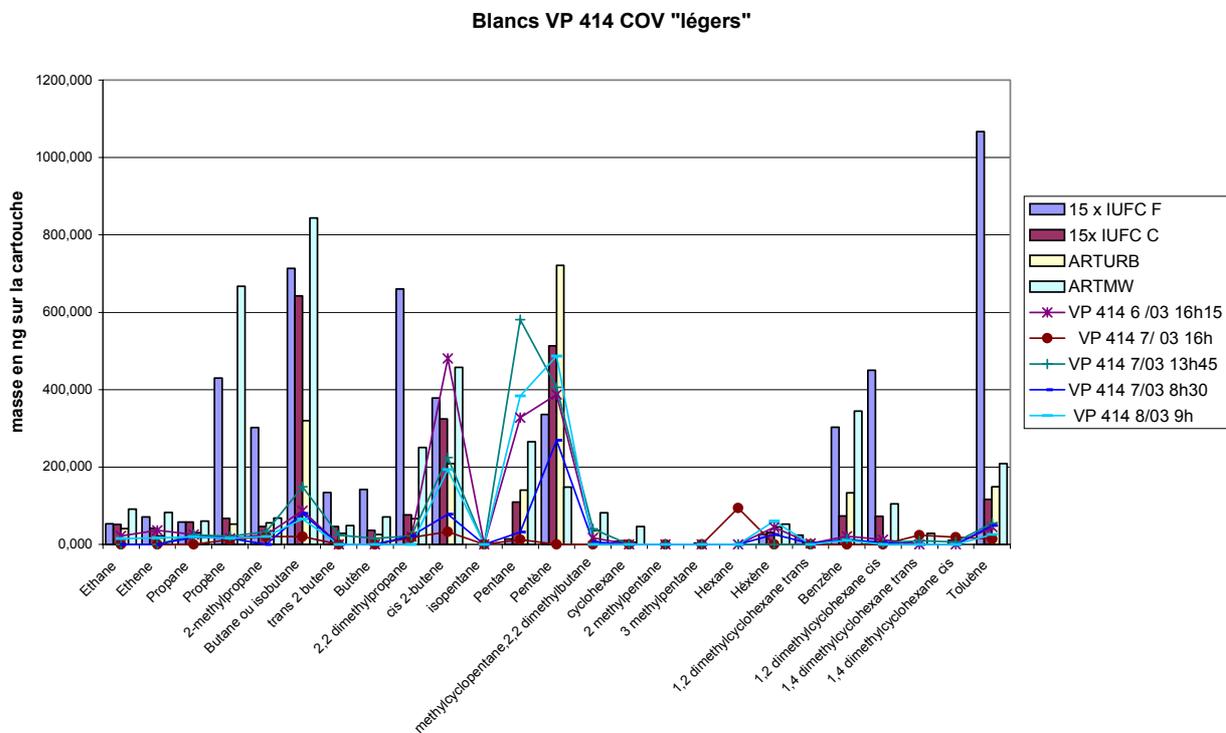


Figure 2.20 : Comparaison « blancs » et valeurs sur cycles VP 414 COV légers.

Comme le montre les *Figure 2.19* et *Figure 2.20*, les blancs (courbes) peuvent présenter des teneurs supérieures aux valeurs du véhicule (histogrammes) mais ces dernières restent la plupart du temps nettement supérieures aux valeurs des blancs sauf pour certaines espèces, notamment dans le cas des COV « légers » (pentane, pentène, cis-butène), les analyses sur les COV « lourds » et les aldéhydes et cétones n'ayant pas révélé de teneurs, pour les blancs, trop élevés par rapport aux véhicules lors des analyses. Nous utiliserons par la suite les valeurs des facteurs d'émission sans les corrections de blancs, conscient des erreurs éventuelles sur les concentrations des produits.

L'ensemble des études précédentes a mené à des optimisations au niveau de l'étude des PNR. Les débits de prélèvement ont été adaptés afin de limiter les tests des perçage. Ils ont été divisé par 4 en évoluant de 300 à 75 ml/min pour le Tenax et en passant de 100 à 25 ml/min pour les Carbotraps, tous cycles confondus. Les manipulations, effectuées pour appréhender au mieux les blancs, ont mis en évidence, de possibles accumulations de certains composés organiques volatils rendant parfois difficile la soustraction des blancs. Une vérification au niveau de la chaîne d'analyse a été réalisée et n'a pas montré de trace d'accumulation de produit au niveau du désorbeur technique.

Les facteurs d'émissions obtenus sont données dans la suite de ce travail pour chaque famille de composés. L'influence des cycles, l'impact d'un démarrage à froid et l'évolution des émissions en fonction des normes des véhicules seront étudiés pour chacun des composés détectés et mesurés.

4. Facteurs d'émission :

4.1 Polluants réglementés :

Les émissions des polluants réglementaires ont été évaluées en continue avec des analyseurs courants, comme explicité Chapitre I-§ 3B.2.1, au cours des analyses effectuées sur les divers véhicules. La moyenne des facteurs d'émission a été établie sur l'ensemble des voitures (essence et diesel), pour chaque cycle de conduite et pour chaque norme d'émission.

Les *Tableau 2.19* et *Tableau 2.20* regroupent les facteurs d'émission pour les tests menés sur les cycles « réels » du projet ARTEMIS respectivement pour les véhicules essence et diesel. Pour l'ensemble des polluants réglementés, les facteurs d'émissions sont les plus élevés sur le cycle à froid 15 x IUFC Froid. que ce soit pour les véhicules essence ou diesel.

De façon générale les véhicules diesels présentent des facteurs d'émission plus faibles que les véhicules essences sauf dans le cas des émissions de NOx qui montrent des valeurs relativement élevées sur cette motorisation.

Si nous nous intéressons au phénomène de surémission, cette dernière est déterminée par la différence entre le cycle 15 x IUFC Froid et 15 x IUFC Chaud et se retrouvent dans tous les types de conduite quel que soit la motorisation du véhicule.

Dans le cas des véhicules essence, pour les types de conduite urbain et autoroutier, les facteurs d'émissions sont plus élevés sur cycle autoroutier pour le monoxyde de carbone, pour les hydrocarbures et pour les NOx. Par contre, pour le dioxyde de carbone, la tendance est inversée avec des valeurs supérieures pour le cycle urbain.

Dans le cas des véhicules diesels, le cycle urbain présente les plus fortes émissions pour le monoxyde de carbone, les hydrocarbures. Par contre les émissions en NOx et en CO₂ sont relativement constantes que ce soit sur l'urbain et sur l'autoroutier.

L'évolution en fonction de la norme montre globalement une décroissance des émissions de la norme EURO 1 à EURO 3 avec une baisse moins marquée pour les NOx pour les véhicules essence et des émissions relativement constantes quelque soit la norme et le cycle en ce qui concerne le dioxyde de carbone. L'évolution pour les véhicules diesels est similaire pour l'ensemble des polluants réglementaires sauf pour les NOx qui croissent de façon non négligeable de la norme 1504 à EURO 3.

Nom Cycle	n	CO		HC		NOx		CO2	
		moy.	écart.type	moy.	écart.type	moy.	écart.type	moy.	écart.type
		(g/km)	(g/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(g/km)	(g/km)
Essence EURO 1									
15 X IUFC F.	3	8,32	2,62	941	220	457	156	211	15
15 X IUFC C.	3	4,40	3,76	158	71	365	189	195	7
VP fa. m. urbain.	2	3,55	2,38	200	137	260	49	191	13
VP fo. m. urbain	1	0,55	--	57	--	440	--	217	--
VP fa. m. auto.	2	2,95	1,98	114	14	399	361	164	8
VP fo. m. auto.	1	6,13	--	135	--	984	--	185	--
Essence EURO 2									
15 X IUFC F.	6	3,04	1,71	488	224	247	100	263	45
15 X IUFC C.	6	0,40	0,77	76	71	336	211	254	41
VP fa. m. urbain.	2	0,07	0,06	24	7	363	16	215	22
VP fo. m. urbain	4	0,20	0,19	43	15	218	176	264	45
VP fa. m. auto.	2	1,84	2,31	33	35	360	238	177	1
VP fo. m. auto.	4	1,58	2,11	64	76	185	281	202	19
Essence EURO 3									
15 X IUFC F.	4	1,86	2,07	330	171	141	67	257	21
15 X IUFC C.	4	0,28	0,46	33	31	258	188	245	15
VP fa. m. urbain.	1	0,29	--	40	--	186	--	222	--
VP fo. m. urbain	3	0,02	0,01	15	2	215	141	246	13
VP fa. m. auto.	1	4,26	--	113	--	404	--	190	--
VP fo. m. auto.	3	1,21	0,53	17	10	57	20	199	14

Tableau 2.19 : Valeurs moyennes des facteurs d'émission mesurées et écart type pour les véhicules essence de toute norme et pour chaque cycle de l'étude.

Nom Cycle	n	CO		HC		NOx		CO2		Part.	
		moy.	écart type	moy.	écart type	moy.	écart type	moy.	écart type	moy.	écart type
		(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(g/km)	(g/km)	(mg/km)	(mg/km)
Diesel 1504											
15 X IUFC F.	2	1013	4	150	44	863	180	223	59	54	9
15 X IUFC C.	2	800	140	108	48	883	247	211	42	52	10
VP fa. m. urbain.	2	843	163	143	--	895	187	207	67	85	42
VP fa. m. auto.	2	428	47	43	--	1087	190	223	15	95	47
Diesel EURO 1											
15 X IUFC F.	3	517	415	96	39	843	132	223	25	35	--
15 X IUFC C.	3	387	293	57	34	884	121	208	29	26	--
VP fa. m. urbain.	3	418	363	71	33	956	93	219	28	40	--
VP fa. m. auto.	3	237	183	24	10	817	96	196	26	39	--
Diesel EURO 2											
15 X IUFC F.	10	450	323	55	33	1011	210	238	24	29	19
15 X IUFC C.	10	215	206	35	21	1094	258	229	23	23	19
VP fa. m. urbain.	10	242	236	54	29	1054	158	235	27	33	25
VP fa. m. auto.	10	72	91	11	8	1226	287	200	27	33	20
Diesel EURO 3											
15 X IUFC F.	2	245	76	33	15	1088	63	231	1	12,0	--
15 X IUFC C.	2	36	50	16	6	1093	35	203	5	16,0	--
VP fa. m. urbain.	2	15	1	32	4	938	29	207	4	14,0	--

Tableau 2.20 : Valeurs moyennes des facteurs d'émission mesurées et écart type pour les véhicules diesels de toute norme et pour chaque cycle de l'étude.

Nom Cycle	n	CO		HC		NOx		CO2	
		moy.	écart type	moy.	écart type	moy.	écart type	moy.	écart type
		(g/km)	(g/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(g/km)	(g/km)
Essence EURO 1									
ECE 15 2000	3	10,63	4,84	1305	702	538	354	210	14
EUDCe	3	0,39	0,32	36	19	135	22	132	8
FTP 75 1	3	9,32	3,12	984	244	572	262	161	17
FTP 75 2	3	1,06	1,09	94	25	167	99	169	16
FTP 75 3	3	1,70	1,03	179	51	291	94	149	9
Essence EURO 2									
ECE 15 2000	6	3,71	2,63	1008	--	276	124	262	39
EUDCe	6	0,22	0,16	48	--	102	156	152	16
FTP 75 1	6	3,67	0,73	443	195	239	106	193	23
FTP 75 2	6	0,25	0,15	28	14	105	66	211	29
FTP 75 3	6	0,30	0,25	43	35	180	108	176	23
Essence EURO 3									
ECE 15 2000	3	3,15	1,23	457	96	123	23	250	19
EUDCe	3	0,09	0,00	12	6	95	137	155	7
FTP 75 1	4	1,34	0,69	224	155	104	33	184	43
FTP 75 2	4	0,09	0,03	23	17	64	32	193	33
FTP 75 3	4	0,33	0,40	26	17	183	100	167	26

Tableau 2.21 : Facteurs d'émission moyen des véhicules essence - cycles réglementaires

Nom Cycle	n	CO		HC		NOx		CO2		Part.	
		moy.	écart type	moy.	écart type	moy.	écart type	moy.	écart type	moy.	écart type
		(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(mg/km)	(g/km)	(g/km)	(mg/km)	(mg/km)
Diesel 1504											
ECE 15 2000	2	1634	242	241	153	1229	--	264	52	--	--
EUDCe	2	404	129	58	34	766	--	152	26	--	--
FTP 75 1	2	875	122	129	46	687	100	203	40	74,0	--
FTP 75 2	2	925	354	120	66	802	240	203	45	65,0	--
FTP 75 3	2	623	188	86	33	666	136	174	33	109,0	--
Diesel Euro 1											
ECE 15 2000	1	1518	--	105	51	933	95	244	23	--	--
EUDCe	1	289	--	22	6	631	64	146	18	--	--
FTP 75 1	2	524	242	67	32	631	97	186	15	52,0	--
FTP 75 2	2	706	313	66	24	785	62	193	23	55,0	--
FTP 75 3	2	345	147	40	15	685	34	170	20	46,0	--
Diesel Euro 2											
ECE 15 2000	8	1293	618	132	98	937	196	255	20	--	--
EUDCe	8	120	101	22	13	552	142	151	11	--	--
FTP 75 1	9	397	259	53	45	704	151	181	33	24,3	14,7
FTP 75 2	9	320	258	47	43	700	163	187	28	10,8	4,1
FTP 75 3	9	165	174	25	14	677	153	165	30	19,0	13,1
Diesel EURO 3											
ECE 15 2000	2	1108	140	93	34	614	23	229	10	--	--
EUDCe	2	13	6	10	2	525	28	145	11	--	--
FTP 75 1	2	272	65	46	8	738	93	188	2	--	--
FTP 75 2	2	89	17	38	2	526	13	182	5	--	--
FTP 75 3	2	47	11	20	6	664	29	165	9	--	--

Tableau 2.22 : Facteurs d'émission moyens des véhicules diesel - cycles réglementaires

Un comparatif peut être mené entre les cycles réglementaires et les cycles réels car les mêmes véhicules ont également été testés sur les cycles réglementaires européens et américains. Les valeurs sont données dans le *Tableau 2.21* pour les essences et le *Tableau 2.22* pour les diesels. Sur les cycles réglementaires, la tendance générale des facteurs d'émission en fonction de l'évolution des normes de construction est une diminution de ces facteurs pour la majeure partie des espèces et ceci que ce soit pour les véhicules essences et diesels.

L'estimation des facteurs d'émission automobiles a fait l'objet de diverses méthodologies. Nous souhaitons dans ce paragraphe comparer les facteurs d'émissions obtenus par notre étude à ce que nous obtiendrions en suivant la méthodologie COPERT III. La méthodologie COPERT III est un modèle élaboré au niveau européen (projet MEET) permettant d'estimer les émissions des véhicules particuliers et utilitaires, des poids lourds et des deux roues sur un réseau routier. Elle prend en compte différentes catégories de véhicules : véhicules particuliers (VP), véhicules utilitaires (VL), poids lourds (PL) et deux roues (2R). Nous nous soucierons ici uniquement des véhicules particuliers. Pour chaque catégorie, il est tenu compte de la cylindrée, du type de carburant, du poids, et de la norme de dépollution associé à l'année du véhicule. COPERT III exprime les émissions à chaud, à froid et par évaporation (évaporation journalière et évaporation roulante). Dans cette méthodologie, les facteurs d'émission sont déterminés suivant des équations qui sont fonction principalement de la vitesse moyenne à laquelle sont soumis les véhicules. Connaissant la vitesse moyenne des véhicules que nous avons testés nous avons calculé les valeurs que nous aurions dû obtenir suivant cette méthodologie.

	FE en g/km	ESSENCE	DIESEL
Cycles	vitesse moyenne	COV totaux	COV totaux
15xIUFC F	19,04	8,254	0,542
15xIUFC C	19,04	1,494	0,281
Moyenne COPERT III	-	0,714	0,131
urbain	19,11	1,836	0,52
Moyenne COPERT III	-	0,352	0,131
autoroutier	99,91	0,403	0,302
Moyenne COPERT III	-	0,096	0,029

Tableau 2.23. Comparaison entre les valeurs de COPERT III et ARTEMIS

Le *Tableau 2.23* présente le comparatif entre nos calculs et les valeurs définies par la méthodologie pour les véhicules essences et diesels. Pour les émissions de monoxyde de carbone, les valeurs COPERT III sont environ 2 à 5 fois supérieures pour les essences. Pour les COV et NO_x les données COPERT III sont plus faibles que pour ARTEMIS et pour CH₄, les valeurs sont équivalentes. Pour le cas des véhicules diesels, les écarts les plus forts sont constatés pour les NO_x. La confrontation entre les résultats obtenus à partir d'une méthode mise au point et les mesures expérimentales montre bien la difficulté d'estimer les facteurs d'émission pour les véhicules.

4.2 Polluants non réglementés :

Les paragraphes qui suivent rassemblent les résultats concernant les émissions à chaud et à froid des COV spécifiques et des dérivés carbonylés pour le parc échantillon de 30 véhicules et ceci pour chacun des 4 cycles représentatifs utilisés.

4.2.1 Répartition par famille moléculaire des espèces non réglementés :

Le parc échantillon testé comprend ici uniquement des véhicules de motorisation essence et diesel catalysés. Les polluants non réglementés détectés au cours de cette étude regroupent environ 186 espèces en ce qui concerne les COV et les composés carbonylés. Chacun des composés est explicité dans les tableaux qui suivent; les composés sont rassemblés en fonction de leur famille moléculaire :

- Alcanes (saturés),
- Alcènes / alcynes (insaturés),
- Alcanes à nombre de carbone C>15
- Hydrocarbures mono-aromatiques,
- Hydrocarbures poly-aromatiques,
- Composés carbonylés.

La répartition des COV et composés carbonylés est calculée tout d'abord pour chaque catégorie de véhicule en combinant les émissions des cycles VP faible ou forte motorisation urbain et autoroute, tous les deux chauds. Les répartitions par famille moléculaire sont données en % dans le *Tableau 2.24*.

Cycle urbain et autoroutier.		Essence			Diesel			
		Euro 1	Euro 2	Euro 3	Norme1504	Euro 1	Euro 2	Euro 3
Alcanes	(%)	5,4	12,4	6,8	17,9	27,5	14,4	17,6
Alcènes + Alcyne	(%)	0,6	1,3	2,6	4,3	17,7	5,5	1,3
Aldéhydes	(%)	0,2	0,5	0,2	3,4	7,8	1,5	0,4
Alcanes C>15	(%)	0,4	2,7	2,2	6,4	8,2	5,7	11,5
Cétones	(%)	0,4	0,2	0,1	0,4	0,8	0,6	0,2
Polyaromatiques	(%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,8	0,0
Monoaromatiques	(%)	93,0	82,9	88,1	67,7	37,7	71,5	69,0
Total COV	(%)	100	100	100	100	100	100	100
	(mg/km)	3451	845	1044	642	233	793	820

Tableau 2.24: Répartition des émissions de COV par famille moléculaire en %, et somme des émissions de COV en mg/km, selon le carburant et la réglementation pour les cycles urbain et autoroutiers.

Que ce soit pour les essences ou les diesels, les familles les plus représentées sont les hydrocarbures aromatiques (de 38 à 93 %) puis les hydrocarbures saturés (5 à 28 % du total). La part des mono-aromatiques est plus importante pour les véhicules essence (proche d'une moyenne de 88 %), tandis qu'elle est proche de 62 % en moyenne pour les diesels. La part des alcanes est plus élevée en moyenne pour les diesels (19 %) que pour les essences (8 %). Les parts des alcènes, aldéhydes et alcanes « supérieurs » sont de 5 à 10 fois plus élevés pour les diesels que pour les véhicules essence.

Cycle 15X IUFC Froid et Chaud		ESSENCE			DIESEL			
		Euro 1	Euro 2	Euro 3	Norme 1504	Euro 1	Euro 2	Euro 3
Alcanes	(%)	4,6	6,5	1,7	5,6	88,2	0,7	0,0
Alcènes + Alcyne	(%)	0,4	1,9	0,0	2,7	0,9	6,5	0,9
Aldéhydes	(%)	0,0	0,1	0,0	0,7	4,0	0,1	0,5
Alcanes C>15	(%)	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	1,8	0,0
Cétones	(%)	0,0	0,0	0,0	0,3	1,2	0,0	0,3
Polyaromatiques	(%)	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0
Monoaromatiques	(%)	95,0	91,5	98,3	90,9	35,7	90,6	98,3
Total COV	(%)	100	100	100	100	100	100	100
	(mg/km)	52,3	100,3	91,0	9,4	1,7	5,8	5,8

Tableau 2.25: Répartition des surémissions à froid de COV par famille moléculaire en %, et somme des surémissions de COV en mg/km, selon le carburant et la réglementation pour les cycles 15 x IUFC Froid et Chaud.

De la même manière, la répartition des COV et composés carbonylés par famille moléculaire est donnée dans le *Tableau 2.25* pour la surémission lors du départ à froid. Cette dernière est obtenue par différence entre les émissions absolues en masse des cycles 15 x IUFC Froid et Chaud. Les répartitions sont assez proches des répartitions obtenues pour les cycles chauds

cités ci-dessus, avec une part encore plus importante pour les mono-aromatiques.

De façon générale, quelque soit la motorisation et le cycle, ce sont les composés aromatiques qui sont majoritaires avec une part légèrement plus faible pour les véhicules diesels par rapport aux essences. Les composés saturés viennent ensuite, les composés carbonylés interviennent en très faible pourcentage avec de plus fortes émissions sur les véhicules diesels. Toutefois, nous noterons le fort écart de masse et de facteur d'émission pour les COV totaux entre la motorisation essence et la motorisation diesel.

4.2.2 Valeurs des facteurs d'émission pour les polluants non réglementés :

Sur l'ensemble des véhicules, la moyenne des facteurs d'émission est calculée pour chaque motorisation. Les tableaux suivant nous donnent les valeurs moyennes de ces derniers exprimées en mg/km pour chaque famille moléculaire et pour chaque cycle de conduite.

Le calcul des facteurs d'émission est réalisé à partir des masses mesurées sur chaque cartouche ($M_{(ng \text{ par cart.})}$) et en tenant compte à la fois des différents volumes de prélèvement sur les cartouches ($V_{\text{prél. cart.}}$), du volume total prélevé dans le système complet lors du test ($V_{\text{Total (l)}}$) et de la distance parcourue par le véhicule, selon la formule suivante :

$$FE_{(g/km)} = [M_{(ng \text{ par cart.})} \times 10^{-9} \times V_{\text{Total(l)}}] / [V_{\text{prél. cart. (l)}} \times D_{\text{parcourue(km)}}]$$

✓ **Aldéhydes et Cétones :**

Les *Tableau 2.26* et *Tableau 2.27* présentent l'ensemble des espèces de la famille moléculaire des aldéhydes et cétones mesurées au cours de cette étude, respectivement sur les véhicules essences et diesels.

Les espèces émises majoritairement pour cette famille moléculaire sont le formaldéhyde, l'acétaldéhyde. Nous pouvons constater que leurs émissions sont fonction des cycles auxquels la voiture est soumise. Si nous comparons les essences aux diesels, les aldéhydes et cétones sont globalement plus importants à l'émission pour la motorisation diesel. L'évolution suivant les cycles montre une diminution pour les aldéhydes et cétones lors du passage de urbain à autoroutier, aussi bien pour la motorisation essence que diesel. Pour les cétones, nous pouvons évoquer la différence de quantité émise sur le cycle urbain entre la motorisation essence (11,7 mg/km) et la motorisation diesel (4,4mg/km).

ALDEHYDE (essence en mg/km)	15 x IUFC Froid	15 x IUFC Chaud	URBAIN	AUTOROTIER
Acétaldéhyde	1,170	0,678	1,387	0,555
Acroléine	0,364	0,327	2,150	0,202
Benzaldéhyde	0,300	0,842	1,204	0,400
Butyraldéhyde	0,322	0,369	0,923	0,199
Crotonaldéhyde	0,334	0,411	3,662	0,575
Formaldéhyde	1,133	1,136	2,366	0,449
Hexaldéhyde	0,136	0,296	0,542	0,219
Methacroléine	0,165	0,356	0,949	0,109
propionaldéhyde	2,086	0,246	0,521	0,220
p-tolualdéhyde	0,512	0,336	1,220	0,263
valeraldéhyde	0,193	0,223	0,684	0,166
<u>TOTAL</u>	<u>6,716</u>	<u>5,219</u>	<u>15,609</u>	<u>3,357</u>
CETONE (essence en mg/km)				
2-butanone	0,367	0,570	1,841	0,106
Acétone	1,419	1,952	9,901	0,261
<u>TOTAL</u>	<u>1,786</u>	<u>2,522</u>	<u>11,743</u>	<u>0,367</u>

Tableau 2.26 : Facteurs d'émission des aldéhydes et cétones –motorisation essence.

ALDEHYDE (diesel en mg/km)	15 x IUFC Froid	15 x IUFC Chaud	URBAIN	AUTOROUTIER
Acétaldéhyde	5,570	5,570	4,427	1,117
Acroléine	0,421	0,352	0,676	0,065
Benzaldéhyde	1,100	0,849	0,843	0,176
Butyraldéhyde	0,852	0,588	0,883	0,259
Crotonaldéhyde	0,669	0,512	0,583	0,116
Formaldéhyde	6,184	5,679	7,805	1,120
Hexaldéhyde	0,873	0,572	0,574	0,154
Methacroléine	0,400	0,431	0,492	0,117
Propionaldéhyde	0,999	0,917	0,888	0,198
p-tolualdéhyde	1,673	1,021	1,306	0,386
Valeraldéhyde	0,942	0,829	0,900	0,169
<u>TOTAL Aldéhyde</u>	<u>19,682</u>	<u>17,321</u>	<u>19,378</u>	<u>3,877</u>
CETONE (diesel en mg/km)				
2-butanone	0,950	0,801	1,800	0,187
acétone	2,845	2,304	2,643	1,228
<u>TOTAL Céto</u>	<u>3,795</u>	<u>3,104</u>	<u>4,443</u>	<u>1,415</u>

Tableau 2.27 : Facteurs d'émission des aldéhydes et cétones –motorisation diesel.

✓ **Alcènes et Alcynes :**

Les *Tableau 2.28* et *Tableau 2.29* présentent les valeurs des composés alcènes et alcynes pour les motorisations essence et diesel. Le 1-pentène et le cis-2-butène sont les espèces émises majoritairement sur les deux types de motorisation quel que soit le cycle. La part la plus importante d'émission est relevée pour le cycle froid 15xIUFV Froid pour les essences et sur le cycle urbain pour les diesels.

ALCENE ALCYNE (Essence en mg/km)	15 x IUFV Froid	15 x IUFV Chaud	URBAIN	AUTOROUTIER
1-butène	9,216	0,691	1,526	0,685
1-pentène	21,297	7,570	41,705	3,011
cis-2-butène	30,742	21,126	12,453	11,702
éthène	0,621	0,813	1,709	0,538
hexène	2,921	0,721	1,901	0,509
propène	17,190	0,839	1,396	5,069
trans-2-butène	11,160	0,913	1,771	0,539
acétylène	0,000	0,794	0,000	0,000
<u>TOTAL</u>	<u>93,148</u>	<u>33,466</u>	<u>62,460</u>	<u>22,052</u>

Tableau 2.28 : Facteur d'émission des alcènes et alcynes –motorisation essence.

ALCENE ALCYNE (Diesel en mg/km)	15 x IUFV Froid	15 x IUFV Chaud	URBAIN	AUTOROUTIER
1-butène	0,799	0,466	1,374	0,485
1-pentène	13,701	7,028	28,438	2,195
cis-2-butène	15,586	5,239	14,983	3,616
Ethène	1,041	0,705	1,856	0,356
Hexène	0,631	0,757	1,695	0,400
Propène	2,555	2,031	3,866	1,146
trans-2-butène	0,435	0,338	0,824	0,190
<u>TOTAL</u>	<u>34,748</u>	<u>16,564</u>	<u>53,034</u>	<u>8,388</u>

Tableau 2.29 : Facteur d'émission des alcènes et alcynes –motorisation diesel.

✓ **Alcanes :**

Comme le montre le *Tableau 2.30*, les alcanes sont émis le plus fortement lors du démarrage à froid et sur le cycle urbain pour la motorisation essence.

Les composés les plus lourds émis majoritairement par les véhicules essence le sont néanmoins en plus faible proportion pour la motorisation diesel *Tableau 2.31*.

ALCANE (Essence en mg/km)	15 x IUFC Froid	15 x IUFC Chaud	URBAIN	AUTOROUTIER
1,2-diméthylcyclohexane cis	4,431	0,845	0,259	0,649
1,2-diméthylcyclohexane trans	2,083	0,151	0,183	0,069
1,4-diméthylcyclohexane cis	1,667	0,879	0,000	0,294
1,4-diméthylcyclohexane trans	32,515	0,201	11,427	3,686
2,2-diméthylbutane	45,035	0,976	1,386	0,499
2,2-diméthylpropane	19,036	1,176	2,967	2,258
2-méthylpentane	0,963	0,134	0,472	7,683
2-méthylpropane	2,718	1,068	2,554	1,168
3-méthylpentane	0,207	0,129	0,060	0,000
Cyclohexane	0,309	0,110	6,894	0,463
Hexane	0,889	0,000	0,563	0,000
Isobutane	14,921	5,645	7,849	3,286
Isopentane	0,327	0,209	0,000	0,013
n-butane	1,220	2,410	7,930	0,719
n-decane	47,502	15,200	20,937	7,246
n-dodecane	25,935	18,262	26,007	8,645
n-heptane	23,700	14,900	0,000	0,000
n-hexadécane	18,153	11,208	30,828	6,610
n-nonane	17,771	14,058	76,557	10,802
n-octane	0,000	10,100	0,000	0,000
n-pentane	30,585	40,907	21,615	21,537
n-undécane	58,880	30,908	43,488	18,506
Pentadécane	18,906	11,264	19,317	6,945
Propane	2,009	0,548	3,061	0,401
Tetradécane	39,685	14,246	21,001	5,268
Tridécane	37,583	17,958	26,019	4,178
<u>TOTAL</u>	<u>447,029</u>	<u>213,493</u>	<u>331,371</u>	<u>110,927</u>

Tableau 2.30 : Facteur d'émission des alcanes - motorisation essence –

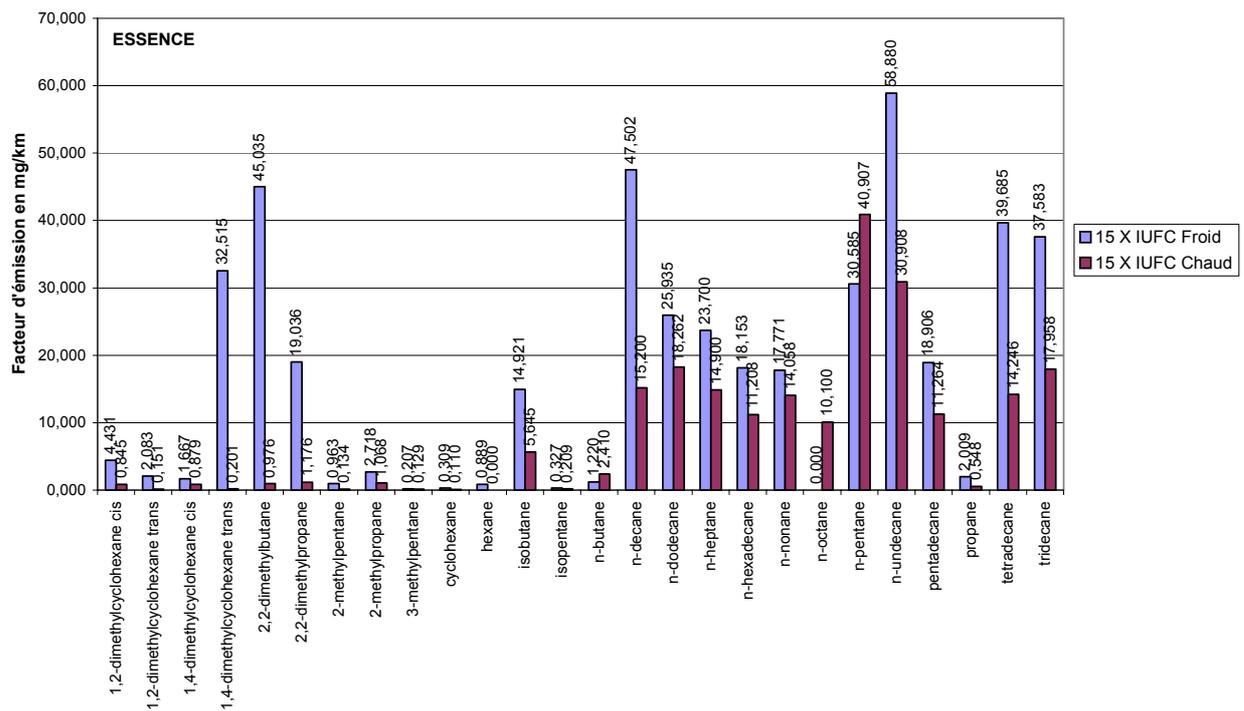


Figure 2.21 : Répartition des alcanes. Comparaison entre 15xIUFC F et 15xIUFC C pour la motorisation Essence

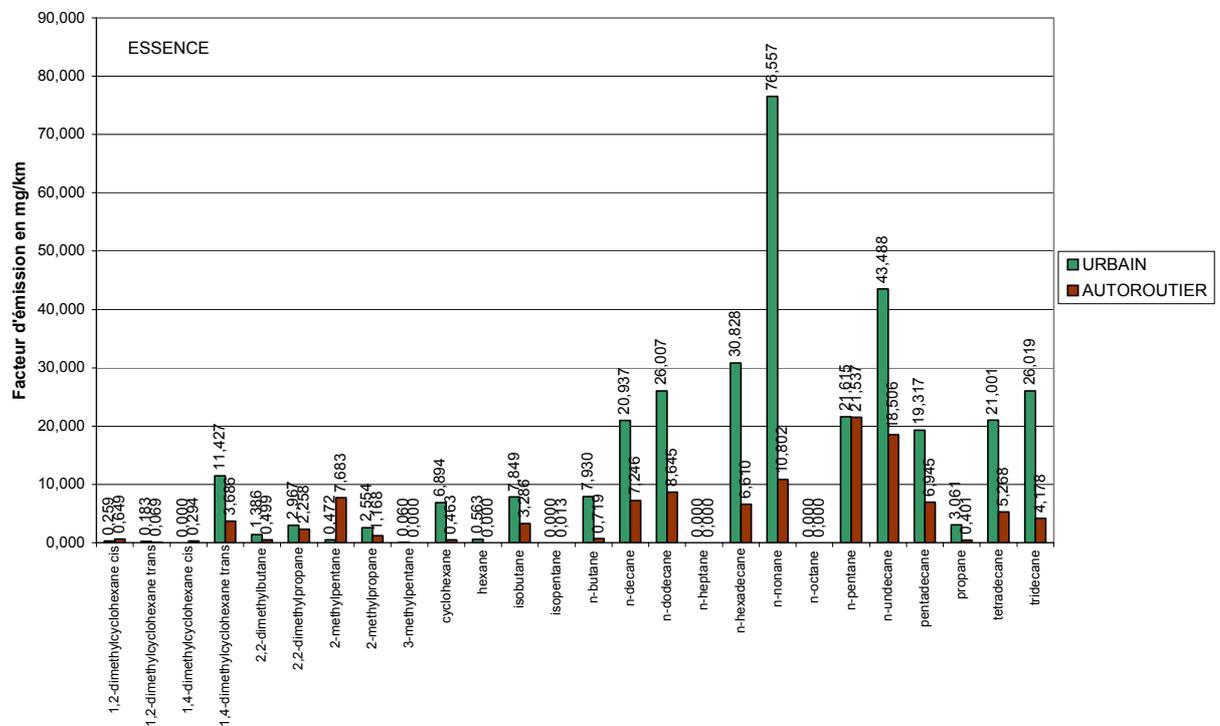


Figure 2.22 : Répartition des Alcanes. Comparaison entre cycle urbain et Autoroutier pour la motorisation Essence

ALCANE (Diesel en mg/km)	15 x IUFC Froid	15 x IUFC Chaud	URBAIN	AUTOROUTIER
1,2-diméthylcyclohexane cis	0,607	0,163	0,480	0,167
1,2-diméthylcyclohexane trans	0,176	0,115	0,627	0,085
1,4-diméthylcyclohexane cis	1,735	0,043	0,935	0,057
1,4-diméthylcyclohexane trans	0,210	7,594	3,016	2,767
2,2-diméthylbutane	0,356	0,612	1,365	0,442
2,2-diméthylpropane	0,721	0,603	1,990	0,435
2-méthylpentane	0,186	0,000	0,667	0,000
2-méthylpropane	0,734	0,537	1,727	0,594
3-méthylpentane	0,076	0,542	0,039	0,038
cyclohexane	0,225	0,879	0,547	0,081
éthane	0,049	0,000	0,000	0,000
hexane	0,883	0,000	0,000	0,000
isobutane	0,814	0,778	3,236	0,836
isopentane	1,220	0,000	0,000	0,000
méthylcyclopentane	2,100	0,000	0,000	0,000
n-butane	1,384	0,668	2,276	0,598
n-décane	16,365	11,047	9,069	3,361
n-dodécane	12,963	8,950	13,687	6,263
n-heptane	7,750	0,000	0,000	0,000
n-hexadécane	10,077	12,415	18,614	5,672
n-nonane	9,263	13,955	10,700	2,334
n-octane	7,330	3,060	0,000	0,000
n-pentane	13,189	7,441	21,055	6,169
n-undécane	20,873	16,270	25,419	8,452
pentadécane	8,022	7,831	10,416	3,334
Propane	0,437	0,442	1,753	0,239
tétradécane	9,689	7,382	9,707	4,724
tridécane	8,498	6,738	9,518	3,235
<u>TOTAL</u>	<u>135,930</u>	<u>108,065</u>	<u>146,842</u>	<u>49,881</u>

Tableau 2.31 : Facteurs d'émission des alcanes - motorisation diesel –

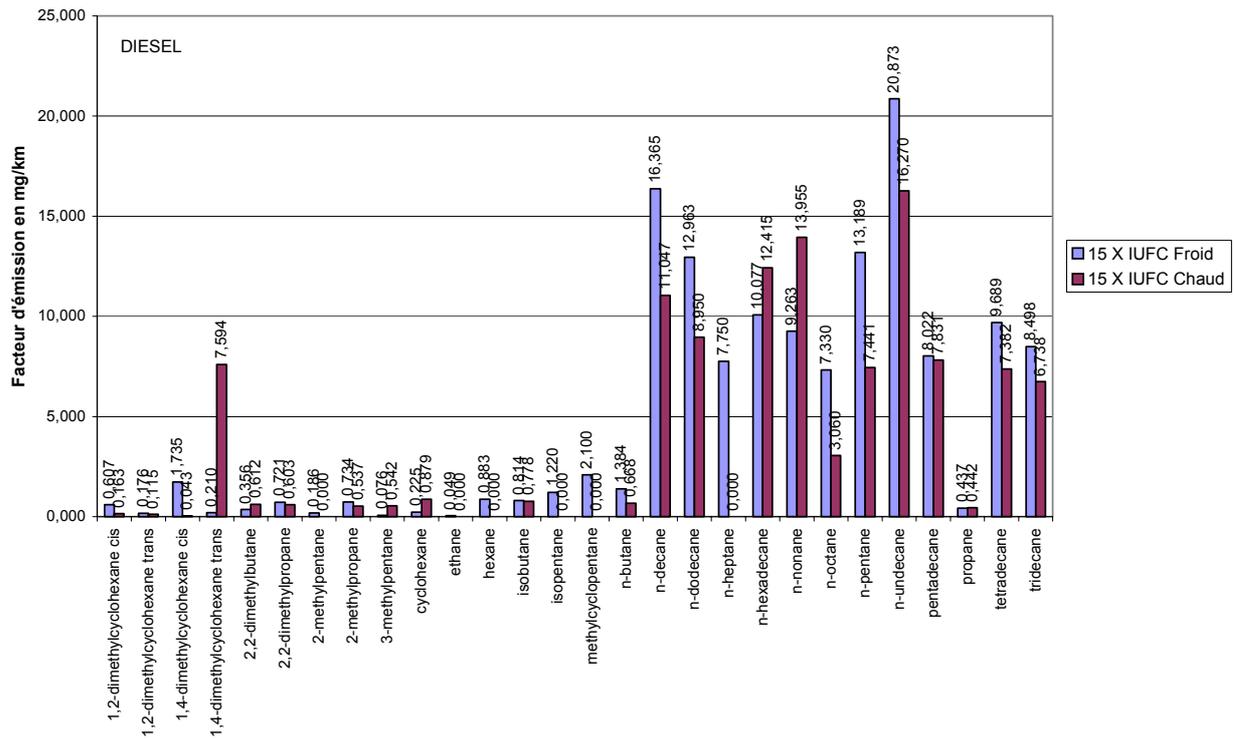


Figure 2.23 : Répartition des alcanes. Comparaison 15xIUFC F et 15x IUFC C pour la motorisation diesel.

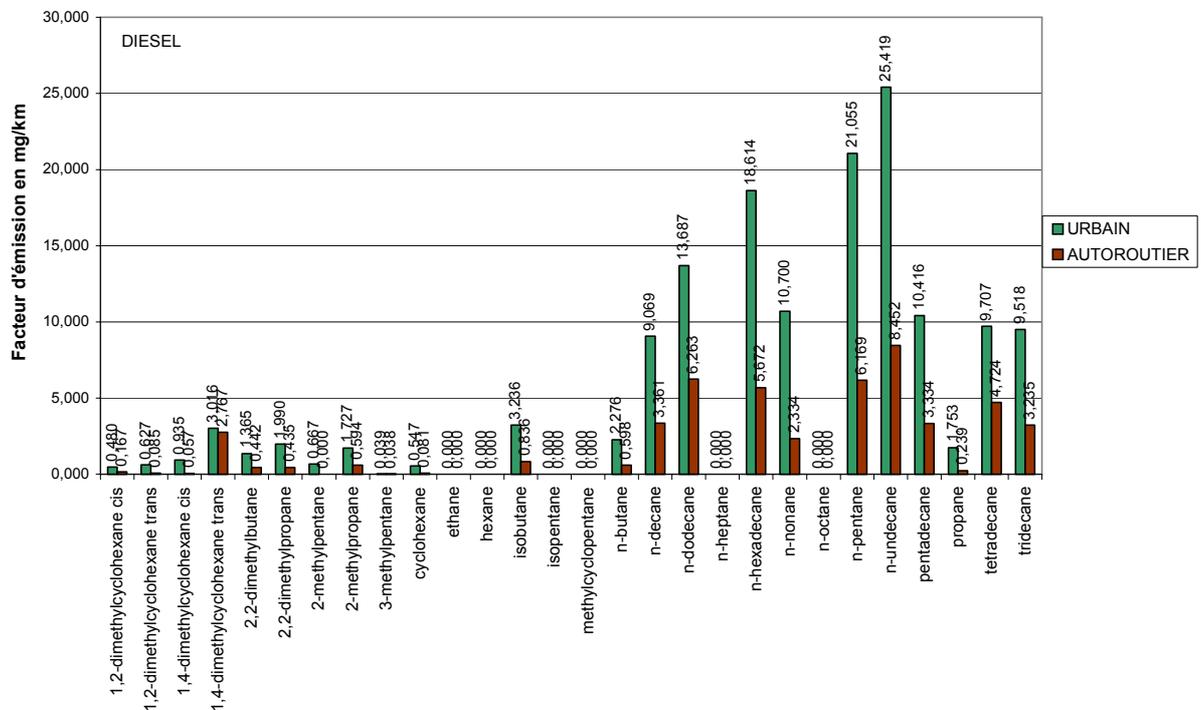


Figure 2.24 : Répartition des Alcanes. Comparaison entre cycle urbain et cycle autoroutier pour motorisation diesel

✓ **Alcanes à nombre de carbone C>15**

Ils sont émis en plus fortes quantités sur les véhicules diesels. Les valeurs les plus importantes sont remarqués sur le cycle urbain quelque soit la motorisation (*Tableaux 2.32 et 2.33*).

