

---

# Cours VET

## « Environnement atmosphérique et qualité de l'air »

### Pollution photochimique Les polluants gazeux

Christian Seigneur  
Cerea

# Le « smog » photochimique

---



« **Smog** » : Smoke + fog

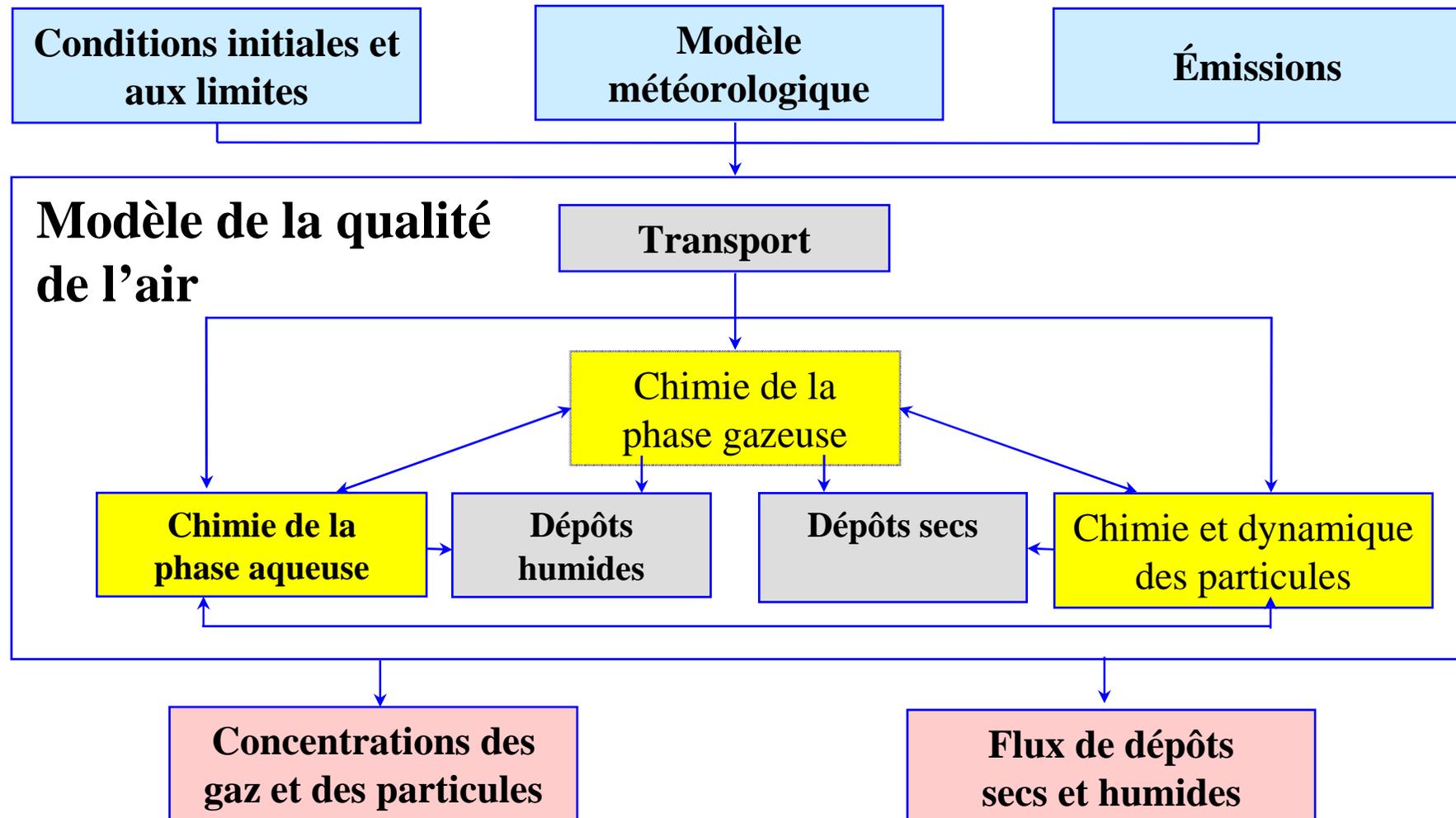
Polluants + rayonnement solaire => pollution **photochimique**



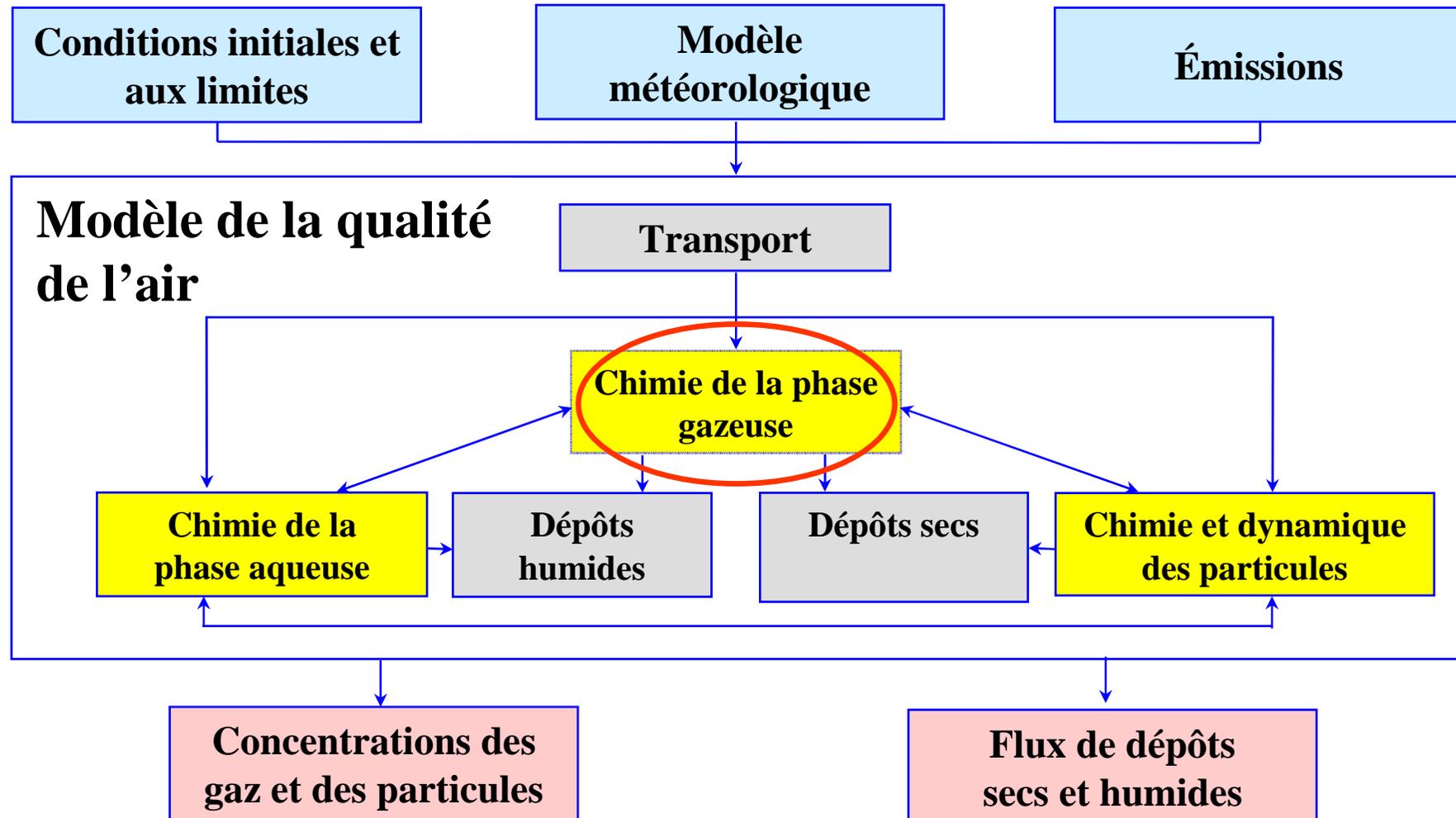
Smog photochimique :