Alcanes « supérieurs » (essence en mg/km)	15 x IUFC Froid	15 x IUFC Chaud	URBAIN	AUTOROUTIER
Eicosane	0,000	0,000	0,000	1,910
Heneicosane	0,000	0,000	0,000	1,670
Heptadécane	5,035	2,730	19,648	6,340
Nonadécane	0,000	0,000	0,000	7,910
Octadécane	3,370	0,000	23,150	13,500
<u>TOTAL</u>	<u>8,405</u>	<u>2,730</u>	<u>42,798</u>	<u>31,330</u>

Tableau 2.32 : Facteur d'émission des alcanes C_{>15} – motorisation essence-

Alcanes « supérieurs » (diesel en mg/km)	15 x IUFC Froid	15 x IUFC Chaud	URBAIN	AUTOROUTIER
Eicosane	0,000	0,000	6,603	1,200
Heneicosane	0,000	0,000	15,600	0,000
Heptadécane	5,571	9,407	14,557	3,353
Nonadécane	16,567	22,100	6,693	1,216
Octadécane	5,769	13,429	33,481	6,912
<u>TOTAL</u>	<u>27,906</u>	<u>44,936</u>	<u>76,934</u>	<u>12,680</u>

Tableau 2.33 : Facteur d'émission des alcanes C_{>15} – motorisation diesel –

Nous pouvons constater que pour la motorisation diesel, les émissions sont plus importantes sur le cycle 15 X IUFC Chaud que sur le cycle 15 X IUFC Froid contrairement à la motorisation essence.

✓ **Mono-aromatiques :**

Les composés mono-aromatiques sont les espèces les plus abondantes à l'émission. Les composés émis en plus forte proportion sont le 2-, 3- et 4-éthyltoluène ainsi que le m-, p-xylène. Les facteurs d'émission totaux sont plus élevés sur la motorisation essence par rapport à la motorisation diesel.

Monoaromatique (essence en mg/km)	15 x IUFC Froid	15 x IUFC Chaud	URBAIN	AUTOROUTIER
1,2,3,5-tétraméthylbenzène	3,215	2,470	14,235	0,000
1,2,4,5-tétraméthylbenzène	5,370	80,067	7,380	0,000
1,2,4-triméthylbenzène	225,311	0,000	99,180	21,433
1,3,5-triméthylbenzène	267,664	67,860	204,017	45,413
1,3-diéthylbenzène	8,105	1,020	11,660	8,370
1,3-diméthyl-4-éthylbenzène	73,248	4,350	12,240	13,000
1,4-diéthylbenzène	614,259	13,518	53,858	3,767
1,4-diméthyl-2-éthylbenzène	12,200	1,578	2,440	0,000
1-méthyl-2-isopropyl-benzène	24,250	3,115	5,475	1,750
1-méthyl-4-isopropyl-benzène	0,000	0,000	0,000	0,396
1-méthyl-2-propylbenzène	0,000	0,000	90,960	0,000
1-méthyl-3-propylbenzène	13,247	45,600	31,300	0,000
2-éthyltoluène	1109,722	354,571	946,800	78,631
3-éthyltoluène	713,350	248,489	577,948	70,700
4-éthyltoluène	304,500	116,529	368,842	81,602
Benzène	55,950	2,033	0,470	0,984
éthylbenzène	173,382	54,267	96,953	20,413
Isobutylbenzène	146,000	0,000	86,200	0,000
Isopropylbenzène	456,446	38,800	139,293	32,800
m-xylène + p-xylène	1299,333	348,800	820,446	167,460
o-xylène	374,942	67,630	145,152	36,365
Propylbenzène	549,400	58,029	107,808	21,748
tert-butylbenzène	11,800	0,000	0,000	157,370
Toluène	201,950	66,151	216,448	49,470
<u>TOTAL</u>	<u>6643,643</u>	<u>1574,876</u>	<u>4039,104</u>	<u>811,670</u>

Tableau 2.34 : Facteur d'émission des mono-aromatiques –motorisation essence-

Monoaromatiques (diesel en mg/km)	15 x IUFC Froid	15 x IUFC Chaud	URBAIN	AUTOROUTIER
1,2,3,5-tétraméthylbenzène	2,690	0,000	1,860	1,712
1,2,4,5-tétraméthylbenzène	0,000	0,000	1,710	1,550
1,2,4-triméthylbenzène	50,140	12,100	55,180	19,420
1,2-diméthyl-4-éthylbenzène	0,000	0,000	0,000	9,240
1,3,5-triméthylbenzène	34,763	35,813	21,576	7,752
1,3-diéthylbenzène	22,490	2,150	7,540	2,620
1,3-diméthyl-4-éthylbenzène	0,000	0,000	17,100	14,500
1,4-diéthylbenzène	4,313	0,531	7,577	16,850
1-méthyl-2-isopropyl-benzène	0,000	0,330	4,626	5,375
1-méthyl-3-isopropyl-benzène	0,000	0,000	0,000	34,300
1-méthyl-4-isopropyl-benzène	0,806	0,548	4,592	0,143
2-éthyltoluène	120,379	54,525	114,130	43,240
3-éthyltoluène	105,075	68,415	68,524	28,495
4-éthyltoluène	87,742	31,165	95,763	12,303
Benzène	1,370	0,000	0,000	0,110
Butylbenzène	0,474	0,474	0,351	0,000
éthylbenzène	27,647	11,428	16,962	4,611
Isobutylbenzène	0,000	0,000	51,346	0,226
Isopropylbenzène	16,824	17,105	38,816	5,597
m-xylène + p-xylène	76,137	43,974	77,207	29,708
o-xylène	35,372	15,608	22,460	5,996
Propylbenzène	38,203	16,323	29,643	10,691
tert-butylbenzène	12,104	6,843	0,576	0,239
Toluène	28,026	8,323	19,902	5,368
<i>TOTAL</i>	<i>664,554</i>	<i>325,654</i>	<i>657,440</i>	<i>260,044</i>

Tableau 2.35 : Facteur d'émission des mono-aromatiques –motorisation diesel-

Les Figure 2.25 à Figure 2.28 illustrent bien nos propos à la fois pour la comparaison entre le cycle 15x IUFC F. et 15x IUFC C. et pour la comparaison entre cycle urbain et cycle autoroutier. Entre les deux motorisations, les mono-aromatiques sont émis en quantité plus importante pour les essences que pour les diesels, nous pouvons globalement compter sur un facteur 10 entre les deux motorisations quelque soit le cycle auquel le véhicule est soumis.

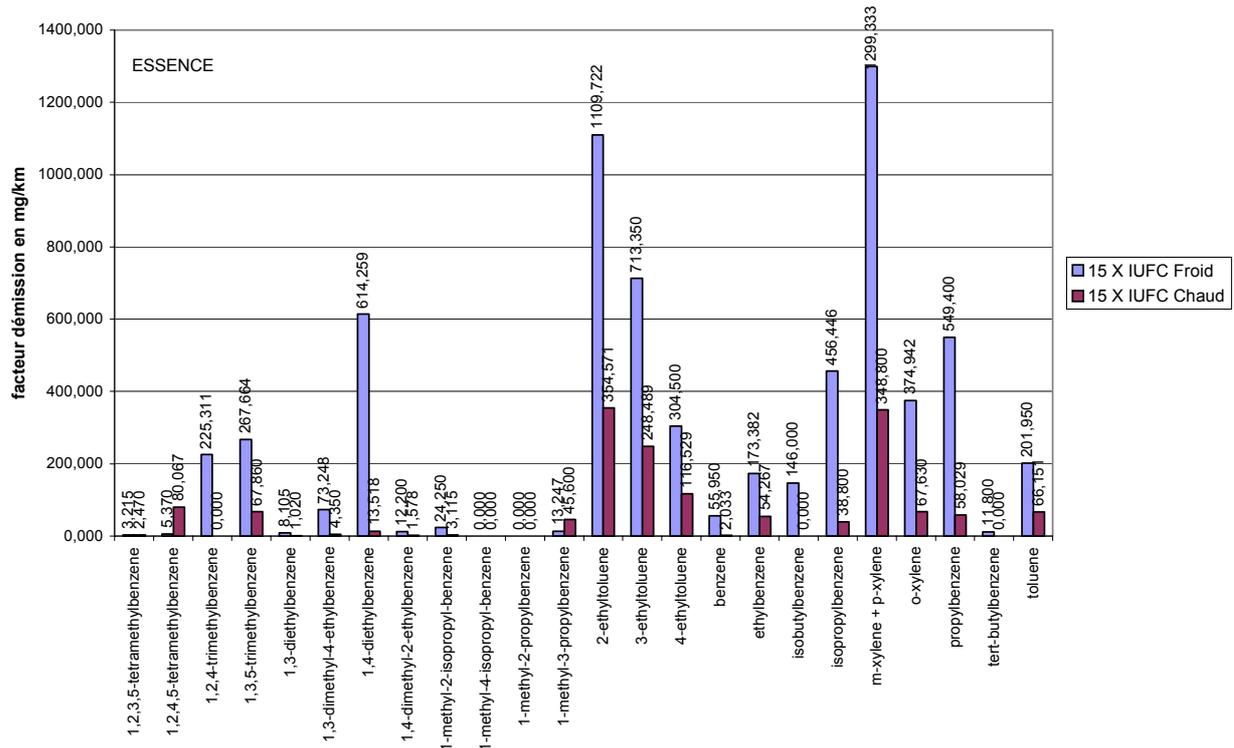


Figure 2.25 : Répartition des Mono-aromatiques. Comparaison 15xIUFC F. et 15xIUFC C. pour motorisation Essence

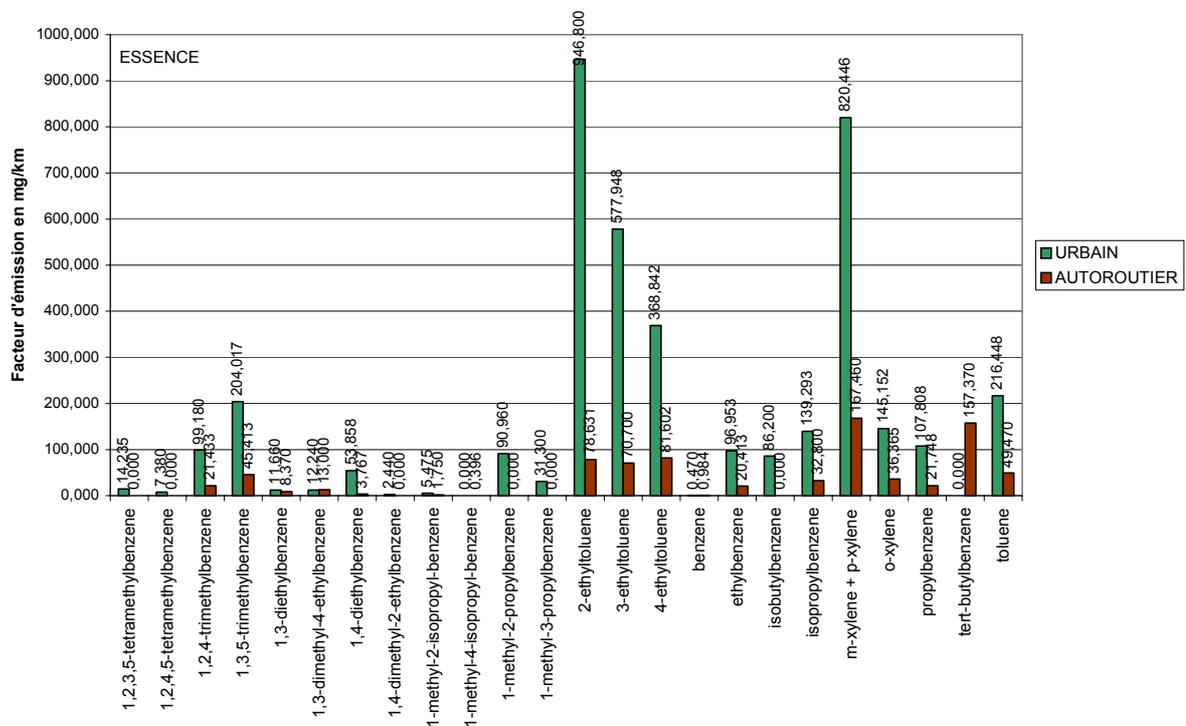


Figure 2.26 : Répartition des Mono-aromatiques. Comparaison cycle urbain et cycle autoroutier pour motorisation Essence

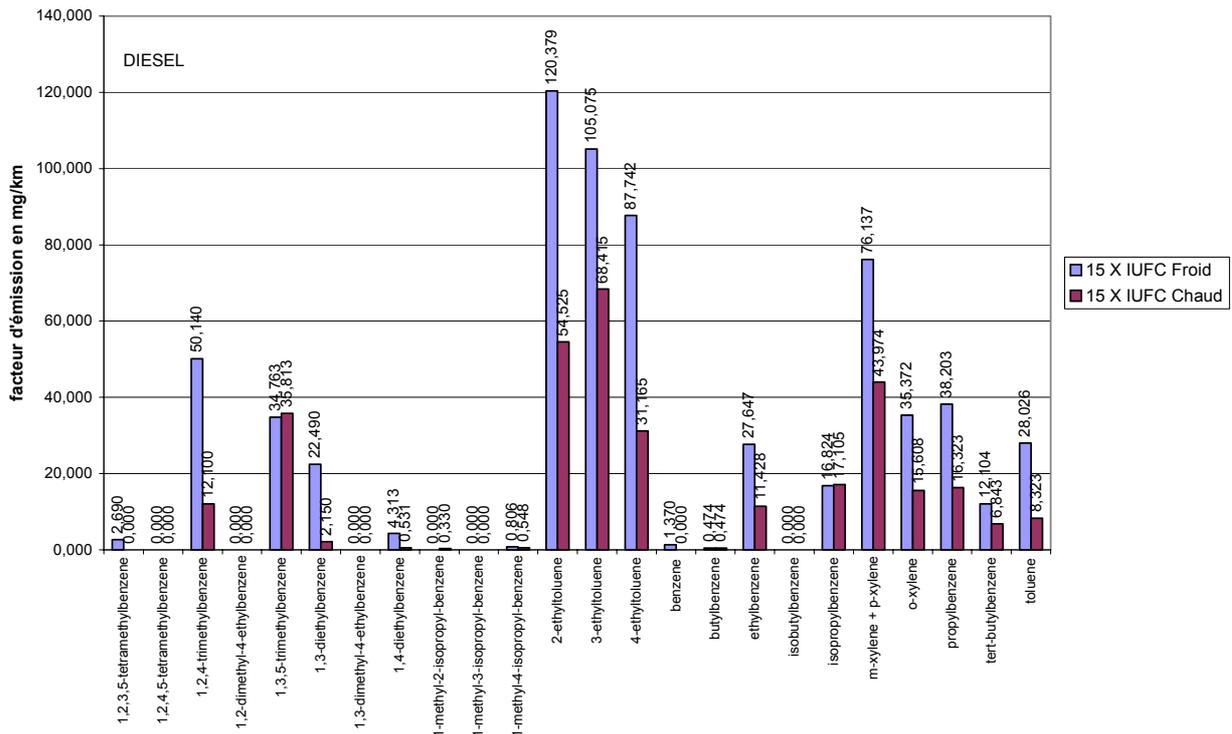


Figure 2.27 : Répartition des Mono-aromatiques. Comparaison 15xIUFC F. et 15xIUFC C. pour motorisation Diesel

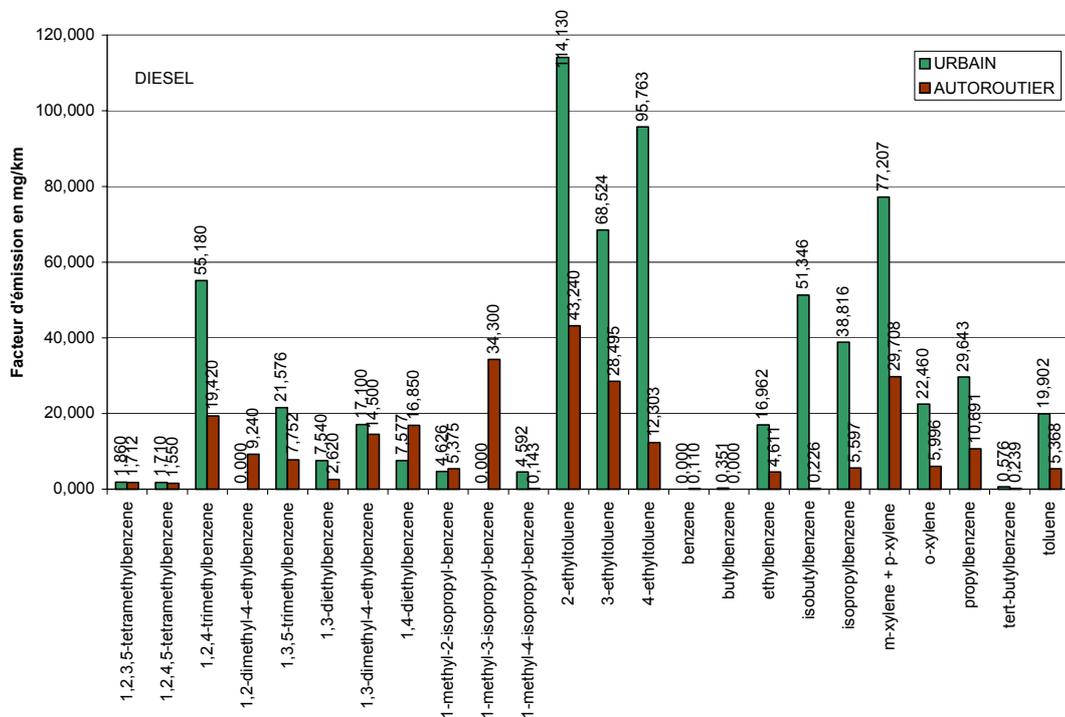


Figure 2.28 : Répartition des Mono-aromatiques. Comparaison 15xIUFC F. et 15xIUFC C. pour motorisation Diesel

✓ **Poly-aromatiques :**

Ces composés sont détectés au cours de notre étude mais de manière peu adaptée. Nous présentons ici nos mesures obtenues sur les cartouches. Il est à noter que ces composés sont piégés et mesurés de manière plus adéquate par SPME par le Laboratoire de Savoie [Pâtrel L. et al., 2004]. Les résultats présentés ci dessous ne sont donc pas réellement représentatifs de l'étude. Néanmoins la caractéristique majeure des poly-aromatiques mesurés ici est que ces composés sont faiblement émis sur tous les cycles avec un maximum sur le cycle urbain pour les diesels ainsi que le montrent les valeurs des *Tableau 2.36* et *Tableau 2.37*.

Poly-aromatiques (essence en mg/km)	15 x IUFC Froid	15 x IUFC Chaud	URBAIN	AUTOROUTIER
1-methylnaphtalene	0,000	0,000	0,000	0,095
2-methylnaphtalene	0,000	0,000	0,000	0,051
Naphtalene	0,000	0,000	0,000	0,198
<u>TOTAL</u>	<u>0,000</u>	<u>0,000</u>	<u>0,000</u>	<u>0,344</u>

Tableau 2.36 : Facteur d'émission poly-aromatique –motorisation essence-

Poly-aromatiques (diesel en mg/km)	15 x IUFC Froid	15 x IUFC Chaud	URBAIN	AUTOROUTIER
1-methylnaphtalene	1,135	0,733	4,368	0,029
2-methylnaphtalene	0,142	0,185	0,196	0,032
Naphtalene	0,657	0,322	0,331	0,061
<u>TOTAL</u>	<u>1,933</u>	<u>1,240</u>	<u>4,895</u>	<u>0,122</u>

Tableau 2.37 : Facteur d'émission poly-aromatique –motorisation diesel-

4.2.3 Influence des conditions de conduite et évolution des facteurs d'émission suivant les normes :

Au cours de cette étude, nous avons utilisé 4 types de cycles de conduite : 2 cycles de type urbain employés à chaud et à froid afin d'évaluer la surémission du démarrage à froid, un cycle urbain chaud et un cycle autoroutier. Les facteurs d'émission sont évalués sur l'ensemble de ces cycles pour les différents types de véhicules. Nous tenterons dans l'analyse ci-dessous de voir dans quelle mesure l'évolution des normes se traduit par une diminution des facteurs d'émission des polluants.

La *Figure 2.29* expose de façon globale l'évolution de la concentration en masse des composés émis en fonction de la norme, en considérant la somme de tous les COV détectés sur l'ensemble des cycles.

Les écarts entre démarrage à froid et à chaud sont flagrants ici surtout pour les véhicules essences. Les véhicules essence, qui émettent plus de COV que les diesels, voient leurs émissions à froid augmenter et leurs émissions à chaud baisser, tandis que les diesels voient leurs émissions baisser de la norme ECE 1504 à Euro 1, puis réaugmenter de Euro 1 à Euro 2 ou 3.

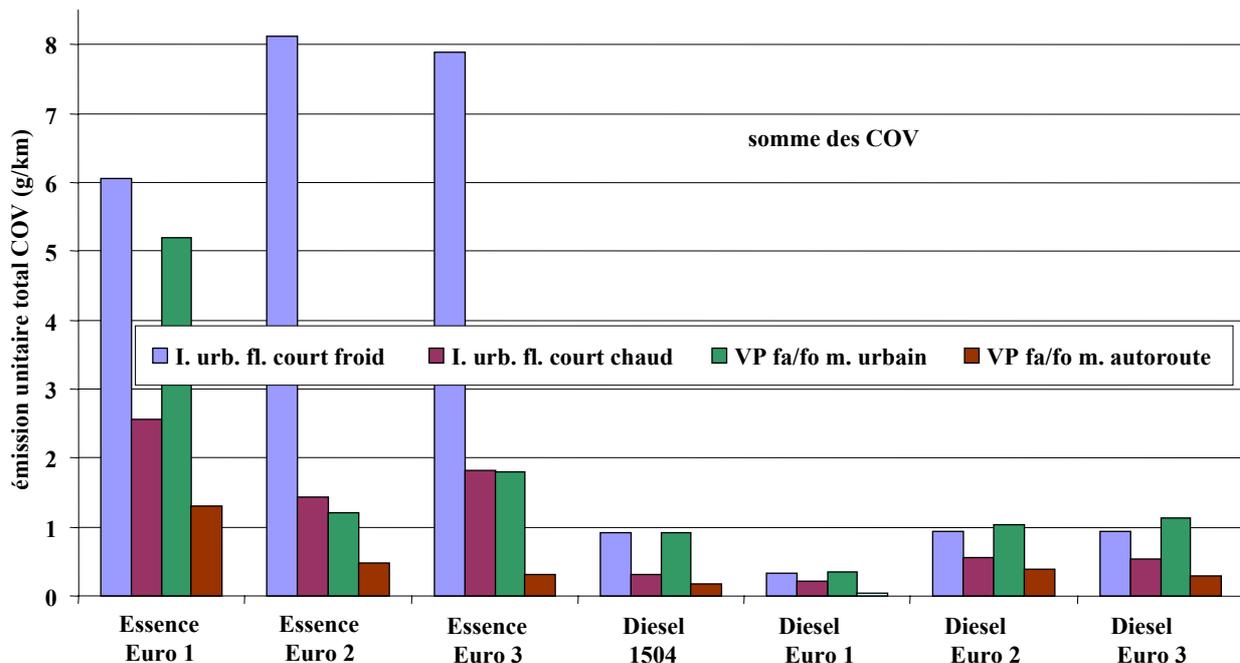


Figure 2.29 : Émissions moyennes de COV en g/km, selon le cycle d'essai, le carburant et la réglementation.

Par ailleurs nous pouvons noter que les deux cycles chauds 15 x IUFC et VP faible/forte motorisation urbain, qui ont des vitesses moyennes très proches, ne donnent pas toujours des émissions proches : si cet état de fait est vérifié pour les véhicules essence Euro 2 et 3, le cycle 15 x IUFC Chaud donne des émissions 2 fois plus faibles que le cycle VP pour les diesel Euro 2 et 3. Les émissions de COV obtenues lors du démarrage à froid sont nettement supérieures à celles obtenues lors du démarrage à chaud. Nous observons en effet un facteur proche de 4 pour les véhicules essence et un facteur proche de 2 pour les diesels comme le montre la Figure 2.30. Ces facteurs importants constatés ici sur la totalité des COV, sont dus au poids des mono-aromatiques, mais la surémission à froid peut être bien plus faible pour certaines familles de COV.

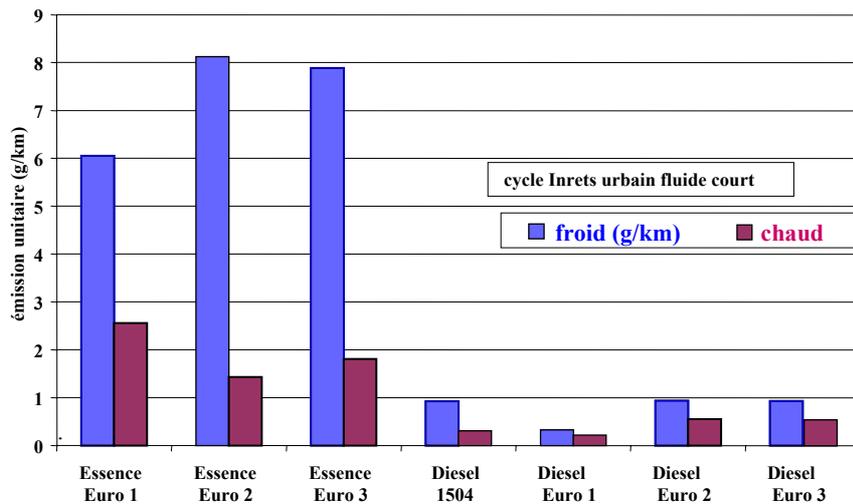


Figure 2.30 : Comparaison entre le démarrage à chaud et le démarrage à froid – somme des COV (en g/km) - influence de la norme -

Nous pouvons constater sur la Figure 2.31, l'influence des différents cycles chaud sur la somme des COV émis : quelque soit le type de véhicule, les émissions sur autoroute sont nettement plus faibles qu'en urbain. Pour le cycle urbain, d'après les variations observées en fonction des normes, il est difficile d'établir une évolution notamment pour les véhicules essences. Pour ces derniers, sur le cycle autoroutier, nous pouvons constater une décroissance des émissions.

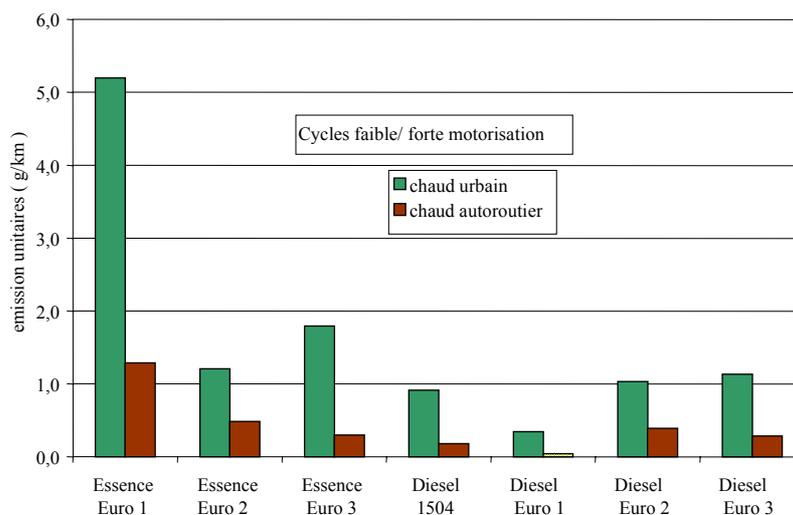


Figure 2.31 : Comparaison entre cycle urbain et autoroutier – somme des COV en g/km)

Après une vision globale des COV émis en fonction de l'évolution des normes, nous nous sommes intéressés à l'évolution des différentes familles moléculaires principalement ici sur les cycles chauds. (cf. les graphes de la *Figure 2.32*).

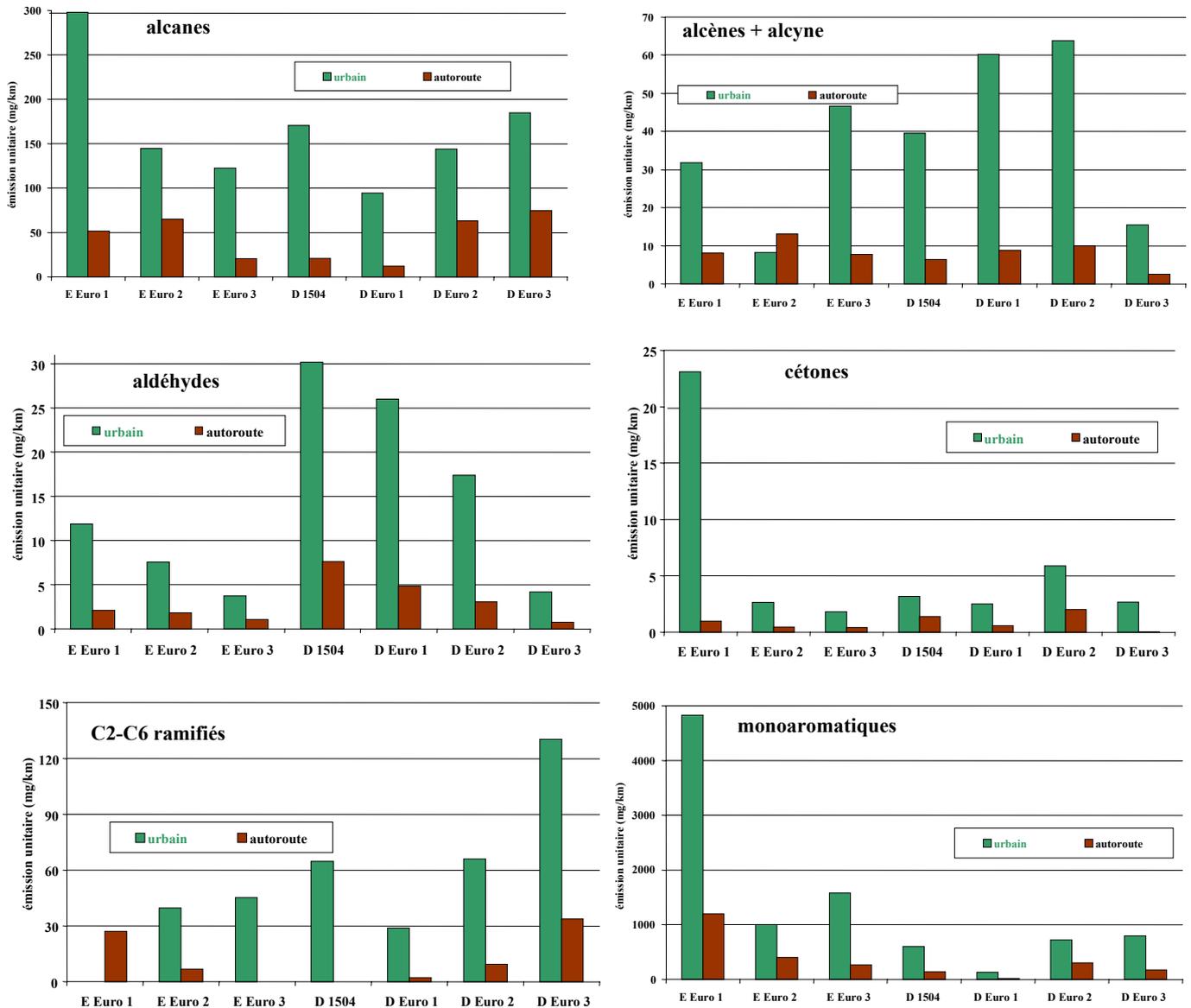


Figure 2.32 : Émissions moyennes de COV selon les cycles VP faible/forte motorisation urbain et autoroute, en mg/km, par famille moléculaire.

Les émissions à chaud évoluent de la manière suivante avec les normes successives :

- décroissance nette pour les alcanes, aldéhydes, cétones des véhicules essence, ainsi que pour les aldéhydes des véhicules diesels,
- évolution moins nette pour les alcènes quelle que soit la motorisation, pour les cétones et mono-aromatiques des véhicules diesel,
- croissance nette pour les C₂-C₆ ramifiés quel que soit le carburant, et pour les alcanes des véhicules diesels.

Les différences entre les véhicules essence et diesel sont importantes dans quelques cas : les diesels émettent nettement plus d'aldéhydes, de C₂-C₆ ramifiés, nettement moins de mono aromatiques.

Si on s'intéresse à l'évolution des mono-aromatiques en fonction des normes d'émission, nous pouvons globalement conclure à une décroissance de la norme EURO 1 à EURO 3. Ce constat est nettement moins fortement marqué pour les autres espèces .

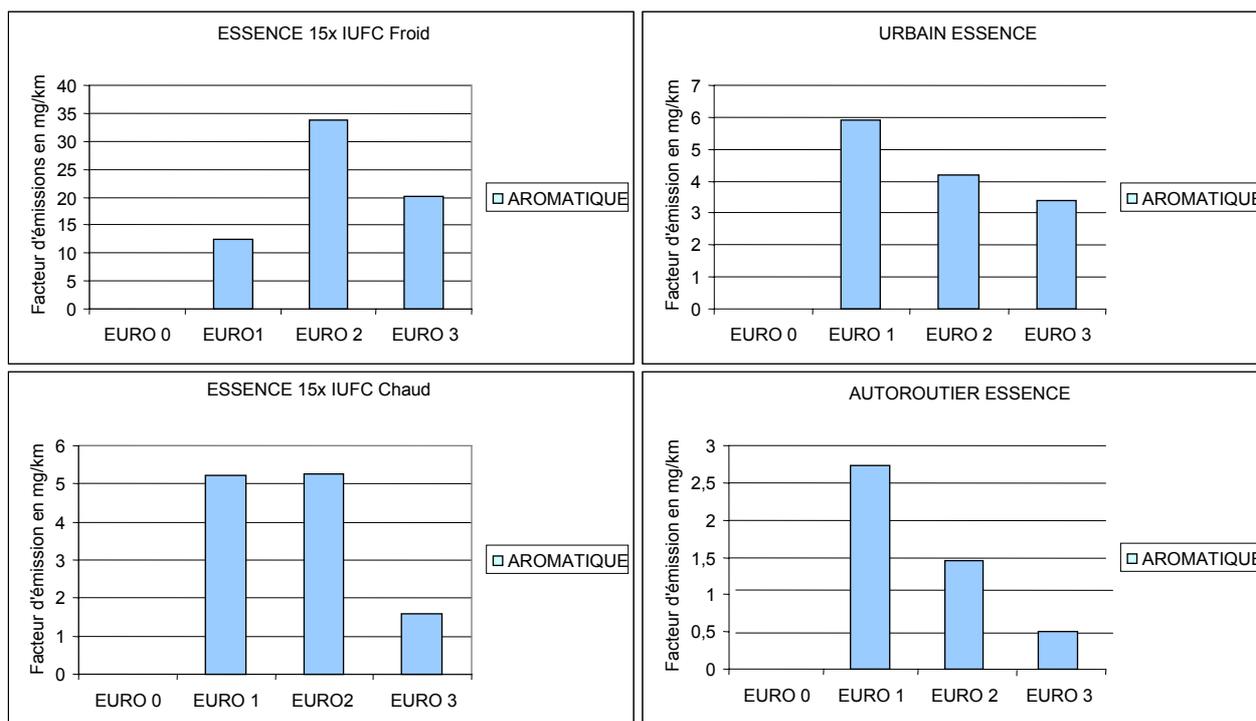


Figure 2.33 : Evolution des émissions aromatiques selon les normes.

Conclusion :

Les émissions de polluants réglementés et non réglementés ont été mesurées sur des cycles de conduite réels mis en œuvre pour le projet européen ARTEMIS. La campagne de mesure a permis de tester 30 véhicules représentatifs du parc français 2001. L'accent a été mis sur les véhicules de technologies et de normes récentes. Nous avons pu ainsi comparer les motorisations essence et diesel catalysées et évaluer l'influence de l'évolution des normes sur les émissions.

Pour les polluants réglementés, la décroissance des émissions unitaires avec la norme, de Euro 1 à Euro 3, est presque systématique; seule ombre au tableau : la croissance significative des émissions de NOx des diesel et la quasi-stabilité des émissions unitaires de CO₂.

Le véhicule diesel apparaît toujours moins polluant que le véhicule essence pour CO, HC, CO₂, l'écart ayant tendance à augmenter au fil des normes. Par contre il est aujourd'hui près de quatre fois plus émetteur de NOx que le véhicule essence, et émet bien sûr nettement plus de particules.

Pour les polluants non réglementés il est moins aisé de tirer des conclusions. Si l'évolution en fonction des normes est relativement positive pour la famille des monoaromatiques, pour les autres familles le constat est moins marqué. La répartition des COV par famille moléculaire fait apparaître la part essentielle des mono-aromatiques, proche de 88 % pour les véhicules essence et de 62 % pour les diesels. La seconde famille en part massique est constituée des alcanes qui contribuent pour respectivement 8 et 19 % du total des COV mesurés pour les véhicules essence et diesel.

Ces conclusions doivent cependant être relativisées au vu des faibles échantillons de véhicules (30 véhicules dans cette étude). Elles seront confrontées aux analyses des partenaires du projet ARTEMIS qui ont mené des campagnes similaires. Ces résultats permettent d'une part d'étendre nos connaissances des facteurs d'émission des voitures particulières aux technologies les plus récentes, et d'autre part de disposer de facteurs d'émission d'un très grand nombre de composés organiques volatils et hydrocarbures polyaromatiques, dans des conditions de conduite proche de la réalité. C'est donc la base indispensable d'un inventaire d'émissions pour la période 1995-2010, où les véhicules Euro 2 et 3 seront en circulation en

très grand nombre.

BIBLIOGRAPHIE :

ANDRE M., 1998: « Construction de cycles de conduite représentatifs pour la mesure des émissions de polluants des véhicules (Building-up of representative driving cycles for vehicle pollutant emission measurements) ». Thèse de l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, INRETS, Bron, France, 278 p.

BLAZEK J., SEBOR G., POSPISIL M., MAXA D., SIMACEK P. FIEDLEROVA Z., 2002: "Emissions of organic pollutants from combustion of low – aromatic diesel fuels".1th symposium Transport and Air Pollution, Graz ,19-21 june 2002, poster proceedings,vol.2 TUG ,Graz, Autriche, p 91-98

CADLE S H., MULAWA P., HUNSANGER E.C., NELSON K., RAGAZZI R.A., BARRET R., GALLAGHER G.L., LAWSON D.R., KNAPP K.T., SNOW R., 1998: "Measurement of exhaust particulate matter emissions from in-use light-duty motor vehicles in Denver, Colorado area". CRC project E-24 1, CRC report Atlanta ,USA ,220 p.,1998

DEGOBERT P., 1992 : Automobile et Pollution. Édition Technip, 516 p.

FLANDRIN Y., 2002 : « Mesure des émissions automobiles de composés organiques volatils et de dérivés carbonylés - Application à la modélisation eulérienne de la pollution atmosphérique ». Thèse de doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille.

FONTAINE H., GALLOO J.C., 2002 : « Facteurs d'émissions des composés organiques volatils à l'échappement des véhicules légers :incertitudes, influences des formulations essence et nouvelles données ». Rapport de l'école des Mines de Douai, Douai, France, 206p

FONTAINE H., 2000 : « Les composés organiques volatils dans les gaz d'échappement des automobiles : établissement de profils d'émission représentatifs de différentes conditions de conduite ». Thèse de doctorat, Université de Compiègne, France.

HASZPRA L., SZIGETI A., SZILAGYI I., TARCZAY K., 2001: "Emission factors for the Hungarian car fleet", Eurotrac newsletter, n°23, p23-27.

JOUMARD R., HICKMAN J.D, HASSEL D., SAMARAS Z., SORENSON S., 1999: "MEET –Methodology for calculating transport emissions and energy consumption". European Commission, DG VII,ISBN 92-828-6785-4, Luxembourg,362 p.

JOUMARD R., ANDRE M.,VIDON R., TASSEL P.,PRUVOST C., 1999 : « Influence du cycle de conduite sur les émissions unitaires de polluants des voitures particulières ». Rapports INRETS, n°LTE9902, Bron, France, 122 p.

LEOZ –GARZIANDA E., 1998 : « Caractérisation chimique de la matière organique gazeuse et particulaire due aux moteurs diesels, à l'émission et dans l'air ambiant ». Thèse Univ. Paris 7, rapport INERIS Verneuil, France, 232 p

JOUMARD R., ANDRE JM., CAPLAIN I., PATUREL L., CAZIER F. et al., 2004 : « Campagne de mesure des émissions unitaires de polluants non réglementés des véhicules particuliers », Rapport INRETS, n° LTE 0408

VALETTE P., CHEVRIER M. et ALARY R. 1999 : « Evaluation et caractérisation granulométrique de la contribution des émissions automobiles à la teneur particulaire de l'environnement » . Rapport Renault & LCPP, Guyancourt & Paris 58 p.

Chapitre III. Modélisation des émissions véhiculaires et de la qualité de l'air sur la région Nord-Pas de Calais

Chapitre III A : Le Cadastre –Modélisation des émissions véhiculaires.

La réalisation d'un cadastre des émissions peut se définir de manière simple comme étant un croisement de bases de données (données statistiques, comptages de véhicules, enquêtes INSEE, besoins énergétiques industriels) et de facteurs d'émissions issus d'expérience de métrologie ou de modélisation. L'élaboration d'un cadastre d'émission de polluants nécessite un grand nombre de données. La collecte de ces données n'est pas une chose aisée et la mise en forme de tous ces paramètres est définie en fonction des utilisateurs. Ses principales possibilités sont de pouvoir fournir des informations sur la qualité de l'air, de constituer un outil de prévention en terme de santé publique, d'évaluer l'impact de certains rejets polluants provenant de projets routiers, industriels ou autres. L'un des principaux atouts d'un cadastre est de spatialiser les émissions de polluants atmosphériques ce qui en fait une étape incontournable dans une démarche de modélisation. De plus il permet de faire le lien entre les mesures et le modèle qui nécessite une cartographie des données sur le domaine étudié.

Dans ce chapitre, nous présentons le principe de la méthodologie développée pour établir le cadastre des émissions véhiculaires. Ce travail s'inscrit dans le cadre de l'élaboration du cadastre des émissions de polluants sur la région Nord Pas de Calais. A partir de ce travail nous expliciterons le processus que nous allons mettre en œuvre afin d'évaluer l'impact de la spéciation des COV sur la formation d'ozone troposphérique lors de l'utilisation du modèle photochimique.

3A1 Généralités :

Le passage par un cadastre est essentiel à la modélisation pour obtenir une spatialisation des flux d'émissions sur le domaine étudié. Une fois réparties sur la zone d'étude, ces valeurs servent de base de données d'entrée au modèle qui calcule les concentrations atmosphériques des composés pris en compte.

Une élaboration de cadastre des émissions polluantes sur la région Nord-Pas de Calais est réalisée dans le cadre du projet CPER (Contrat Plan Etat Région) 2000-2006, dans l'axe de recherche intitulé « Cadastre et Modélisation - de l'émission à l'imission ». Les travaux

menés ont fait l'objet d'une thèse au sein de notre équipe [Martinet Y., 2004]. La présente étude vient se « greffer » sur la réalisation de ce cadastre en étant axée principalement sur le secteur des transports routiers.

Nous évoquerons d'abord le principe général de réalisation d'un cadastre, puis nous détaillerons cette mise en œuvre pour la région Nord-Pas de Calais en nous focalisant sur les émissions véhiculaires.

3A1 1. Méthodologie d'élaboration d'un cadastre :

Les inventaires spatialisés ont fait leur apparition au début des années 80. Leur but premier était d'apprécier les différents phénomènes de transport des polluants émis via la modélisation à grande échelle (échelle continentale). A partir des années 90, la prise de conscience de l'impact de l'activité humaine et de ces conséquences sur l'environnement et la santé publique a impliqué un changement d'échelle des inventaires (échelle continentale à méso-échelle). Différents projets voient ainsi le jour, parmi lesquels nous pouvons citer :

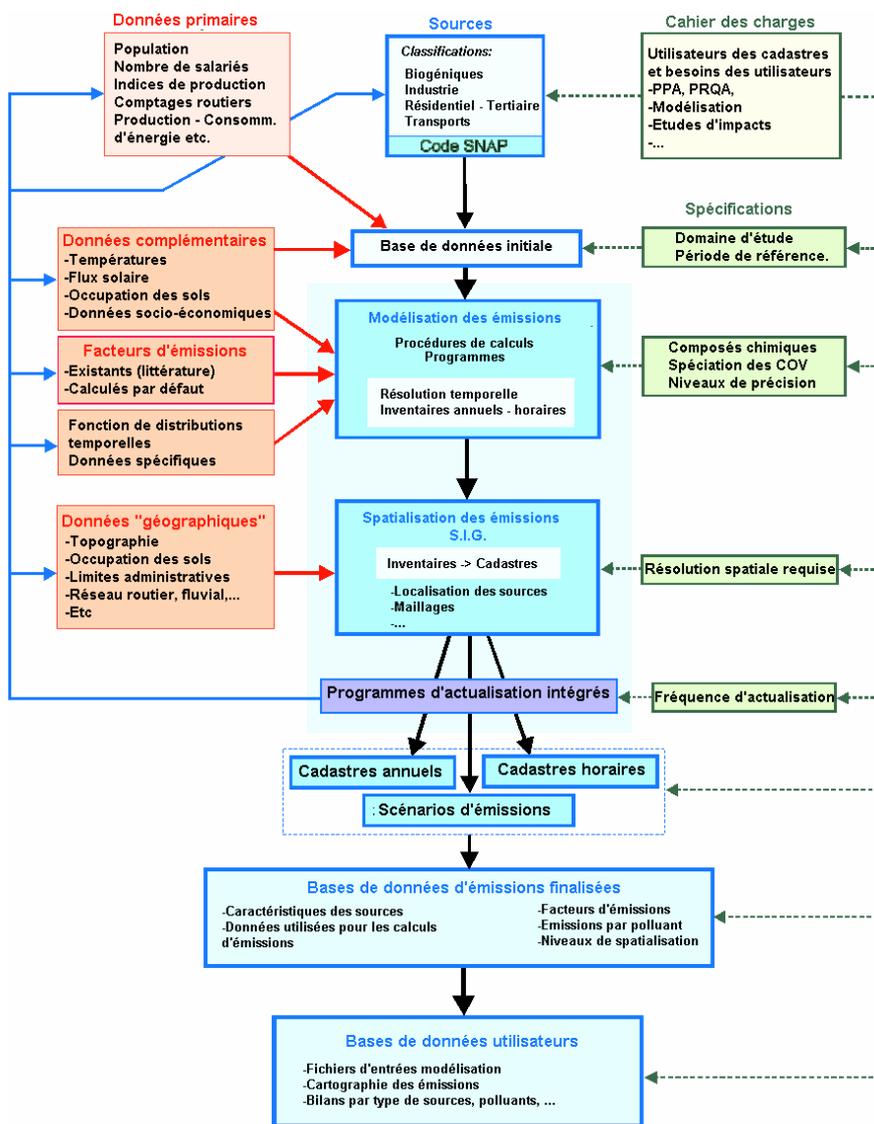
- le programme REKLIP (**R**egio **K**limat **P**rojekt) mis en œuvre entre 1989 et 1990, dont le but est de constituer une base de données climatologiques sur la région de la vallée du Rhin Supérieur avec réalisation du cadastre d'émission et modélisation de la qualité de l'air sur l'Allemagne, la Suisse et la France, [Ponche J.L et al. 2000]

- le programme ESCOMPTE (**E**xpérience sur **S**ite pour **C**ontraindre les **M**odèle de **P**ollution atmosphérique et de **T**ransport d'**E**mission) qui établit une base de données de qualité de l'air sur la région de Marseille (zone d'étude : Marseille- Aix en Provence et l'Etang de Berre) [François S. et al. 2004]

Au niveau de la Région Nord Pas de Calais, un premier cadastre a été développé au sein de notre laboratoire pour des travaux de modélisation [Schadkowski C et al., 2001]. Ces travaux préliminaires ont servi de base pour l'élaboration du cadastre actuel.

La méthodologie à suivre pour construire un cadastre nécessite un très grand nombre d'informations. Les données nécessaires couvrent l'ensemble des secteurs économiques (industrie, tertiaire) et d'activités génératrice de polluants et nécessite des connaissances dans de nombreux domaines (géographique, socio-économique). Le regroupement de tous ces paramètres constitue la base de donnée primaire du cadastre. La méthode d'établissement d'un cadastre peut être résumée selon le schéma établi par J.L Ponche (*Figure 3A.1*). Pour la

réalisation du cadastre sur la région Nord-Pas de Calais, ce processus a été suivi et nous présentons dans le paragraphe suivant les diverses sources pour chacune des données étudiées.



J.-L. Ponche, LPCA-CGS : 1999

Figure 3A.1 : Schéma général d'élaboration d'un cadastre [Ponche J.L, 2002]

3A1 2. Le Cadastre de la région Nord Pas de Calais :

a) Domaine d'étude :

La zone d'étude considère l'ensemble de la région Nord-Pas de Calais. Cette région couvre la zone 31 (coordonnés UTM) et représente une surface totale de 24000 km². Pour la résolution spatiale, un maillage de 2x2 km² est utilisé sachant qu'un maillage plus fin peut être envisagé notamment sur les grandes agglomérations comme Lille ou Dunkerque où les données disponibles sont plus précises et détaillées. Ce maillage a été choisi en fonction des disponibilités des données et également en fonction de l'application future du cadastre à la modélisation qui comprend un maillage du même ordre de grandeur. La résolution temporelle de ce cadastre part sur une base annuelle avec possibilité de descendre au pas horaire.

b) Inventaires et bases de données :

La réalisation de ce cadastre a nécessité la mise en place d'une base de données importante relative aux différentes sources d'émissions sur la région Nord / Pas de Calais. L'ensemble de ces sources d'émissions sont groupées en 4 grands secteurs que sont:

- l'industrie
- le résidentiel et tertiaire
- les transports
- le traitement des déchets
- les émissions biogènes, naturelles et autres.

Les données relatives à ces différents secteurs sont issues de bases de données existantes, de fichiers fournis par divers organismes ou obtenues par calculs par défaut. Nous préciserons par la suite l'origine des diverses sources permettant l'élaboration de cet inventaire.

✓ Industrie :

Pour les données descriptives de ce secteur, un fichier des **Grandes Sources Ponctuelles (GSP)**, regroupant les industries assujetties à la taxe parafiscale sur les activités polluantes (TGAP) existe au niveau des **Directions Régionales de l'Industrie**, de la **Recherche** et de l'**Environnement (DRIRE)**. Des données complémentaires proviennent des Services

Statistiques du Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie (SESSI) et ainsi que du Ministère de l'Agriculture (SCEES) sous forme d'Enquête Annuelle sur les Consommations d'Energie dans l'Industrie (EACEI). L'ensemble de ces données s'articule autour d'un répertoire dénommé SIRENE.

✓ **Résidentiel et tertiaire :**

Pour ce secteur, les renseignements sont issus de bases de données de l'INSEE établies à partir du recensement de la population française (1999) et d'une base de ratios de consommation d'énergie synthétisée par l'Agence Française de la Maîtrise de l'Energie (AFME). Des données complémentaires sont récoltées auprès de statistiques par quartier voire par îlot pour les zones fortement urbanisées et également auprès de la Direction Régionale des Affaires Sanitaires et Sociales (DRASS), des rectorats, des communes...

✓ **Transports :**

Dans cet inventaire, le secteur des transports englobe les réseaux routiers, fluviaux, maritimes, ferroviaires et aériens. Une base de données publiée par l'Institut Géographique Nationale (IGN) dénommé « Géoroute » rassemble les réseaux de transport nationaux géoréférencés.

Pour le transport routier, les données des Directions Départementales de l'Equipement (DDE) renseignent sur les flux de trafic, les vitesses moyennes. Les caractéristiques du parc automobile sont estimées à l'aide des données du Comité des Constructeurs Français de l'Automobile (CCFA). Pour le transport ferroviaire, les données sont fournies par la Société Nationale des Chemins de fer Français (SNCF), pour les voies navigables par les Voies Navigables de France (VNF) et pour le transport aérien par la Direction Générale de l'Aviation Civile (DGAC).

✓ *Biogéniques et autres sources:*

Les bases de références sont le recensement agricole AGRESTE (Service Statistique du Ministère de l'Agriculture) pour l'agriculture et CORINE LANDCOVER (Institut Française de l'Environnement) pour l'occupation du sol. Les données géoréférencées issues de BD CARTO (IGN) viennent également en complément des deux premières sources de données.

L'explication et le détail de l'inventaire ainsi que sa mise en forme ont fait l'objet d'un travail de thèse [Martinet Y., 2004]. Pour la réalisation et la mise en place de ce cadastre, il a été utilisé un système d'information géographique (SIG), afin d'intégrer les données (logiciel ARCVIEW 8.3), associé à un système de gestion de bases de données (SGBD) (logiciel Microsoft ACCESS).

3A2 Cadastre des émissions véhiculaires :

3A2 1. Elaboration de l'inventaire des émissions véhiculaires :

La réalisation d'un cadastre d'émissions véhiculaires nécessite la prise en compte d'un grand nombre de données, il faut disposer:

- du réseau routier (départementales, nationales, autoroutes...)
- du nombre de véhicules circulant sur chaque portion de route (trafic)
- du parc automobile
- du profil horaire de fréquentation des véhicules sur le réseau
- des facteurs d'émissions par catégorie de véhicule.

Généralement les émissions véhiculaires sont calculées suivant deux approches pour obtenir une meilleure représentativité. Pour notre échelle de maillage de 2x2 km², nous considérons les émissions linéaires, pour les grands axes routiers et les émissions surfaciques pour les grandes agglomérations.

Cette considération est à nuancer en fonction de l'échelle de travail, il est bien évident que pour une étude à une plus fine échelle, il sera possible de distinguer les émissions provenant des axes routiers en agglomération et donc de les considérer en linéaire dans ce cas de figure en fonction des données disponibles.

3A2 2. Traitement des données concernant les émissions véhiculaires :

Le réseau routier de la région Nord-Pas de Calais est très dense comme le montre la *Figure 3A.2* issue de la base de donnée Géoroute (IGN). Au vue de cette forte densité d'axes routiers et n'ayant les données DDE que pour ces voies, nous nous sommes limités dans un premier temps à la prise en compte des grands axes routiers (autoroutes et nationales) représentés sur la *Figure 3A.3*. Néanmoins, de nouveaux axes peuvent être ajoutés sur le domaine par un

procédé de numérisation développé au laboratoire, permettant ainsi de compléter la base de données. Le traitement des émissions véhiculaires sera différent suivant que nous nous trouvons sur un grand axe ou dans une agglomération. En effet si sur les grands axes, le traitement se fait de manière linéaire, pour le réseau routier en agglomération, les données disponibles étant peu nombreuses nous considérons les émissions en surfacique et les facteurs d'émission seront appliqués en fonction de la densité de population de chaque zone urbaine et non en kilomètres parcourus comme c'est le cas pour le linéaire.

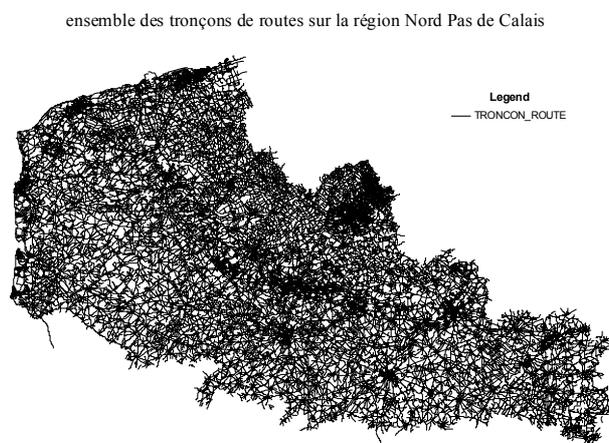


Figure 3A.2: Réseau routier sur la région Nord Pas de Calais (source : BD Carto IGN)

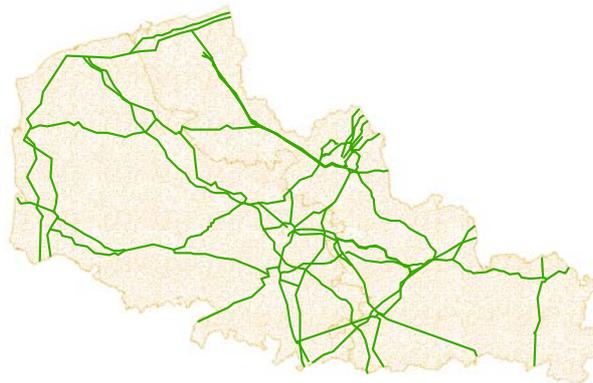


Figure 3A.3: Grands axes routiers considérés sur la région Nord Pas de Calais

a) Traitement des émissions surfaciques :

Le mode de traitement appliqué aux agglomérations, mais aussi aux zones rurales nous amène à faire le lien entre les émissions et un « facteur d'activité » qui, pour les émissions véhiculaires, correspond à la densité de population. Cette méthodologie a déjà été mise en œuvre lors de travaux antérieurs [Schadkowski C., 1999] à partir des données du CITEPA [Fontelle, 1997]. Nous avons repris cette méthode et nous l'avons mise à jour afin d'obtenir des matrices surfaciques des émissions véhiculaires hors grands axes. Un complément a également été effectué en ce qui concerne les données de densité de population belge.

Il est à noter dans cette hypothèse de travail que nous devons certainement surestimer les émissions dans les agglomérations comme Lille, où les grands axes sont nombreux, de par la présence de roclades et de périphériques. De ce fait, il peut y avoir une superposition avec les émissions considérées de manière linéaires et donc une surestimation des émissions sur ces zones.

b) Traitement des émissions linéaires :

Comme évoqué précédemment, les données nécessaires pour l'estimation des émissions linéaires sont nombreuses. Il faut en effet tenir compte du réseau routier, des données des points de comptage qui nous renseignent sur le nombre de véhicules en circulation sur une base mensuelle avec prise en compte des deux sens de circulation sur les axes, des profils horaires et du type de véhicules en circulation via les données du parc automobile. Chaque point est défini de manière précise le long des axes routiers du domaine d'étude et renseigne sur le nombre de véhicules circulant, la vitesse moyenne, la longueur parcourue.

Pour avoir une bonne représentation des axes routiers, il est nécessaire de numériser les routes sous Arcview à partir de la base IGN Géoroute et de leur affecter des coordonnées sur une base de tronçons de 100 m de long. Ensuite les points de comptages sont référencés sur les tronçons. Une interpolation est entreprise pour définir dans un premier temps les caractéristiques de la route entre deux points de comptage (nombre de kilomètres parcourus, vitesse...) pour ensuite l'étendre à l'ensemble du réseau considéré.

La méthode que nous mettons en œuvre, permettant de calculer l'émission, est la suivante :

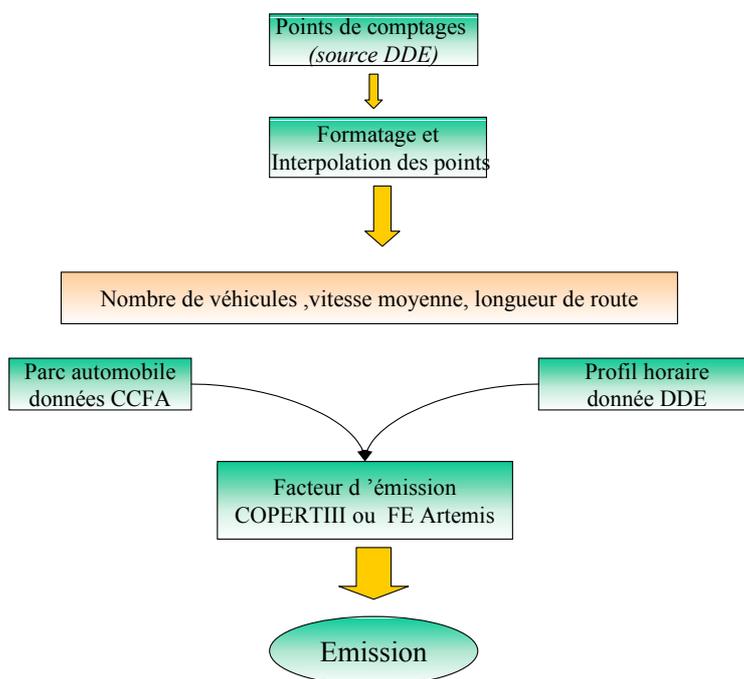


Figure 3A.4 : Méthode de calcul des émissions véhiculaires en linéaire - Grands Axes.

✓ **Interpolation des points de comptages sur les tronçons de routes :**

Les points de comptage issus des données DDE font état d'un nombre de voitures, d'une vitesse moyenne en un point bien défini de la voie. Il est donc nécessaire d'effectuer une interpolation [WILLEM T., 2003] de ces points afin d'estimer la variation du trafic et des vitesses le long de l'axe routier.

Chaque axe compris entre deux points de comptage est partagé en n tronçons de 100m de long. A chaque tronçon une valeur de trafic est associée, résultant de l'expression mathématique suivante :

$$T_i = [(T_o \times L_p) + (T_f \times L_s)] / L_t$$

T_i trafic du tronçon i ; T_o trafic au point origine ; T_f trafic au point final ; L_p somme des longueurs des tronçons $[0 \dots i-1]$ précédant le tronçon i ; L_s somme des longueurs des tronçons $[i+1 \dots n]$ suivant le tronçon i ; L_t longueur totale entre les deux points de comptages.

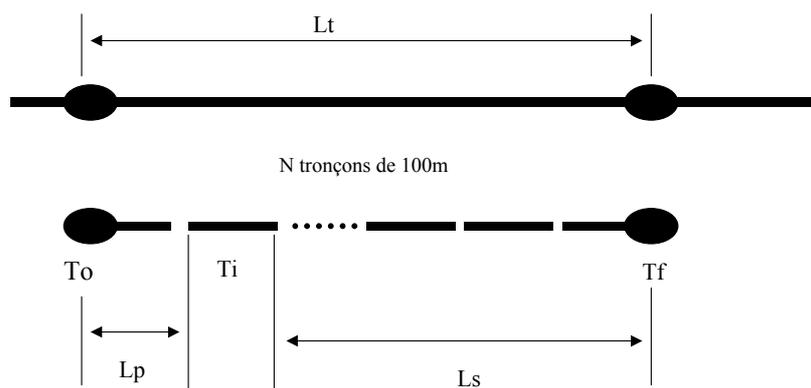


Figure 3A.5 : Principe d'interpolation des points de comptage sur les tronçons de route

La région Nord / Pas de Calais compte environ 250 points de comptage d'après les données de la DDE. La Figure 3A.6 présente l'ensemble des points de comptage que nous avons retenu pour cette étude et leur localisation sur les axes routiers retenus.

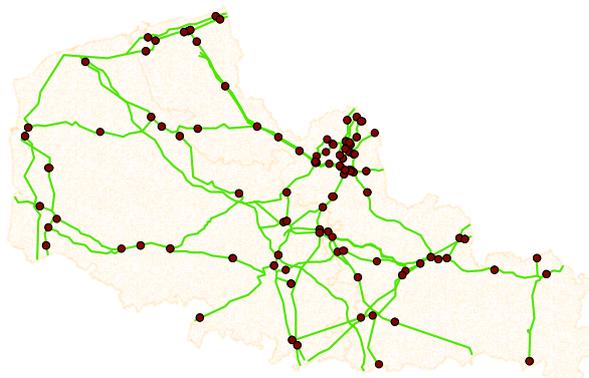


Figure 3A.6 : Points de comptage considérés sur la Région Nord-Pas de Calais

A titre d'illustration, et suite aux diverses interpolations que nous avons réalisées, nous présentons les résultats concernant la répartition des vitesses moyennes sur les axes considérés et la répartition du nombre de véhicules sur les axes comme le montrent respectivement les Figure 3A.7 et Figure 3A.8.

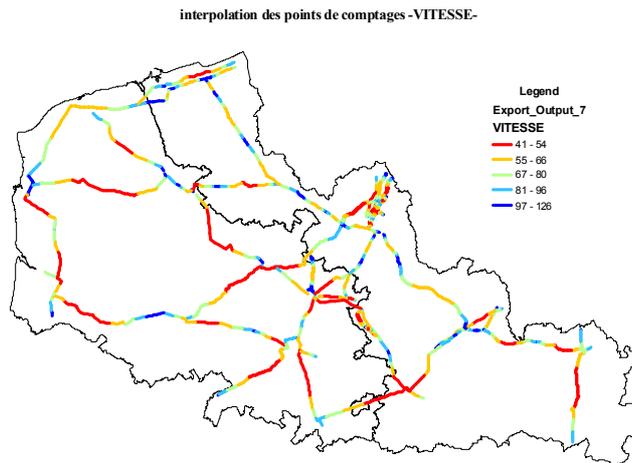


Figure 3A.7: Interpolation des points de comptage-répartition des vitesses moyennes sur les grands axes.

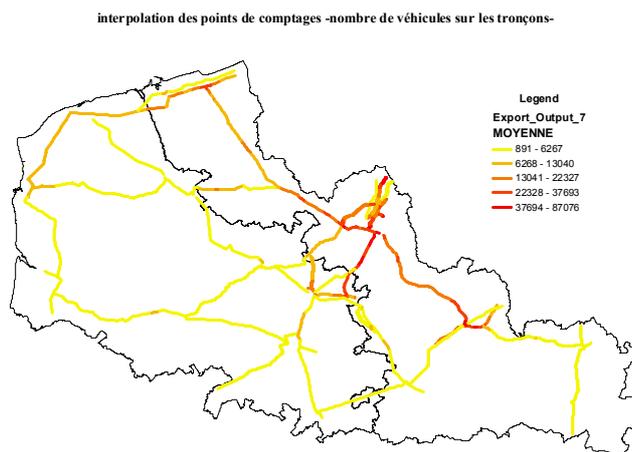


Figure 3A.8: Interpolation des points de comptages – répartition du nombre de véhicules sur les grands axes.

A partir du procédé d'interpolation des points de comptages, nous obtenons une table possédant les caractéristiques de vitesse, de trafic en chaque point de l'axe constituant la route. Nous obtenons ainsi le réseau routier de notre domaine. Par la connaissance du parc automobile et des facteurs d'émissions relatifs à chaque véhicule, et connaissant le nombre de véhicules nous pourrions obtenir les valeurs des différents polluants issus des émissions véhiculaires, le long des axes linéaires du domaine.

✓ Parc automobile :

Le parc automobile français peut être divisé en diverses catégories de véhicules. Nous distinguons, les Véhicules particuliers (VP) qui représentent environ 83 % de la totalité des véhicules, les Véhicules Utilitaires (VU) et les Poids Lourds (PL) qui représentent 16,8% de la totalité des véhicules et enfin les Autobus qui pour leur part couvre un faible pourcentage de la totalité des véhicules à savoir 0,2 %. Il est à noter que les 2 roues ne sont pas ici pris en considération (manque de données sur le trafic et de facteur d'émission ; impact supposé faible vis à vis des autres véhicules). [Source : <http://www.ccfa.fr>]

Lors de l'élaboration du cadastre nous avons appliqué, à la région, la composition du parc automobile national. Par rapport au parc national, le poids de la région représente environ 6% pour les VP et il est proche de 4,8 % pour les PL et autobus de moins de 40 places et 5,4 % pour les Autobus de plus de 40 places.[Source : <http://www.nord.equipement.gouv.fr>]

Selon les sources du CITEPA [Rapport CITEPA, 2001], si nous regardons la contribution moyenne aux émissions de COV de chaque motorisation sur la totalité et sur les divers types de véhicules (Véhicules Particuliers, Poids Lourds, Véhicules Utilitaires, 2 Roues) en circulation, nous arrivons à 10,38% pour les véhicules diesels non catalysés, 6,93% pour les véhicules diesels catalysés, 27,9% pour les véhicules essences non catalysés et 16,14% pour les véhicules essences catalysés. Si nous nous rapportons uniquement aux Véhicules Particuliers (VP), la répartition sur ce type de véhicules est la suivante :

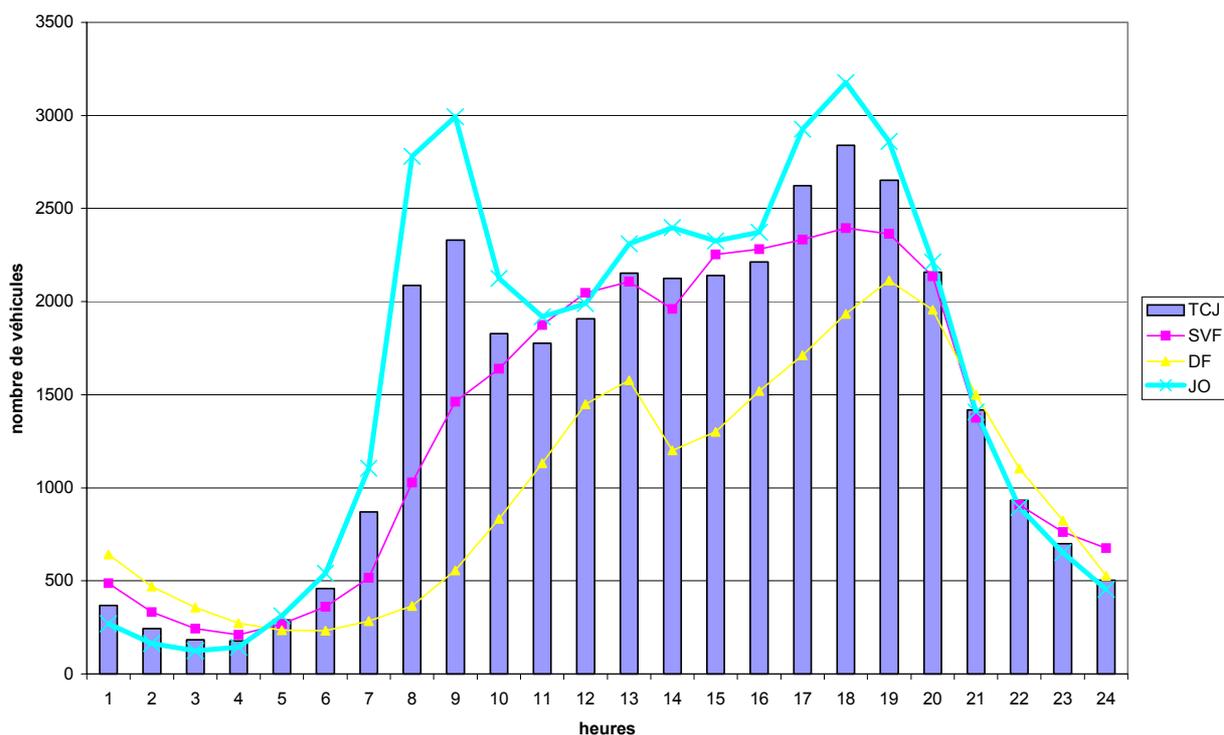
VP diesel non catalysé	17%
VP diesel catalysé	11,3%
VP essence non catalysé	45,5%
VP essence catalysé	26,6%

C'est ce parc que nous considérerons par la suite.

✓ Profil horaire :

Le recueil des données DDE, [Rapport DDE - trafic 2001 , 2001] présente les mesures de débit de tous les types de véhicules et également leur vitesse et leur longueur... Ces informations constituent une base de données permettant chaque année d'établir des statistiques nationales et départementales sur le niveau et l'évolution du trafic routier.

Les points de comptage représentatifs respectivement d'une autoroute (A2 Trith St Léger), d'un périphérique urbain (A25 Porte d'Arras) et d'un axe urbain (RN 350 Marcq en Baroeul) ont été retenus afin d'établir un profil horaire moyen applicable à notre réseau routier. Les données relatives au trafic horaire moyen annuel ont été moyennées afin d'établir ce profil horaire moyen « expérimental » que nous appliquerons sur l'ensemble de notre réseau (Figure 3A.9).



TCJ= toutes catégories de jours ; SVF= samedi et veilles de fêtes ; DF=Dimanches et jour
Fériés ; JO=Jours Ouvrables

Figure 3A.9 : Profil horaire moyen « expérimental » établi à partir des données DDE-2001

Ce profil horaire moyen montre deux points maxima correspondant aux heures d'affluences. Nous travaillerons dans un premier temps sur le profil horaire moyen pour les Jours Ouvrables (JO). Par la suite, ce profil horaire moyen « expérimental » pourra être amélioré notamment par l'application d'un profil horaire moyen sur chaque tronçon du réseau afin d'affiner les données du cadastre.

✓ Facteur d'émission :

Pour les polluants réglementés, les valeurs des facteurs d'émission sont établies, selon la méthodologie COPERT III. Selon ce principe, l'expression des facteurs d'émission (FE) est donnée sous forme de polynômes en fonction de la vitesse moyenne du véhicule. Les équations sont fonction à la fois de la motorisation, de la cylindrée et de la norme du véhicule et également de la gamme de vitesse employée et elles diffèrent selon les polluants considérés. Les polluants réglementés considérés sont le CO et CO₂, le CH₄, les NO_x, les COV totaux, N₂O et NH₃.

Nous donnons, à titre d'exemple, dans le *Tableau 3A.1*, les équations dans le cas d'un véhicule de norme EURO I pour une motorisation Essence [Ntziachristos L., Samaras Z., 2000].

Catégorie de véhicule	cylindré	Gamme de vitesse (km/h)	Facteur d'émission de CO en (g/km)
EURO I ESSENCE	CC>1,4l	5-130	$9.846-0,2867*V+0,0022*V^2$
	1,4l<CC<2l	5-130	$9,617-0,245*V+0,0017285*V^2$
	CC>2l	5-130	$12,26-0,2955*V+0,00177*V^2$

Tableau 3A.1 : Facteur d'émission du CO issus du programme COPERT III pour les VP essence

Pour les polluants non réglementés, nous utilisons une autre méthode, nous partons des COV totaux obtenus suivant les données de notre cadastre. Connaissant les facteurs d'émission relatifs aux différents types de véhicules d'après nos mesures ARTEMIS, nous pouvons établir un pourcentage pour chaque espèces émises suivant le type de motorisation et suivant le type de route (urbain ou autoroutier) et ainsi établir nos facteurs d'émission concernant les différents COV émis pour chaque véhicule sur notre réseau routier de la région. Le processus suivi est explicité en deuxième partie de ce chapitre, lors de la mise en forme des fichiers d'émission utiles à la modélisation.

c) Maillage de la zone d'étude :

Une fois la spatialisation obtenue, un maillage est appliqué sur le domaine en vue de la modélisation photochimique. En effet, la modélisation nécessite de connaître la valeur des émissions dans chaque cellule qui constitue le domaine. Nous établissons ainsi un maillage du domaine par des cellules de 2x2 km² dans lesquelles nous connaissons les valeurs d'émissions des différents secteurs considérés. A partir de cette spatialisation et de ce maillage réalisés sur le domaine d'étude, les valeurs obtenues en chacune des mailles peuvent être utilisées comme données d'entrées dans notre modèle atmosphérique.

Après une présentation des généralités sur la modélisation atmosphérique et l'explication des mécanismes chimiques, nous détaillerons le processus suivi pour le passage des données spatialisées du cadastre aux données d'entrée du modèle.

Chapitre III B. Modélisation de l'ozone troposphérique sur la Région Nord Pas de Calais.

3B1 Généralités sur la modélisation de la qualité de l'air :

3B1 1. But et Intérêt :

La modélisation de la qualité de l'air est un outil indispensable à la connaissance et à l'étude du comportement des polluants dans la troposphère. Elle permet de réaliser une démarche scientifique d'interprétation de résultats expérimentaux, en représentant spatialement le devenir de ces composés aussi bien en terme de réactivité chimique, qu'en terme de transport physique. Ceci permet l'établissement d'une cartographie de la pollution sur une zone géographique bien définie.

Cette démarche peut : être une aide à la décision dans le choix de stratégies de contrôles des rejets de polluants primaires, permettre un suivi des masses d'air contaminées en cas d'accidents industriels, servir à l'évaluation de l'impact d'une source industrielle existante ou en projet d'installation sur la qualité de l'air de la région (choix du site...). Elle peut également servir en mode prédictif afin d'alerter la population lors de la formation d'épisodes de pollution.

3B1 2. Structure et phases d'application d'un modèle de la qualité de l'air :

La mise en œuvre d'un modèle, nécessite des collaborations étroites (réseaux de surveillance (ASQAA), météo France, institutions DDE, DRIRE, INSEE) afin d'obtenir les paramètres d'entrées divers et variés nécessaires à la mise en marche du travail de modélisation. La *Figure 3B.1* résume de façon schématique l'ensemble des paramètres constituant un modèle de simulation photochimique.

L'utilisation d'un tel modèle, passe par une phase de validation puis par une phase d'application suivant le processus décrit sur la *Figure 3B.2*.

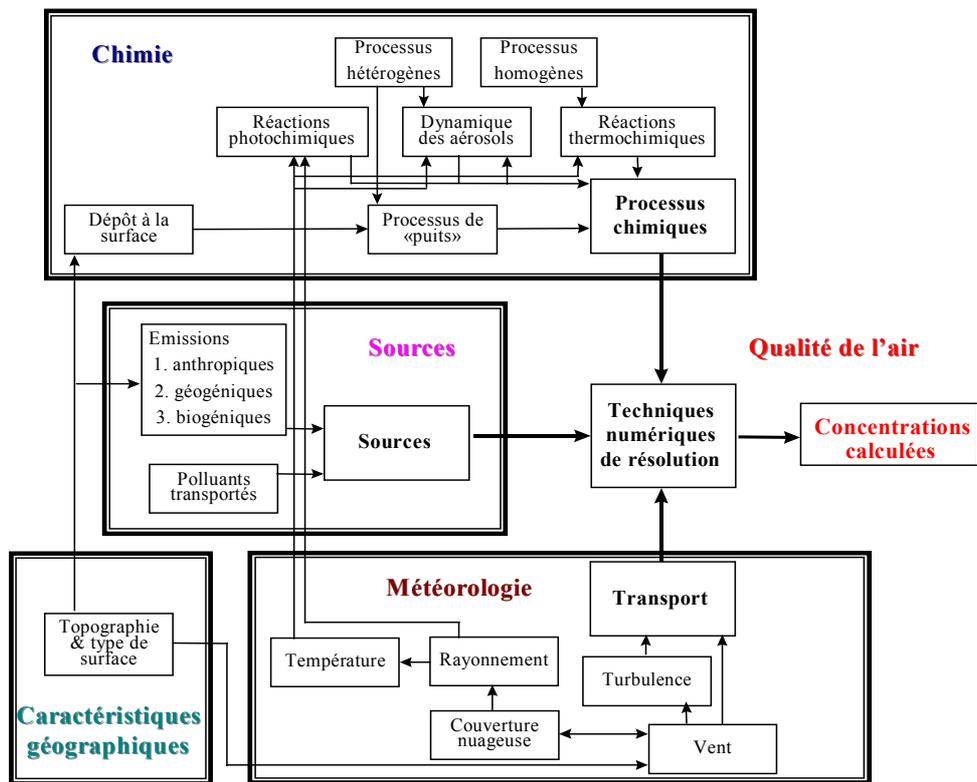


Figure 3B.1 : Structure type d'un modèle mathématique de qualité de l'air [Russel,1997]

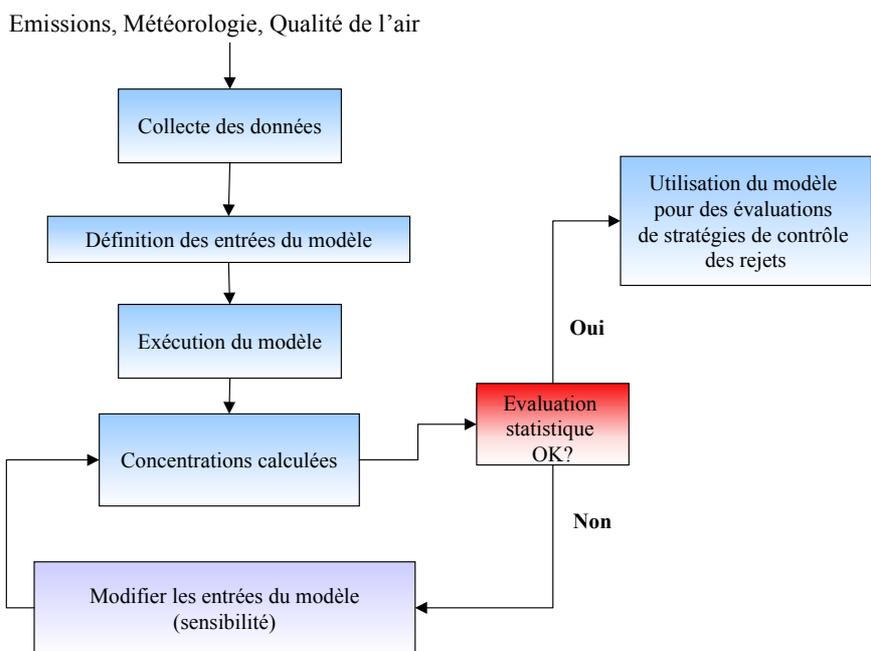


Figure 3B.2 : Procédure de validation d'un modèle [Zanetti P., 1990]

3B1 3. Modèles de la qualité de l'air :

Il existe différents types de modèles classés suivant les concepts qui les régissent. Nous pouvons distinguer deux grandes familles :

-Les **modèles physiques** : ils tentent de reproduire des phénomènes particuliers, sur une petite échelle, généralement étudiés en laboratoire.

-Les **modèles numériques** : ils utilisent des algorithmes analytiques en vue de décrire les aspects physiques et chimiques du problème considéré. Ils intègrent généralement des données issues de modèles physiques.

Parmi ces modèles numériques, il est possible d'établir deux sous-groupes :

-Les **modèles statistiques** : ils sont fondés sur l'analyse statistique d'un grand nombre d'observations. Des relations empiriques sont établies entre des paramètres environnementaux mesurés tels que les paramètres météorologiques et les niveaux maximums atteints en polluants. Ces modèles ne nécessitent aucune formulation physico-chimique du problème et sont rapides à mettre en œuvre. Néanmoins la base de données initiale doit être conséquente afin d'avoir une bonne corrélation entre les paramètres expérimentaux et modélisés.

-Les **modèles déterministes** : ils représentent mathématiquement les processus atmosphériques (diffusion, dispersion turbulente, advection, dépôts, réactions chimiques). Ils nécessitent un grand nombre de données d'entrées et impliquent par conséquent un temps de préparation de fichiers assez long. Le temps de calcul est quant à lui étroitement lié à la capacité de la machine. C'est ce dernier type de modèle que nous utilisons au sein de notre équipe de recherche.

Les modèles déterministes peuvent être divisés suivant deux systèmes de coordonnées différentes à savoir les modèles lagrangiens et les modèles eulériens.

3B1 3.1 Modèle Lagrangien :

Dans cette conception de modèle, le repère est mobile et le système de référence suit le mouvement d'un volume élémentaire d'air. L'ensemble des positions du système constitue au cours du temps une trajectoire. L'approche consiste donc au suivi de l'évolution d'une colonne d'air transportée par les vents, limitée à sa base par le sol et en son sommet par la limite supérieure de la couche de mélange (Figure 3B.3).

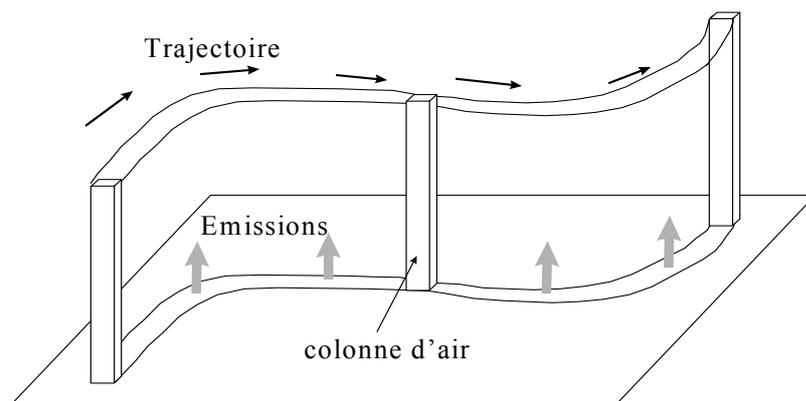


Figure 3B.3 : Concept d'un modèle Lagrangien.

Ce type de modèle est plus adapté à des problèmes de pollution locale voire régionale. Il ne permet pas de cartographier spatialement et temporellement les concentrations des espèces étudiées sur une zone d'étude étendue.

3B1 3.2 Modèle Eulérien :

Les modèles eulériens sont encore définis sous l'appellation « modèles de grille » (Figure 3B.4). Dans cette approche, l'application d'un maillage sur la zone étudiée permet de la scinder en un certain nombre de cellules. Pour chacune des cellules, les variables d'entrées (vitesse de vent, diffusivité verticale, hauteur de relief, émissions...) sont moyennées de manière spatiale et temporelle pour permettre le calcul des champs de concentration.

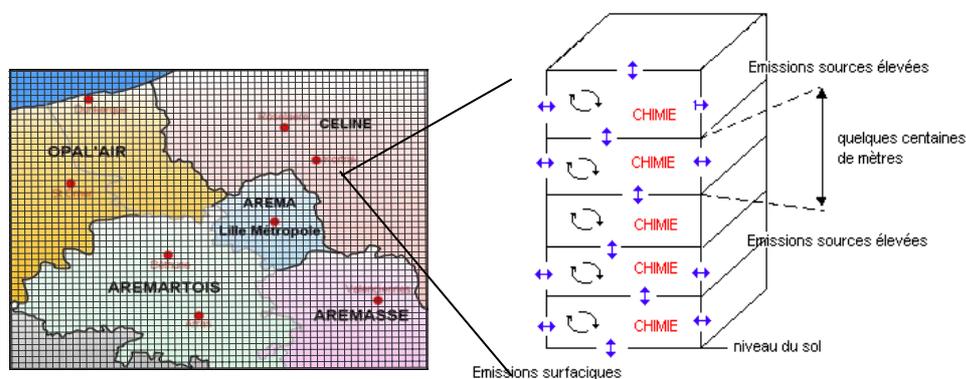


Figure 3B.4 : Concept d'un modèle Eulérien.

Le modèle calcule les transferts de masse d'une cellule à l'autre, ainsi que les transformations chimiques à l'intérieur de chaque cellule. Il prend également en compte les échanges avec l'extérieur du domaine. Ceci est résolu par l'équation de conservation de la matière, encore appelée équation de continuité ou équation de diffusion atmosphérique.