- des polluants gazeux (ozone, acroléine, formaldéhyde...)
- des particules

# Représentation schématique d'un modèle de pollution atmosphérique



# Représentation schématique d'un modèle de pollution atmosphérique



# Plan

---

- Chimie de la phase gazeuse : pollution photochimique
  - Généralités sur les espèces chimiques dans l'atmosphère
  - Pouvoir oxydant de l'atmosphère et temps de vie des espèces
  - Smog photochimique : Chimie troposphérique de l'ozone
  - Les mécanismes chimiques en modélisation
  - Régimes chimiques de l'ozone et politiques publiques environnementales

# Composition chimique de l'atmosphère

---

## Composition chimique de l'air sec en 2000

Espèce	Symbole	Fraction molaire
Azote	N <sub>2</sub>	780 000 ppmv
Oxygène	O <sub>2</sub>	210 000 ppmv
Argon	Ar	9300 ppmv
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	365 ppmv
Ozone	O <sub>3</sub>	1 ppbv-10 ppmv
Méthane	CH <sub>4</sub>	1.8 ppmv
Protoxyde d'azote	N <sub>2</sub> O	314 ppbv

1 ppmv = 10<sup>-6</sup> atm ; 1 ppbv = 10<sup>-9</sup> atm

# Groupes de polluants

---

- $\text{NO}_x$  : NO et  $\text{NO}_2$
- $\text{NO}_y$  : tous les oxydes d'azotes (sauf  $\text{N}_2\text{O}$ ), c'est-à-dire NO,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{N}_2\text{O}_5$ , nitrates organiques
- $\text{NO}_z$  :  $\text{NO}_y - \text{NO}_x$
- $\text{SO}_x$  :  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$  et  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- COV : les composés organiques volatils, c'est-à-dire des alcanes, alcènes, aldéhydes, alcools, composés aromatiques, etc.
- HC : hydrocarbures (composés organiques avec C et H)
- NMHC : hydrocarbures non-méthaniques

# Polluants primaires et secondaires

---

- Polluants primaires : ils sont émis directement dans l'atmosphère
  - NO et NO<sub>2</sub> (NO<sub>x</sub>), SO<sub>2</sub>, COV (par exemple, HCHO, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), etc.
- Polluants secondaires : ils sont formés par des réactions chimiques dans l'atmosphère
  - O<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub>, HCHO, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>, etc.

# Importance de l'ozone atmosphérique

---

- Propriété radiative dans la haute atmosphère (stratosphère) : problème de la destruction de l'ozone stratosphérique
- Polluant dans les basses couches de l'atmosphère (troposphère) : effets néfastes sur la santé (irritant pulmonaire) et sur la végétation
  - C'est le principal composant du « smog photochimique »
- L'ozone est un précurseur de OH
  - OH est le principal oxydant menant à la formation du « smog photochimique »

# Chimie diurne et chimie nocturne

---

- Chimie diurne :
  - Photolyse => atomes et radicaux => grande réactivité chimique de l'atmosphère
- Chimie nocturne
  - Pas de photolyse => peu de radicaux => faible réactivité de l'atmosphère

# Pouvoir oxydant de l'atmosphère

---

- Le « nettoyage » de l'atmosphère se fait principalement à travers l'oxydation des espèces organiques et minérales
  - Composés organiques => CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O
  - Composés minéraux => acides, nitrates, sulfates...
- Les trois oxydants principaux sont : OH, O<sub>3</sub> et NO<sub>3</sub>
  - OH principalement le jour (produit par la photolyse)
  - O<sub>3</sub> le jour et la nuit
  - NO<sub>3</sub> principalement la nuit (détruit par la photolyse)

# Temps de vie chimique et temps de demi-réaction

---

- Temps de demi-réaction : c'est le temps nécessaire pour que la moitié de la concentration initiale ait disparu



$$d[X]/dt = -k [X] [OH]$$

$$[X] = [X_0] \exp(-k[OH]t)$$

$$[X] = [X_0] / 2 \quad \Rightarrow \quad \exp(-k[OH]t) = 1/2$$

$$t_{1/2} = \ln(2) / (k[OH])$$

Le temps de demi-réaction est la médiane des temps de réaction individuels de toutes les molécules X

# Temps de vie chimique et temps de demi-réaction

---

- Temps de vie (ou de séjour) chimique : c'est le temps caractéristique du processus chimique :  $[X] = [X_0] \exp(-k[\text{OH}]t) \Rightarrow t_v = 1 / (k[\text{OH}])$
- Soit  $E(t)$  la distribution normalisée des temps de réaction individuels de toutes les molécules  $X$  ; par définition, elle est proportionnelle à la concentration  $[X]$  :  $E(t) = A \exp(-k[\text{OH}]t)$  et l'intégrale de  $E(t)$  de  $t = 0$  à  $t = \infty$  est égale à 1. Il en découle :  $E(t) = k[\text{OH}] \exp(-k[\text{OH}]t)$
- Le temps moyen de réaction de toutes les molécules  $X$  est alors :

$$t_{\text{moyen}} = \int_0^{\infty} t E(t) dt = \int_0^{\infty} k[\text{OH}] t \exp(-k[\text{OH}]t) dt$$

En intégrant par parties, on en déduit :  $t_{\text{moyen}} = 1 / (k[\text{OH}])$

Le temps de vie (ou temps de séjour) est la moyenne des temps de réaction individuels de toutes les molécules  $X$