Cette équation se formule de la façon suivante :

$$\frac{\partial \overline{C}_i}{\partial t} + \underbrace{\frac{\partial(\overline{u}C_i)}{\partial x} + \frac{\partial(\overline{v}C_i)}{\partial y} + \frac{\partial(\overline{w}C_i)}{\partial z}}_{\text{advection}} = \underbrace{\frac{\partial}{\partial x} \left(K_H \frac{\partial \overline{C}_i}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_H \frac{\partial \overline{C}_i}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(K_V \frac{\partial \overline{C}_i}{\partial z} \right)}_{\text{diffusion turbulente}} + \underbrace{R_i(\overline{C}_1, \dots, \overline{C}_N, T)}_{\text{réactions chimiques}} + \underbrace{S_i(x, y, z, t)}_{\text{sources}} + \underbrace{D_i + W_i}_{\text{dépôts}}$$

u, v, w = Composantes spatiales de vitesse de vent = $f(x, y, z, t)$

K_H, K_V = Composantes horizontale et verticale du tenseur de diffusivité visqueuse = $f(x, y, z, t)$

R_i = Terme de formation de l'espèce i par réaction chimique = $f(C_1, C_2, \dots, C_i, \dots, C_N, T)$

S_i = Terme d'émission du polluant i

D_i = Variation nette par processus de dépôt sec du polluant i à la surface

W_i = Variation nette par processus de dépôt humide du polluant i à la surface

✓ Traitement de l'advection des polluants :

Les polluants sont transportés par advection ou encore par des mouvements horizontaux de l'air. Dans le modèle eulérien que nous utilisons (modèle UAM), l'advection est traitée pour chaque couche horizontale du champ de vent, à partir de ces composantes horizontales u et v (spécifiées pour chaque cellule). Le vent vertical (w ou W) est calculé à partir de l'équation de conservation de la masse. Les champs de vents doivent être spécifiés de manière adéquate pour une utilisation correcte du modèle. En effet l'imprécision sur ces derniers conduit bien souvent à des simulations erronées. Pour notre part ces données nous ont été fournies par Météo France et proviennent du modèle ALADIN.

✓ Traitement de la diffusion turbulente :

Pour l'UAM, la diffusion/dispersion est représentée par la K-théorie. 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, K_z) estimée de manière théorique [Reynolds et al., 1979].

✓ Traitement des processus de dépôt :

Les polluants gazeux comme l'ozone ou les oxydes d'azote peuvent être captés par divers types de surface et par la végétation. Ce type d'élimination des polluants est appelé « dépôt sec ». Au sein de l'UAM, ce phénomène est traité par deux processus consécutifs qui sont le transfert vers la surface et la capture du polluant. Les paramètres physiques utilisés sont la résistance au transport de la masse (estimation théorique) et la résistance au dépôt de surface (à partir de données expérimentales).

✓ Traitement des réactions chimiques :

Le mécanisme implémenté au sein du modèle régit les processus de formation et de destruction des polluants. La qualité des modules chimiques réside principalement dans la formulation du mécanisme, des constantes de vitesses de réaction et de l'intégration dans le temps des vitesses de réaction par le solveur chimique.

Nous détaillons par la suite les mécanismes utilisés dans notre étude.

3B1 4. Mécanismes chimiques :

L'enjeu majeur de la modélisation de la chimie atmosphérique est de représenter, de la manière la plus réaliste, l'ensemble des différents phénomènes physico-chimiques se déroulant au sein de l'atmosphère. Cette étude est centrée principalement sur la basse couche de l'atmosphère, à savoir la troposphère. Celle-ci rassemble l'ensemble des émissions d'origine anthropique et biogénique. Elle regroupe également la majeure partie des différentes réactions chimiques à prendre en considération. Il est pour l'instant impossible de représenter l'ensemble de ces réactions de façon explicite par manque de données cinétiques et de plus ceci engendrerait une gestion trop lourde en terme de temps de calcul lors de l'intégration au sein des modèles de transport et de dispersion. Il est donc nécessaire d'avoir recours à des

schématisation des mécanismes. Ces derniers sont en général condensés, réduits ou simplifiés afin de diminuer le nombre de variables chimiques, tout en restant au plus proche de la réalité des phénomènes.

3B1 4.1 Condensation des mécanismes chimiques :

Comme nous venons de l'aborder, ce qui caractérise la complexité des mécanismes dans la chimie de la troposphère est principalement le nombre considérable d'espèces mises en jeu, parmi lesquelles nous comptons les Composés Organiques Volatils (COV). Les méthodes de réduction visent principalement à diminuer le nombre de COV nécessaires à la représentation de l'ensemble de ces composés. Il existe diverses approches dont :

- le regroupement des espèces en familles structurales « lumped structure mechanisms ».
- le regroupement en famille moléculaire « lumped molecule mechanisms » .

✓ **Mécanisme condensé en familles structurales « lumped structure mechanisms » :**

Ce regroupement est basé sur la structure des molécules. La méthode consiste en un découpage de la molécule en autant de composés différents que de types de liaisons la constituant. Le désavantage de cette méthode est la perte d'individualité chimique pour les molécules, ceci peut s'avérer inadapté pour le suivi du devenir d'un composé primaire ou pour la quantification des chaînons chimiques. Un exemple type de mécanisme mettant en œuvre cette méthode est le mécanisme Carbon Bond (CB IV) [Gery M.W et al.,1988,1989]

✓ **Mécanisme condensé en famille moléculaire « lumped molecule mechanisms » :**

Le principe ici est basé sur la réactivité des molécules. Le classement des COV est effectué en fonction de leur réactivité et une seule espèce caractérise la réactivité d'un groupe moléculaire (exemple : le butane pour les alcanes). Son comportement est considéré comme représentatif de l'ensemble des composés ainsi regroupés. Un mécanisme condensé de cette façon est le SAPRC 99. [Atkinson R. et al. 1982 ; Carter W.P.L.,1999]

La représentation de chaque espèce peut s'effectuer selon deux méthodes différentes :

- espèces de regroupement :

Chaque groupe de molécules est représenté par une espèce « moyenne » pour chaque famille. L'espèce choisie n'a aucune réalité physique. Mais son évolution doit traduire l'évolution moyenne de la famille. La réactivité de chaque espèce modèle est calculée en moyennant les constantes cinétiques ainsi que les mécanismes réactionnels de l'ensemble des espèces du groupe, chaque paramètre est pondéré en fonction des concentrations ambiantes de chaque espèce prise individuellement.

-espèces de remplacement :

Chaque espèce d'une famille de molécules est représentée par l'évolution d'une espèce réelle choisie comme étant représentative du groupe. Ce type de mécanisme présente l'avantage d'être explicite pour les espèces réelles choisies, mais il présente l'inconvénient de diminuer les performances des composés du point de vue de la réactivité dans le cas où les hydrocarbures ont des réactivités différentes de celles des espèces de remplacement. Comme exemple nous pouvons citer le mécanisme de Dodge qui se compose de 4 espèces représentatives : Butane (C_4H_{10}), propylène (C_3H_6), acétaldéhyde (CH_3CHO) et formaldéhyde ($HCHO$). [Dodge M.C,1977]

3B1 4.2 Mécanismes CBIV et SAPRC99 :

✓ Mécanisme Carbon Bond IV :

Le Carbon Bond version IV [Gery M.W. et al.,1988 ;1989] est un mécanisme condensé en familles de réactivités structurales. Le principe de ce mécanisme considère qu'une fonction réagit de la même façon quelque soit la molécule dans laquelle elle se trouve. Par exemple une double liaison $C=C$ réagit avec les radicaux OH° avec la même vitesse dans le 1-pentène et le 1-butène. Chaque molécule est donc découpée en un ensemble de fonctions qui sera représenté par une espèce du mécanisme CB IV. Il comprend 36 espèces et met en œuvre 86 réactions dont 11 réactions photolytiques. Parmi les divers espèces, nous distinguons les catégories suivantes:

- les espèces inorganiques traitées explicitement (NO , NO_2 , O_3 , SO_2 , HNO_2 , HNO_3 ...)
- les espèces organiques traitées explicitement (FORM pour le formaldéhyde, ETH pour l'éthylène, ISOP pour isoprène)

- les espèces organiques représentées par une espèce de remplacement, on en compte 5 pour le CB IV :

- PAR: liaisons alcanes et alkyles.
- OLE: C = C (alcène)
- ALD2: CHO carbone adjacent de l'acétaldéhyde et aldéhyde supérieur
- TOL: toluène + aromatiques monosubstitués
- XYL: xylène + aromatiques disubstitués.

✓ Mécanisme SAPRC 99 :

Ce mécanisme comprend 220 réactions dont 31 réactions photolytiques. Les réactions mettent en oeuvre des composés inorganiques et organiques et des radicaux formés à partir des produits organiques. Le mécanisme comprend au total 85 espèces [Carter W.P.L.,1990]. Elles se répartissent en espèces explicites et moléculaires :

- espèces explicites :

La liste des espèces explicites est donnée ci dessous avec l'abréviation utilisé dans le mécanisme et le nom de l'espèce entre parenthèse :

HCHO (formaldéhyde), CCHO, RCHO, acetone, MEK (méthyl éthyl cétone), MEOH(méthanol), COOH, ROOH, glyoxal, MGLY (méthyl glyoxal), PHEN (phénol), CRES (crésol), BALD (benzaldéhyde), Methacroléine, MVK(méthyl vinyl cétone), ISOPRENE.

- espèces moléculaires :

Dans le *Tableau 3B.1*, nous détaillons les espèces spécifiques utilisées dans le mécanisme SAPRC99 avec leur définition et la valeur des constantes de vitesse des réactions avec le radical OH°. En effet, la différenciation entre les espèces et leur répartition dans les « sous groupes » est faite selon ce critère et c'est grâce à cela que nous répartirons nos composés dans le mécanisme comme nous l'explicitons dans la suite de ce chapitre.

Espèce SAPRC99	Définition	k_{OH} (cm ³ .molec ⁻¹ .s ⁻¹)
ALK1	Alcane et autre non aromatique	$k_{OH} < 3,38.10^{-13}$
ALK2	Alcane et autre non aromatique	$3,38.10^{-13} < k_{OH} < 1,69.10^{-12}$
ALK3	Alcane et autre non aromatique	$1,69.10^{-12} < k_{OH} < 3,38.10^{-12}$
ALK4	Alcane et autre non aromatique	$3,38.10^{-12} < k_{OH} < 6,77. 10^{-12}$
ALK5	Alcane et autre non aromatique	$k_{OH} > 6,77. 10^{-12}$

ARO1	Aromatique	$k_{OH} < 1,354. 10^{-11}$
ARO2	Aromatique	$k_{OH} > 1,354. 10^{-11}$
OLE1	Alcène (autre que l'éthylène)	$k_{OH} < 4,739. 10^{-11}$
OLE2	Alcène (autre que l'éthylène)	$k_{OH} > 4,739. 10^{-11}$
PROD2	Cétone et alcools et autres produits non aromatiques et produits oxygénés ne contenant pas de C=C. Nombre de carbone = 6.	$k_{OH} > 5.10^{-12} \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$

Tableau 3B.1 : Espèces spécifiques du SAPRC 99.

Ces deux mécanismes seront mis en œuvre au cours de nos diverses modélisations.

ils sont présentés en ANNEXE 3 et ANNEXE 4.

3B2 Modèle eulérien UAM IV :

3B2 1. Historique :

L'Urban Airshed Model (U.A.M) a été créé par la société System Application Inc.(SAI) dans les années 1970. Bénéficiant de soutien financier d'organismes tels que l'Agence de Protection de l'Environnement des Etats Unis (US EPA), il évolue constamment afin de prendre en compte les avancées technologiques dans le domaines de la physico-chimie atmosphérique et de l'analyse numérique. L'UAM est un modèle photochimique eulérien permettant l'étude d'un épisode de forte pollution atmosphérique sur des périodes de 8 à 72 heures. La version du modèle que nous utilisons date de 1993, nous détaillerons ce modèle dans la suite de ce document.

3B2 2. Fonctionnement et structure:

Comme explicité précédemment lors de la présentation des modèles eulériens, l'UAM est régi par l'équation de diffusion atmosphérique. Ce modèle nécessite un grand nombre de composantes concernant la météorologie, les émissions, les conditions initiales et aux limites du domaine, les vitesses de réactions chimiques... Ces données sont réparties dans les 13 pré-processeurs utiles en entrée du modèle . La Figure 3B.5 résume et classe les divers pré-

processeurs nécessaires pour effectuer les calculs. La majorité de ces pré-processeurs doit être adaptée pour chaque calcul réalisé. Le contenu des pré-processeurs et les modifications que nous y avons apportées seront détaillés par la suite.

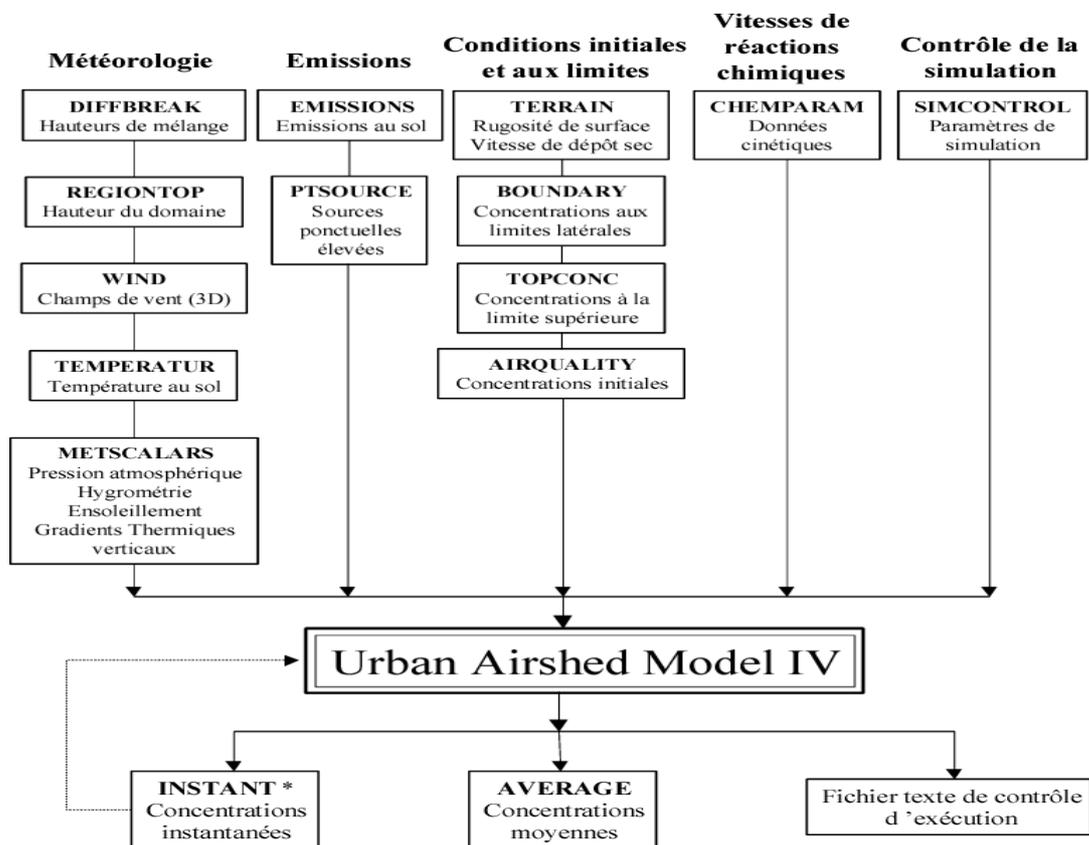


Figure 3B.5 : Structure et agencement des pré-processeurs de l'UAM.

3B2 3. Travaux effectués au sein de l'équipe :

L'utilisation d'un modèle de type eulérien dans l'équipe a débuté par le travail de thèse de C. Schadkowski [Schadkowski C., 1999] qui a installé le modèle, puis l'a validé sur la région Nord / Pas-de-Calais. Les conclusions de ce premier travail ont mis en évidence de bonnes performances du modèle à l'Est du domaine avec une forte influence des conditions aux

limites. L'extension du domaine d'étude (Belgique, Picardie, Côte Britannique) est à envisager. De plus, de mauvais résultats pour le littoral, ont pu être constatés. Ce problème est probablement attribuable à un manque évident de données, à la présence de phénomènes locaux (brise de mer) et à une non prise en compte de l'impact de la chimie hétérogène (présences d'aérosols marins et de poussières d'origines industrielles).

Un second travail [Flandrin Y., 2002] a été mené sur le modèle dans le but d'introduire une spéciation des COV et d'étendre le domaine d'étude à une échelle européenne.

En effet, suite à un travail expérimental conséquent, réalisé en collaboration avec l'INRETS, d'évaluation des émissions véhiculaires sur un échantillon représentatif du parc national français, une tentative de valorisation de ces données a été entreprise par l'introduction d'une spéciation détaillée des COV issus des émissions véhiculaires dans le modèle. L'influence de l'introduction d'une telle spéciation comme données d'entrée dans notre modèle UAM a ainsi pu être étudiée sur la formation d'ozone. Nous avons pu constater une inadéquation entre cette sophistication expérimentale et le mécanisme chimique tel qu'il figure actuellement dans le modèle d'une part par une perte d'information sur les espèces individuelles du fait de la condensation du mécanisme chimique et d'autre part par le fait que le mécanisme du modèle ne permet pas une bonne prise en compte de cette spéciation.

A ces problèmes et limitations mis en évidence au cours de ces divers travaux, nous pouvons ajouter le manque de convivialité du modèle lié principalement à la difficulté à modifier les données d'entrée, ceci nécessitant de recompiler le programme à chaque fois.

Il est à noter que dans sa conception, l'UAM IV ne prend pas en compte la topographie du domaine d'étude ce qui peut poser problème sur des régions montagneuses. La résolution du maillage est fixe dans le temps et dans l'espace et ne permet donc pas une étude plus fine sur une zone précise : absence de prise en compte de phénomènes locaux (brise de mer, brise de terre). Au niveau chimique, l'impact de la chimie hétérogène n'est pas considéré et le mécanisme du modèle (CB IV) est figé. Pour répondre à ces divers problèmes, et plus particulièrement à ceux liés au mécanisme chimique, nous utiliserons dans cette étude, une interface (le module FCM-Flexible Chemical Mechanism), qui nous a été fourni par Luis Woodhouse du CARB (California Air Resource Board). Ce dernier permet l'introduction d'un mécanisme autre que le CB IV au sein du modèle. Nous tenterons, par le biais de ce nouveau mécanisme, d'introduire une spéciation au niveau de nos données d'émissions et nous étudierons l'influence de cette spéciation sur la formation d'ozone.

3B2 4. Module UAM /FCM :

L'utilisation de mécanismes photochimiques divers donne des prévisions différentes de formation d'ozone. Il est important d'en tenir compte lors du choix du mécanisme chimique à intégrer au modèle, le but étant d'adapter au mieux le mécanisme à l'épisode de pollution choisi. Le module « Flexible Chemical Mechanism » (FCM) permet d'introduire un mécanisme chimique autre que le CB IV, de le mettre en forme pour pouvoir être utilisé au sein du modèle UAM. Il a été développé pour étudier la sensibilité des mécanismes en matière de prédiction d'ozone. [Kumar N et al., 1995]

3B3 Intercomparaison des modélisations avec UAM et UAM/FCM:

L'application de la modélisation à une région nécessite de définir précisément le domaine d'étude et de sélectionner l'épisode de simulation. Les modélisations que nous allons réaliser ont pour base de travail les résultats des études effectuées par C. Schadkowski [Schadkowski C.1999] qui a validé la méthodologie lors d'un épisode de pollution régional (11,12 et 13 mai 1998).

3B3 1. Application de la modélisation à la région Nord / Pas-de-Calais :

✓ Domaine d'étude :

Le domaine d'étude couvre environ 14000 km², 124 km d'est en ouest et 114 km du nord au sud. Les coordonnées de l'origine de notre domaine sont situées dans la zone UTM 31 ($X_{utm} = 426,75$ km , $Y_{utm} = 5551$ km). Il est à remarquer que notre zone d'étude comprend une partie importante du territoire belge. Le maillage du domaine au sol se compose de 62 x 57 cellules de 2 km de côté. La résolution spatiale est de 5 niveaux allant du sol à 2000m d'altitude.

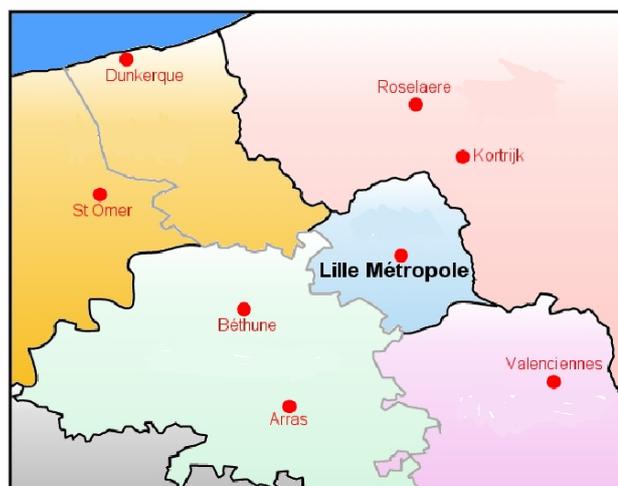


Figure 3B.6 : Domaine d'étude choisi pour notre étude.

Dans notre domaine, nous rassemblons les quatre anciens réseaux (AREMALRT, AREMADEC, AREMASSE, REMARTOIS) de surveillance de la qualité de l'air de la région Nord / Pas-de-Calais regroupés actuellement sous l'appellation ATMO Nord Pas de Calais. Notre domaine compte donc ainsi 20 stations réparties dans les zones urbaines de la région *Figure 3B.7*. Le réseau belge CELINE (2 stations) est également inclus dans notre zone d'étude.

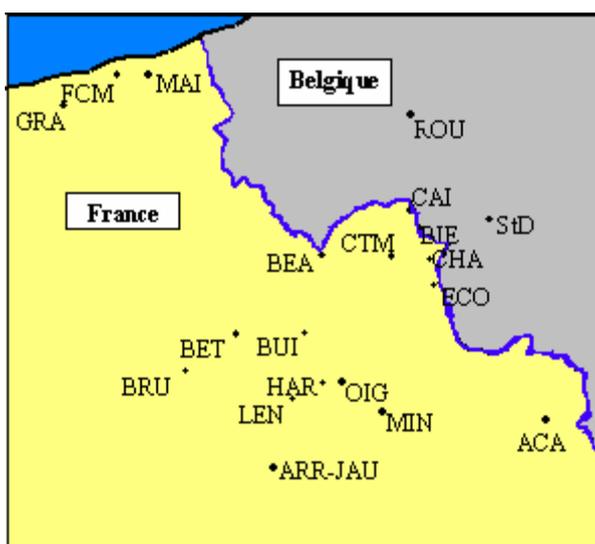


Figure 3B.7 : Position des différentes stations dans les réseaux pour notre domaine d'étude

La liste des stations, de leur intitulé ainsi que leur localisation est présentée pour chaque réseau dans le *Tableau 3B.2* et *Tableau 3B.3*.

Intitulé des stations	Localisation
BEA	Armentières
ECO	Baisieux
CHA	Roubaix
BUI	Salomé
CAI	Halluin
CTM	Marcq en Baroeul
BIE	Tourcoing
FOM	Fort Mardick
GRA	Gravelines
MAI	Malo les Bains
BET	Béthune
BRU	Bruay la Buisnière
HAR	Harnes
JAU	Arras Jaurés
LEN	Lens
NOE	Noeux les mines
OIG	Oignies
ACA	Valenciennes
MIN	Douai (Ecoles des mines)

Tableau 3B.2 : Stations du réseau ATMO Nord Pas de Calais.

Intitulé des stations	Localisation
St Denis	St Denis
ROU	Roulers

Tableau 3B.3 : Stations du réseau CELINE (Belgique)

Les résultats de nos modélisations seront confrontés aux valeurs de ces diverses stations pour le jour choisi de notre épisode, permettant ainsi une comparaison entre les résultats de modélisation et les mesures de terrain.

✓ Episode de modélisation:

Les travaux de C. Schadkowski concernent la période allant du 12 au 15 mai 1998. A cette époque, des conditions météorologiques ont mené à des concentrations d'ozone dépassant le seuil d'information de niveau 2 ($180\mu\text{g}/\text{m}^3$ ou encore 93 ppb à 20°C). Dans ce travail, nous nous sommes arrêtés sur un seul jour de modélisation. Nous prendrons en considération, l'épisode du 12 mai 1998 comme jour de référence .

✓ Données d'entrées :

L'ensemble des données d'entrées nécessaires pour réaliser une simulation se présente sous la forme de 13 pré-processeurs. Ces pré-processeurs rassemblent des fichiers de données météorologiques (DIFFBREAK, REGIONTOP, WIND, TEMPERATUR, METSCALARS), de données d'émissions (EMISSIONS, PTSOURCE), de conditions initiales et aux limites (TERRAIN, BOUNDARY, TOPCONC, AIRQUALITY), de données chimiques (CHEMPARAM) et un fichier de contrôle de la simulation (SIMCONTROL). Ces 13 pré-processeurs sont présentés en *ANNEXE 5*.

3B3 2. Installation du module FCM au sein de l'UAM :

L'UAM / FCM « Flexible Chemical Mechanism » est développé et utilisé par le CARB (Californie Air Ressource Board – US EPA) depuis 1995. Il est une évolution de l'UAM « standard ». En effet, le module FCM apporte une certaine flexibilité au niveau de l'introduction de nouveaux mécanismes au sein du modèle [Kumar N. et al., 1995]. De nombreux modules ont été modifiés dans le programme initial et de nouvelles routines ont été ajoutées notamment pour le calcul des constantes de réactions chimiques (constantes de photolyse, thermocinétique). La modification principale concerne la subroutine relative à l'intégration du mécanisme chimique et l'ajout dans le code d'un nouveau solver. Le programme ainsi modifié, permet la lecture d'un fichier texte relatif au mécanisme photochimique que l'on veut y introduire et crée un module chimique pour son utilisation

dans l'UAM. L'utilisateur peut ainsi modifier les vitesses de réaction photolytique par l'utilisation d'un fichier propre à chaque réaction et contenant les divers paramètres de sections efficaces, rendements quantiques et le flux actinique mesuré pour chaque longueur d'onde mesuré sur le terrain. L'UAM / FCM utilise une technique générale de résolution des équations différentielles qui n'est pas spécifique au mécanisme. La précision et la robustesse de la résolution de ce nouveau système a fait l'objet de tests lors de sa création et de sa mise en œuvre sur un épisode de pollution Californien avec le même mécanisme. Une analyse a été entreprise lors de la création du module FCM sur un épisode de 3 jours en Californie dans le cadre du South California Air Quality Study (SCAQS) afin d'évaluer l'interface FCM [Kumar et al.,1995]. De même, nous avons réalisé une vérification afin de s'assurer de la bonne implantation du module FCM au niveau de notre modèle. Ayant à notre disposition les résultats d'une modélisation menée avec le CB IV dans l'UAM « standard », nous entreprenons un calcul avec l'UAM / FCM avec exactement les mêmes données d'entrées et le même mécanisme. Les résultats sur la formation d'ozone mettent en évidence des profils de concentrations similaires dans les deux cas, avec des concentrations plus faibles dans le cas du FCM comme l'illustrent les *Figures 3B.8 à 3B.12*.

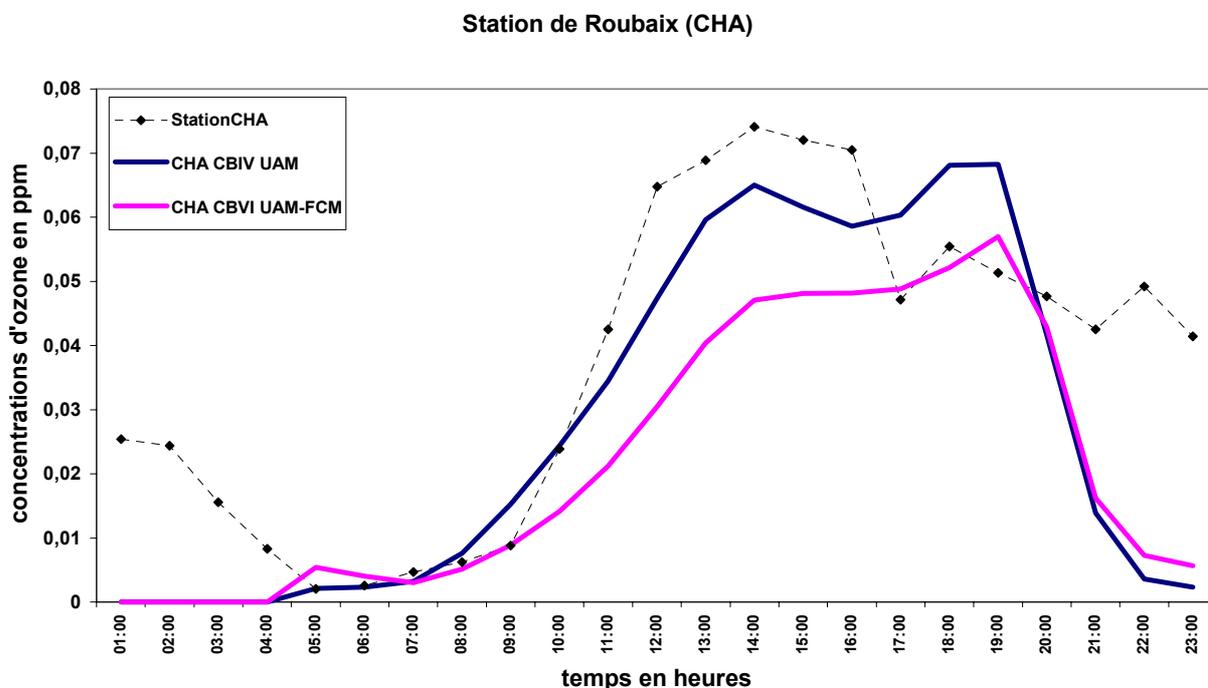


Figure 3B.8 : Concentrations d'ozone calculées pour la station de Roubaix (CHA)-comparaison UAM et UAM / FCM.

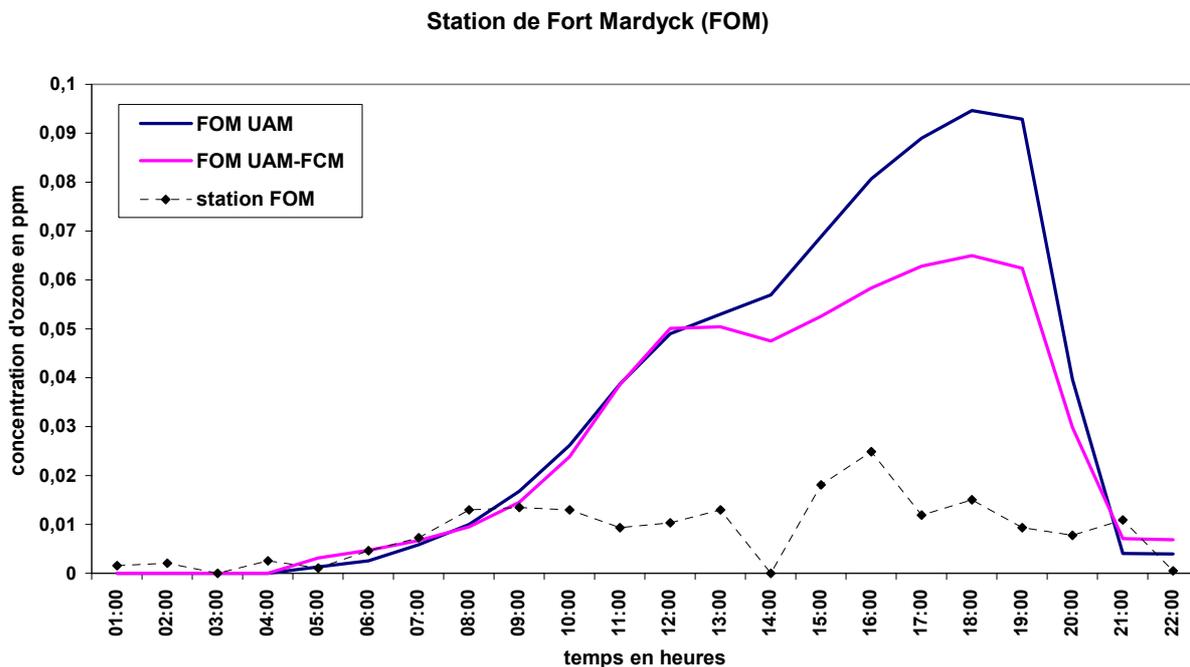


Figure 3B.9 : Concentrations d’ozone calculées pour la station de Fort Mardyck(FOM)-UAM et UAM/ FCM

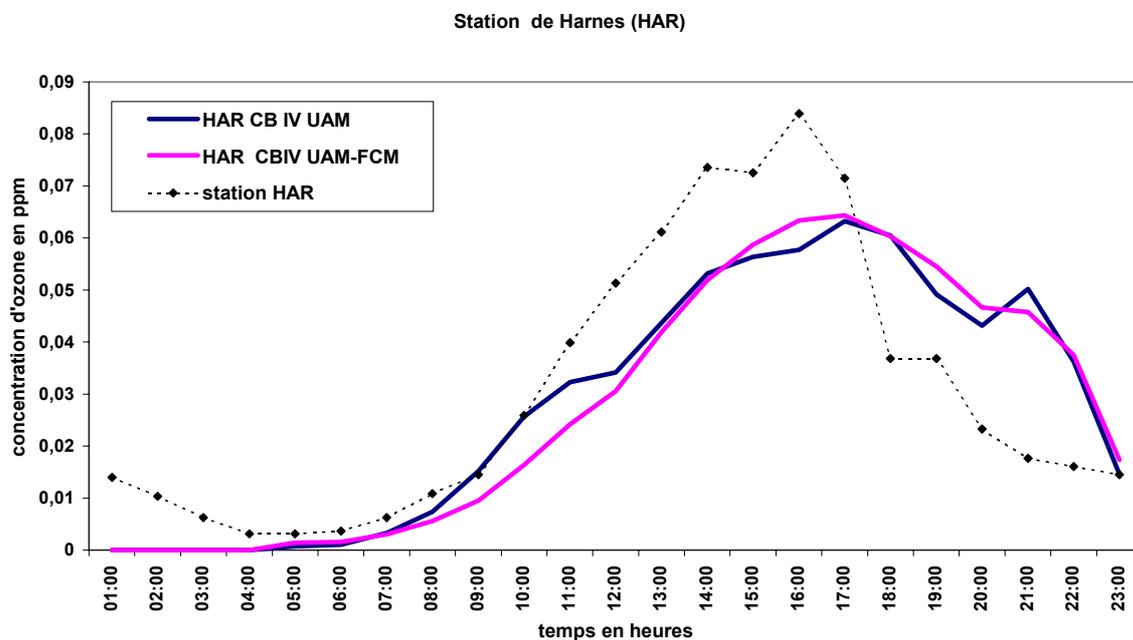


Figure 3B.10 : Concentrations d’ozone calculées à la station de Harnes (HAR)-UAM et UAM/FCM

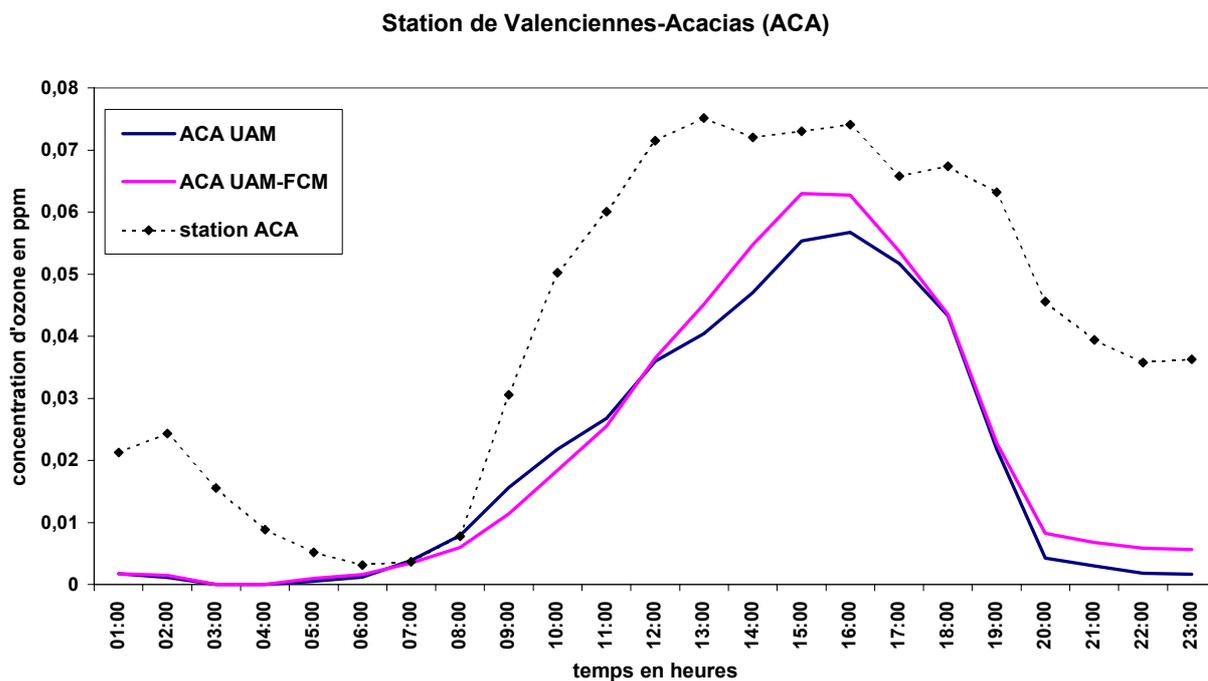


Figure 3B.11 : Concentrations d’ozone calculées pour la station de Valenciennes-Acacias (ACA)-UAM et UAM / FCM

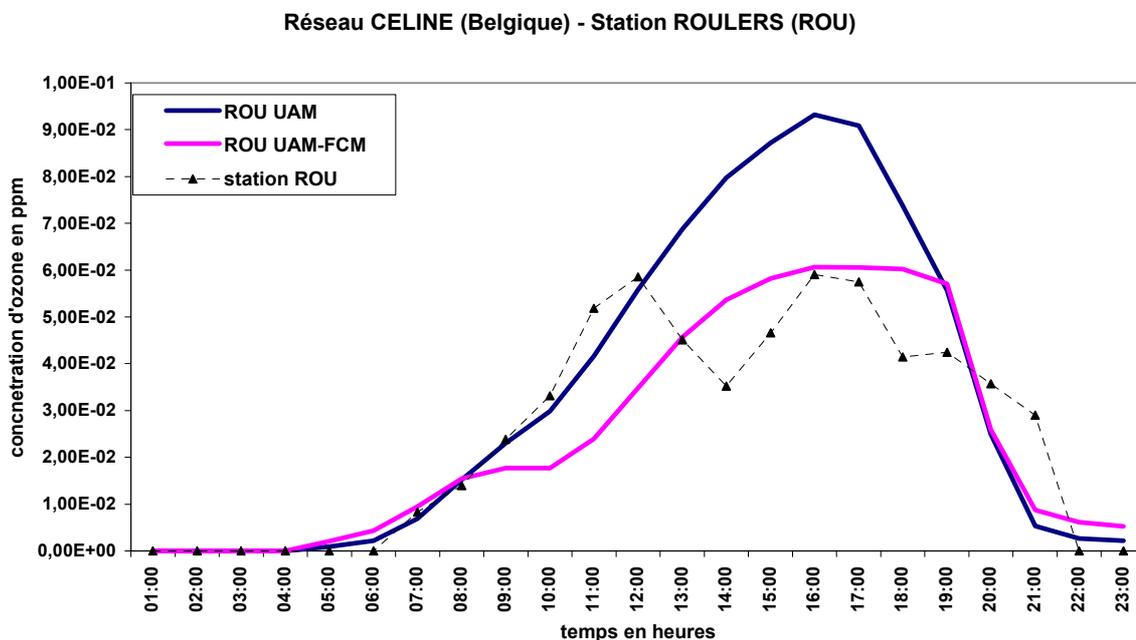


Figure 3B.12 : Concentrations d’ozone calculées pour la station de ROULERS –UAM et UAM / FCM

Pour l'ensemble des stations du réseau ATMO Nord / Pas de Calais et le réseau belge CELINE, nous constatons que les concentrations d'ozone calculées par l'UAM, sont en général supérieures à celles de l'UAM / FCM. Pour certaines stations LEN, OIG, JAU, HAR, ACA, MIN, par contre, le constat est inverse avec l'UAM / FCM donnant des concentrations en ozone plus fortes que l'UAM.

Pour chacune des stations, nous calculons l'écart entre les concentrations d'ozone maximales horaire obtenues avec l'UAM et celles de l'UAM / FCM, de la manière suivante :

$$\text{Ecart (\%)} = (|[O_3]_{\text{UAM/FCM}} - [O_3]_{\text{UAMSTD}}| / [O_3]_{\text{UAMSTD}}) \times 100$$

ATMO N-PdC	écart en %	ATMO N-PdC	écart en %
BEA	27,11	BET	26,42
ECO	27,43	BRU	26,39
CAI	52,56	HAR	18,99
CTM	24,00	JAU	13,35
CHA	29,62	LEN	18,12
BUI	16,95	NOE	23,02
BIE	33,01	OIG	22,89
FOM	31,92	ACA	29,54
GRA	21,07	MIN	17,81
MAI	40,15		
Moyenne		26,33	

CELINE (Belg.)	écart(%)
St D	44,90
ROU	50,29
Moyenne	47,60

Tableau 3B.4 : Ecart (%) sur les concentrations d'ozone maximales horaires entre les calculs avec UAM et UAM / FCM pour le réseau ATMO Nord Pas de Calais et CELINE (Belgique)

Comme dans l'étude menée pour la Californie, les profils sont assez proches. Dans l'ensemble, les profils et les maxima de concentrations sont bien respectés, ce que nous vérifions également. Comme présenté dans le *Tableau 3B.4.*, pour notre étude, les écarts entre les résultats obtenus par UAM « standard » et UAM / FCM, fluctuent de 13,35% à 40,15% pour les stations du Réseau ATMO Nord Pas de Calais. La moyenne des écarts sur le réseau ATMO Nord Pas de Calais est de 26,33 %. Pour les valeurs des écarts sur les stations de Belgique nous obtenons des pourcentages un peu plus élevés avec une moyenne de 47,6% pour le réseau CELINE. Il est à noter que pour la Belgique, ne disposant pas toujours de données, nous avons procédé à des extrapolations ce qui peut expliquer ce fort écart et en plus nous ne disposons que de 2 stations.

De façon générale, au vu des résultats, les écarts peuvent être attribués à la différence d'algorithme de calculs entre les deux types de modèles.

3B3 3. Mise en œuvre du mécanisme SAPRC99:

L'utilisation du mécanisme SAPRC 99 au sein du modèle UAM / FCM a conduit à la modification de plusieurs pré-processeurs. En effet, de nombreuses données sont liées aux espèces représentées dans le mécanisme chimique. Dans le mécanisme SAPRC 99, la répartition suivant les espèces et surtout le nombre d'espèces n'est pas le même que dans le mécanisme CB IV. Ne disposant pas de paramètres relatifs aux espèces propres du SAPRC 99, nous avons, dans un premier temps, établi une répartition moyennée des valeurs relatives aux espèces du mécanisme CB IV dans les espèces du SAPRC 99.

✓ Modification des pré-processeurs :

Le changement de mécanisme engendre des modifications sur les fichiers d'entrée nécessaires aux simulations. Le principal changement se situe au niveau du nombre d'espèces et dans l'affectation des valeurs de concentration pour ces espèces.

⇒ BOUNDARY, AIRQUALITY, PTSOURCE, EMISSION:

La principale modification dans ces pré-processeur est la prise en compte d'un nombre plus important d'espèces chimiques. Ainsi, l'espèce PAR, relative aux alcanes dans le CB IV, est redistribuée dans le SAPRC99 en 5 espèces ALK1 à ALK5. La répartition se fait en divisant les concentrations de l'espèce [PAR] par le nouveau nombre d'espèces prises en compte, ici égal à 5. De la même manière, l'espèce OLE du CB IV est répartie en deux espèces OLE1 et OLE2 dans le SAPRC 99. L'espèce ALD2 est pour sa part distribuée parmi les espèces CCHO, RCHO, ACET, MEK. Certaines espèces sont conservées d'un mécanisme à l'autre ainsi ETH, CO et FORM sont respectivement affectés dans ETHE, CO et HCHO. Tandis que pour les espèces TOL et XYL, nous procédons à un regroupement sous l'intitulé ARO2 (d'après la valeurs des k_{OH}).

⇒ TOPCONC:

Les paramètres restent inchangés. Les valeurs sont prises par défaut à 1.10^{-6} ppm, valeur minimale admise par le modèle.

⇒ DIFFBREAK, TERRAIN, REGION, WIND, METSCALAR, TEMPERATUR:
Les paramètres ne sont pas modifiés pour ces pré-processeurs relatifs aux conditions météorologiques.

Cette nouvelle répartition va nous servir dans un premier temps de « cas de base » afin de faire tourner le modèle avec le nouveau mécanisme. Les données dans les fichiers d'entrées seront ensuite ajustées et affinées au cours de nos différentes modélisations.

Dans cette étude, les ajustements ont porté plus particulièrement sur le pré-processeur EMISSIONS. Les données d'entrées, pour ce dernier, proviennent des données du cadastre d'émissions véhiculaires de la région Nord / Pas-de-Calais développé par notre équipe dans le cadre de la thèse de Martinet Y.[Martinet Y.,2004]. La création de ce fichier sera explicité par la suite.

✓ Etudes préliminaires :

Lors d'un premier calcul avec l'UAM / FCM, utilisant le mécanisme SAPRC 99, fourni lors de l'installation du module FCM, et les pré-processeurs modifiés pour celui-ci, nous avons obtenu une formation d'ozone quasiment nulle. Ces niveaux extrêmement faibles obtenus peuvent s'expliquer d'une part, par le fait que la méthodologie de calculs des constantes de photolyse diffère dans l'UAM / FCM par rapport à l'UAM, et d'autre part par les paramètres de photolyse non adaptés à notre situation (valeurs de flux actinique non approprié à notre région). Dans un premier temps, nous avons donc ciblé notre étude sur les paramètres photochimiques. Par comparaison entre les valeurs des constantes de photolyses du mécanisme CB IV et celles du SAPRC 99 pour les réactions communes aux deux mécanismes, nous avons constaté des différences importantes. Si le CB IV comprend 11 réactions de photolyse, le mécanisme SAPRC 99 se compose de 30 réactions photolytiques. Le *Tableau 3B.5* présente les réactions communes au CB IV et au SAPRC99 dont les constantes de photolyses ont été modifiées.

Espèces	Réaction (notations CB IV)
NO ₂	NO ₂ → NO + O(³ P)
O ₃	O ₃ → O(³ P) + O ₂
O ₃	O ₃ → O(¹ D) + O ₂
HONO	HONO → OH + NO
H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ → 2 OH
NO ₃	NO ₃ → 0,89 (NO ₂ +O) + 0,11 (NO+O ₂)
HCHO	FORM → H + HCO
HCHO	FORM → H ₂ + CO
MGLY	MGLY → C ₂ O ₃ + CO + HO ₂

Tableau 3B.5: Réactions Photolytiques communes aux mécanismes CB IV et SAPRC 99.

Dans un premier temps, nous nous sommes appuyés sur des valeurs de la littérature en prenant comme références les valeurs de Simonaitis R. [Simonaitis R. et al.,1997], ces valeurs correspondant à une évaluation et validation du mécanisme CB IV en chambre de simulation. Puis, dans un second temps, nous utilisons les données de Cotte H. [Cotte H.,1995]. Compte tenu de la difficulté à mesurer des flux actiniques avec une résolution suffisante, Cotte H. a étudié la possibilité d'obtenir ces valeurs à partir de mesures spectrales d'irradiance et a donc établi une méthode permettant de convertir ces mesures d'irradiance en flux actiniques utilisables ensuite pour les calculs de fréquences de photolyse.

Dans un troisième temps, nous avons repris les fréquences de photolyses utilisées lors des travaux de thèse de Schadkowski C. Ces valeurs ont été établies à partir des mesures d'irradiance et détermination des flux actiniques établis pour la période du 12 au 15 mai 1998 suivant la méthode de Cotte H. [Cotte H et al.,1997].

La conversion de l'irradiance mesurée en flux actinique s'exprime selon l'expression suivante :

$$F_{\text{total}}(\lambda) = E_{\text{mes}}(\lambda) \times [R / \cos\theta_z + r_{\text{dd}} \times (1-R) + 2A]$$

Avec Ftotal: flux actinique,

E_{mes}: irradiance solaire mesurée au sol,

R: fraction de flux direct dans l'irradiance totale mesurée au sol,

cosθ_z: cosinus de l'angle solaire zénithal,

r_{dd}: rapport entre flux actinique diffus descendant et irradiance diffuse descendante,

A: albédo de la surface

Ces diverses valeurs des constantes ou fréquences de photolyse sont introduites pour les réactions de photolyses communes au SAPRC 99 et au CB IV, afin de voir l'influence sur les niveaux d'ozone calculés.

Nous présentons, *Tableau 3B.6*, les différentes références bibliographiques, des données spectroscopiques utilisées pour le calculs des fréquences de photolyse. Les références sont celles prises en compte dans le mécanisme pour le calcul des fréquences de photolyses dans le CB IV lors des travaux de C. Schadkowski. Nous y ajoutons les paramètres pris pour le mécanisme SAPRC 99. Contrairement au CB IV où un seul fichier contient les constantes de photolyses, l'UAM / FCM comporte pour chaque espèce intervenant dans une réaction de photochimie un fichier relatif à cette espèce et comprenant les valeurs de rendements quantiques, et des sections efficaces en fonction des longueurs d'onde (fichiers *.PHF) et il dispose d'un fichier contenant les valeurs de flux actiniques (fichier *.JZS). C'est à partir de ces données issues de ces différents fichiers que les valeurs des constantes de photolyse sont établies.

Réaction de photolyse de :	Section efficace d'absorption		Rendement quantique	
	CBIV	SAPRC 99	CB IV	SAPRC 99
NO₂	Simonaitis et al.,1997 Davidson et al., 1988 Merienne et al.,1995	IUPAC (1997) Atkinson et al.,1997	Gardner et al.,1987	IUPAC (1997) Atkinson et al.,1997
O₃ (O3P)		NASA (1999)		NASA (1999)
O₃(O1D)	De More et al.,1997	NASA (1999)	Simonaitis et al. ,1997 De More et al.,1997 Armeding et al.,1995	IUPAC suppl.VI (1997) Atkinson et al.,1997
HONO	Bongarz et al.,1991	NASA (1997)	Cox et Derwent, 1976	IUPAC (1997)
H₂O₂	De More et al.,1997	IUPAC (1997) Atkinson et al.,1997	Atkinson et Lloyd, 1984	IUPAC (1997) Atkinson et al.,1997
NO₃	Simonaitis et al. ,1997	IUPAC (1997) Atkinson et al.,1997	Simonaitis et al. ,1997	IUPAC et NASA(1997)
HCHO	Cantrell et al.,1990	IUPAC (1997) Atkinson et al.,1997	Simonaitis et al. ,1997 De More et al.,1997	IUPAC (1997) Atkinson et al.,1997
MGLY	Simonaitis et al. ,1997	IUPAC 1997 Atkinson et al.,1997	Simonaitis et al. ,1997	IUPAC (1997) Atkinson et al.,1997

Tableau 3B .6 : Récapitulatif des données spectroscopiques utilisées.

Le Tableau 3B.7 présente les valeurs des constantes de photolyse selon Simonaitis, Cotte, et les valeurs initialement introduites dans le SAPRC99.

Angle Zénithal	0	10	20	30	37,78	40	50	60	70	80	90
SIMONAITIS											
JNO2	7,50E-03	6,90E-03	6,30E-03	5,70E-03	5,23E-03	5,10E-03	4,50E-03	3,90E-03	3,30E-03	2,70E-03	2,10E-03
JO3	3,00E-05	2,60E-05	2,20E-05	1,80E-05	1,49E-05	1,40E-05	1,00E-05	6,00E-06	2,00E-06	-2,00E-06	-6,00E-06
JHCHO(HCO)	3,00E-05	2,70E-05	2,40E-05	2,10E-05	1,87E-05	1,80E-05	1,50E-05	1,20E-05	9,00E-06	6,00E-06	3,00E-06
JHCHO(CO)	4,00E-05	3,70E-05	3,40E-05	3,10E-05	2,87E-05	2,80E-05	2,50E-05	2,20E-05	1,90E-05	1,60E-05	1,30E-05
JHNO2	1,60E-03	1,50E-03	1,40E-03	1,30E-03	1,22E-03	1,20E-03	1,10E-03	1,00E-03	9,00E-04	8,00E-04	7,00E-04
JH2O2	7,00E-06	6,30E-06	5,60E-06	4,90E-06	4,36E-06	4,20E-06	3,50E-06	2,80E-06	2,10E-06	1,40E-06	7,00E-07
JALD	6,00E-06	5,40E-06	4,80E-06	4,20E-06	3,73E-06	3,60E-06	3,00E-06	2,40E-06	1,80E-06	1,20E-06	6,00E-07
COTTE											
JNO2	7,10E-03	6,60E-03	6,10E-03	5,60E-03	5,21E-03	5,10E-03	4,60E-03	4,10E-03	3,60E-03	3,10E-03	2,60E-03
JO3	3,00E-05	2,60E-05	2,20E-05	1,80E-05	1,49E-05	1,40E-05	1,00E-05	6,00E-06	2,00E-06	-2,00E-06	-6,00E-06
JHCHO	4,00E-05	3,70E-05	3,40E-05	3,10E-05	2,87E-05	2,80E-05	2,50E-05	2,20E-05	1,90E-05	1,60E-05	1,30E-05
JHCHO	5,00E-05	4,60E-05	4,20E-05	3,80E-05	3,49E-05	3,40E-05	3,00E-05	2,60E-05	2,20E-05	1,80E-05	1,40E-05
JHNO2	1,60E-03	1,50E-03	1,40E-03	1,30E-03	1,22E-03	1,20E-03	1,10E-03	1,00E-03	9,00E-04	8,00E-04	7,00E-04
SAPRC 99 init											
JNO2	1,70E-03	1,60E-03	1,50E-03	1,40E-03	1,30E-03	1,20E-03	1,10E-03	1,00E-03	9,20E-04	8,40E-04	8,00E-04
JO3 (O3P)	4,00E-05	3,60E-05	3,20E-05	2,80E-05	2,40E-05	2,00E-05	1,60E-05	1,20E-05	8,80E-06	5,60E-06	4,00E-06
JO3 (O1D)	3,00E-05	2,60E-05	2,20E-05	1,80E-05	1,40E-05	1,00E-05	6,00E-06	2,00E-06	0	0	0
JH2O2	1,00E-06	9,00E-07	8,00E-07	7,00E-07	6,00E-07	5,00E-07	4,00E-07	3,00E-07	2,00E-07	1,40E-07	1,00E-07
JHNO3	1,40E-03	1,30E-03	1,20E-03	1,10E-03	1,00E-03	9,00E-04	8,00E-04	7,00E-04	6,20E-04	5,40E-04	5,00E-04
JHCHO (HCO)	4,00E-05	3,30E-05	2,60E-05	1,90E-05	1,20E-05	5,00E-06	0	0	0	0	0
JHCHO (CO)	4,00E-05	3,70E-05	3,40E-05	3,10E-05	2,80E-05	2,50E-05	2,20E-05	1,90E-05	1,70E-05	1,40E-05	1,30E-05

Tableau 3B.7 : Valeurs des constantes de photolyses utilisées.

Nous traçons également les valeurs de ces fréquences en fonction de l'angle zénithal pour les deux réactions les plus sensibles sur la formation et destruction de l'ozone. La Figure 3B.13 et la Figure 3B.14 représentent respectivement la variation des constantes de photolyse de NO₂ et O₃ pour les données de Simonaitis, Cotte et pour le SAPRC99.

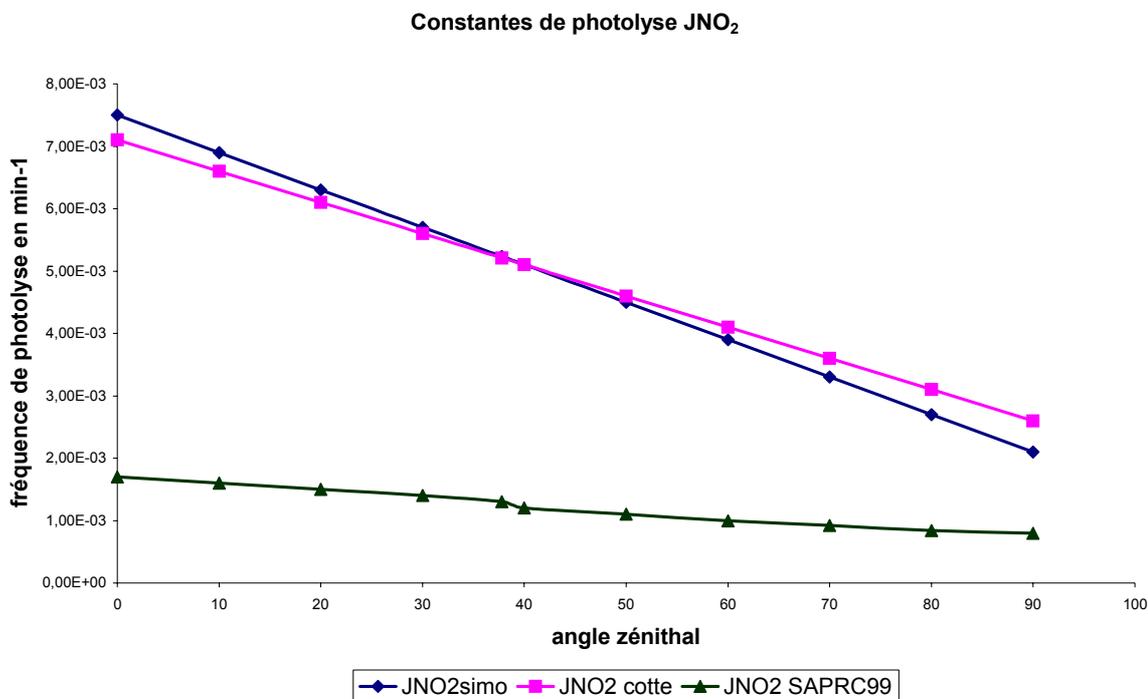


Figure 3B.13 : Constante de Photolyse de JNO₂

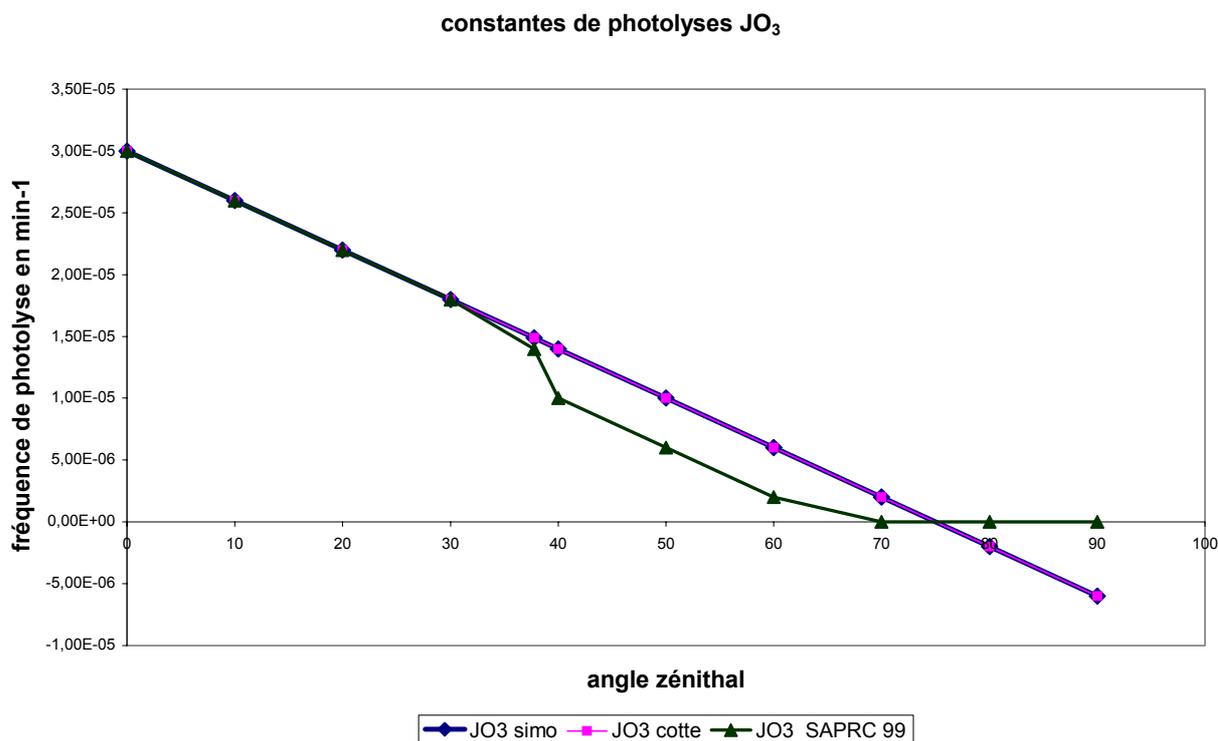
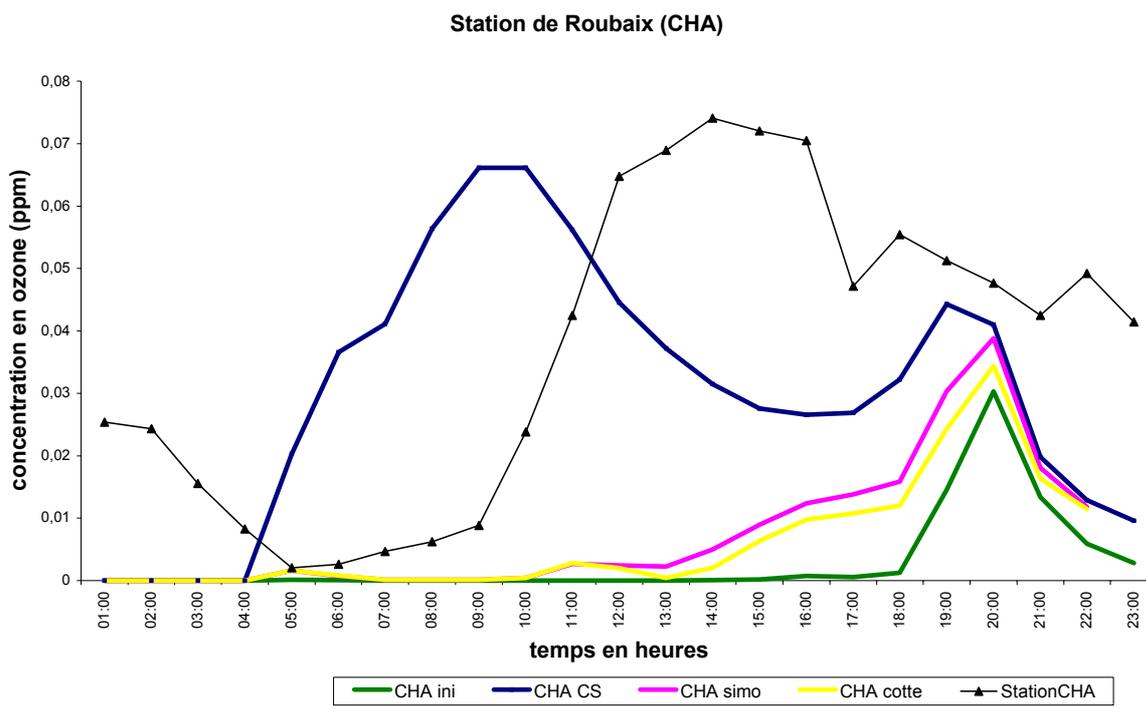


Figure 3B.14 : Constante de photolyse de JO_3

Au vu de ces courbes (Figure 3B.13 et Figure 3B.14) nous constatons que les valeurs de SAPRC 99init sont plus faibles que celles de Simonaitis R. et Cotte H. : cela explique les concentrations d’ozone plus faibles obtenues avec le SAPRC 99.

Avec les valeurs de Schadkowski C., qui sont des valeurs calculées à partir de mesures d’irradiance sur la région, nous obtenons des valeurs de fréquences de photolyse plus élevées dans l’ensemble de l’ordre de 10^{-1} min^{-1} pour du 10^{-3} avec les valeurs précédentes.

Les Figures 3B.15 à 3B.18 présentent pour certaines de nos stations, les profils d’ozone obtenus pour le mécanisme initial, c’est à dire sans aucune modification des paramètres chimiques (ex : CHA ini), pour les constantes de photolyse de la littérature issues de Simonaitis (ex : CHA simo) et de Cotte (ex : CHA cotte) et pour les constantes de C.Shadkowski (ex : CHA CS).



Fi

Figure 3B.15 : Concentrations d’ozone calculées pour la station Roubaix (CHA)-Influence des constances de photolyses

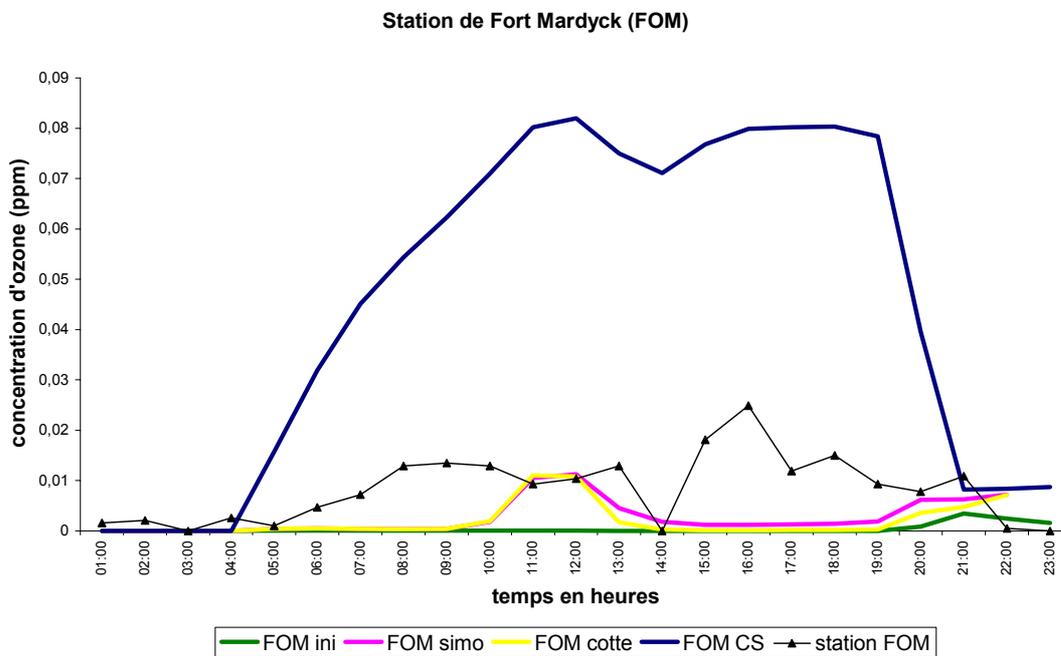


Figure 3B.16 : Concentrations d’ozone calculées pour la station de Fort Mardyck(FOM) – Influence des constances de photolyses

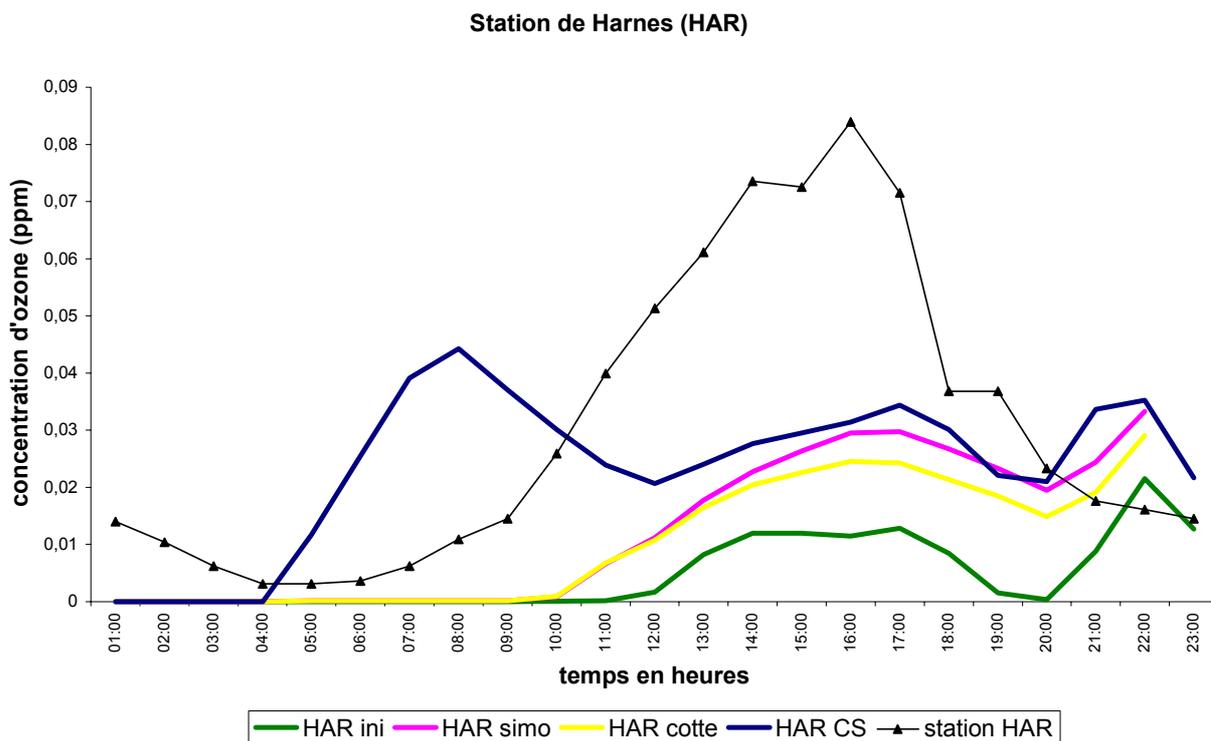


Figure 3B.17 : Concentrations d’ozone calculées pour la station de Harnes (HAR)- influences des constances de photolyses

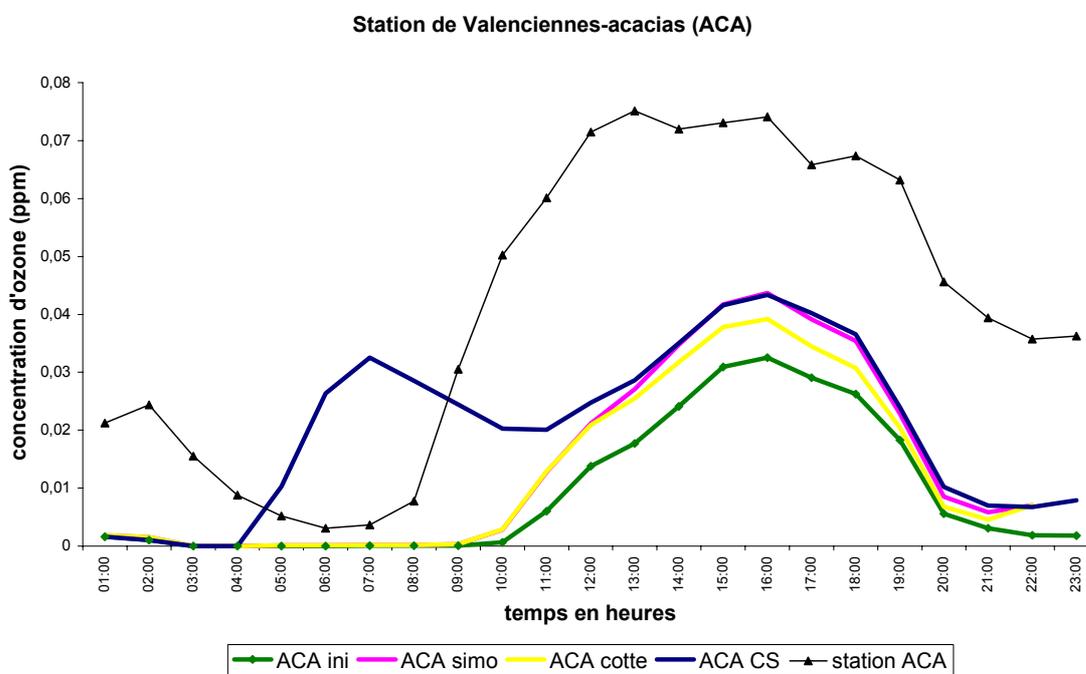


Figure 3B.18 : Concentrations d’ozone calculées pour la station de Valenciennes-Acacias(ACA)-Influence des constances de photolyses

Compte tenu de notre étude menée sur la région Nord-Pas de Calais et au vu des résultats obtenus nous garderons, dans la suite du travail, les valeurs des constantes de photolyse qui ont servi à la validation, sur cette région, de l'UAM « standard » avec le mécanisme CB IV, c'est à dire les valeurs de Schadkowski C.. En effet ces valeurs semblent, pour l'UAM / FCM, nous donner en général des profils plus proches des mesures de nos stations.

Nous pouvons observer la forte influence des valeurs des constantes de photolyse sur les concentrations d'ozone obtenue au cours des calculs. De plus sur l'ensemble de nos stations, nous constatons un démarrage plus rapide de la photolyse ce qui se caractérise par un premier maximum qui se situe généralement vers 7-8h. Un affinement de ces données est donc primordial. Nous montrons également ici l'importance de disposer de mesures réelles de flux relatives à la zone d'étude envisagée.

✓ Comparaison des mécanismes CB IV et SAPRC 99 :

Nous allons maintenant étudier l'impact du choix du mécanisme sur la concentration en ozone. Nous travaillons maintenant uniquement avec l'UAM / FCM et nous réalisons deux calculs, l'un avec le mécanisme CB IV et l'autre avec le mécanisme SAPRC 99. Les constantes de photolyses introduites dans les mécanismes chimiques correspondent aux valeurs de Schadkowski C. pour les réactions de photolyse communes aux deux mécanismes. Les autres constantes sont calculées par les paramètres introduits dans le modèle par défaut. Les *Figures 3B.19 à 3B.23* présentent les résultats des calculs réalisés avec le CB IV et avec le SAPRC 99 pour les stations CHA, FOM, HAR, ACA et pour le réseau CELINE.

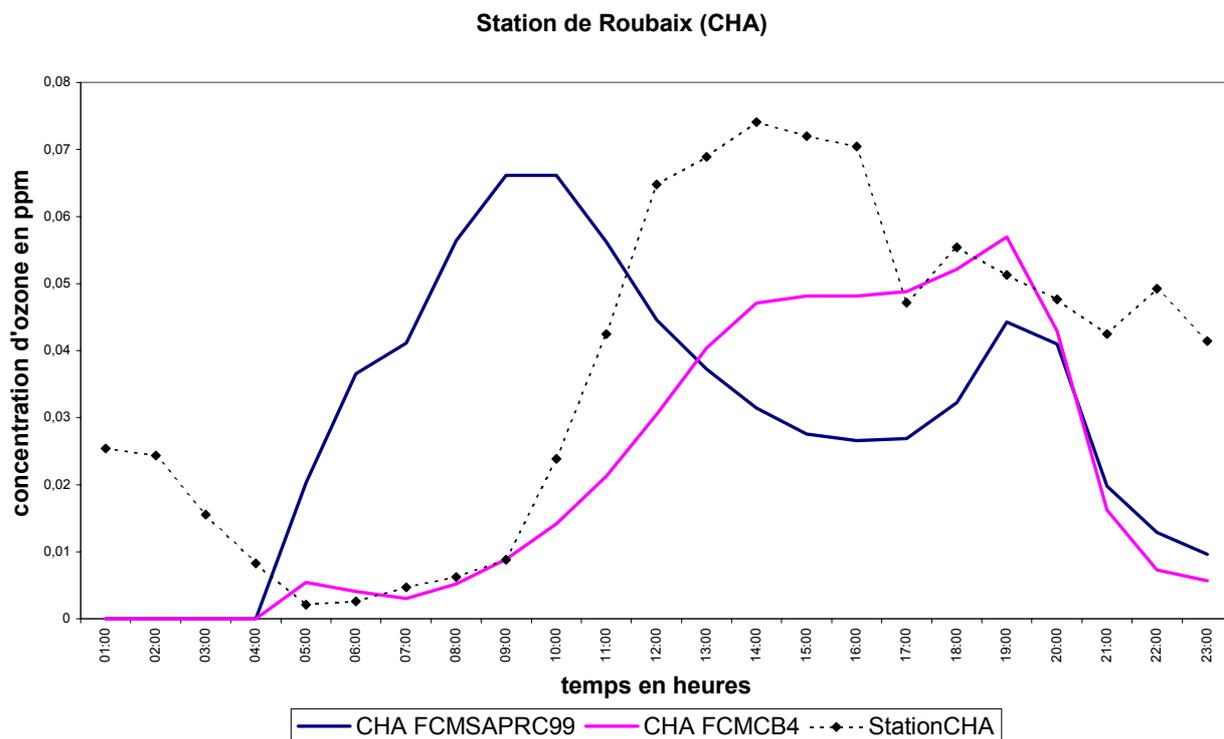


Figure 3B.19 : Concentrations d'ozone calculées pour la station de Roubaix (CHA)-UAM / FCM avec mécanisme CB IV et SAPRC 99

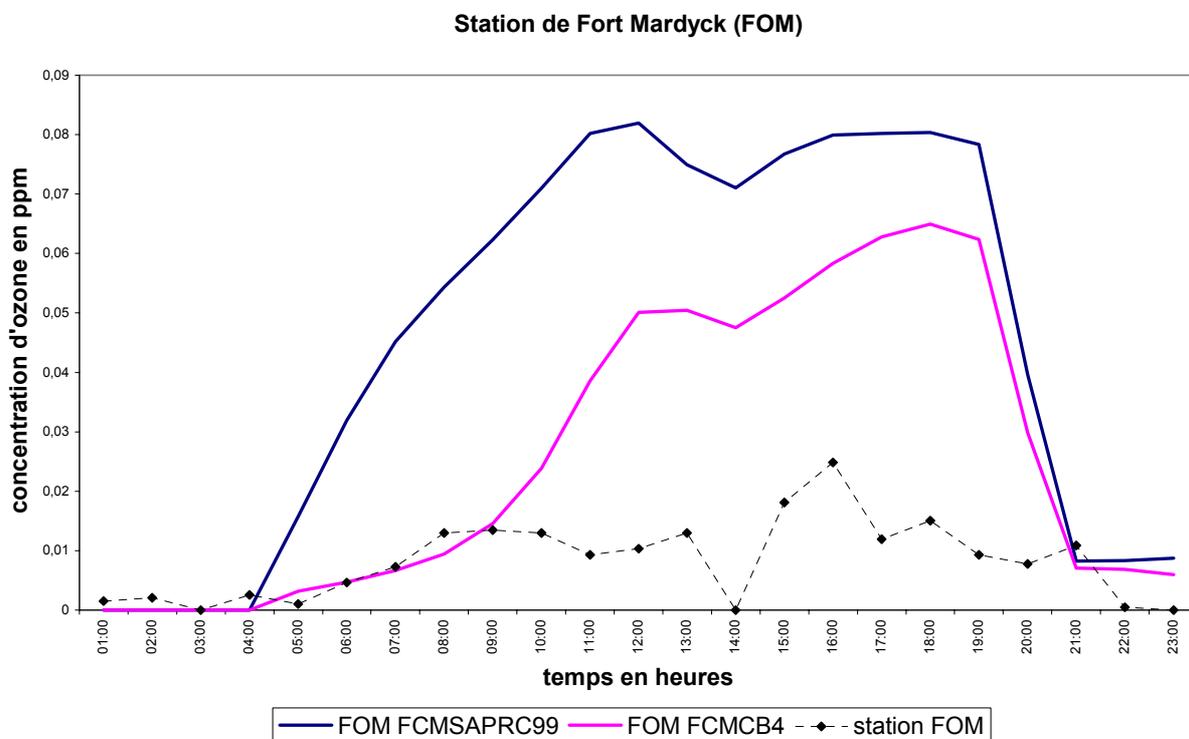


Figure 3B.20 : Concentrations d'ozone calculées pour la station de Fort Mardyck (FOM) –UAM / FCM avec mécanisme CB IV et SAPRC 99

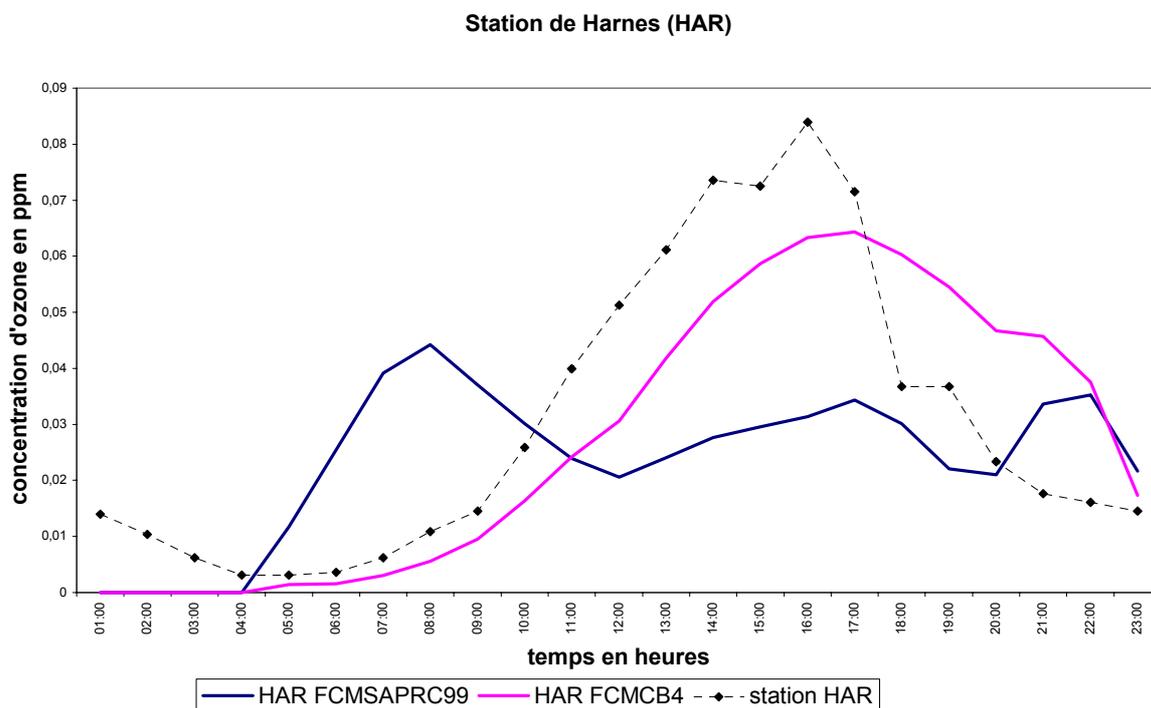


Figure 3B.21 : Concentrations d'ozone calculées pour la station de Harnes (HAR)-UAM / FCM avec mécanisme CB IV et SAPRC 99

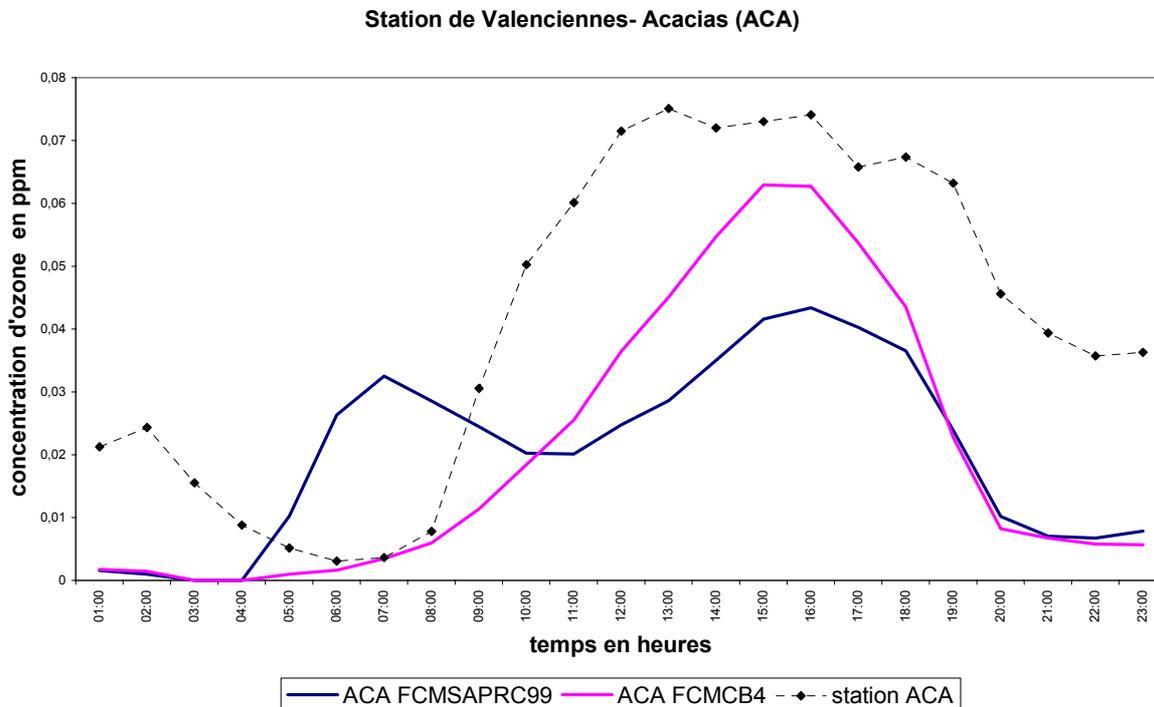
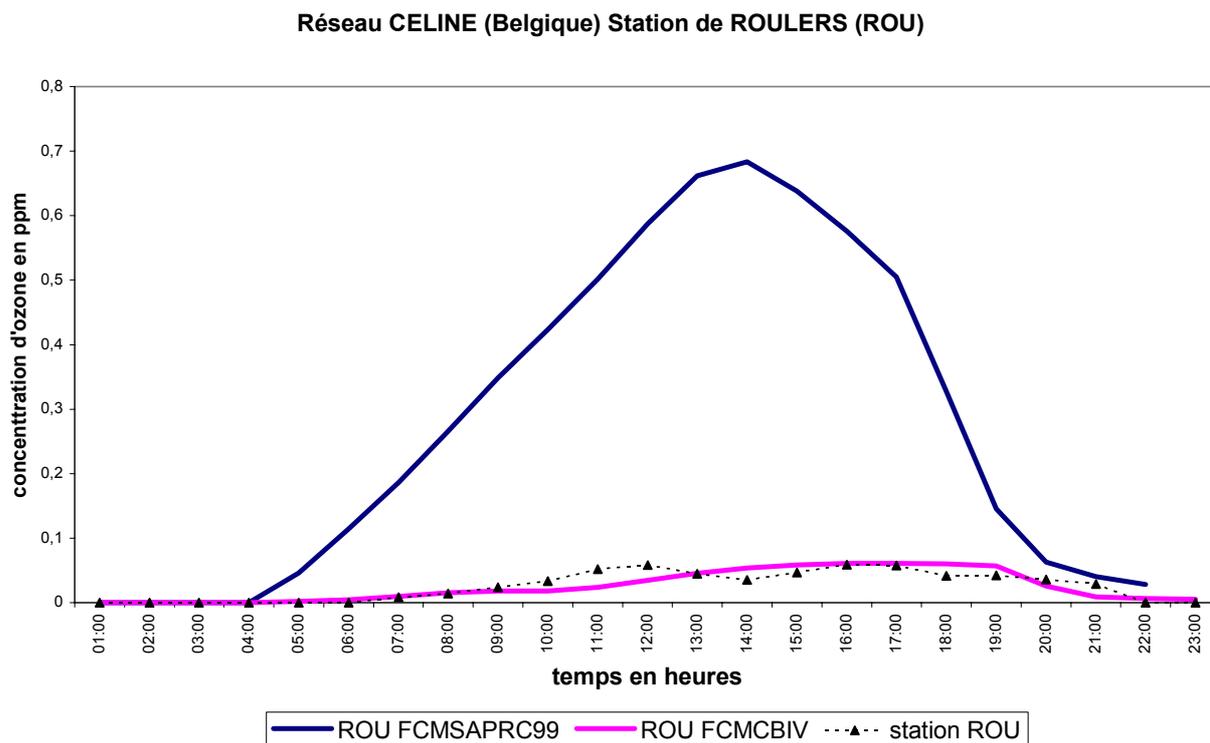


Figure 3B.22 : Concentration d'ozone calculées pour la station de Valenciennes Acacias (ACA)-UAM FCM avec mécanisme CB IV et SAPRC 99



**Figure 3B.23 : Concentrations d’ozone calculées pour la station de Roulers (Belgique)-
UAM / FCM avec mécanisme CBIV et SAPRC 99**

Nous observons généralement un maximum de concentration d’ozone entre 8h et 10h pour le mécanisme SAPRC 99. Un second maximum apparaît en général entre 19h et 20h , pour les stations BEA, ECO, CHA, BUI, CAI, CTM, BIE.