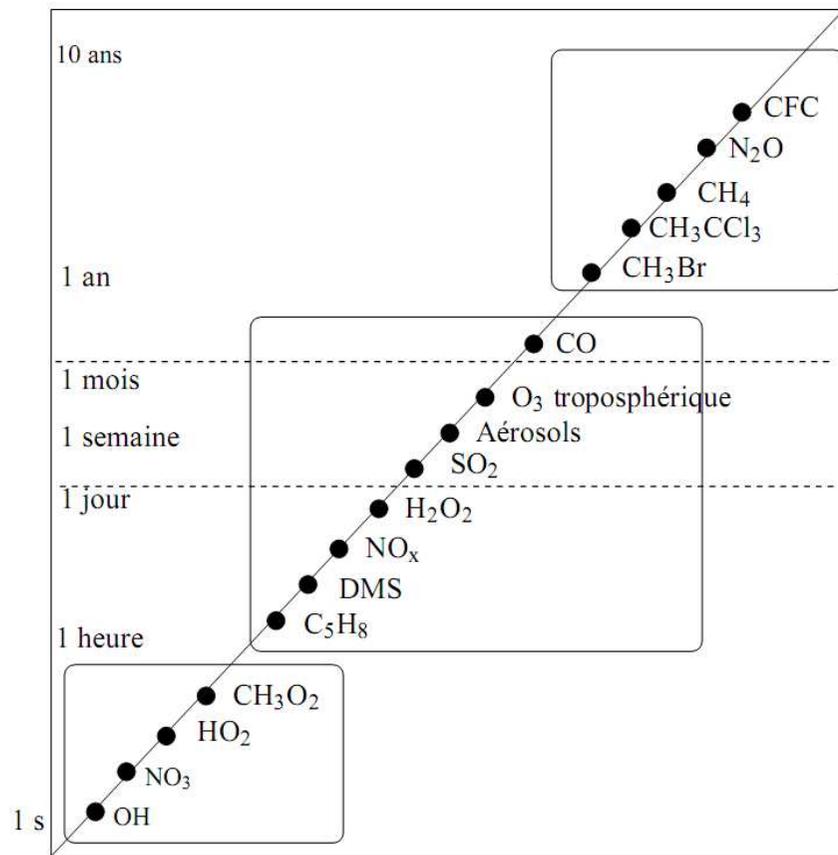
# Temps de vie chimique et temps de demi-réaction

---

- Le temps de vie chimique d'une espèce et le temps de demi-réaction (pour une réaction donnée) sont inversement proportionnels à la constante cinétique et à la concentration de l'autre espèce réactive (par exemple, l'oxydant).
- Si plusieurs réactions consomment une espèce, le temps de vie chimique total est :  $t_v = 1 / (1/t_1 + 1/t_2 + \dots)$  ; de même pour le temps de demi-réaction
- Le temps de demi-réaction est proportionnel au temps de vie chimique :

$$t_{1/2} = 0,7 t_v$$

# Temps de vie des espèces atmosphériques



Certains polluants ont un temps de vie de plusieurs jours et peuvent donc être transportés sur de longues distances par les vents et contribuent à une pollution continentale ou régionale de fond.

La pollution urbaine résulte non seulement d'émissions de polluants de sources locales mais aussi du transport de polluants provenant de sources lointaines

# Temps de vie de quelques COV dans la basse troposphère

	Lifetime Due to Reaction with			<i>hν</i>
	OH <sup>a</sup>	O <sub>3</sub> <sup>b</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>c</sup>	
<i>n</i> -Butane	5.7 days	—	2.8 yr	
Propene	6.6 h	1.6 days	4.9 days	
Benzene	12 days	—	—	
Toluene	2.4 days	—	1.9 yr	
<i>m</i> -Xylene	7.4 h	—	200 days	
Formaldehyde	1.5 days	—	80 days	4 h
Acetaldeyde	11 h	—	17 days	5 days
Acetone	66 days	—	—	38 days
Isoprene	1.7 h	1.3 days	0.8 h	
$\alpha$ -Pinene	3.4 h	4.6 h	2.0 h	
$\beta$ -Pinene	2.3 h	1.1 days	4.9 h	
Camphene	3.5 h	18 days	1.5 days	
2-Carene	2.3 h	1.7 h	36 min	
3-Carene	2.1 h	10 h	1.1 h	
<i>d</i> -Limonene	1.1 h	1.9 h	53 min	
Terpinolene	49 min	17 min	7 min	

<sup>a</sup>12 hour daytime OH concentration of  $1.5 \times 10^6$  molecules cm<sup>-3</sup> (0.06 ppt).

<sup>b</sup>24 hour average O<sub>3</sub> concentration of  $7 \times 10^{11}$  molecules cm<sup>-3</sup> (30 ppb).

<sup>c</sup>12 hour average NO<sub>3</sub> concentration of  $2.4 \times 10^7$  molecules cm<sup>-3</sup> (1 ppt).

(Source : Seinfeld et Pandis, Tableau 6.5)

# Découverte du « smog photochimique »

---

- Haagen-Schmidt, professeur de biochimie au California Institute of Technology (Caltech), proposa et démontra que la pollution atmosphérique à Los Angeles était due aux réactions d'oxydes d'azote et de composés organiques volatils en présence de rayonnement solaire en 1952.

Haagen-Smit, A.J. Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog; *Ind. Eng. Chem.* 44, 1342-1346, 1952.

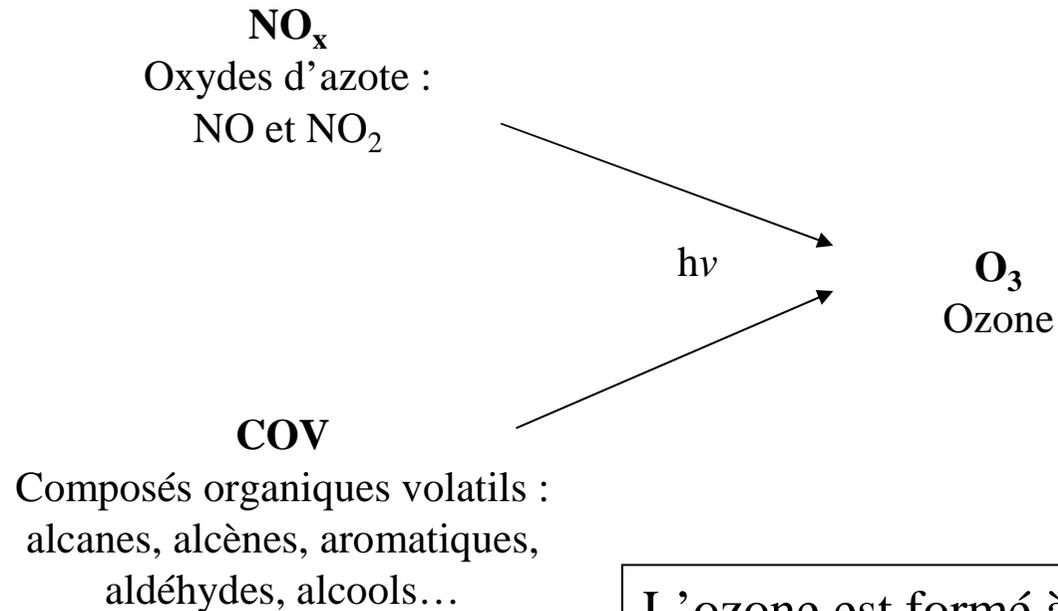


Arie Haagen-Schmidt (1900-1977)