En ce qui concerne les stations FOM, GRA et MAI, entre le mécanisme CB IV et le SAPRC 99, les profils sont semblables avec toujours une plus forte concentration en ozone calculée pour le SAPRC 99. Nous obtenons toujours un profil très éloigné par rapport aux mesures des stations, comme lors des modélisation avec l’UAM standard et le mécanisme CB IV. Ce phénomène peut être attribué à des phénomènes locaux non pris en compte (brise de mer) lié à la situation de ces stations en bord de mer.

Quant aux stations BET, BRU, HAR, JAU, LEN, NOE, OIG, ACA et MIN, le mécanisme SAPRC 99 présente un maximum entre 8h et 9h puis nous observons une inversion avec les

concentrations calculées par le CBIV qui deviennent plus importante à partir de 10h-11h suivant les stations.

Pour le réseau CELINE (Belgique), nous constatons une forte surestimation des concentrations d'ozone avec le mécanisme SAPRC 99. L'écart entre les 2 mécanismes sur ce réseau est de 72,61%.

Ces calculs ont été réalisés avec nos fichiers d'émissions établis, pour notre « cas de base », c'est à dire, comme nous l'avons évoqué auparavant. Nous avons ensuite entrepris d'utiliser notre base de données ARTEMIS afin d'introduire notre spéciation COV en modélisation. C'est à dire, distribuer les différentes espèces organiques volatiles mesurées dans les familles représentatives du SAPRC 99.

3B4 Influence de la spéciation des COV sur la formation d'ozone :

3B4 1. Création des fichiers d'émissions :

Afin d'étudier l'influence de la spéciation des COV sur la formation d'ozone, nous allons introduire au sein de notre modèle un fichier d'émissions tenant compte de cette spéciation. Pour cela, nous allons coupler nos données cadastre d'émission de COV_{totaux} attribuables aux transports établis à partir des valeurs expérimentales de facteurs d'émission obtenu lors du projet ARTEMIS .

Le processus de création du fichier est détaillé ci-dessous.

- ✓ Répartition des différentes espèces (COV) dans le mécanisme SAPRC 99 :

A partir des données de facteurs d'émission (FE) de ce travail (cf.Chapitre II) et de l'étude précédente réalisée par Yannick Flandrin [Flandrin Y., 2002], nous avons, d'une part sélectionné les espèces les plus concentrées soit les 20 plus forts facteurs d'émissions (g/km). Et d'autre part, nous avons appliqué le facteur MIR (Maximal Incremental Reactivity) défini par Carter [Carter W.P.L,1994] afin d'estimer les espèces les plus réactives vis à vis de la formation d'ozone (OFP : Ozone Formating Potential).

 ✓ Classement des 20 plus forts facteurs d'émissions :

Nous trions les espèces ayant le plus fort facteur d'émission, à partir des valeurs obtenues suite aux mesures expérimentales sur nos 30 véhicules et en complétant avec les données de l'étude précédente [Flandrin Y., 2000] pour les véhicules non catalysés. Selon le type de motorisation et le cycle utilisé par les véhicules, les espèces émises ne sont pas équivalentes. Le tri est donc effectué pour chaque motorisation avec distinction entre le cycle urbain et le cycle autoroutier.

La liste des facteurs d'émission retenus comme les 20 plus forts pour chaque motorisation et sur cycle urbain et cycle Autoroutier est donné respectivement dans les *Tableaux 3B .8* et *3B .9*.

✓ Classement des 20 plus fort OFP (Ozone Formation Potential) :

Afin de prendre en compte la réactivité des espèces, nous regardons le potentiel de formation de l'ozone de chaque espèce en tenant compte de l'échelle de réactivité développée par Carter (1990), l'échelle MIR (Maximum Incremental Reactivity) permettant d'évaluer le potentiel de formation d'ozone d'un mélange de COV. Il est à noter que ce potentiel s'applique à des conditions météorologiques californiennes optimales à la formation d'ozone, très éloignées des conditions européennes. Cependant, elle peut nous permettre d'établir notre classement des espèces pour chaque type de motorisation. Les composés les plus favorables à la formation d'ozone, pour nos composés retenus, sont ceux appartenant à la famille des alcènes et des aromatiques, viennent ensuite les composés carbonylés. La famille des alcanes est la moins réactive vis à vis de la formation d'ozone. Le potentiel de formation d'ozone d'un mélange réactif de COV est établi en sommant l'ensemble des produits de chaque facteur d'émission des espèces individuelles du mélange par l'indice de MIR qui est associé à chacune d'elles. Il s'exprime en gramme d'ozone formé par kilomètre parcouru :

$$\text{OFP} = \sum \text{MIR}_{\text{COV}_i} \times \text{FE}_{\text{COV}_i}$$

OFP = Potentiel de formation d'ozone du mélange de COV (g d'O₃ formé /km),

MIR_{COV_i} (Maximum Incremental Réactivité) qui exprime le taux maximal d'ozone pouvant se former à partir du COV_i dans les conditions météorologiques données (g d' O₃ formé/g de COV_i émis)

FE_{COV_i} exprime le Facteur d'Emissions du COV_i (g de COV_i émis /km).

Cycle URBAIN	ESSENCE CATA
Nom de polluants	g/km
Toluene	0,633
m+p-Xylene	0,325
3-Ethyltoluene	0,161
2-Ethyltoluene	0,108
4-Ethyltoluene	0,103
o-Xylene	0,063
Ethylbenzene	0,046
1,2,4-Trimethylbenzene	0,042
Propylbenzene	0,042
Isopropylbenzene	0,038
1,3,5-Trimethylbenzene	0,034
n-Nonane	0,024
1-Pentene	0,024
n-Undecane	0,024
n-Hexadecane	0,016
n-Tridecane	0,016
n-Dodecane	0,015
n-Tetradecane	0,012
n-Pentane	0,012
Benzene	0,012
n-Pentadecane	0,011

Cycle URBAIN	ESSENCE NON CATA
Nom de polluants	g/km
Toluène	0,527
Isopentane	0,295
m+p-Xylènes	0,239
Ethylène	0,237
Benzène	0,203
o-Xylène	0,170
3+4-Ethyltoluène	0,137
Propène	0,110
2-méthylpentane	0,104
tert-Butylbenzène	0,103
n-pentane + 2-méthyl-2-butène	0,098
Ethylbenzène	0,086
Isooctane	0,081
1,3,5-Triméthylbenzène	0,072
2-Ethyltoluène	0,061
Acétylène	0,057
3-méthylpentane	0,057
1-Butène + Isobutène	0,055
1,2,3-Triméthylbenzène	0,051
n-hexane	0,044
n-butane	0,042

Cycle URBAIN	DIESEL CATA
Nom de polluants	g/km
m+p-Xylene	0,0745
2-Ethyltoluene	0,0590
Toluene	0,0393
1-Pentene	0,0325
Ethylbenzene	0,0272
4-Ethyltoluene	0,0247
n-Pentane	0,0233
1,2,4-Trimethylbenzene	0,0202
Isopropylbenzene	0,0194
cis-2-Butene	0,0168
3-Ethyltoluene	0,0165
n-Undecane	0,0152
o-Xylene	0,0147
Propylbenzene	0,0133
n-Hexadecane	0,0118
Formaldehyde	0,0109
n-Dodecane	0,0092
n-Decane	0,0073
Isobutylbenzene	0,0072
1,3,5-Trimethylbenzene	0,0067
n-Pentadecane	0,0064

Cycle URBAIN	DIESEL NON CATA
Nom de polluants	g/km
Ethylène	0,02835
Formaldéhyde	0,0161
Acétaldéhyde	0,01061
Propène	0,00826
Acétylène	0,00696
Benzène	0,00523
Acétone + Acroléine	0,00459
Acroléine	0,00321
1-Butène + Isobutène	0,00298
2-Butanone	0,00273
Acétone	0,00262
tetradécane	0,00217
Acétone + Acroléine	0,0021
Propionaldéhyde	0,00192
1,3-Butadiène	0,0019
Ethane	0,00163
Butyraldéhyde	0,0016
dodécane	0,00154
undécane	0,00151
Hexaldéhyde	0,00146

Tableau 3B.8 : Listes des 20 plus forts FE par type de motorisation-cycle urbain

Cycle AUTOROUTIER	ESSENCE CATA
Nom de polluant	g/km
m+p-Xylene	0,1077
2-Ethyltoluene	0,0486
3-Ethyltoluene	0,0427
4-Ethyltoluene	0,0295
o-Xylene	0,0236
tert-Butylbenzene	0,0187
Toluene	0,0159
Propylbenzene	0,0152
1,3,5-Trimethylbenzene	0,0148
Ethylbenzene	0,0135
1,2,4-Trimethylbenzene	0,0131
n-Pentane	0,0122
n-Undecane	0,0064
cis-2-Butene	0,0063
n-Nonane	0,0048
Benzene	0,0037
n-Dodecane	0,0029
Propylene	0,0024
1,4-Diethylbenzene	0,0021
n-Decane	0,0020

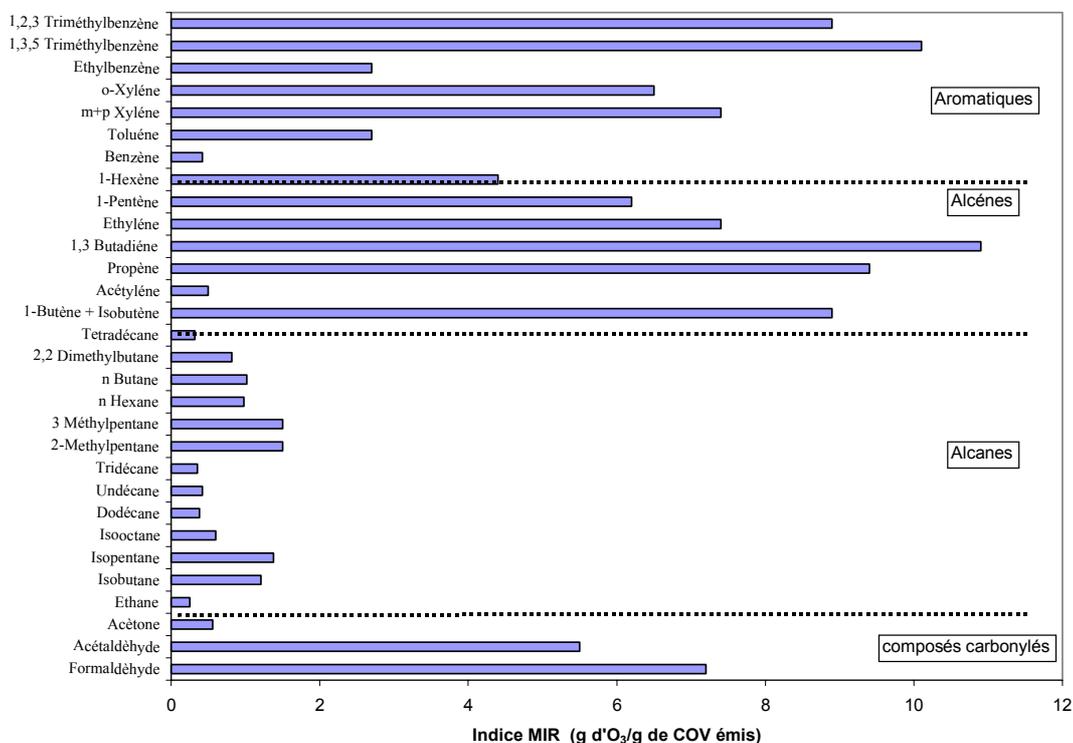
Cycle AUTOROUTIER	ESSENCE NON CATA
Nom de polluants	g/km
Toluène	0,1103
Isopentane	0,0600
m+p-Xylènes	0,0530
Ethylène	0,0499
Benzène	0,0475
o-Xylène	0,0298
3+4-Ethyltoluène	0,0295
Propène	0,0260
tert-Butylbenzène	0,0229
n-pentane + 2-méthyl-2-butène	0,0226
1,3,5-Triméthylbenzène	0,0210
Formaldéhyde	0,0194
2-méthylpentane	0,0194
Ethylbenzène	0,0192
Isooctane	0,0171
2-Ethyltoluène	0,0141
1-Butène + Isobutène	0,0137
Acétylène	0,0121
n-butane	0,0110
3-méthylpentane	0,0108
Propylbenzène	0,0102

Cycle AUTOROUTIER	DIESEL CATA
Nom de polluant	g/km
Propylbenzene	0,0473
3-Ethyltoluene	0,0453
Isopropylbenzene	0,0371
m+p-Xylene	0,0283
2-Ethyltoluene	0,0160
4-Ethyltoluene	0,0139
n-Pentane	0,0101
n-Undecane	0,0090
1,4-Diethylbenzene	0,0084
n-Decane	0,0077
Toluene	0,0071
1,2,4-Trimethylbenzene	0,0063
cis-2-Butene	0,0062
n-Dodecane	0,0061
n-Nonane	0,0045
1,3,5-Trimethylbenzene	0,0045
o-Xylene	0,0044
Benzene	0,0043
Ethylbenzene	0,0043
1-Pentene	0,0038

Cycle AUTOROUTIER	DIESEL NON CATA
Nom de polluants	g/km
particules	0,0400
Ethylène	0,0073
Propène	0,0037
Acétylène	0,0035
Acétaldéhyde	0,0031
Formaldéhyde	0,0019
Benzène	0,0019
1-Butène + Isobutène	0,0013
Ethane	0,0013
tridécane	0,0012
tétradécane	0,0012
Acétone + Acroléine	0,0011
undécane	0,0010
Naphtalène	0,0009
Toluène	0,0008
Acroléine	0,0008
1,3-Butadiène	0,0007
Acétone	0,0007
2-Butanone	0,0006
1-pentène	0,0006
décane	0,0006

Tableau 3B.9 : Listes des 20 plus forts FE par type de motorisation-cycle autoroutier.

La Figure 3B.24 présente les valeurs de MIR exprimées en gramme d'ozone formé par



gramme de COV pour les certains des composés que nous avons retenus :

Figure 3B.24 : Echelle de réactivité MIR en g d'ozone formé par gramme de COV ajouté [Carter, 1999]

Après une mise en commun des espèces retenues pour leur forte concentration (plus grand FE) et celles retenues pour leur forte réactivité vis à vis de l'ozone (fort indice OFP), une liste des COV retenus pour la spéciation du mécanisme est établie et présentée dans le *Tableau 3B.10*

Liste des espèces (COV)					
1	tert-Butylbenzène	31	Butyraldéhyde	61	n-Pentane
2	1,2,3,5-Tetraméthylbenzene	32	cis-2-Butene	62	n-Tetradecane
3	1,2,3-Triméthylbenzène	33	cis-2-pentène	63	n-Tridecane
4	1,2,4-Triméthylbenzene	34	Crotonaldéhyde	64	n-Undecane
5	1,2-diméthyl-4-Ethylbenzene	35	Cyclohexane	65	o-Xylene
6	1,3,5-Triméthylbenzene	36	cyclopentane	66	Propadiène
7	1,3-Butadiène	37	décane	67	Propène
8	1,3-Diethylbenzene	38	dodécane	68	Propionaldéhyde
9	1,3-diméthyl-4-Ethylbenzene	39	Ethane	69	Propylbenzene
10	1,4-Diethylbenzene	40	Ethylbenzene	70	Propylene
11	1-Butène + Isobutène	41	Ethylene	71	tert-Butylbenzene
12	1-méthyl-2-Propylbenzene	42	Formaldéhyde	72	tetradécane
13	1-méthyl-3-isopropyl-benzene	43	Hexaldéhyde	73	Toluene
14	1-Méthylnaphtalène	44	Isobutane	74	trans-2-Butene
15	1-Pentene	45	Isobutylbenzene	75	trans-2-pentène
16	2,2-diméthylpropane	46	Isooctane	76	tridécane
17	2-Butanone	47	Isopentane	77	Valeraldéhyde
18	2-Ethyltoluene	48	Isopropylbenzene		
19	2-méthylhexane	49	m+p-Tolualdéhyde		
20	2-Méthylnaphtalène	50	m+p-Xylene		
21	2-méthylpentane	51	Methacroléine		
22	3-Ethyltoluene	52	Naphtalène		
23	3-méthylhexane	53	n-butane		
24	4-Ethyltoluene	54	n-Decane		
25	Acetaldéhyde	55	n-Dodecane		
26	Acétone	56	n-Hexadecane		
27	Acétylène	57	n-Hexane		
28	Acétylène	58	n-Nonane		
29	Acroléine	59	n-octane		
30	Benzene	60	n-Pentadecane		

Tableau 3B.10 : Liste des polluants COV retenus pour la répartition dans le mécanisme SAPRC99

✓ Répartition dans les espèces du mécanisme SAPRC99 :

Une fois la liste des espèces majoritaires établie, nous devons répartir ces espèces dans les familles du mécanisme SAPRC 99. Cette répartition s'effectue selon les vitesses de réaction des composés avec le radical OH° [Carter W.P.L., 1999], suivant la définition des espèces moléculaires pour le SAPRC99 (Tableau 3B.1).

URBAIN ESSENCE NON CATA

polluant	kOH(cm3.mol-1.s-1)	Espèce SAPRC	%
Acétylène	9,4E-12	ACET	0,16
Ethane	2,6E-13	ALK1	0,10
n-butane	2,47E-12	ALK3	0,51
2,2-dimethylpropane		ALK3	0,15
isopentane		ALK4	16,26
2-methylpentane	5,3E-12	ALK4	2,80
3-methylpentane	5,4E-12	ALK4	1,53
n-hexane	5,47E-12	ALK4	1,18
3-méthylhexane		ALK4	1,16
2,3-dimethylbutane	5,79E-12	ALK4	0,93
cyclopentane	5,06E-12	ALK4	0,16
2-méthylhexane		ALK4	1,39
cyclohexane	7,26E-12	ALK5	0,14
toluene	5,91E-12	ARO1	17,66
m-xylene + p-xylene	1,89E-11	ARO1	10,57
benzene	1,24E-12	ARO1	4,95
3-ethyltoluene		ARO1	8,64
tert-butylbenzene		ARO1	7,18
ethylbenzene	7,1E-12	ARO1	3,79
2-ethyltoluene		ARO1	3,43
o-xylene	1,37E-11	ARO2	7,52
1,3,5-trimethylbenzene	5,75E-11	ARO2	4,02
1,2,4-trimethylbenzene	3,25E-11	ARO2	2,85
acetaldehyde	1,57E-11	CCHO	0,12
éthylène	8,43E-12	ETHE	0,69
formaldehyde		HCHO	0,03
propene	2,6E-11	OLE1	1,20
1-butene	3,11E-11	OLE1	0,65
valeraldehyde	2,82E-11	RCHO	0,22
SOMME COV			100,00

URBAIN DIESEL NON CATA

polluant	kOH(cm3.mol-1.s-1)	Espèce SAPRC	%
acétylène	9,4E-12	ACET	1,41
acetone	2,22E-13	acetone	1,78
Ethane	2,6E-13	ALK1	0,38
tetradecane	1,8E-11	ALK5	23,51
n-dodecane	1,39E-11	ALK5	12,28
n-undecane	1,29E-11	ALK5	10,13
benzene	1,24E-12	ARO1	9,56
acetaldehyde	1,57E-11	CCHO	3,65
Ethylène	8,43E-12	ETHE	6,20
formaldehyde		HCHO	1,89
methacrolein	3,33E-11	methacrolein	4,25
propene	2,6E-11	OLE1	6,78
1-butene	3,11E-11	OLE1	2,61
1-pentene	3,11E-11	OLE1	1,01
2-butanone		PROD2	3,07
acrolein	1,99E-11	RCHO	2,11
propionaldehyde	2E-11	RCHO	1,21
butyraldehyde	2,33E-11	RCHO	1,80
hexaldehyde		RCHO	3,42
crotonaldehyde	3,64E-11	RCHO	1,24
valeraldehyde	2,82E-11	RCHO	1,73
SOMME COV			100

URBAIN ESSENCE CATA

polluant	kOH(cm3.mol-1.s-1)	espèces SAPRC	%
n-pentane	4,04E-12	ALK4	0,78
n-nonane	1E-11	ALK5	1,70
n-undecane	1,29E-11	ALK5	2,47
n-hexadecane		ALK5	4,12
tridecane	1,6E-11	ALK5	2,32
n-dodecane	1,39E-11	ALK5	1,89
tetradecane	1,8E-11	ALK5	2,08
pentadecane	2,1E-11	ALK5	2,16
toluene	5,91E-12	ARO1	24,71
3-ethyltoluene		ARO1	10,60
2-ethyltoluene		ARO1	7,11
4-ethyltoluene		ARO1	6,80
ethylbenzene	7,1E-12	ARO1	2,39
propylbenzene	6E-12	ARO1	2,76
isopropylbenzene	6,5E-12	ARO1	2,46
1,3,5-trimethylbenzene	5,75E-11	ARO1	2,26
benzene	1,24E-12	ARO1	0,34
1-methyl-2-propylbenzene		ARO1	0,26
m-xylene + p-xylene	1,89E-11	ARO2	16,76
o-xylene	1,37E-11	ARO2	3,26
1,2,4-trimethylbenzene	3,25E-11	ARO2	2,78
formaldehyde		HCHO	0,00
SOMME COV			100,00

URBAIN DIESEL CATA

polluant	kOH(cm3.mol-1.s-1)	espèces SAPRC	%
n-pentane	4,04E-12	ALK4	5,32
n-undecane	1,29E-11	ALK5	5,62
n-hexadecane		ALK5	10,84
n-dodecane	1,39E-11	ALK5	4,04
n-decane	1,13E-11	ALK5	2,22
pentadecane	2,1E-11	ALK5	4,39
2-ethyltoluene		ARO1	13,82
toluene	5,91E-12	ARO1	5,45
ethylbenzene	7,1E-12	ARO1	4,96
4-ethyltoluene		ARO1	5,80
isopropylbenzene	6,5E-12	ARO1	4,51
3-ethyltoluene		ARO1	3,88
propylbenzene	6E-12	ARO1	3,08
1,3-dimethyl-4-ethylbenzene		ARO1	0,36
m-xylene + p-xylene	1,89E-11	ARO2	13,65
1,2,4-trimethylbenzene	3,25E-11	ARO2	4,69
o-xylene	1,37E-11	ARO2	2,69
isobutylbenzene		ARO2	2,09
1,3,5-trimethylbenzene	5,75E-11	ARO2	1,56
acetaldehyde	1,57E-11	CCHO	0,10
éthylène	8,43E-12	ETHE	0,02
formaldehyde		HCHO	0,07
cis-2-butene	5,58E-11	OLE2	0,81
SOMME COV			100,00

Tableau 3B.11 : Répartition des espèces dans le mécanisme SAPRC 99 – cycle urbain

AUTOROUTIER ESSENCE CATA			
polluant	kOH(cm3.mol-1.s-1)	Espèces SAPRC	%
n-pentane	4,04E-12	ALK4	3,30
n-undecane	1,29E-11	ALK5	2,81
n-nonane	1,00E-11	ALK5	1,41
n-dodecane	1,39E-11	ALK5	1,51
n-decane	1,13E-11	ALK5	0,72
2-ethyltoluene		ARO1	13,54
3-ethyltoluene		ARO1	13,23
4-ethyltoluene		ARO1	9,13
tert-butylbenzene		ARO1	6,41
toluene	5,91E-12	ARO1	2,62
propylbenzene	6,00E-12	ARO1	4,21
ethylbenzene	7,10E-12	ARO1	2,93
benzene	1,24E-12	ARO1	0,44
1,4-diethylbenzene		ARO1	0,71
m-xylene + p-xylene	1,89E-11	ARO2	23,50
o-xylene	1,37E-11	ARO2	5,14
1,3,5-trimethylbenzene	5,75E-11	ARO2	4,09
1,2,4-trimethylbenzene	3,25E-11	ARO2	3,63
acetaldehyde	1,57E-11	CCHO	0,01
éthylène	8,42E-12	ETHE	0,00
formaldéhyde		HCHO	0,00
propylène	2,60E-11	OLE1	0,13
1-pentene	3,11E-11	OLE1	0,12
cis-2-butene		OLE2	0,36
trans-2-butene	6,32E-11	OLE2	0,02
SOMME COV			100,00

AUTOROUTIER ESSENCE NON CATA			
polluant	kOH(cm3.mol-1.s-1)	Espèce SAPRC	%
acétylène	9,12E-13	ACET	0,18
n-butane	2,47E-12	ALK3	0,72
isopentane	3,70E-12	ALK4	6,08
2-methylpentane	5,30E-12	ALK4	2,81
3-methylpentane	5,40E-12	ALK4	1,57
toluene	5,91E-12	ARO1	19,97
benzene	1,24E-12	ARO1	6,25
3+4-ethyltoluene		ARO1	10,03
tert-butylbenzene		ARO1	8,64
ethylbenzene	7,10E-12	ARO1	4,57
2-ethyltoluene		ARO1	4,32
propylbenzene	6,00E-12	ARO1	3,08
1,2,3-trimethylbenzene	3,27E-11	ARO1	2,69
m-xylene + p-xylene	1,89E-11	ARO2	12,69
o-xylene	1,37E-11	ARO2	7,12
1,3,5-trimethylbenzene	5,75E-11	ARO2	6,37
acetaldehyde	1,57E-11	CCHO	0,17
ethene	8,43E-12	ETHE	0,79
formaldéhyde		HCHO	0,16
propene	2,60E-11	OLE1	1,54
trans-2-butene	6,32E-11	OLE2	0,26
SOMME COV			100,00

AUTOROUTIER DIESEL CATA			
polluant	kOH(cm3.mol-1.s-1)	Espèces SAPRC	%
n-pentane	4,04E-12	ALK4	3,60
n-undecane	1,29E-11	ALK5	5,17
n-decane	1,13E-11	ALK5	3,67
n-dodecane	1,39E-11	ALK5	4,19
n-nonane	1,00E-11	ALK5	1,76
propylbenzene	6,00E-12	ARO1	17,16
3-ethyltoluene		ARO1	18,58
isopropylbenzene		ARO1	13,47
2-ethyltoluene		ARO1	5,85
4-ethyltoluene		ARO1	5,66
1,4-diethylbenzene		ARO1	3,77
toluene	5,91E-12	ARO1	1,53
benzene	1,24E-12	ARO1	0,68
ethylbenzene	7,10E-12	ARO1	1,22
1-methyl-3-isopropyl-benzene		ARO1	1,12
1,2-dimethyl-4-ethylbenzene		ARO1	0,27
m-xylene + p-xylene	1,89E-11	ARO2	8,11
1,2,4-trimethylbenzene	3,25E-11	ARO2	2,28
1,3,5-trimethylbenzene	5,75E-11	ARO2	1,63
o-xylene	1,37E-11	ARO2	1,27
acetaldehyde	1,57E-11	CCHO	0,04
formaldéhyde		HCHO	0,02
1-pentene	3,11E-11	OLE1	0,45
cis-2-butene		OLE2	0,47
trans-2-butene	6,32E-11	OLE2	0,03
SOMME COV			100,00

AUTOROUTIER DIESEL NON CATA			
polluant	kOH(cm3.mol-1.s-1)	Espèce SAPRC	%
Acétylène		ACET	1,19
acetone	2,22E-13	acetone	0,75
ethane	2,60E-13	ALK1	0,51
tridecane	1,60E-11	ALK5	18,50
tetradecane	1,80E-11	ALK5	21,07
n-undecane	1,29E-11	ALK5	10,59
n-decane	1,13E-11	ALK5	5,54
benzene	1,24E-12	ARO1	5,71
toluene	5,91E-12	ARO1	3,51
1,2,3-trimethylbenzene	3,27E-11	ARO1	1,61
naphthalène	2,12E-11	ARO2	7,80
2-methylnaphtalène	5,23E-11	ARO2	3,84
m-xylene + p-xylene	1,89E-11	ARO2	1,66
acetaldehyde	1,57E-11	CCHO	1,77
éthylène	8,42E-12	ETHE	2,65
formaldéhyde		HCHO	0,37
methacrolein	3,33E-11	methacrolein	2,55
propene	2,60E-11	OLE1	5,09
1-pentene	3,11E-11	OLE1	1,43
trans-2-butene	6,32E-11	OLE2	0,41
2-butanone		PROD2	1,20
acrolein	1,99E-11	RCHO	0,87
valeraldehyde	2,82E-11	RCHO	0,70
crotonaldehyde	3,64E-11	RCHO	0,67
SOMME COV			100

Tableau 3B.12 : Répartition des espèces dans le mécanisme SAPRC 99 – cycle Autoroutier

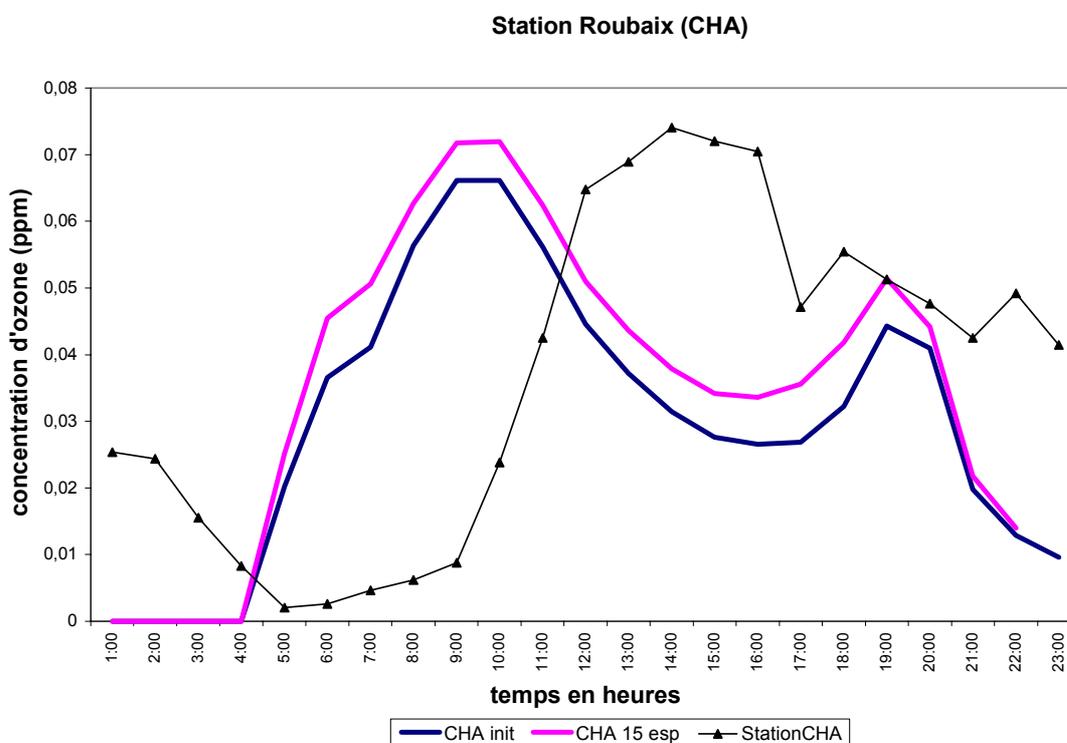
Les Tableaux 3B.11 et 3B.12 présentent respectivement pour le cycle urbain et le cycle autoroutier, les espèces prises en compte pour chaque type de motorisation et l'affectation de ces espèces dans les différentes familles du SAPRC 99 ainsi que leurs contributions respectives, par motorisation, aux émissions. Après répartition, le pourcentage d'émissions de chaque famille du SAPRC 99, est déterminée en sommant les pourcentages de chaque espèce chimique la composant. Par exemple, pour la motorisation essence non catalysé sur cycle urbain, la famille du SAPRC 99, ALK4, intervient pour :

$$16,26 + 2,80 + 1,53 + 1,18 + 1,16 + 0,93 + 0,16 + 1,39 = 25,41 \%$$

3B4 2. Résultats de modélisation :

Nous allons comparer les calculs effectués avec le fichier d'émission « cas de base » à ceux réalisés avec le fichier d'émission comportant les données du cadastre et notre spéciation sur les COV.

Les Figures 3B.25 à 3B.29 présentent les résultats. Dans la légende des graphes, l'appellation « init » correspond au « cas de base » et la dénomination « 15esp » correspond au fichier avec la spéciation qui regroupe 15 familles (ALK1, ALK3, ALK4, ALK5, ACET, ARO1, ARO2, HCHO, CCHO, OLE1, OLE2, RCHO, ETHE, acétone, méthacroleine) du mécanisme



SAPRC 99 pour notre spéciation.

**Figure 3B.25 : Concentrations d'ozone calculées pour les station de Roubaix (CHA)-
Impact de la spéciation des COV**

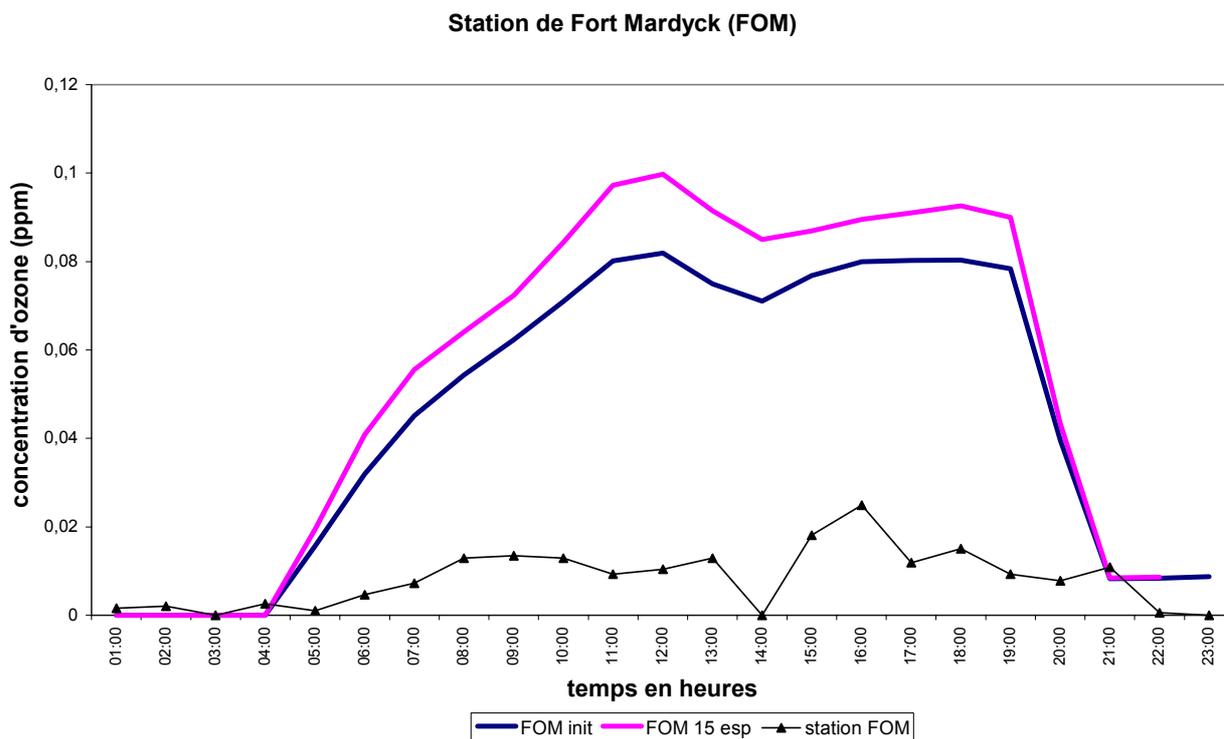


Figure 3B.26 : Concentrations d’ozone calculées pour la station de Fort Mardyck (FOM) – Impact de la spéciation des COV.

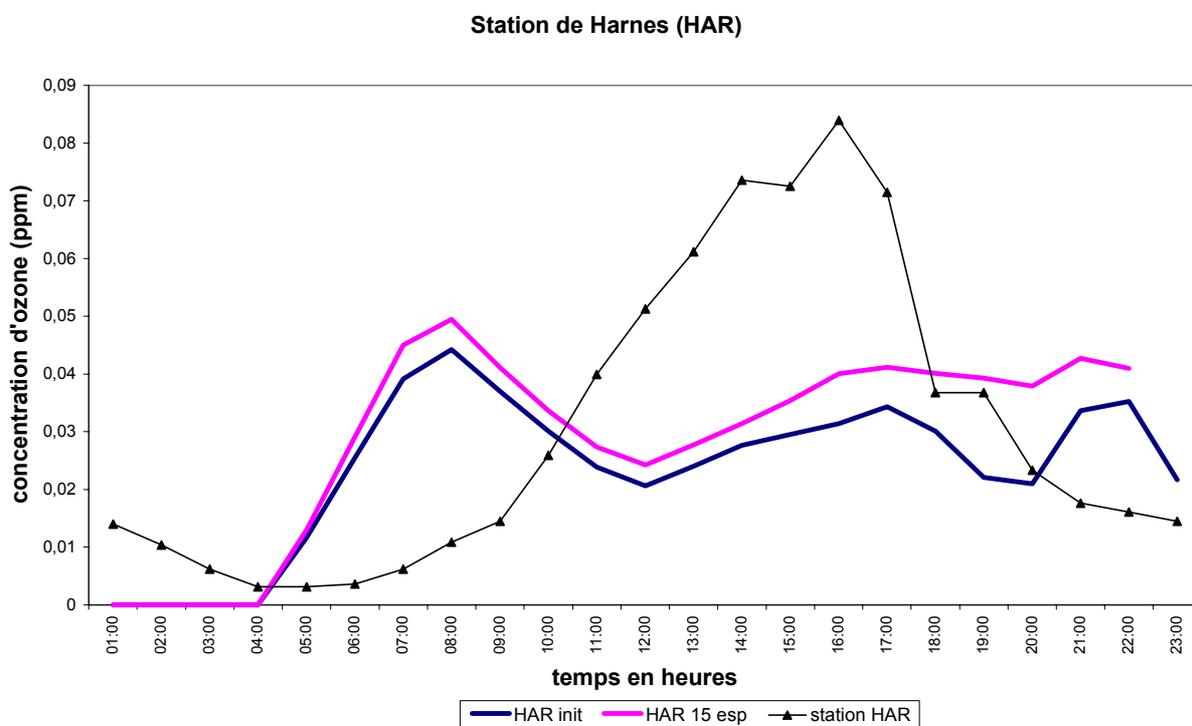


Figure 3B.27 : Concentrations d’ozone calculées pour la station de Harnes (HAR) – Impact de la spéciation des COV

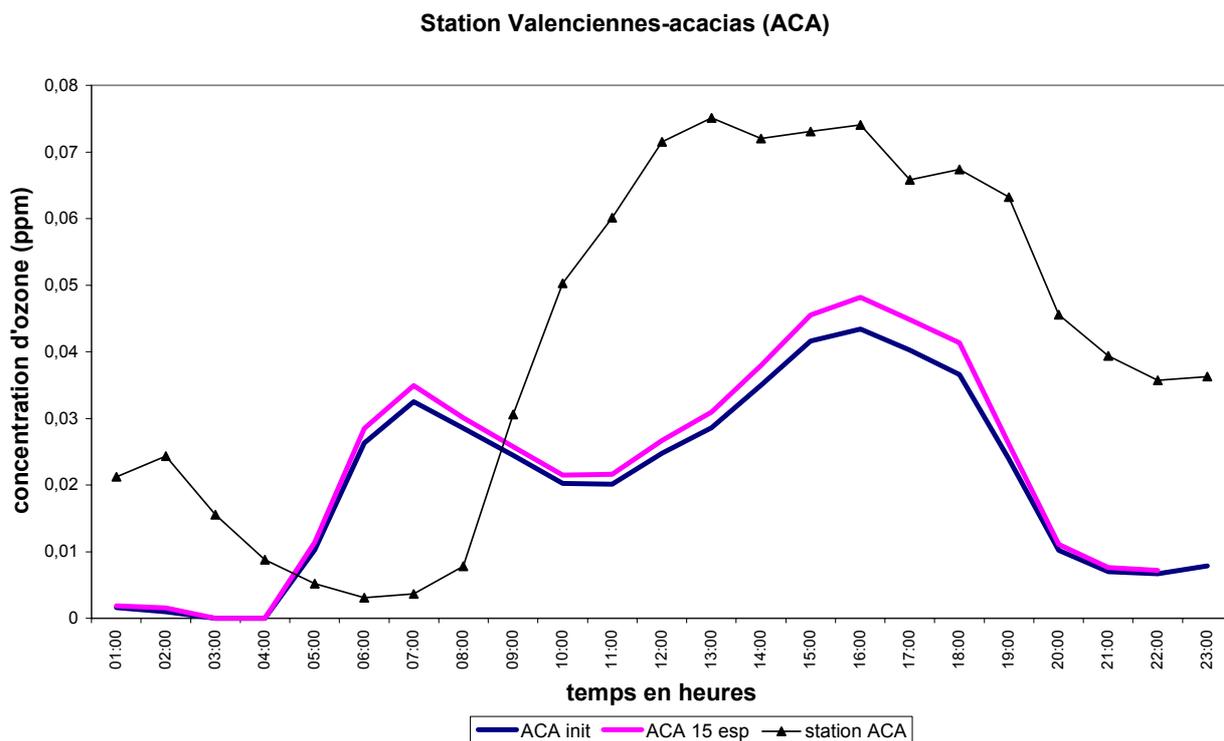


Figure 3B.28 : Concentrations d’ozone calculées pour la station de Valenciennes Acacias (ACA) –Impact de la spéciation des COV

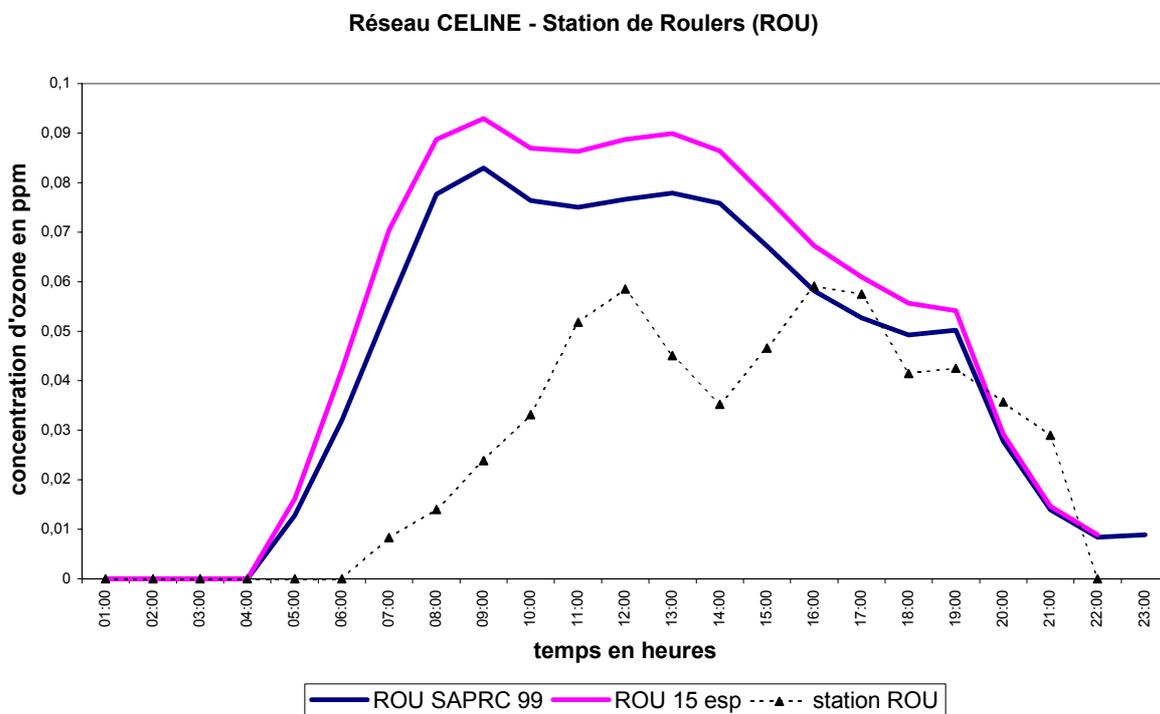


Figure 3B.29 : Concentrations d’ozone calculées pour la station de Roulers (Belgique) Impact de la spéciation des COV.

Sous le Tableau 3B.14 sont rassemblés les écarts entre les deux cas pour chaque station.

ATMO N-PdC	écart en %	ATMO N-PdC	écart en %
BEA	36,18	BET	27,26
ECO	31,80	BRU	23,48
CAI	32,69	HAR	25,90
CTM	62,69	JAU	14,70
CHA	24,83	LEN	23,04
BUI	38,63	NOE	26,45
BIE	32,77	OIG	32,38
FOM	18,52	ACA	14,77
GRA	19,39	MIN	23,53
MAI	25,34		
Moyenne	28,12		

CELINE (Belg.)	écart(%)
St D	13,91
ROU	18,84
Moyenne	16,37

Tableau 3B.14 : Ecart (%) sur les concentrations d'ozone maximales horaires entre modélisation avec fichier d'émission du « cas de base » et celui à « 15 espèces ».

Les profils sont qualitativement similaires dans les deux cas. Les écarts sur les concentrations d'ozone varient de 14,77% à 62,69% sur l'ensemble des stations du réseau ATMO Nord-Pas de Calais et le pourcentage moyen des écarts sur le réseau est de 28,12 %. Pour le réseau CELINE (Belgique), l'écart moyen est de 16,37% .

L'apport de la spéciation dans notre mécanisme montre une augmentation de la concentration d'ozone calculée aux stations. En effet, en chaque station, les résultats des calculs réalisés avec notre nouveau fichier d'émissions sont systématiquement supérieurs à notre cas de base.

Conclusion :

Un affinement au niveau de la mise en œuvre de la spéciation des COV dans notre fichier d'émission peut éventuellement avoir un impact plus prononcé sur les résultats de formation d'ozone. Nous envisageons également d'étendre nos calculs sur des épisodes de durée plus longue (sur 2 jours par exemple) puis nous allons développer notre mécanisme en nous basant

sur le mécanisme de BEY I. qui a été validé sur Paris et prend en compte la chimie de jour et de nuit [BEY I., 1997]

BIBLIOGRAPHIE

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, WINGLES L., 1982: "An updated mechanism for hydrocarbon/NOx/SO₂ photo-oxydation suitable for inclusion in atmospheric simulation models". Atmospheric Environment 16,6 pp1341-1355.

ATKINSON R., LLOYD A.C., 1984 : « Evaluation of kinetic and mechanism data for modeling of photochemical smog." J. Phys. Chem. Ref. Data, 13, 2, pp.315-444.

ATKINSON R., BAULCH D.L, COX A., HAMPSON R.F, KERR J.A, ROSSIE M.J and TROE J., 1997a: "Evaluated kinetic, photochemical and heterogeneous data for atmospheric chemistry",11,45.

BEY I., 1997: "Contribution des processus nocturnes à la chimie troposphérique: modélisation des flux de radicaux et transformation des précurseurs d'ozone (COV,NOx) »,Thèse de doctorat, Université de Paris 12.

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.

CANTRELL C.A., DAVIDSON J.A., Mc DANIEL A.H., SHETTER R.E, CALVERT J.G., 1990: " Temperatur-dependent formaldehyde cross sections in the near-ultra violet spectral region.J.Phys.Chem.,94, pp. 3902-3908.

CARTER W.P.L., 1999 : "Documentation of the SAPRC99 Chemical Mechanism for VOC Reactivity assessment". Report to CARB , August 1999. réf : 98 –AP-RT17_001-FR.

CARTER W.P.L., 1994: "Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds", Journal of the Air and Waste Management Association, vol 44, pp.881-899.

CARTER W.P.L., 1990: "A detailed mechanism for the gas-phase atmospheric reaction of organic compounds". Atmospheric environment ,vol 24A,n°3, pp 481-518

COTTE H., 1995: « Développement d'une technique spectroradiométrique pour la détermination expérimentale des fréquences de photolyses troposphériques: Application au bilan photostationnaire de radicaux libres des campagnes FieldVOC », Thèse de Doctorat, Université de Paris VII.

COTTE H., DEVAUX C., CARLIER P.,1997 : « Transformation of irradiance measurement into spectral actinix flux for photolyse rates determination », J. Atmos. Chem., 26, pp.1-28

COX R., DERWENT R., 1976 : "Near Uvabsorption spectrum of gaseous nitrous acid.", J. Photochem., 6, pp.23-25

DAVIDSON J.A., CANTRELL C.A., McDANIEL A.H., MADRONICH S.,CALVERT J.G., 1988: "Visible –Ultraviolet absorption cross sections for NO₂ as a function of the 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., 1997: "Chemical Kinetics and photochemical data for use in stratospheric modeling.", J.P.L publication, Evaluation number 12

DODGE M.C., 1977:Report EPA ,n° EPA –600/3-77-001a

FLANDRIN Y., 2002 : « Mesure des émissions automobiles de composés organiques volatils et de dérivés carbonylés. Application à la modélisation eulérienne de la pollution atmosphérique », Thèse de Doctorat, Université des Sciences et Techniques de Lille.

FONTELLE J.P, CHANG J.P, AUDOUX N., LEVY C., RIVIERE 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.

FRANCOIS S., GRONDIN E., FAYET S., PONCHE J.L, 2005 : “The establishment of the atmospheric emission inventories of the ESCOMPTE program”, Atmospheric Research, vol 74, pp 5-35.

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

GERY M.W, WHITTEN G. 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. of geophysical Research, vol 94, n°D10 pp 12925-12956.

KUMAR N., LURMANN F.W., CARTER W.P.L.,1995: “Developement of the flexible chemical mechanism version of the urban airshed model” ,Final report ,STI-94470-1508-FR, CARB (California Air Resources Board), sacramento ,CA.

MARTINET Y., 2004 : « Conception , validation et exploitation d'un cadastre des émissions de polluants atmosphériques sur la région Nord Pas de Calais » , Thèse de doctorat , Université des Sciences et Technologies de Lille .

MERIENNE M.F., JENOUVRIER A. , COQUART B.,1995 : « the NO₂ absorption spectrum. I: absorption cross-sections at ambient temperatur in the 300 nm –500nm region” , J.Atmos.Chem., 20, pp. 281-297.

NTZIACHRISTOS L., SAMARAS Z., 2000 : COPERT III, « Computer programme to calculate emissions from road transport »,EEA .

PONCHE J.L, 2002 : « Modélisation de la qualité de l'air troposphérique :Cinétiques de transferts hétérogène, inventaires spatialisés d'émissions atmosphériques et modélisation à méso –échelle », Habilitation à Diriger des Recherches, Université de Strasbourg.

PONCHE J.L, SCHNEIDER C., MIRABEL Ph, 2000 : “Methodology and results of the REKLIP atmospheric emission inventory of the upper Rhine valley transborder region” , Water,Soil and Air pollution; vol 124, issue I , pp61-93, 2000a.

REYNOLDS S.D.,TESCHE T.WW,REID L.E.,1979: “An Introduction to the SAI Airshed Model and its usage.Rapport SAI,EF 78-53R4-EF79-31

RAPPORT DDE - trafic 2001, 2001 : Service gestion de la route CDES : trafic routier « recensement de la circulation année 2001 ».

RAPPORT CCFA, 2003 : Comité des Constructeurs Français de l'Automobile, « parc automobile au 1^{er} Janvier 2003 ». *source* : <http://www.ccfa.fr>

RAPPORT CITEPA, 2001 : « Inventaire des émissions de polluants dans l'atmosphère en France – format SECTEN ».

RAPPORT :Immatriculation de véhicule (fichier central automobile) :

<http://www.nord.equipement.gouv.fr/statistiques/cregion/regions/nordpasdecalais.htm#transport>

RUSSEL A.,1997 : ”Regional photochemical air quality modeling: model formulations, history and state of the science”. Annu. Rev. Energy Environ., vol 22, pp537-588.

SCHADKOWSKI C., NOLLET V., DEVAUX C., DECHAUX J.C ,2001 : « Developement and regional application of a photochemical oxidants dispersion/reactivity model», International journal of Environment and Pollution,16,n°1-6.

SCHADKOWSKI C., 1999 : « Etude de la pollution photochimique à l'échelle régionale par modélisation eulérienne 3D et mesures spectroradiométriques », Thèse de doctorat, Université des Sciences et Technologies de Lille.

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 NOx concentrations. Atmospheric Environment, 31, 1, pp. 27-43.

WILLEM T., 2003: "Mapping out pollution with Arcview 8.2" , Rapport IUP GMI

ZANETTI P.,1990: "Air pollution modeling: theories, computational methods and available software.", Van Nostrand Reinhold, New York.

Conclusion générale

CONCLUSION :

La complexité du phénomène de formation de la pollution atmosphérique au sein de la troposphère est une chose acquise, aussi bien d'un point de vue physique que d'un point de vue chimique.

A une échelle régionale, les sources principales de pollution sont les industries mais également les émissions issues du secteur des transports automobiles. Ce secteur est reconnu comme étant à l'origine des épisodes d'ozone en milieu urbain.

La connaissance de ces polluants émis et surtout leur risque sur la santé publique en font un sujet préoccupant. Il est donc nécessaire de connaître la nature « vraie » de ces composés et les quantités émises suivant les différentes situations de conduite automobile.

D'autre part, ces composés, une fois rejetés dans l'atmosphère, ont des devenir différents. Ils peuvent interagir entre eux, ou avec d'autres espèces présentes suivant divers processus chimiques ou encore être simplement transportés par les phénomènes physiques qui existent au sein de la troposphère.

La connaissance de la répartition des polluants sur un domaine peut être nécessaire à une bonne prise en compte des phénomènes pouvant agir sur la qualité de l'air. Sur une zone bien définie, cette connaissance passe par un inventaire détaillé des nombreuses et diverses sources émettrices. Ces sources englobent généralement tous les secteurs économiques d'une région. Par contre il est très difficile d'avoir des valeurs en tout point du domaine d'étude. Le recours à la modélisation est donc nécessaire.

Ce présent travail rassemble ces trois points nécessaires à une bonne évaluation de la qualité de l'air que sont les mesures expérimentales, le cadastre et la modélisation.

Dans la première partie de cette étude, nous avons présenté les mesures de COV réalisées sur un parc de 30 véhicules représentatifs du parc automobile français. Plus de 180 espèces chimiques ont été ainsi détectées. Les facteurs d'émissions ont été évalués pour différents cas de figure, à savoir dans le cas d'une conduite en milieu urbain ou pour une conduite de type autoroutier. Bien qu'il soit difficile de tirer des conclusions de nos résultats, du fait des nombreux paramètres intervenant nous avons constaté que les espèces mono-aromatiques tenaient la première place des composés émis, suivis des alcanes, ces composés étant principalement issus des imbrûlés des carburants utilisés.

Nous avons pu constater que si de nouvelles normes régissaient les émissions véhiculaires, l'amélioration en terme de diminution d'espèces polluantes émises est difficilement appréciable car si l'évolution est positive pour les mono-aromatiques, elle est moins marquée pour les autres familles d'hydrocarbures.

De plus, il faut tenir compte des cycles de conduite. Les polluants sont majoritairement émis en zone urbaine plutôt que lors d'une conduite sur autoroute. Le phénomène de surémission à froid a également été évalué par comparaison sur un cycle avec un démarrage à froid et sur un cycle avec un démarrage à chaud.

Cette étude a permis d'étendre les connaissances sur les facteurs d'émission des véhicules particuliers de technologies récentes, et de disposer de données conséquentes sur un grand nombre de composés organiques volatils et d'hydrocarbures poly-aromatiques dans des conditions de conduite dits « réels ». L'évaluation de ces rejets n'est pas une chose aisée à mettre en œuvre et ce travail a pu se faire grâce à une collaboration avec l'INRETS dans le cadre du projet européen ARTEMIS.

Ce projet se voit prolongé par l'analyse des émissions unitaires des métaux et la prise en compte des diesels équipés de filtres à particules dans le cadre du programme PRIMEQUAL financé pour l'ADEME.

La seconde partie de ce travail est axée sur la modélisation avec une forte volonté de définir l'apport d'une spéciation des COV des véhicules particuliers sur la formation d'ozone pour la région Nord-Pas de Calais. Nous nous sommes appuyés sur le cadastre des émissions sur la région Nord-Pas de Calais mis en œuvre dans le cadre du CPER (Contrat Plan Etat Région) 2000-2006 .

Une méthodologie a été mise en place pour l'estimation des émissions issues du secteur des transports routiers afin d'établir une cartographie des polluants automobiles sur la région.

Cette spatialisation concerne les émissions de COV prises en général dans leur globalité et généralement rassemblées sous le termes de COV totaux. Une fois cette spatialisation effectuée, nous avons réalisé une spéciation sur les COV en utilisant les bases de données provenant de nos mesures expérimentales. La méthodologie utilisée pour cette spéciation est liée au modèle et au mécanisme chimique utilisé dans le modèle.

Depuis 1998, l'équipe travaille avec le modèle eulérien UAM (Urban Airshed Model). Ce modèle est principalement régi, d'un point de vue chimique, par le mécanisme CB IV. Or ce

dernier s'est révéllé figé et inadapté pour l'introduction d'une spéciation au cours d'études précédentes. Le modèle UAM a donc été modifié par l'introduction d'un interface (FCM - Flexible Chemical Mechanism) permettant ainsi l'utilisation d'un mécanisme plus « compatible » à une spéciation car plus explicite dans sa formulation. Le but étant à long terme d'utiliser un mécanisme totalement explicite, ceci étant illusoire actuellement en terme de connaissances exactes des divers processus et réactions chimiques se déroulant dans l'atmosphère ainsi que des possibilités de calculs des systèmes informatiques.

Dans cet objectif futur, nous avons, dans un premier temps, employé le mécanisme SAPRC 99 de Carter W.P.L..Ce mécanisme comprend plus de 200 réactions et permet de passer de 3 espèces explicites dans le CB IV à 19 espèces explicites au sein du SAPRC 99.

La mise en place de l'interface et du mécanisme a été réalisée puis des tests ont été menés sur les performances de ce mécanisme. Nous avons pu constater toute l'importance des données photolytiques sur la formation d'ozone. Des améliorations et affinements sont à envisager notamment par des mesures d'irradiance sur la zone d'étude pour avoir des fréquences de photolyse « réelles ».

Ensuite, en combinant nos valeurs du cadastre et nos valeurs de mesures de facteurs d'émission, nous avons établi notre spéciation sur les COV en sélectionnant dans un premier temps les vingt espèces les plus importantes en terme de concentration et de réactivité vis à vis de la formation d'ozone. Ces composés retenus sont ensuite distribués parmi les familles du mécanisme SAPRC 99 puis introduits comme données d'entrée dans notre modèle de la qualité de l'air.

L'impact sur la formation d'ozone de cette spéciation se manifeste par une évaluation plus importante de formation d'ozone.

Ce premier constat demande à être approfondi en améliorant notamment les paramètres utilisés lors de la modélisation. Il est à noter que nos calculs ont été réalisés sur les bases d'un seul épisode de smog de mai 1998. Il faut étendre cette étude à d'autres épisodes; cependant la collecte des données nécessaires à la modélisation d'un épisode n'est pas une tâche facile et demande un fort investissement en terme de temps. Nos travaux constituent une première approche qui sera consolidée par des travaux futurs.

L'inventaire de données lors de la réalisation d'un cadastre est un élément incontournable pour la modélisation mais bien souvent le problème se situe dans la mise en forme et l'adaptation de ces données pour leur utilisation à venir. Dans cette étude nous nous sommes

principalement intéressés aux émissions véhiculaires. Nous pouvons cependant également envisager des spéciations sur les émissions des sources fixes, bien que les données concernant les rejets des industries ne soient pas toujours accessibles et simples à analyser, et rendent de ce fait difficile la spéciation.

Par ce travail, nous avons tenté de faire le lien entre les données d'émissions de polluants issus de mesures expérimentales à l'échappement de véhicules et la modélisation de la qualité de l'air par la mise en place d'une méthodologie permettant d'évaluer l'influence des émissions véhiculaires sur la formation d'ozone. Ce travail a été réalisé afin de perfectionner notre outil de modélisation dans le souci d'une amélioration de la surveillance de la qualité de l'air sur la région. Il permettra par la suite de réaliser des études de divers scénarios de réduction de la pollution sur la région Nord / Pas de Calais.

Annexes

Véhicules essences

Marque	modèle	Normes	Année modèle	cylindrée (cm ³)
Peugeot	309 GLD	pre-EURO-1	1990	1905
Mercedes	190D 2.5l	pre-EURO-1	1988	2497
Renault	19 1.9D	EURO-1	1995	1870
Ford	Fiesta 1.8 L	EURO-1	1995	1753
Fiat	Brava 1.9L D	EURO-1	1996	1929
Fiat	Punto TD Cult	EURO-2	1999	1698
Peugeot	306 HDI	EURO-2	2000	1997
Opel	Astra DTI16V	EURO-2	1999	1995
Volkswagen	Sharan TDI	EURO-2	1998	1896
Renault	Espace 2.2DT	EURO-2	2000	2188
Citroen	ZX TD Break	EURO-2	1997	1905
Renault	Megane 1.9D	EURO-2	2000	1870
Peugeot	406 HDI	EURO-2	2000	1997
Volkswagen	Passat TDI	EURO-2	2000	1896
Peugeot	206 D	EURO-2	1999	1868
Renault	Megane Scen DCI	EURO-3	2001	1870
Peugeot	307 HDI	EURO-3	2001	1997

Véhicules Diesels

Marque	modèle	Normes	Année modèle	cylindrée (cm³)
Hyundai	Pony 5	EURO-1	1995	1341
Citroen	AX 1.0	EURO-1	1995	954
Renault	Clio 1.2L	EURO-1	1995	1171
Volkswagen	Polo 1.4	EURO-2	1999	1390
Renault	Laguna RXE	EURO-2	1995	1783
Ford	Fiesta 1.2	EURO-2	2000	1242
Audi	A4 1.8Turbo	EURO-2	1998	1781
Renault	Clio 1.4RXT	EURO-2	2000	1390
Rover	414 I	EURO-2	1997	1396
Peugeot	206 XS16S	EURO-3	2001	1587
Renault	Laguna II 1.6 16V	EURO-3	2001	1598
Renault	Scenic 1.6 16s	EURO-3	2001	1598
Peugeot	206 XR	EURO-3	2001	1124

ANNEXE 2 : Listes des espèces mesurées dans le projet ARTEMIS

<i>Famille</i>	<i>Sous famille</i>	<i>N°</i>	<i>Nom</i>
Aldéhydes/cétones		1	aldehyde
		2	cetone
		3	alcene
		4	alcane
		5	alcyne
		6	monoaromatique
16 composés carbonyles		1	Formaldehyde
		2	Acetaldehyde
		3	Acetone
		4	Acroleine
		5	Propionaldehyde
		6	Crotonaldehyde
		7	2-Butanone
		8	Methacroleine
		9	Butyraldehyde
		10	Benzaldehyde
		11	Isovaleraldehyde
		12	Valeraldehyde
		13	o-Tolualdehyde
		14	m-Tolualdehyde
		15	p-Tolualdehyde
		16	Hexaldehyde
<i>Famille</i>	<i>Sous famille</i>	<i>N°</i>	<i>Nom</i>
hydrocarbures légers (C2-C6)	3 hydrocarbures en C2	1	Ethylene
		2	Ethane
		3	Acetylene
	4 hydrocarbures en C3	1	Propylene
		2	Propane

10 hydrocarbures en C4	3	Propyne
	4	Propadiene
	1	i-Butene
	2	Isobutane
	3	1-Butyne
	4	2-Butyne
	5	1-Butene
	6	n-Butane
	7	cis-2-Butene
	8	trans-2-Butene
16 hydrocarbures en C5	9	1,3-Butadiene
	10	1-Buten-3-yne
	1	Isopentane
	2	1-Pentene
	3	cis-2-Pentene
	4	trans-2-Pentene
	5	1,3-Pentadiene
	6	1-Pentyne
	7	2-Pentyne
	8	n-Pentane
	9	Neopentane
	10	3-methyl-1-Butene
	11	Cyclopentene
	12	2-methyl-2-butene
	13	2-methyl-1-butene
	14	2-methyl-1,3-butadiene
15	Cyclopentadiene	
16	Cyclopentane	
20 hydrocarbures en C6	1	3,3-Dimethyl-1-butene
	2	2,2-Dimethylbutane
	3	3-Methyl-1-pentene
	4	2,3-Dimethylbutane
	5	2-Methylpentane
	6	4-Methyl-cis-2-pentene
	7	3-Methylpentane
	8	2-Methyl-1-pentene
	9	hexane

		10	Trans-3-hexene
		11	Trans-2-hexene
		12	2-Methyl-2-pentene
		13	3-Methylcyclopentene
		14	cis-2-Hexene
		15	3-Methyl-c-2-pentene
		16	2,2-Dimethylpentane
		17	Methylcyclopentane
		18	1-Methylcyclopentene
		19	Cyclohexene
		20	3-Ethylpentane
Famille	Sous famille	N°	Nom
hydrocarbures lourds (C6-C15)	20 hydrocarbures en C7	1	2,4-Dimethylpentane
		2	2,2,3-Trimethylbutane
		3	3,4-Dimethyl-1-pentene
		4	3-Methyl-1-hexene
		5	3,3-Dimethylpentane
		6	Cyclohexane
		7	4-Methyl-t-2-hexene
		8	2-Methylhexane
		9	2,3-Dimethylpentane
		10	3-Methylhexane
		11	1-Heptene
		12	Trans-1,2-dimethylpentane
		13	cis-1,3-Dimethylcyclopentane
		14	3-Methyl-trans-3-hexene
		15	n-Heptane
		16	2-Methyl-trans-2-hexene
		17	2-Methyl-cis-2-hexene
		18	cis-2-Heptene
		19	2,4-Dimethyl-2-pentene
		20	Methylcyclohexane
	18 hydrocarbures en C8	1	2,2,4-Trimethylpentane
		2	Trans-2-heptene
		3	2,2-Dimethylhexane

		4	2,4,4-Trimethyl-2-pentene
		5	2,5-Dimethylhexane
		6	2,4-Dimethylhexane
		7	3,3-Dimethylhexane
		8	2,3,4-Trimethylpentane
		9	2,3,3-Trimethylpentane
		10	2,3-Dimethylhexane
		11	2-Methylheptane
		12	3-Methylheptane
		13	1-Methyl-trans-3-ethylcyclopentane
		14	Octenes
		15	n-Octane
		16	Trans-2-octene
		17	Trans-1,3-dimethylcyclohexane
		18	cis-2-Octene
	10 hydrocarbures en C9	1	2,2,5-Trimethylhexane
		2	2,3,5-Trimethylhexane
		3	2,4-Dimethylheptane
		4	2,6-Dimethylheptane
		5	3,5-Dimethylheptane
		6	2,3-Dimethylheptane
		7	4-Methyloctane
		8	3-Methyloctane
		9	1-Methyl-4-ethylcyclohexane
		10	n-Nonane
	12 hydrocarbures en C10 et +	1	2,2,4-Trimethylheptane
		2	2,2-Dimethyloctane
		3	2,5-Dimethyloctane
		4	2,4-Dimethyloctane
		5	2,6-Dimethyloctane
		6	n-Decane
		7	n-Undecane
		8	n-Dodecane
		9	n-Tridecane
		10	n-Tetradecane
		11	n-Pentadecane
		12	n-Hexadecane

<i>Famille</i>	<i>Sous famille</i>	<i>N°</i>	<i>Nom</i>
43 aromatiques		1	Benzene
		2	Toluene
		3	Ethylbenzene
		4	m+p-Xylene
		5	Styrene
		6	o-Xylene
		7	Isopropylbenzene
		8	Propylbenzene
		9	3-Ethyltoluene
		10	4-Ethyltoluene
		11	1,3,5-Trimethylbenzene
		12	2-Ethyltoluene
		13	tert-Butylbenzene
		14	1,2,4-Trimethylbenzene
		15	Isobutylbenzene
		16	sec-Butylbenzene
		17	1-methyl-3-isopropyl-benzene
		18	1,2,3-Trimethylbenzene
		19	1-methyl-4-isopropyl-benzene
		20	Indane
		21	1,3-Diethylbenzene
		22	1-methyl-2-isopropyl-benzene
		23	1,4-Diethylbenzene
		24	1-methyl-3-Propylbenzene
		25	1-methyl-4-Propylbenzene
		26	1-methyl-2-Propylbenzene
		27	1,4-dimethyl-2-Ethylbenzene
		28	1,3-dimethyl-4-Ethylbenzene
		29	1,2-dimethyl-4-Ethylbenzene
		30	1,3-dimethyl-2-Ethylbenzene
		31	1,2-dimethyl-3-Ethylbenzene
		32	1,2,4,5-Tetramethylbenzene
		33	1,2,3,5-Tetramethylbenzene
		34	1,2,3,4-Tetramethylbenzene
		35	2-Methylbutylbenzene

36	Pentylbenzene
37	1,3,5-Triisopropylbenzene
38	Naphtalene
39	Butylbenzene
40	2-Methylnaphtalene
41	1-Methylnaphtalene
42	1,2-Diethylbenzene
43	p-diisopropylbenzene

ANNEXE 3 : Mécanisme CBIV

		$-\Delta E/R$	k_{298}
		(K)	(ppm, h)
REACTIONS INORGANIQUES			
1	$\text{NO}_2 + \text{h}\nu \rightarrow \text{NO} + \text{O}(^3\text{P})$		
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	$\text{O}_3 + \text{h}\nu \rightarrow \text{O}(^3\text{P})$		
9	$\text{O}_3 + \text{h}\nu \rightarrow \text{O}(^1\text{D})$		
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	$\text{NO}_3 + \text{h}\nu \rightarrow 0.89 \text{NO}_2 + 0.89 \text{O}(^3\text{P}) + 0.11 \text{NO}$		
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	$\text{HONO} + \text{h}\nu \rightarrow \text{OH} + \text{NO}$		
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	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{h}\nu \rightarrow 2 \text{OH}$		
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	$\text{FORM} + \text{h}\nu \rightarrow 2 \text{HO}_2 + \text{CO}$		
39	$\text{FORM} + \text{h}\nu \rightarrow \text{CO}$		
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	$\text{ALD2} + \text{h}\nu \rightarrow \text{FORM} + \text{XO}_2 + \text{CO} + 2 \text{HO}_2$		
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	OH + OLE → FORM + ALD2 + XO ₂ + HO ₂ - PAR	504	2.50E+06
58	O ₃ + OLE → 0.5 ALD2 + 0.74 FORM + 0.33 CO + 0.44 HO ₂ + 0.22XO ₂ + 0.1 OH - PAR	-2105	1.06E+00
59	NO ₃ + OLE → 0.91 XO ₂ + FORM + ALD2 + 0.09 XO ₂ N + NO ₂ - PAR	0	6.82E+02
60	O(³ P) + ETH → FORM + 0.7 XO ₂ + CO + 1.7 HO ₂ + 0.3 OH	-792	6.21E+04
61	OH + ETH → XO ₂ + 1.56 FORM + HO ₂ + 0.22 ALD2	411	7.04E+05
62	O ₃ + ETH → FORM + 0.42 CO + 0.12 HO ₂	-2633	1.68E-01
REACTIONS DES AROMATIQUES			
63	OH + TOL → 0.08 XO ₂ + 0.36 CRES + 0.44 HO ₂ + 0.56 TO ₂	322	5.48E+05
64	TO ₂ + NO → 0.9 NO ₂ + 0.9 OPEN + 0.9 HO ₂	0	7.17E+05
65	TO ₂ → HO ₂ + CRES	0	1.51E+04
66	OH + CRES → 0.4 CRO + 0.6 XO ₂ + 0.6 HO ₂ + 0.3 OPEN	0	3.63E+06
67	NO ₃ + CRES → CRO + HNO ₃	0	1.95E+06
68	CRO + NO ₂ →	0	1.24E+06
69	OPEN + hv → C ₂ O ₃ + CO + HO ₂		
70	OH + OPEN → XO ₂ + C ₂ O ₃ + 2 HO ₂ + 2 CO + FORM	0	2.66E+06
71	O ₃ + OPEN → 0.03 ALD2 + 0.62 C ₂ O 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 → 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 → XO ₂ + C ₂ O ₃	0	1.51E+06
74	MGLY + hv → C ₂ O ₃ + CO + HO ₂		
REACTIONS DE L'ISOPRENE			
75	O(³ P) + ISOP → 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 → FORM + XO ₂ + 0.67 HO ₂ + 0.4 MGLY + 0.2 C ₂ O ₃ + ETH + 0.2 ALD2 + 0.13 XO ₂ N	0	8.50E+06
77	O ₃ + ISOP → FORM + 0.4 ALD2 + 0.55 ETH + 0.2 MGLY + 0.06 CO + 0.1 PAR + 0.44 HO ₂ + 0.1 OH	0	1.06E+00

78 $\text{NO}_3 + \text{ISOP} \rightarrow \text{XO}_2\text{N}$ 0 2.83E+04

REACTIONS DES OPERATEURS

79 $\text{XO}_2 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2$ 0 7.17E+05

80 $\text{XO}_2 + \text{XO}_2 \rightarrow$ 1300 1.18E+05

81 $\text{XO}_2\text{N} + \text{NO} \rightarrow$ 0 6.02E+04

REACTIONS DE SO_2

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 $\text{ETOH} + \text{OH} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{ALD}_2$ -380 81780

REACTION "double Radicaux"

86 $\text{XO}_2 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{produits}$ -70 287460

ABREVIATION ET NOM DES ESPECES DU MECANISME CB IV

Abréviation	Nom de l'espèce	Abréviation	Nom de l'espèce
NO	Monoxyde d'azote	PAN	Nitrate de peroxyacyle ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OONO}_2$)
NO_2	Dioxyde d'azote	PAR	Paraffines, carbon bond (liaisons C-C)
NO_3	Radical nitrate	ROR	Radical organique oxygéné secondaire
N_2O_5	Pentoxyde d'azote	OLE	Oléfines, carbon bond (liaisons C=C)
HONO	Acide nitreux	ETH	Ethylène
HNO_3	Acide nitric	TOL	Toluène et aromatiques monosubstitués
PNA	Acide pernitrique (HO_2NO_2)	CRES	Crésol et phénols supérieurs
O^1D	Oxygène atomique (singulet)	TO_2	Radical hydroxyle toluène
O	Oxygène atomique (triplet)	CRO	Radical méthylphénoxy
OH	Radical hydroxyle	OPEN	Chaîne aromatique oxygénée
H_2O	Eau	XYL	Xylènes et aromatiques disubstitués
O_3	Ozone	MGLY	Méthylglyoxal ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{C}(\text{O})\text{H}$)
HO_2	Radical hydroperoxyde	ISOP	Isoprène
H_2O_2	Peroxyde d'hydrogène	XO2	Opérations de NO à NO_2
CO	Monoxyde de carbone	XO2N	Opérations de NO au nitrate
FORM	Formaldéhyde	MEOH	Méthanol
ALD_2	Aldéhydes supérieurs (RCHO, R>H)	ETOH	Ethanol
C_2O_3	Radical peroxyacyle ($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{OO}^\circ$)		

ANNEXE 4 : Mécanisme SAPRC99-p03

- ✓ $O_3P + NO_2 = NO_3 + M$
- ✓ $NO_2 + NO_3 = N_2O_5$
- ✓ $N_2O_5 = NO_2 + NO_3$
- ✓ $HO + NO = HONO$
- ✓ $HO + NO_2 = HNO_3$
- ✓ $HO + HNO_3 = H_2O + NO_3 + CO = HO_2 + CO_2$
- ✓ $HO_2 + NO_2 = HNO_4$
- ✓ $HNO_4 = HO_2 + NO_2$
- ✓ $HO_2 + HO_2 = HO_2H + O_2$
- ✓ $HO_2 + HO_2 + H_2O = HO_2H + O_2 + H_2O$
- ✓ $HO + SO_2 = HO_2 + SULF$
- ✓ $CCO_3 + NO_2 = PAN$
- ✓ $PAN = CCO_3 + NO_2$
- ✓ $O_3P + O_2 + M = O_3 + M$
- ✓ $O_3P + O_3 = \#2 O_2$
- ✓ $O_3P + NO + M = NO_2 + M$
- ✓ $O_3P + NO_2 = NO + O_2$
- ✓ $O_3 + NO = NO_2 + O_2$
- ✓ $O_3 + NO_2 = O_2 + NO_3$
- ✓ $NO + NO_3 = \#2 NO_2$
- ✓ $NO + NO + O_2 = \#2 NO_2$
- ✓ $N_2O_5 + H_2O = \#2 HNO_3$
- ✓ $NO_2 + NO_3 = NO + NO_2 + O_2$
- ✓ $O_1D_2 + H_2O = \#2 HO$
- ✓ $O_1D_2 + M = O_3P + M$
- ✓ $;HO + HONO = H_2O + NO_2$
- ✓ $HO + NO_3 = HO_2 + NO_2$
- ✓ $HO + O_3 = HO_2 + O_2$
- ✓ $HO_2 + NO = HO + NO_2$
- ✓ $HNO_4 + HO = H_2O + NO_2 + O_2$
- ✓ $HO_2 + O_3 = HO + \#2 O_2$
- ✓ $NO_3 + HO_2 = \#8 "HO + NO_2 + O_2" + \#2 "HNO_3 + O_2"$
- ✓ $NO_3 + NO_3 = \#2 NO_2 + O_2$
- ✓ $HO_2H + HO = HO_2 + H_2O$
- ✓ $HO + HO_2 = H_2O + O_2$
- ✓ $HO + H_2 = HO_2 + H_2O$
- ✓ $CXO_2 + NO = NO_2 + HCHO + HO_2$
- ✓ $CXO_2 + CXO_2 = \#2 "HCHO + HO_2"$
- ✓ $RO_2R + NO = NO_2 + HO_2$
- ✓ $RO_2R + HO_2 = ROOH + O_2 + \#-3 XC$
- ✓ $RO_2R + NO_3 = NO_2 + O_2 + HO_2$
- ✓ $RO_2R + CXO_2 = HO_2 + \#75 HCHO + \#25 MEOH$
- ✓ $RO_2R + RO_2R = HO_2$
- ✓ $R_2O_2 + NO = NO_2$
- ✓ $;R_2O_2 + HO_2 = HO_2$
- ✓ $R_2O_2 + NO_3 = NO_2$
- ✓ $R_2O_2 + CXO_2 = CXO_2$
- ✓ $R_2O_2 + RO_2R = RO_2R$
- ✓ $R_2O_2 + R_2O_2 =$
- ✓ $RO_2N + NO = RNO_3$
- ✓ $RO_2N + HO_2 = ROOH + \#3 XC$
- ✓ $RO_2N + CXO_2 = HO_2 + \#25 MEOH + \#5 "MEK + PROD" + \#75 HCHO + XC$
- ✓ $RO_2N + NO_3 = NO_2 + O_2 + HO_2 + MEK + \#2 XC$
- ✓ $RO_2N + RO_2R = HO_2 + \#5 "MEK + PROD" + O_2 + XC$
- ✓ $RO_2N + R_2O_2 = RO_2N$
- ✓ $RO_2N + RO_2N = MEK + HO_2 + PROD + O_2 + \#2 XC$
- ✓ $CCO_3 + NO = CXO_2 + CO_2 + NO_2$
- ✓ $CCO_3 + HO_2 = \#75 "CO_3H + O_2" + \#25 "CO_2H + O_3"$
- ✓ $CCO_3 + NO_3 = CXO_2 + CO_2 + NO_2 + O_2$
- ✓ $CCO_3 + CXO_2 = CO_2H + HCHO + O_2$
- ✓ $CCO_3 + RO_2R = CO_2H$
- ✓ $CCO_3 + R_2O_2 = CCO_3$
- ✓ $CCO_3 + RO_2N = CO_2H + PROD$
- ✓ $CCO_3 + CCO_3 = \#2 "CXO_2 + CO_2" + O_2$
- ✓ $RCO_3 + NO_2 = PAN_2$
- ✓ $PAN_2 = RCO_3 + NO_2$
- ✓ $RCO_3 + NO = NO_2 + CCHO + RO_2R + CO_2$
- ✓ $RCO_3 + HO_2 = \#75 "RC_3H + O_2" + \#25 "RC_2H + O_3"$
- ✓ $RCO_3 + NO_3 = NO_2 + CCHO + RO_2R + CO_2 + O_2$
- ✓ $RCO_3 + CXO_2 = RC_2H + HCHO + O_2$
- ✓ $RCO_3 + RO_2R = RC_2H + O_2$
- ✓ $RCO_3 + R_2O_2 = RCO_3$
- ✓ $RCO_3 + RO_2N = RC_2H + PROD + O_2$
- ✓ $RCO_3 + CCO_3 = \#2 CO_2 + CXO_2 + CCHO + RO_2R + O_2$
- ✓ $RCO_3 + RCO_3 = \#2 "CCHO + RO_2R + CO_2"$
- ✓ $BZCO + NO_2 = PBZN$
- ✓ $PBZN = BZCO + NO_2$
- ✓ $BZCO + NO = NO_2 + CO_2 + BZO + R_2O_2$
- ✓ $BZCO + HO_2 = \#75 "RC_3H + O_2" + \#25 "RC_2H + O_3" + \#4 XC$
- ✓ $BZCO + NO_3 = NO_2 + CO_2 + BZO + R_2O_2 + O_2$
- ✓ $BZCO + CXO_2 = RC_2H + HCHO + O_2 + \#4 XC$
- ✓ $BZCO + RO_2R = RC_2H + O_2 + \#4 XC$
- ✓ $BZCO + R_2O_2 = BZCO$
- ✓ $BZCO + RO_2N = RC_2H + PROD + O_2 + \#4 XC$
- ✓ $BZCO + CCO_3 = \#2 CO_2 + CXO_2 + BZO + R_2O_2$
- ✓ $BZCO + RCO_3 = \#2 CO_2 + CCHO + RO_2R + BZO + R_2O_2$
- ✓ $BZCO + BZCO = \#2 "BZO + R_2O_2 + CO_2"$
- ✓ $MCO_3 + NO_2 = MPAN$
- ✓ $MPAN = MCO_3 + NO_2$
- ✓ $MCO_3 + NO = NO_2 + CO_2 + HCHO + CCO_3$
- ✓ $MCO_3 + HO_2 = \#75 "RC_3H + O_2" + \#25 "RC_2H + O_3" + XC$
- ✓ $MCO_3 + NO_3 = NO_2 + CO_2 + HCHO + CCO_3 + O_2$
- ✓ $MCO_3 + CXO_2 = RC_2H + HCHO + XC + O_2$
- ✓ $MCO_3 + RO_2R = RC_2H + XC$
- ✓ $MCO_3 + R_2O_2 = MCO_3$
- ✓ $MCO_3 + RO_2N = \#2 RC_2H + O_2 + \#4 XC$
- ✓ $MCO_3 + CCO_3 = \#2 CO_2 + CXO_2 + HCHO + CCO_3 + O_2$
- ✓ $MCO_3 + RCO_3 = HCHO + CCO_3 + CCHO + RO_2R + \#2 CO_2$