# La pollution atmosphérique :

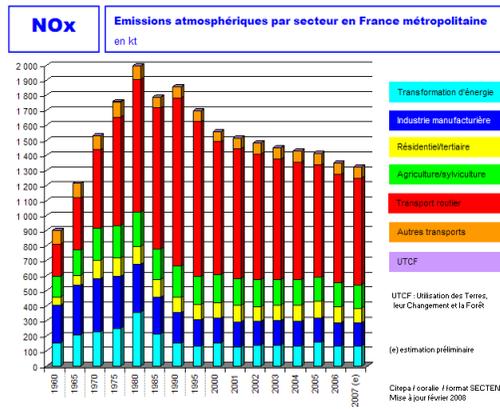
## Formation de l'ozone

---



L'ozone est formé à partir des oxydes d'azote et des composés organiques volatils réagissant en présence de rayonnement

# La pollution atmosphérique : Formation de l'ozone



**COV**

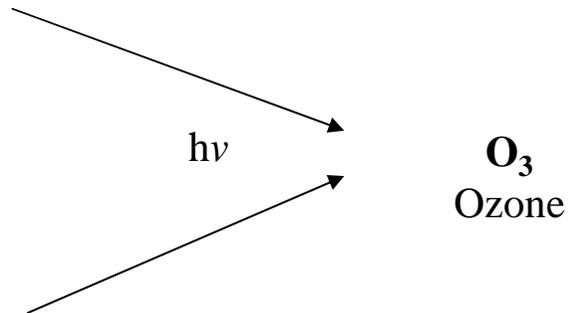
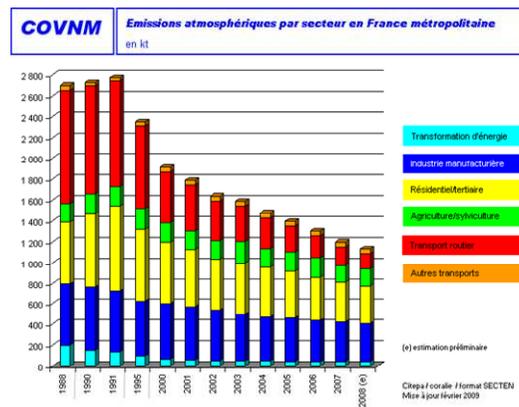
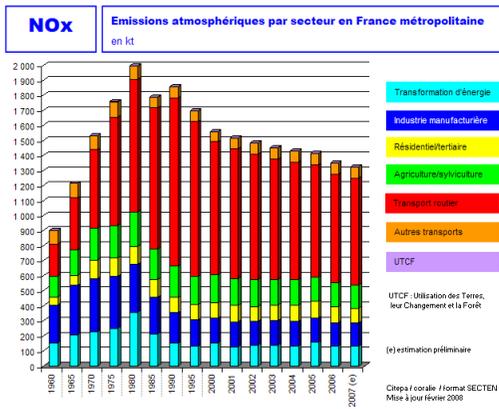
Composés organiques volatils :  
alcane, alcènes, aromatiques,  
aldéhydes, alcools...

$h\nu$

$O_3$   
Ozone

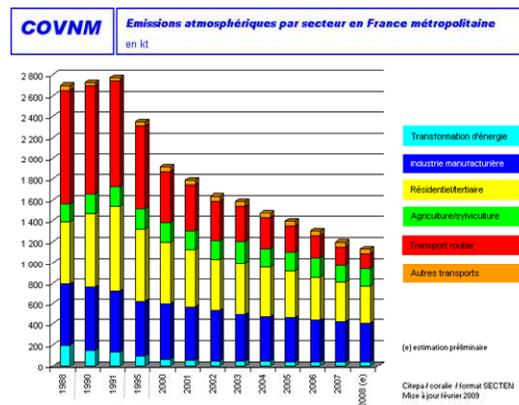
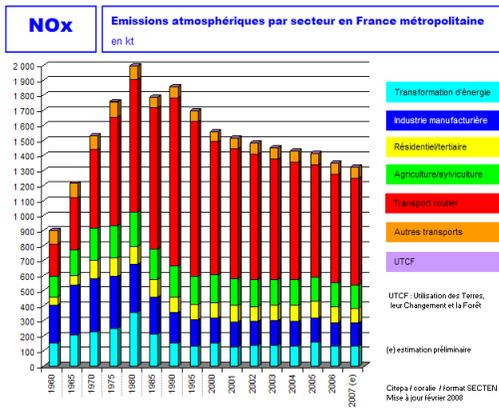
Les émissions d'oxydes d'azote ont diminué  
en France

# La pollution atmosphérique : Formation de l'ozone

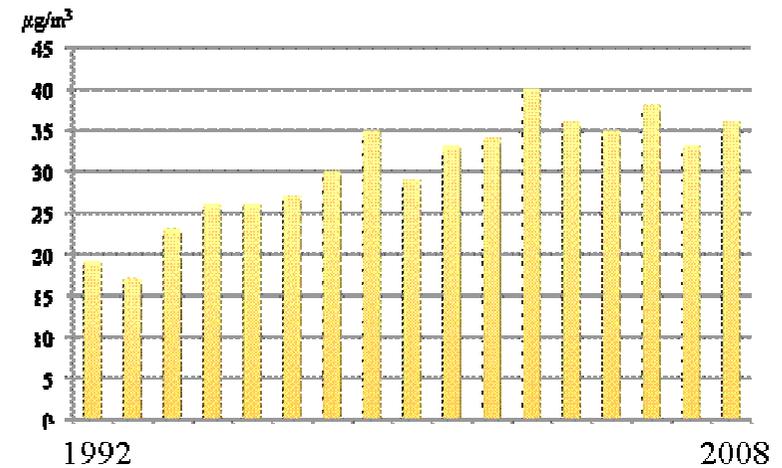


Les émissions de composés organiques volatils ont aussi diminué en France

# La pollution atmosphérique : Un système complexe et non-linéaire



Concentrations annuelles d'ozone en Île de France



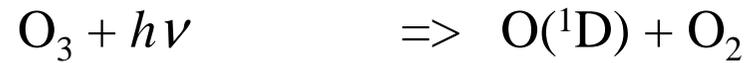
$h\nu$

Pourquoi les concentrations d'ozone n'ont-elles pas diminué alors que les émissions de précurseurs (oxydes d'azote et composés organiques volatils) ont diminué ?

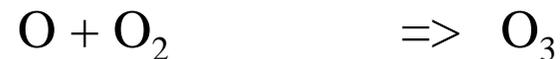
# Les oxydants du smog photochimique

---

- Radical hydroxyle : OH



- Ozone : O<sub>3</sub>



- Radical nitrate : NO<sub>3</sub>



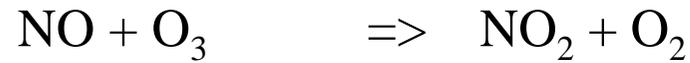
# L'état photostationnaire

---

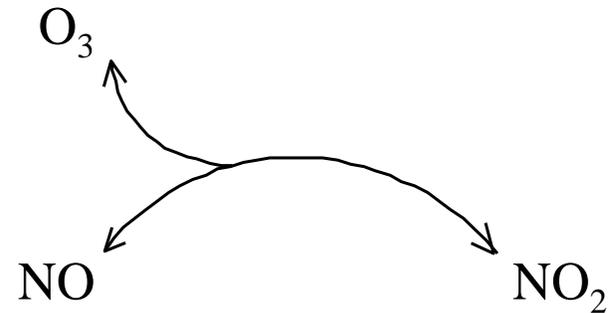
Formation d'ozone



Destruction d'ozone



Le bilan chimique est nul.



# L'état photostationnaire

---



À l'équilibre (état photostationnaire), toutes les vitesses de réactions sont égales :

$$k_1 [\text{NO}_2] = k_2 [\text{O}] [\text{O}_2] = k_3 [\text{NO}] [\text{O}_3]$$

On en déduit :

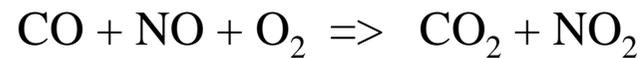
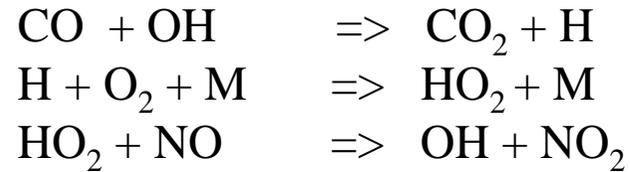
$$[\text{O}_3] = (k_1 [\text{NO}_2]) / (k_3 [\text{NO}])$$

La concentration d'ozone formée par ce cycle de réactions est faible.

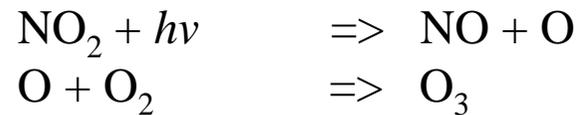
# Chaîne d'oxydation de CO

---

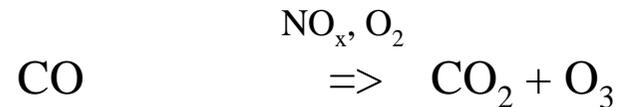
Réactions de propagation



Formation d'ozone



Bilan



Donc, l'oxydation d'une molécule de monoxyde de carbone mène à une molécule d'ozone supplémentaire

# Formation d'ozone

## Perturbation du cycle photostationnaire

---

Formation d'ozone



Oxydation de NO en NO<sub>2</sub> avec destruction de O<sub>3</sub>



Oxydation de NO en NO<sub>2</sub> sans destruction de O<sub>3</sub>



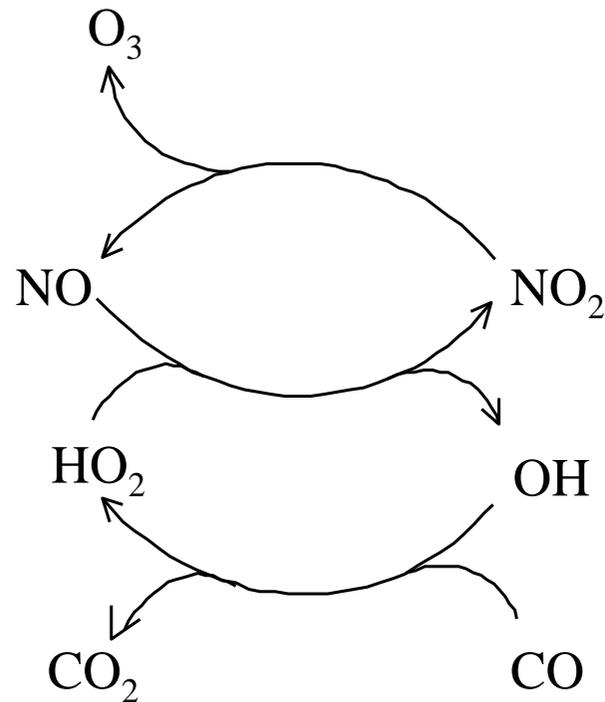
Bilan des réactions (1), (2) et (4) :



# « Smog » photochimique

---

L'oxydation de CO perturbe le cycle photostationnaire en convertissant NO en NO<sub>2</sub> sans destruction d'O<sub>3</sub> et mène à la production d'ozone



L'oxydation des composés organiques volatils (COV) mène à la production d'ozone de la même façon

# Les principaux COV

---

Les principales catégories de COV sont :

- Les alcanes : hydrocarbures (C et H) avec liaisons C-C simples
- Les alcènes : hydrocarbures (C et H) avec une ou plusieurs liaisons C=C doubles
- Les composés aromatiques : un noyau phényl
- Les aldéhydes : un groupe carbonyle (-HC=O)
- Les cétones : un groupe oxo (C=O)
- Les alcools : C-OH
- Les éthers : C-O-C

# Les principaux COV

---

Les principales catégories de COV sont :

- Les **alcanes** : hydrocarbures (C et H) avec liaisons C-C simples
- Les **alcènes** : hydrocarbures (C et H) avec une ou plusieurs liaisons C=C doubles
- Les **composés aromatiques** : un noyau phényl
- Les **aldéhydes** : un groupe carbonyle (-HC=O)
- Les cétones : un groupe oxo (C=O)
- Les alcools : C-OH
- Les éthers : C-O-C

# Chemins d'oxydation des COV

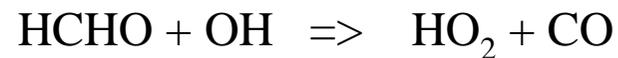
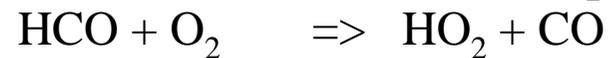
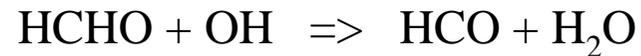
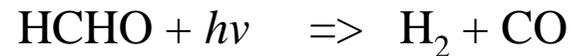
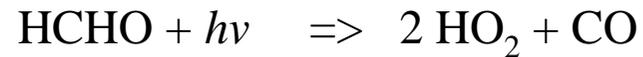
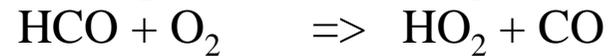
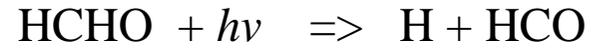
---

Les chemins d'oxydation des COV sont :

- Photodissociation (pour les aldéhydes principalement)
- Réaction avec OH
- Réaction avec NO<sub>3</sub>
- Réaction avec O<sub>3</sub> (pour les alcènes seulement)
- Réaction avec O(<sup>3</sup>P) (négligeable)