- ✓ MCO3 + BZCO = HCHO + CCO3 + BZO + R2O2 + #2 CO2
- ✓ MCO3 + MCO3 = #2 "HCHO + CCO3 + CO2"
- ✓ TBUO + NO2 = RNO3 + #2 XC
- ✓ TBUO = ACET + CXO2
- ✓ BZO + NO2 = NPHE
- ✓ BZO + HO2 = PHEN
- ✓ BZO = PHEN
- ✓ BZNO + NO2 = #2 XN + #6 XC
- ✓ BZNO + HO2 = NPHE
- ✓ BZNO = NPHE
- ✓ HCHO + HO = HO2 + CO + H2O
- ✓ HCHO + HO2 = HOCO
- ✓ ;HOCO = HO2 + HCHO
- ✓ HOCO + NO = HC2H + NO2 + HO2
- ✓ HCHO + NO3 = HNO3 + HO2 + CO
- ✓ CCHO + HO = CCO3 + H2O
- ✓ CCHO + NO3 = HNO3 + CCO3
- ✓ RCHO + HO = #.034 RO2R + #.001 RO2N + #.965 RCO3 + #.034 CO + #.034 CCHO + #-.003 XC
- ✓ RCHO + NO3 = HNO3 + RCO3
- ✓ ACET + HO = HCHO + CCO3 + R2O2
- ✓ MEK + HO = #.37 RO2R + #.042 RO2N + #.616 R2O2 + #.492 CCO3 + #.096 RCO3 + #.115 HCHO + #.482 CCHO + #.37 RCHO + #.287 XC
- ✓ MEOH + HO = HCHO + HO2
- ✓ COOH + HO = H2O + #.35 "HCHO + HO" + #.65 CXO2
- ✓ ROOH + HO = H2O + RCHO + #.34 RO2R + #.66 HO
- ✓ GLY + HO = #.63 HO2 + #1.26 CO + #.37 RCO3 + #-.37 XC
- ✓ GLY + NO3 = HNO3 + #.63 HO2 + #1.26 CO + #.37 RCO3 + #-.37 XC
- ✓ MGLY + HO = CO + CCO3
- ✓ MGLY + NO3 = HNO3 + CO + CCO3
- ✓ PHEN + HO = #.24 BZO + #.76 RO2R + #.23 GLY + #4.1 XC
- ✓ PHEN + NO3 = HNO3 + BZO
- ✓ CRES + HO = #.24 BZO + #.76 RO2R + #.23 MGLY + #4.87 XC
- ✓ CRES + NO3 = HNO3 + BZO + XC
- ✓ NPHE + NO3 = HNO3 + BZNO
- ✓ BALD + HO = BZCO
- ✓ BALD + NO3 = HNO3 + BZCO
- ✓ METH + HO = #.5 RO2R + #.416 CO + #.084 HCHO + #.416 MEK + #.084 MGLY + #.5 MCO3 + #-.0416 XC
- ✓ METH + O3 = #.008 HO2 + #.1 RO2R + #.208 HO + #.1 RCO3 + #.45 CO + #.117 CO2 + #.2 HCHO + #.9 MGLY + #.333 HC2H + #-.01 XC
- ✓ METH + NO3 = #.5 "HNO3 + RO2R + CO + MCO3 " + #1.5 XC + #.5 XN
- ✓ METH + O3P = RCHO + XC
- ✓ MVK + HO = #.3 RO2R + #.025 RO2N + #.675 R2O2 + #.675 CCO3 + #.3 HCHO + #.675 RCHO + #.3 MGLY + #-.0725 XC
- ✓ MVK + O3 = #.064 HO2 + #.05 RO2R + #.164 HO + #.05 RCO3 + #.475 CO + #.124 CO2 + #.1 HCHO + #.95 MGLY + #.351 HC2H + #-.05 XC
- ✓ MVK + O3P = #.45 RCHO + #.55 MEK + #.45 XC
- ✓ ISPD + HO = #.67 RO2R + #.041 RO2N + #.289 MCO3 + #.336 CO + #.055 HCHO + #.129 CCHO + #.013 RCHO + #.15 MEK + #.332 PROD + #.15 GLY + #.174 MGLY + #-.0504 XC
- ✓ ISPD + O3 = #.4 HO2 + #.048 RO2R + #.048 RCO3 + #.285 HO + #.498 CO + #.14 CO2 + #.125 HCHO + #.047 CCHO + #.21 MEK + #.023 GLY + #.742 MGLY + #.1 HC2H + #.372 RC2H + #-.33 XC
- ✓ ISPD + NO3 = #.799 RO2R + #.051 RO2N + #.15 MCO3 + #.572 CO + #.15 HNO3 + #.227 HCHO + #.218 RCHO + #.008 MGLY + #.572 RNO3 + #.28 XN + #-.815 XC
- ✓ PROD + HO = #.379 HO2 + #.473 RO2R + #.07 RO2N + #.029 CCO3 + #.049 RCO3 + #.213 HCHO + #.084 CCHO + #.558 RCHO + #.115 MEK + #.329 PROD + #.886 XC
- ✓ RNO3 + HO = #.338 NO2 + #.113 HO2 + #.376 RO2R + #.173 RO2N + #.596 R2O2 + #.01 HCHO + #.439 CCHO + #.213 RCHO + #.006 ACET + #.177 MEK + #.048 PROD + #.31 RNO3 + #.351 XN + #.56 XC
- ✓ DCB1 + HO = RCHO + RO2R + CO
- ✓ DCB1 + O3 = #1.5 HO2 + #.5 HO + #1.5 CO + #.5 CO2 + GLY
- ✓ DCB2 + HO = R2O2 + RCHO + CCO3
- ✓ DCB3 + HO = R2O2 + RCHO + CCO3
- ✓ CH4 + HO = H2O + CXO2
- ✓ ETHE + HO = RO2R + #1.61 HCHO + #.195 CCHO
- ✓ ETHE + O3 = #.12 HO + #.12 HO2 + #.5 CO + #.13 CO2 + HCHO + #.37 HC2H
- ✓ ETHE + NO3 = RO2R + RCHO + #-.1 XC + XN
- ✓ ETHE + O3P = #.5 HO2 + #.2 RO2R + #.3 CXO2 + #.491 CO + #.191 HCHO + #.25 CCHO + #.009 GLY + #.5 XC
- ✓ ISOP + HO = #.907 RO2R + #.093 RO2N + #.079 R2O2 + #.624 HCHO + #.23 METH + #.32 MVK + #.357 ISPD + #-.0167 XC
- ✓ ISOP + O3 = #.266 HO + #.066 RO2R + #.008 RO2N + #.126 R2O2 + #.192 MCO3 + #.275 CO + #.122 CO2 + #.592 HCHO + #.1 PROD + #.39 METH + #.16 MVK + #.204 HC2H + #.15 RC2H + #-.0259 XC
- ✓ ;ISOP + NO3 = #.187 NO2 + #.749 RO2R + #.064 RO2N + #.187 R2O2 + #.936 ISPD + #-.0064 XC + #.813 XN
- ✓ ISOP + O3P = #.01 RO2N + #.24 R2O2 + #.25 CXO2 + #.24 MCO3 + #.24 HCHO + #.75 PROD + #-.101 XC
- ✓ Lumped groups for alkanes/others
- ✓ ALK1 + HO = #A1OHN2 NO2 + #A1OHHO HO + #A1OHRH HO2 + #A1OHRR RO2R + #A1OHNH RO2N + #A1OHR2 R2O2 + #A1OHME CXO2 + #A1OHQ1 CCO3 + #A1OHQ2 RCO3 + #A1OHQM MCO3 + #A1OHTO TBUO + #A1OHCO CO + #A1OHC2 CO2 + #A1OHHN HNO3 + #A1OHA1 HCHO + #A1OHA2 CCHO + #A1OHA3 RCHO + #A1OHK3 ACET + #A1OHK4 MEK + #A1OHK6 PROD + #A1OHGL GLY + #A1OHMG MGLY + #A1OHBA BA CL + #A1OHPP PHEN + #A1OHCR CRES + #A1OHBL BALD + #A1OHD1 DCB1 + #A1OHD2 DCB2 + #A1OHD3 DCB3 + #A1OHMA METH + #A1OHMV MVK + #A1OHIP ISPD + #A1OHN5 RNO3 + #A1OHZ1

- $HC2H + \#A1OHZ2 CO2H + \#A1OHZ3 RC2H + \#A1OHXX INERT + \#A1OHXC XC + \#A1OHXN XN$
 ✓ $ALK2 + HO = \#A2OHN2 NO2 + \#A2OHHO HO + \#A2OHRH HO2 + \#A2OHRR RO2R + \#A2OHNRO2N + \#A2OHR2 R2O2 + \#A2OHME CXO2 + \#A2OHQ1 CCO3 + \#A2OHQ2 RCO3 + \#A2OHQM MCO3 + \#A2OHTO TBUO + \#A2OHCO CO + \#A2OHC2 CO2 + \#A2OHHN HNO3 + \#A2OHA1 HCHO + \#A2OHA2 CCHO + \#A2OHA3 RCHO + \#A2OHK3 ACET + \#A2OHK4 MEK + \#A2OHK6 PROD + \#A2OHGL GLY + \#A2OHMG MGLY + \#A2OHBA BACL + \#A2OHPPH PHEN + \#A2OHCR CRES + \#A2OHBL BALD + \#A2OHD1 DCB1 + \#A2OHD2 DCB2 + \#A2OHD3 DCB3 + \#A2OHMA METH + \#A2OHMV MVK + \#A2OHIP ISPD + \#A2OHN5 RNO3 + \#A2OHZ1 HC2H + \#A2OHZ2 CO2H + \#A2OHZ3 RC2H + \#A2OHXX INERT + \#A2OHXC XC + \#A2OHXN XN$
 ✓ $ALK3 + HO = \#A3OHN2 NO2 + \#A3OHHO HO + \#A3OHRH HO2 + \#A3OHRR RO2R + \#A3OHNRO2N + \#A3OHR2 R2O2 + \#A3OHME CXO2 + \#A3OHQ1 CCO3 + \#A3OHQ2 RCO3 + \#A3OHQM MCO3 + \#A3OHTO TBUO + \#A3OHCO CO + \#A3OHC2 CO2 + \#A3OHHN HNO3 + \#A3OHA1 HCHO + \#A3OHA2 CCHO + \#A3OHA3 RCHO + \#A3OHK3 ACET + \#A3OHK4 MEK + \#A3OHK6 PROD + \#A3OHGL GLY + \#A3OHMG MGLY + \#A3OHBA BACL + \#A3OHPPH PHEN + \#A3OHCR CRES + \#A3OHBL BALD + \#A3OHD1 DCB1 + \#A3OHD2 DCB2 + \#A3OHD3 DCB3 + \#A3OHMA METH + \#A3OHMV MVK + \#A3OHIP ISPD + \#A3OHN5 RNO3 + \#A3OHZ1 HC2H + \#A3OHZ2 CO2H + \#A3OHZ3 RC2H + \#A3OHXX INERT + \#A3OHXC XC + \#A3OHXN XN$
 ✓ $ALK4 + HO = \#A4OHN2 NO2 + \#A4OHHO HO + \#A4OHRH HO2 + \#A4OHRR RO2R + \#A4OHNRO2N + \#A4OHR2 R2O2 + \#A4OHME CXO2 + \#A4OHQ1 CCO3 + \#A4OHQ2 RCO3 + \#A4OHQM MCO3 + \#A4OHTO TBUO + \#A4OHCO CO + \#A4OHC2 CO2 + \#A4OHHN HNO3 + \#A4OHA1 HCHO + \#A4OHA2 CCHO + \#A4OHA3 RCHO + \#A4OHK3 ACET + \#A4OHK4 MEK + \#A4OHK6 PROD + \#A4OHGL GLY + \#A4OHMG MGLY + \#A4OHBA BACL + \#A4OHPPH PHEN + \#A4OHCR CRES + \#A4OHBL BALD + \#A4OHD1 DCB1 + \#A4OHD2 DCB2 + \#A4OHD3 DCB3 + \#A4OHMA METH + \#A4OHMV MVK + \#A4OHIP ISPD + \#A4OHN5 RNO3 + \#A4OHZ1 HC2H + \#A4OHZ2 CO2H + \#A4OHZ3 RC2H + \#A4OHXX INERT + \#A4OHXC XC + \#A4OHXN XN$
 ✓ $ALK5 + HO = \#A5OHN2 NO2 + \#A5OHHO HO + \#A5OHRH HO2 + \#A5OHRR RO2R + \#A5OHNRO2N + \#A5OHR2 R2O2 + \#A5OHME CXO2 + \#A5OHQ1 CCO3 + \#A5OHQ2 RCO3 + \#A5OHQM MCO3 + \#A5OHTO TBUO + \#A5OHCO CO + \#A5OHC2 CO2 + \#A5OHHN HNO3 + \#A5OHA1 HCHO + \#A5OHA2 CCHO + \#A5OHA3 RCHO + \#A5OHK3 ACET + \#A5OHK4 MEK + \#A5OHK6 PROD + \#A5OHGL GLY + \#A5OHMG MGLY + \#A5OHBA BACL + \#A5OHPPH PHEN +$
- $\#A5OHCR CRES + \#A5OHBL BALD + \#A5OHD1 DCB1 + \#A5OHD2 DCB2 + \#A5OHD3 DCB3 + \#A5OHMA METH + \#A5OHMV MVK + \#A5OHIP ISPD + \#A5OHN5 RNO3 + \#A5OHZ1 HC2H + \#A5OHZ2 CO2H + \#A5OHZ3 RC2H + \#A5OHXX INERT + \#A5OHXC XC + \#A5OHXN XN$
 ✓ **Lumped Aromatic Groups**
 ✓ $ARO1 + HO = \#B1OHN2 NO2 + \#B1OHHO HO + \#B1OHRH HO2 + \#B1OHRR RO2R + \#B1OHNRO2N + \#B1OHR2 R2O2 + \#B1OHME CXO2 + \#B1OHQ1 CCO3 + \#B1OHQ2 RCO3 + \#B1OHQM MCO3 + \#B1OHTO TBUO + \#B1OHCO CO + \#B1OHC2 CO2 + \#B1OHHN HNO3 + \#B1OHA1 HCHO + \#B1OHA2 CCHO + \#B1OHA3 RCHO + \#B1OHK3 ACET + \#B1OHK4 MEK + \#B1OHK6 PROD + \#B1OHGL GLY + \#B1OHMG MGLY + \#B1OHBA BACL + \#B1OHPPH PHEN + \#B1OHCR CRES + \#B1OHBL BALD + \#B1OHD1 DCB1 + \#B1OHD2 DCB2 + \#B1OHD3 DCB3 + \#B1OHMA METH + \#B1OHMV MVK + \#B1OHIP ISPD + \#B1OHN5 RNO3 + \#B1OHZ1 HC2H + \#B1OHZ2 CO2H + \#B1OHZ3 RC2H + \#B1OHXX INERT + \#B1OHXC XC + \#B1OHXN XN$
 ✓ $ARO2 + HO = \#B2OHN2 NO2 + \#B2OHHO HO + \#B2OHRH HO2 + \#B2OHRR RO2R + \#B2OHNRO2N + \#B2OHR2 R2O2 + \#B2OHME CXO2 + \#B2OHQ1 CCO3 + \#B2OHQ2 RCO3 + \#B2OHQM MCO3 + \#B2OHTO TBUO + \#B2OHCO CO + \#B2OHC2 CO2 + \#B2OHHN HNO3 + \#B2OHA1 HCHO + \#B2OHA2 CCHO + \#B2OHA3 RCHO + \#B2OHK3 ACET + \#B2OHK4 MEK + \#B2OHK6 PROD + \#B2OHGL GLY + \#B2OHMG MGLY + \#B2OHBA BACL + \#B2OHPPH PHEN + \#B2OHCR CRES + \#B2OHBL BALD + \#B2OHD1 DCB1 + \#B2OHD2 DCB2 + \#B2OHD3 DCB3 + \#B2OHMA METH + \#B2OHMV MVK + \#B2OHIP ISPD + \#B2OHN5 RNO3 + \#B2OHZ1 HC2H + \#B2OHZ2 CO2H + \#B2OHZ3 RC2H + \#B2OHXX INERT + \#B2OHXC XC + \#B2OHXN XN$
 ✓ **Lumped Alkene Groups**
 ✓ $OLE1 + HO = \#O1OHN2 NO2 + \#O1OHNO NO + \#O1OHHO HO + \#O1OHRH HO2 + \#O1OHRR RO2R + \#O1OHNR RO2N + \#O1OHR2 R2O2 + \#O1OHME CXO2 + \#O1OHQ1 CCO3 + \#O1OHQ2 RCO3 + \#O1OHQM MCO3 + \#O1OHTO TBUO + \#O1OHCO CO + \#O1OHC2 CO2 + \#O1OHHN HNO3 + \#O1OHA1 HCHO + \#O1OHA2 CCHO + \#O1OHA3 RCHO + \#O1OHK3 ACET + \#O1OHK4 MEK + \#O1OHK6 PROD + \#O1OHGL GLY + \#O1OHMG MGLY + \#O1OHBA BACL + \#O1OHPPH PHEN + \#O1OHCR CRES + \#O1OHBL BALD + \#O1OHD1 DCB1 + \#O1OHD2 DCB2 + \#O1OHD3 DCB3 + \#O1OHMA METH + \#O1OHMV MVK + \#O1OHIP ISPD + \#O1OHN5 RNO3 + \#O1OHZ1 HC2H + \#O1OHZ2 CO2H + \#O1OHZ3 RC2H + \#O1OHXX INERT + \#O1OHXC XC + \#O1OHXN XN$
 ✓ $OLE1 + O3 = \#O1O3N2 NO2 + \#O1O3NO NO + \#O1O3HO HO + \#O1O3RH HO2 + \#O1O3RR RO2R + \#O1O3NR RO2N + \#O1O3R2 R2O2 + \#O1O3ME CXO2 + \#O1O3Q1$

- CCO3 + #O1O3Q2 RCO3 + #O1O3QM MCO3 + #O1O3TO TBUO + #O1O3CO CO + #O1O3C2 CO2 + #O1O3HN HNO3 + #O1O3A1 HCHO + #O1O3A2 CCHO + #O1O3A3 RCHO + #O1O3K3 ACET + #O1O3K4 MEK + #O1O3K6 PROD + #O1O3GL GLY + #O1O3MG MGLY + #O1O3BA BACL + #O1O3PH PHEN + #O1O3CR CRES + #O1O3BL BALD + #O1O3D1 DCB1 + #O1O3D2 DCB2 + #O1O3D3 DCB3 + #O1O3MA METH + #O1O3MV MVK + #O1O3IP ISPD + #O1O3N5 RNO3 + #O1O3Z1 HC2H + #O1O3Z2 CO2H + #O1O3Z3 RC2H + #O1O3XX INERT + #O1O3XC XC + #O1O3XN XN
- ✓ OLE1 + NO3 = #O1N3N2 NO2 + #O1N3NO NO + #O1N3HO HO + #O1N3RH HO2 + #O1N3RR RO2R + #O1N3NR RO2N + #O1N3R2 R2O2 + #O1N3ME CXO2 + #O1N3Q1 CCO3 + #O1N3Q2 RCO3 + #O1N3QM MCO3 + #O1N3TO TBUO + #O1N3CO CO + #O1N3C2 CO2 + #O1N3HN HNO3 + #O1N3A1 HCHO + #O1N3A2 CCHO + #O1N3A3 RCHO + #O1N3K3 ACET + #O1N3K4 MEK + #O1N3K6 PROD + #O1N3GL GLY + #O1N3MG MGLY + #O1N3BA BACL + #O1N3PH PHEN + #O1N3CR CRES + #O1N3BL BALD + #O1N3D1 DCB1 + #O1N3D2 DCB2 + #O1N3D3 DCB3 + #O1N3MA METH + #O1N3MV MVK + #O1N3IP ISPD + #O1N3N5 RNO3 + #O1N3Z1 HC2H + #O1N3Z2 CO2H + #O1N3Z3 RC2H + #O1N3XX INERT + #O1N3XC XC + #O1N3XN XN
- ✓ OLE1 + O3P = #O1OPN2 NO2 + #O1OPNO NO + #O1OPHO HO + #O1OPRH HO2 + #O1OPRR RO2R + #O1OPNR RO2N + #O1OPR2 R2O2 + #O1OPME CXO2 + #O1OPQ1 CCO3 + #O1OPQ2 RCO3 + #O1OPQM MCO3 + #O1OPTO TBUO + #O1OPCO CO + #O1OPC2 CO2 + #O1OPHN HNO3 + #O1OPA1 HCHO + #O1OPA2 CCHO + #O1OPA3 RCHO + #O1OPK3 ACET + #O1OPK4 MEK + #O1OPK6 PROD + #O1OPGL GLY + #O1OPMG MGLY + #O1OPBA BACL + #O1OPPH PHEN + #O1OPCR CRES + #O1OPBL BALD + #O1OPD1 DCB1 + #O1OPD2 DCB2 + #O1OPD3 DCB3 + #O1OPMA METH + #O1OPMV MVK + #O1OPI IPSPD + #O1OPN5 RNO3 + #O1OPZ1 HC2H + #O1OPZ2 CO2H + #O1OPZ3 RC2H + #O1OPXX INERT + #O1OPXC XC + #O1OPXN XN
- ✓ OLE2 + HO = #O2OHN2 NO2 + #O2OHNO NO + #O2OHHO HO + #O2OHRH HO2 + #O2OHRR RO2R + #O2OHRN RO2N + #O2OHR2 R2O2 + #O2OHME CXO2 + #O2OHQ1 CCO3 + #O2OHQ2 RCO3 + #O2OHQM MCO3 + #O2OHTO TBUO + #O2OHCO CO + #O2OHC2 CO2 + #O2OHHN HNO3 + #O2OHA1 HCHO + #O2OHA2 CCHO + #O2OHA3 RCHO + #O2OHK3 ACET + #O2OHK4 MEK + #O2OHK6 PROD + #O2OHGL GLY + #O2OHMG MGLY + #O2OHBA BACL + #O2OHPH PHEN + #O2OHCR CRES + #O2OHBL BALD + #O2OHD1 DCB1 + #O2OHD2 DCB2 + #O2OHD3 DCB3 + #O2OHMA METH + #O2OHMV MVK + #O2OHIP ISPD + #O2OHN5 RNO3 + #O2OHZ1 HC2H + #O2OHZ2 CO2H + #O2OHZ3 RC2H + #O2OHXX INERT + #O2OHXC XC + #O2OHXN XN
- ✓ OLE2 + O3 = #O2O3N2 NO2 + #O2O3NO NO + #O2O3HO HO + #O2O3RH HO2 + #O2O3RR RO2R + #O2O3NR RO2N + #O2O3R2 R2O2 + #O2O3ME CXO2 + #O2O3Q1 CCO3 + #O2O3Q2 RCO3 + #O2O3QM MCO3 + #O2O3TO TBUO + #O2O3CO CO + #O2O3C2 CO2 + #O2O3HN HNO3 + #O2O3A1 HCHO + #O2O3A2 CCHO + #O2O3A3 RCHO + #O2O3K3 ACET + #O2O3K4 MEK + #O2O3K6 PROD + #O2O3GL GLY + #O2O3MG MGLY + #O2O3BA BACL + #O2O3PH PHEN + #O2O3CR CRES + #O2O3BL BALD + #O2O3D1 DCB1 + #O2O3D2 DCB2 + #O2O3D3 DCB3 + #O2O3MA METH + #O2O3MV MVK + #O2O3IP ISPD + #O2O3N5 RNO3 + #O2O3Z1 HC2H + #O2O3Z2 CO2H + #O2O3Z3 RC2H + #O2O3XX INERT + #O2O3XC XC + #O2O3XN XN
- ✓ OLE2 + NO3 = #O2N3N2 NO2 + #O2N3NO NO + #O2N3HO HO + #O2N3RH HO2 + #O2N3RR RO2R + #O2N3NR RO2N + #O2N3R2 R2O2 + #O2N3ME CXO2 + #O2N3Q1 CCO3 + #O2N3Q2 RCO3 + #O2N3QM MCO3 + #O2N3TO TBUO + #O2N3CO CO + #O2N3C2 CO2 + #O2N3HN HNO3 + #O2N3A1 HCHO + #O2N3A2 CCHO + #O2N3A3 RCHO + #O2N3K3 ACET + #O2N3K4 MEK + #O2N3K6 PROD + #O2N3GL GLY + #O2N3MG MGLY + #O2N3BA BACL + #O2N3PH PHEN + #O2N3CR CRES + #O2N3BL BALD + #O2N3D1 DCB1 + #O2N3D2 DCB2 + #O2N3D3 DCB3 + #O2N3MA METH + #O2N3MV MVK + #O2N3IP ISPD + #O2N3N5 RNO3 + #O2N3Z1 HC2H + #O2N3Z2 CO2H + #O2N3Z3 RC2H + #O2N3XX INERT + #O2N3XC XC + #O2N3XN XN
- ✓ OLE2 + O3P = #O2OPN2 NO2 + #O2OPNO NO + #O2OPHO HO + #O2OPRH HO2 + #O2OPRR RO2R + #O2OPNR RO2N + #O2OPR2 R2O2 + #O2OPME CXO2 + #O2OPQ1 CCO3 + #O2OPQ2 RCO3 + #O2OPQM MCO3 + #O2OPTO TBUO + #O2OPCO CO + #O2OPC2 CO2 + #O2OPHN HNO3 + #O2OPA1 HCHO + #O2OPA2 CCHO + #O2OPA3 RCHO + #O2OPK3 ACET + #O2OPK4 MEK + #O2OPK6 PROD + #O2OPGL GLY + #O2OPMG MGLY + #O2OPBA BACL + #O2OPPH PHEN + #O2OPCR CRES + #O2OPBL BALD + #O2OPD1 DCB1 + #O2OPD2 DCB2 + #O2OPD3 DCB3 + #O2OPMA METH + #O2OPMV MVK + #O2OPIP ISPD + #O2OPN5 RNO3 + #O2OPZ1 HC2H + #O2OPZ2 CO2H + #O2OPZ3 RC2H + #O2OPXX INERT + #O2OPXC XC + #O2OPXN XN
- ✓ Lumped terpene group
- ✓ TRP1 + HO = #T1OHN2 NO2 + #T1OHNO NO + #T1OHHO HO + #T1OHRH HO2 + #T1OHRR RO2R + #T1OHNR RO2N + #T1OHR2 R2O2 + #T1OHME CXO2 + #T1OHQ1 CCO3 + #T1OHQ2 RCO3 + #T1OHQM MCO3 + #T1OHTO TBUO + #T1OHCO CO + #T1OHC2 CO2 + #T1OHHN HNO3 + #T1OHA1 HCHO + #T1OHA2 CCHO + #T1OHA3 RCHO + #T1OHK3 ACET + #T1OHK4 MEK + #T1OHK6 PROD + #T1OHGL GLY + #T1OHMG MGLY + #T1OHBA BACL + #T1OHPH PHEN + #T1OHCR CRES + #T1OHBL BALD + #T1OHD1 DCB1 + #T1OHD2 DCB2 + #T1OHD3 DCB3 + #T1OHMA METH + #T1OHMV MVK + #T1OHIP ISPD + #T1OHN5 RNO3 + #T1OHZ1 HC2H + #T1OHZ2 CO2H + #T1OHZ3 RC2H + #T1OHXX INERT + #T1OHXC XC + #T1OHXN XN

- ✓ TRP1 + O3 = #T1O3N2 NO2 + #T1O3NO NO + #T1O3HO HO + #T1O3RH HO2 + #T1O3RR RO2R + #T1O3NR RO2N + #T1O3R2 R2O2 + #T1O3ME CXO2 + #T1O3Q1 CCO3 + #T1O3Q2 RCO3 + #T1O3QM MCO3 + #T1O3TO TBUO + #T1O3CO CO + #T1O3C2 CO2 + #T1O3HN HNO3 + #T1O3A1 HCHO + #T1O3A2 CCHO + #T1O3A3 RCHO + #T1O3K3 ACET + #T1O3K4 MEK + #T1O3K6 PROD + #T1O3GL GLY + #T1O3MG MGLY + #T1O3BA BACL + #T1O3PH PHEN + #T1O3CR CRES + #T1O3BL BALD + #T1O3D1 DCB1 + #T1O3D2 DCB2 + #T1O3D3 DCB3 + #T1O3MA METH + #T1O3MV MVK + #T1O3IP ISPD + #T1O3N5 RNO3 + #T1O3Z1 HC2H + #T1O3Z2 CO2H + #T1O3Z3 RC2H + #T1O3XX INERT + #T1O3XC XC + #T1O3XN XN
- ✓ TRP1 + NO3 = #T1N3N2 NO2 + #T1N3NO NO + #T1N3HO HO + #T1N3RH HO2 + #T1N3RR RO2R + #T1N3NR RO2N + #T1N3R2 R2O2 + #T1N3ME CXO2 + #T1N3Q1 CCO3 + #T1N3Q2 RCO3 + #T1N3QM MCO3 + #T1N3TO TBUO + #T1N3CO CO + #T1N3C2 CO2 + #T1N3HN HNO3 + #T1N3A1 HCHO + #T1N3A2 CCHO + #T1N3A3 RCHO + #T1N3K3 ACET + #T1N3K4 MEK + #T1N3K6 PROD + #T1N3GL GLY + #T1N3MG MGLY + #T1N3BA BACL + #T1N3PH PHEN + #T1N3CR CRES + #T1N3BL BALD + #T1N3D1 DCB1 + #T1N3D2 DCB2 + #T1N3D3 DCB3 + #T1N3MA METH + #T1N3MV MVK + #T1N3IP ISPD + #T1N3N5 RNO3 + #T1N3Z1 HC2H + #T1N3Z2 CO2H + #T1N3Z3 RC2H + #T1N3XX INERT + #T1N3XC XC + #T1N3XN XN
- ✓ TRP1 + O3P = #T1OPN2 NO2 + #T1OPNO NO + #T1OPHO HO + #T1OPRH HO2 + #T1OPRR RO2R + #T1OPNR RO2N + #T1OPR2 R2O2 + #T1OPME CXO2 + #T1OPQ1 CCO3 + #T1OPQ2 RCO3 + #T1OPQM MCO3 + #T1OPTO TBUO + #T1OPCO CO + #T1OPC2 CO2 + #T1OPHN HNO3 + #T1OPA1 HCHO + #T1OPA2 CCHO + #T1OPA3 RCHO + #T1OPK3 ACET + #T1OPK4 MEK + #T1OPK6 PROD + #T1OPGL GLY + #T1OPMG MGLY + #T1OPBA BACL + #T1OPPH PHEN + #T1OPCR CRES + #T1OPBL BALD + #T1OPD1 DCB1 + #T1OPD2 DCB2 + #T1OPD3 DCB3 + #T1OPMA METH + #T1OPMV MVK + #T1OPIP ISPD + #T1OPN5 RNO3 + #T1OPZ1 HC2H + #T1OPZ2 CO2H + #T1OPZ3 RC2H + #T1OPXX INERT + #T1OPXC XC + #T1OPXN XN
- ✓ Lumped aldehyde group
- ✓ ALD1 + HO = #L1OHN2 NO2 + #L1OHNO NO + #L1OHHO HO + #L1OHRH HO2 + #L1OHRR RO2R + #L1OHNR RO2N + #L1OHR2 R2O2 + #L1OHME CXO2 + #L1OHQ1 CCO3 + #L1OHQ2 RCO3 + #L1OHQM MCO3 + #L1OHTO TBUO + #L1OHCO CO + #L1OHC2 CO2 + #L1OHHN HNO3 + #L1OHA1 HCHO + #L1OHA2 CCHO + #L1OHA3 RCHO + #L1OHK3 ACET + #L1OHK4 MEK + #L1OHK6 PROD + #L1OHGL GLY + #L1OHMG MGLY + #L1OHBA BACL + #L1OHPPH PHEN + #L1OHCR CRES + #L1OHBL BALD + #L1OHD1 DCB1 + #L1OHD2 DCB2 + #L1OHD3 DCB3 + #L1OHMA METH + #L1OHMV MVK + #L1OHIP ISPD + #L1OHN5 RNO3 + #L1OHZ1 HC2H + #L1OHZ2 CO2H + #L1OHZ3 RC2H + #L1OHXX INERT + #L1OHXC XC + #L1OHXN XN
- ✓ ALD1 + NO3 = #L1N3N2 NO2 + #L1N3NO NO + #L1N3HO HO + #L1N3RH HO2 + #L1N3RR RO2R + #L1N3NR RO2N + #L1N3R2 R2O2 + #L1N3ME CXO2 + #L1N3Q1 CCO3 + #L1N3Q2 RCO3 + #L1N3QM MCO3 + #L1N3TO TBUO + #L1N3CO CO + #L1N3C2 CO2 + #L1N3HN HNO3 + #L1N3A1 HCHO + #L1N3A2 CCHO + #L1N3A3 RCHO + #L1N3K3 ACET + #L1N3K4 MEK + #L1N3K6 PROD + #L1N3GL GLY + #L1N3MG MGLY + #L1N3BA BACL + #L1N3PH PHEN + #L1N3CR CRES + #L1N3BL BALD + #L1N3D1 DCB1 + #L1N3D2 DCB2 + #L1N3D3 DCB3 + #L1N3MA METH + #L1N3MV MVK + #L1N3IP ISPD + #L1N3N5 RNO3 + #L1N3Z1 HC2H + #L1N3Z2 CO2H + #L1N3Z3 RC2H + #L1N3XX INERT + #L1N3XC XC + #L1N3XN XN
- ✓ ALD1 + HV = #L1HVN2 NO2 + #L1HVNO NO + #L1HVHO HO + #L1HVRH HO2 + #L1HVRR RO2R + #L1HVN R RO2N + #L1HVR2 R2O2 + #L1HVME CXO2 + #L1HVQ1 CCO3 + #L1HVQ2 RCO3 + #L1HVQM MCO3 + #L1HVTO TBUO + #L1HVCO CO + #L1HVC2 CO2 + #L1HVHN HNO3 + #L1HVA1 HCHO + #L1HVA2 CCHO + #L1HVA3 RCHO + #L1HVK3 ACET + #L1HVK4 MEK + #L1HVK6 PROD + #L1HVGL GLY + #L1HVMG MGLY + #L1HVBA BACL + #L1HVPH PHEN + #L1HVCR CRES + #L1HVBL BALD + #L1HVD1 DCB1 + #L1HVD2 DCB2 + #L1HVD3 DCB3 + #L1HVMA METH + #L1HVMV MVK + #L1HVIP ISPD + #L1HVN5 RNO3 + #L1HVZ1 HC2H + #L1HVZ2 CO2H + #L1HVZ3 RC2H + #L1HVXX INERT + #L1HVXC XC + #L1HVXN XN
- ✓ Lumped ketone group
- ✓ KET1 + HO = #K1OHN2 NO2 + #K1OHNO NO + #K1OHHO HO + #K1OHRH HO2 + #K1OHRR RO2R + #K1OHNR RO2N + #K1OHR2 R2O2 + #K1OHME CXO2 + #K1OHQ1 CCO3 + #K1OHQ2 RCO3 + #K1OHQM MCO3 + #K1OHTO TBUO + #K1OHCO CO + #K1OHC2 CO2 + #K1OHHN HNO3 + #K1OHA1 HCHO + #K1OHA2 CCHO + #K1OHA3 RCHO + #K1OHK3 ACET + #K1OHK4 MEK + #K1OHK6 PROD + #K1OHGL GLY + #K1OHMG MGLY + #K1OHBA BACL + #K1OHPPH PHEN + #K1OHCR CRES + #K1OHBL BALD + #K1OHD1 DCB1 + #K1OHD2 DCB2 + #K1OHD3 DCB3 + #K1OHMA METH + #K1OHMV MVK + #K1OHIP ISPD + #K1OHN5 RNO3 + #K1OHZ1 HC2H + #K1OHZ2 CO2H + #K1OHZ3 RC2H + #K1OHXX INERT + #K1OHXC XC + #K1OHXN XN
- ✓ KET1 + NO3 = #K1N3N2 NO2 + #K1N3NO NO + #K1N3HO HO + #K1N3RH HO2 + #K1N3RR RO2R + #K1N3NR RO2N + #K1N3R2 R2O2 + #K1N3ME CXO2 + #K1N3Q1 CCO3 + #K1N3Q2 RCO3 + #K1N3QM MCO3 + #K1N3TO TBUO + #K1N3CO CO + #K1N3C2 CO2 + #K1N3HN HNO3 + #K1N3A1 HCHO + #K1N3A2 CCHO + #K1N3A3 RCHO + #K1N3K3 ACET + #K1N3K4 MEK + #K1N3K6 PROD + #K1N3GL GLY + #K1N3MG MGLY + #K1N3BA BACL + #K1N3PH PHEN + #K1N3CR CRES +

- #K1N3BL BALD + #K1N3D1 DCB1 + #K1N3D2 DCB2 + #K1N3D3 DCB3 + #K1N3MA METH + #K1N3MV MVK + #K1N3IP ISPD + #K1N3N5 RNO3 + #K1N3Z1 HC2H + #K1N3Z2 CO2H + #K1N3Z3 RC2H + #K1N3XX INERT + #K1N3XC XC + #K1N3XN XN
- ✓ KET1 + HV = #K1HVN2 NO2 + #K1HVNO NO + #K1HVHO HO + #K1HVRH HO2 + #K1HVRR RO2R + #K1HVN2 RO2N + #K1HVR2 R2O2 + #K1HVME CXO2 + #K1HVQ1 CCO3 + #K1HVQ2 RCO3 + #K1HVQM MCO3 + #K1HVTO TBUO + #K1HVCO CO + #K1HVC2 CO2 + #K1HVHN HNO3 + #K1HVA1 HCHO + #K1HVA2 CCHO + #K1HVA3 RCHO + #K1HVK3 ACET + #K1HVK4 MEK + #K1HVK6 PROD + #K1HVGL GLY + #K1HVMG MGLY + #K1HVBA BACL + #K1HVPH PHEN + #K1HVCR CRES + #K1HVBL BALD + #K1HVD1 DCB1 + #K1HVD2 DCB2 + #K1HVD3 DCB3 + #K1HVMA METH + #K1HVMV MVK + #K1HVIP ISPD + #K1HVN5 RNO3 + #K1HVZ1 HC2H + #K1HVZ2 CO2H + #K1HVZ3 RC2H + #K1HVXX INERT + #K1HVXC XC + #K1HVXN XN
- ✓ Lumped group for acroleins
- ✓ ACR1 + HO = #R1OHN2 NO2 + #R1OHNO NO + #R1OHHO HO + #R1OHRH HO2 + #R1OHRR RO2R + #R1OHN2 RO2N + #R1OHR2 R2O2 + #R1OHME CXO2 + #R1OHQ1 CCO3 + #R1OHQ2 RCO3 + #R1OHQM MCO3 + #R1OHTO TBUO + #R1OHCO CO + #R1OHC2 CO2 + #R1OHHN HNO3 + #R1OHA1 HCHO + #R1OHA2 CCHO + #R1OHA3 RCHO + #R1OHK3 ACET + #R1OHK4 MEK + #R1OHK6 PROD + #R1OHGL GLY + #R1OHMG MGLY + #R1OHBA BACL + #R1OHPH PHEN + #R1OHCR CRES + #R1OHBL BALD + #R1OHD1 DCB1 + #R1OHD2 DCB2 + #R1OHD3 DCB3 + #R1OHMA METH + #R1OHMV MVK + #R1OHIP ISPD + #R1OHN5 RNO3 + #R1OHZ1 HC2H + #R1OHZ2 CO2H + #R1OHZ3 RC2H + #R1OHXX INERT + #R1OHXC XC + #R1OHXN XN
- ✓ ACR1 + O3 = #R1O3N2 NO2 + #R1O3NO NO + #R1O3HO HO + #R1O3RH HO2 + #R1O3RR RO2R + #R1O3NR RO2N + #R1O3R2 R2O2 + #R1O3ME CXO2 + #R1O3Q1 CCO3 + #R1O3Q2 RCO3 + #R1O3QM MCO3 + #R1O3TO TBUO + #R1O3CO CO + #R1O3C2 CO2 + #R1O3HN HNO3 + #R1O3A1 HCHO + #R1O3A2 CCHO + #R1O3A3 RCHO + #R1O3K3 ACET + #R1O3K4 MEK + #R1O3K6 PROD + #R1O3GL GLY + #R1O3MG MGLY + #R1O3BA BACL + #R1O3PH PHEN + #R1O3CR CRES + #R1O3BL BALD + #R1O3D1 DCB1 + #R1O3D2 DCB2 + #R1O3D3 DCB3 + #R1O3MA METH + #R1O3MV MVK + #R1O3IP ISPD + #R1O3N5 RNO3 + #R1O3Z1 HC2H + #R1O3Z2 CO2H + #R1O3Z3 RC2H + #R1O3XX INERT + #R1O3XC XC + #R1O3XN XN
- ✓ ACR1 + NO3 = #R1N3N2 NO2 + #R1N3NO NO + #R1N3HO HO + #R1N3RH HO2 + #R1N3RR RO2R + #R1N3NR RO2N + #R1N3R2 R2O2 + #R1N3ME CXO2 + #R1N3Q1 CCO3 + #R1N3Q2 RCO3 + #R1N3QM MCO3 + #R1N3TO TBUO + #R1N3CO CO + #R1N3C2 CO2 + #R1N3HN HNO3 + #R1N3A1 HCHO + #R1N3A2 CCHO + #R1N3A3 RCHO + #R1N3K3 ACET + #R1N3K4 MEK + #R1N3K6 PROD + #R1N3GL GLY + #R1N3MG MGLY + #R1N3BA BACL + #R1N3PH PHEN + #R1N3CR CRES + #R1N3BL BALD + #R1N3D1 DCB1 + #R1N3D2 DCB2 + #R1N3D3 DCB3 + #R1N3MA METH + #R1N3MV MVK + #R1N3IP ISPD + #R1N3N5 RNO3 + #R1N3Z1 HC2H + #R1N3Z2 CO2H + #R1N3Z3 RC2H + #R1N3XX INERT + #R1N3XC XC + #R1N3XN XN
- ✓ ACR1 + O3P = #R1OPN2 NO2 + #R1OPNO NO + #R1OPHO HO + #R1OPRH HO2 + #R1OPRR RO2R + #R1OPNR RO2N + #R1OPR2 R2O2 + #R1OPME CXO2 + #R1OPQ1 CCO3 + #R1OPQ2 RCO3 + #R1OPQM MCO3 + #R1OPTO TBUO + #R1OPCO CO + #R1OPC2 CO2 + #R1OPHN HNO3 + #R1OPA1 HCHO + #R1OPA2 CCHO + #R1OPA3 RCHO + #R1OPK3 ACET + #R1OPK4 MEK + #R1OPK6 PROD + #R1OPGL GLY + #R1OPMG MGLY + #R1OPBA BACL + #R1OPPH PHEN + #R1OPCR CRES + #R1OPBL BALD + #R1OPD1 DCB1 + #R1OPD2 DCB2 + #R1OPD3 DCB3 + #R1OPMA METH + #R1OPMV MVK + #R1OPIP ISPD + #R1OPN5 RNO3 + #R1OPZ1 HC2H + #R1OPZ2 CO2H + #R1OPZ3 RC2H + #R1OPXX INERT + #R1OPXC XC + #R1OPXN XN
- ✓ ACR1 + HV = #R1HVN2 NO2 + #R1HVNO NO + #R1HVHO HO + #R1HVRH HO2 + #R1HVRR RO2R + #R1HVN2 RO2N + #R1HVR2 R2O2 + #R1HVME CXO2 + #R1HVQ1 CCO3 + #R1HVQ2 RCO3 + #R1HVQM MCO3 + #R1HVTO TBUO + #R1HVCO CO + #R1HVC2 CO2 + #R1HVHN HNO3 + #R1HVA1 HCHO + #R1HVA2 CCHO + #R1HVA3 RCHO + #R1HVK3 ACET + #R1HVK4 MEK + #R1HVK6 PROD + #R1HVGL GLY + #R1HVMG MGLY + #R1HVBA BACL + #R1HVPH PHEN + #R1HVCR CRES + #R1HVBL BALD + #R1HVD1 DCB1 + #R1HVD2 DCB2 + #R1HVD3 DCB3 + #R1HVMA METH + #R1HVMV MVK + #R1HVIP ISPD + #R1HVN5 RNO3 + #R1HVZ1 HC2H + #R1HVZ2 CO2H + #R1HVZ3 RC2H + #R1HVXX INERT + #R1HVXC XC + #R1HVXN XN
- ✓ .

ANNEXE 5 : Pré-processeurs 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

REGIONTOP: donne la hauteur du domaine ,H, pour chaque cellule, 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 m au dessus de la hauteur d'inversion maximale.

WIND: contient les composants 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 |Vmax| pour toute la grille et la vitesse moyenne |Vmoy| 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 valeurs 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 JNO₂
- ✓ La « classe d'exposition », définie à partir des observations sur la couverture nuageuse et l'angle solaire zénithal.
- ✓ La 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 anthropiques surfaciques ou linéaires (transports, résidentiel...) routier et les émissions d'origine naturelle (sources dites « biogéniques »).

PTSOURCE : regroupe les émissions des sources dites « ponctuelles », et les sources « élevées ». Il représente donc 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.

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 lors du premier jour de l'épisode de pollution par l'ozone afin de minimiser les effets des concentrations initiales.

Fichiers de vitesse de réaction :

CHEMPARAM: contient les informations requises par l'algorithme numérique utilisé pour résoudre le mécanisme cinétique de l'UAM : les constantes de vitesses à une température donnée, l'énergie d'activation, pour les réactions thermiques. Les constantes de photolyses propres aux réactions photochimiques sont traitées dans un module à part contenant les valeurs des fréquences de photolyses.

Fichiers de contrôle de simulation :

SIMCONTROL: fixe pour chaque simulation, les informations de contrôle général, telles que le temps de simulation total, les options de calcul ou les pas de temps utilisés. Il est généralement le dernier fichier préparé avant de lancer le calcul.