# Chaîne d'oxydation de HCHO

---



# Chaîne d'oxydation de HCHO

---

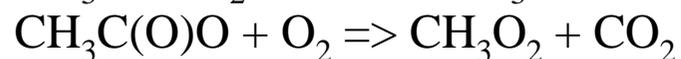
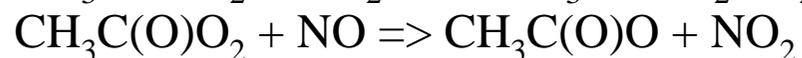
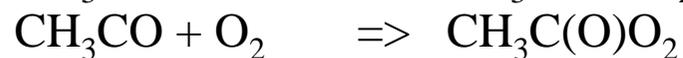
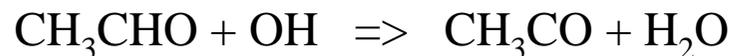
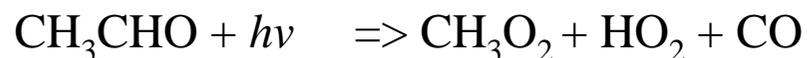
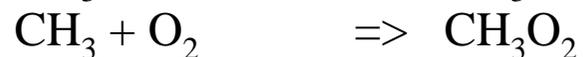
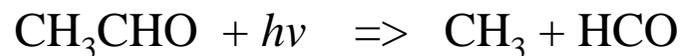
En moyenne :



Donc, l'oxydation d'une molécule de formaldéhyde mène à deux molécules d'ozone supplémentaires

# Chaîne d'oxydation de CH<sub>3</sub>CHO

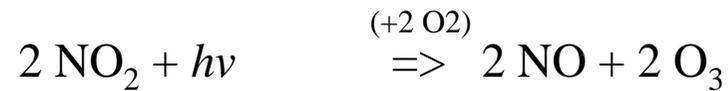
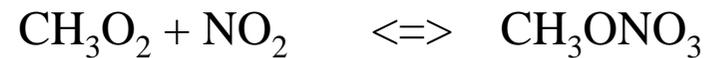
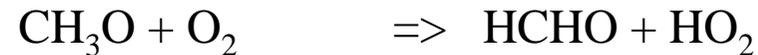
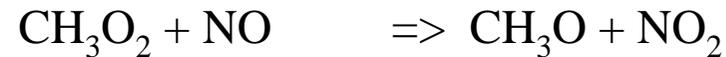
---





# Chaîne d'oxydation de CH<sub>4</sub>

---

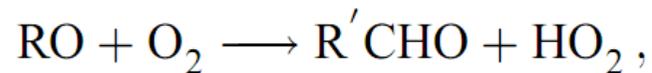
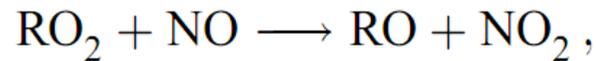
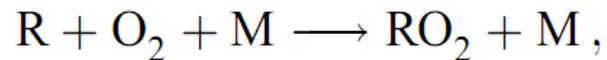
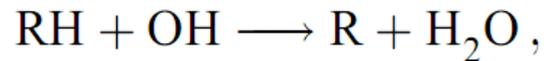


Donc, l'oxydation d'une molécule de méthane mène à quatre molécules d'ozone supplémentaires, mais la cinétique d'oxydation est très lente

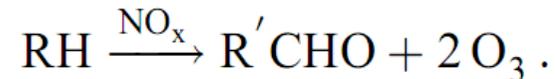
# Oxydation des alcanes par OH

---

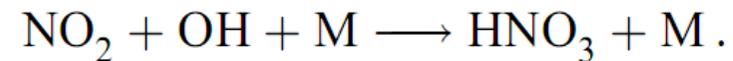
- *Réactions de propagation*



- *Bilan* (en incluant les réactions pour NO<sub>2</sub> et O<sub>2</sub> du cycle de Chapman)



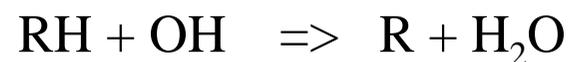
- *Réactions de terminaison*



# Oxydation des alcanes par $\text{NO}_3$

---

Seule la première étape d'oxydation diffère de l'oxydation par OH :

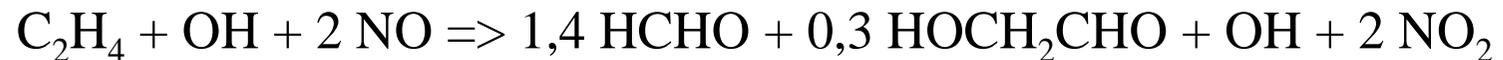
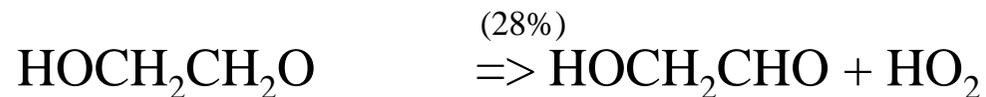
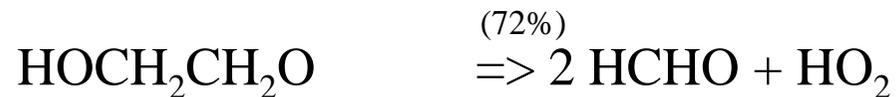
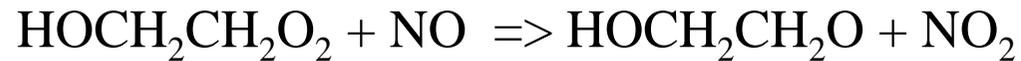


# Oxydation des alcènes par OH

---

Le chemin d'oxydation est différent de celui des alcanes car au lieu d'enlever un atome d'hydrogène, OH s'ajoute sur la liaison double.

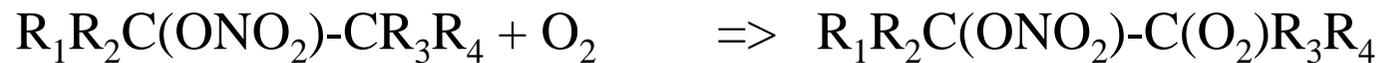
Exemple de l'éthène :



# Oxydation des alcènes par $\text{NO}_3$

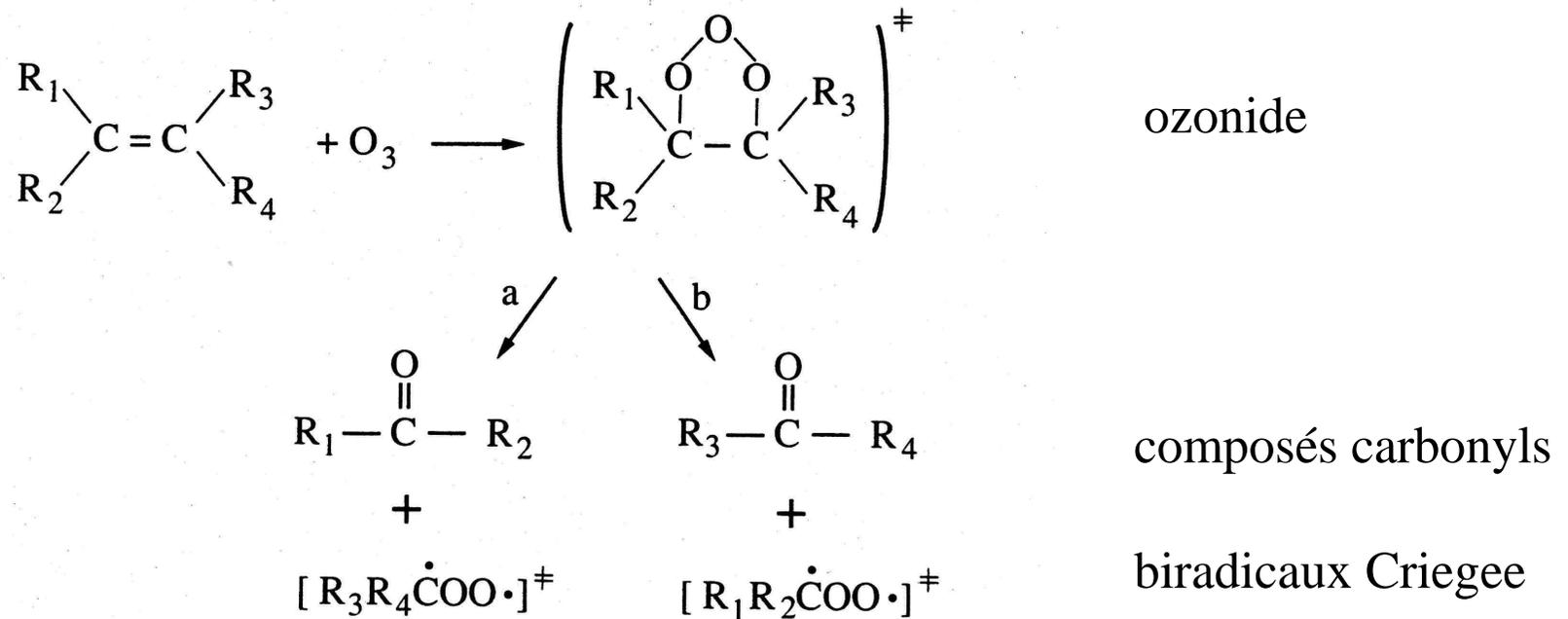
---

Le chemin d'oxydation est différent de celui des alcanes car au lieu d'enlever un atome d'hydrogène,  $\text{NO}_3$  s'ajoute sur la liaison double.



# Oxydation des alcènes par O<sub>3</sub>

L'oxydation par l'ozone est spécifique aux alcènes.



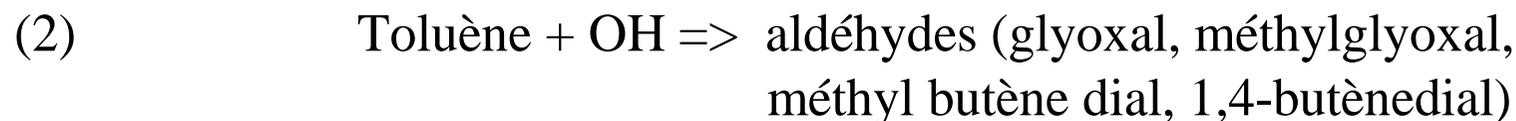
$R_1R_2COO \Rightarrow$  produits stables + radicaux  $\Rightarrow$  production d'O<sub>3</sub>

# Oxydation des composés aromatiques par OH

---

L'oxydation des composés aromatiques est différent de celui des alcanes car l'enlèvement d'un atome d'hydrogène, par OH (pour former H<sub>2</sub>O) est un chemin d'oxydation mineur (<10%). Le principal chemin d'oxydation est l'addition d'OH sur le noyau aromatique pour former un radical aromatique.

Les produits peuvent (1) conserver le noyau aromatique ou (2) résulter d'une cassure de ce noyau. Exemple du toluène :



# Oxydation des composés organiques volatils

---

Aldéhydes : photolyse et oxydation par OH

Alcanes : oxydation par OH et NO<sub>3</sub>

Alcènes : oxydation par OH, NO<sub>3</sub> et O<sub>3</sub>

Aromatiques : oxydation par OH

# Terminaison des cycles d'oxydation des COV

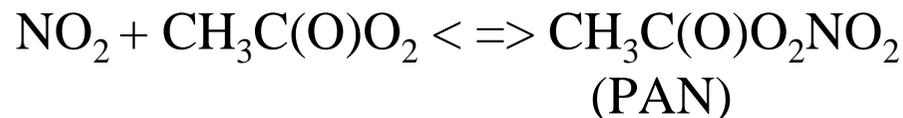
---

Le cycle est principalement catalysé par l'oxydation de NO en NO<sub>2</sub> et la photolyse de NO<sub>2</sub>. Donc, la réaction de NO<sub>2</sub> avec un radical (OH ou radical organique) peut terminer un cycle d'oxydation

Formation d'une espèce puits :

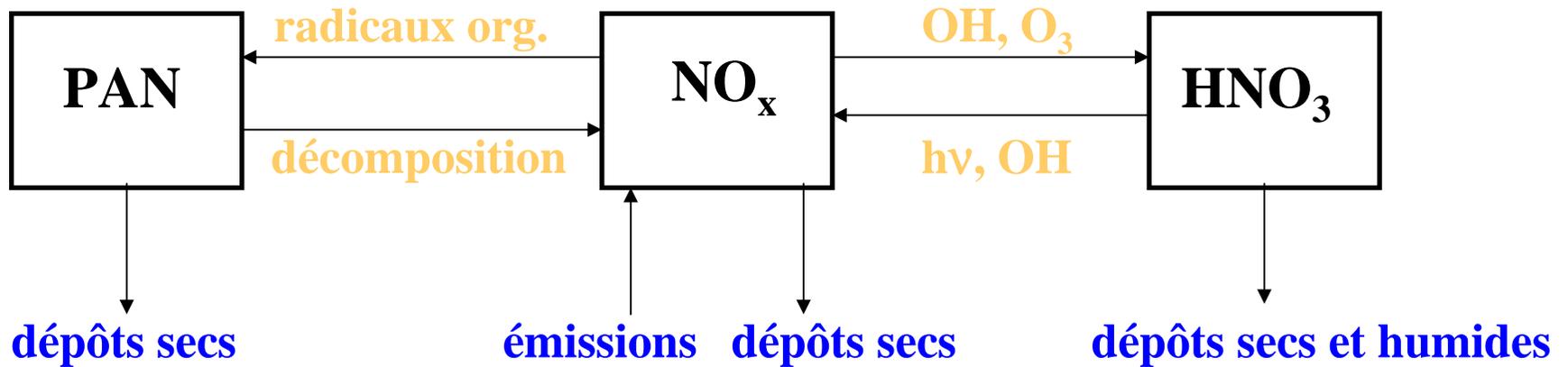


Formation d'une espèce réservoir



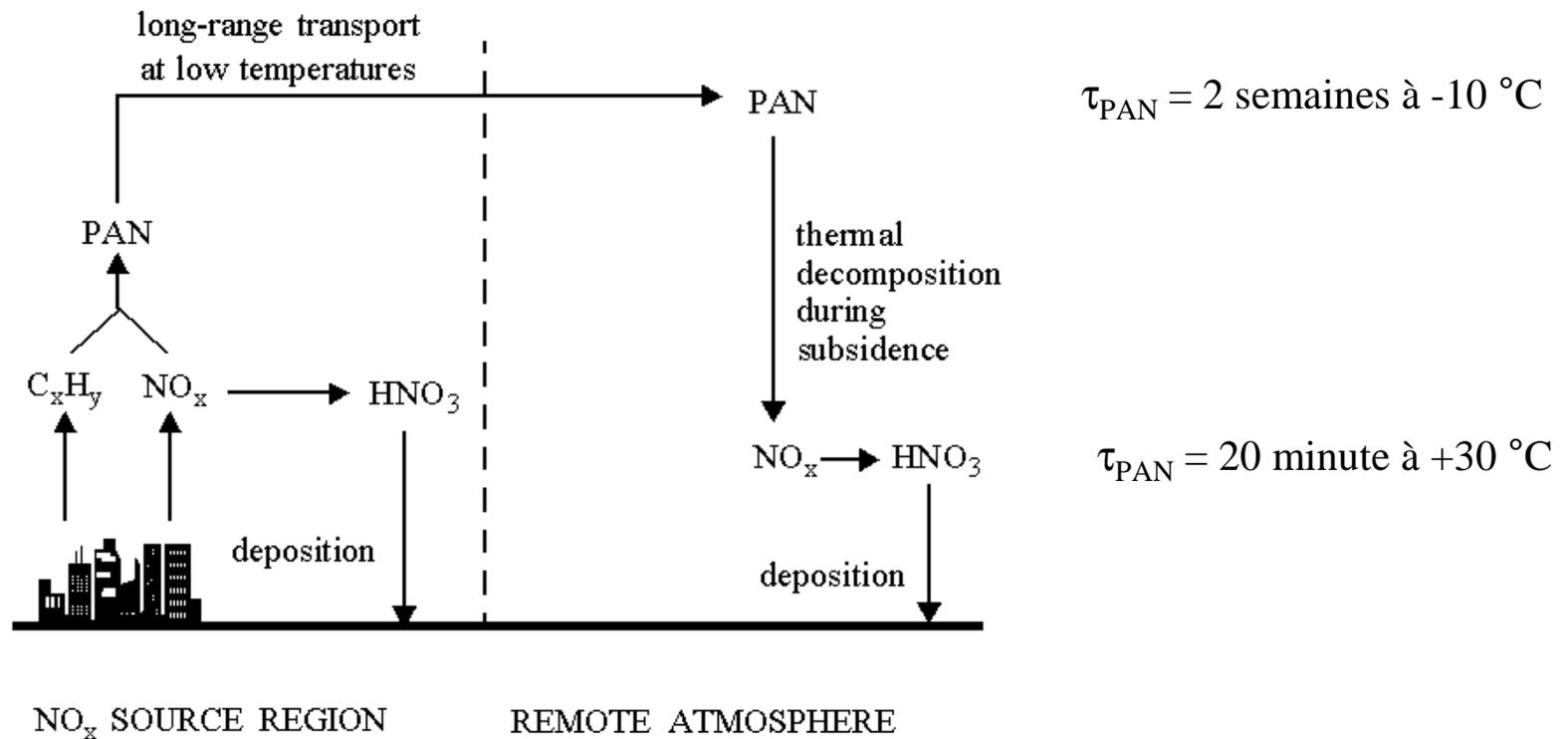
# Oxydes d'azote dans l'atmosphère

---



# Oxydes d'azote dans l'atmosphère

PAN : espèce réservoir



# Les mécanismes de pollution photochimique

---

Un mécanisme de cinétique chimique doit permettre de simuler les réactions qui ont lieu entre les différentes espèces chimiques et prédire correctement l'évolution des concentrations des principaux polluants atmosphériques.

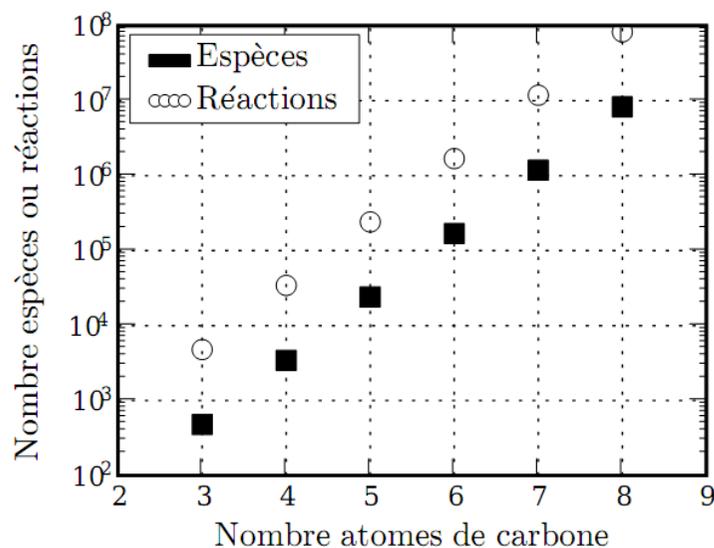
Le mécanisme de cinétique chimique doit être incorporé dans un modèle de la qualité de l'air qui simule aussi les phénomènes de transport atmosphérique (modèle de chimie transport ou CTM pour « chemical transport model ») ; il faut donc une certaine efficacité dans la solution numérique des équations de cinétique chimique

# Les mécanismes de pollution photochimique

---

- Mécanisme de la chimie minérale ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_3$ )
  - Environ 20 espèces et 50 réactions
- Mécanismes détaillés de la chimie organique (COV)
  - Plusieurs centaines d'espèces et plusieurs milliers de réactions
- Mécanismes réduits de la chimie organique
  - 30 à 100 espèces et environ cent à trois cents réactions

# Groupement d'espèces chimiques



**FIG.:** Évolution, en fonction du nombre d'atomes de carbone considéré, du nombre de COV et de réactions chimiques pris en compte dans un mécanisme chimique explicite.

- Mécanismes chimiques réels comportent des milliers de réactions
- Dans les modèles, on ne peut pas prendre en compte tous les COV
- ⇒ espèces modèles représentent un ensemble d'espèces réelles avec des fonctions chimiques ou des réactivités similaires par rapport à OH

# Les mécanismes de pollution photochimique

---

- Deux grandes catégories de mécanismes pour les COV
- Mécanisme avec espèces moléculaires suppléantes : SAPRC99, RACM, RACM2, MELCHIOR, CACM
- Mécanismes avec décomposition des espèces en groupes fonctionnels (« carbon-bond » ) : CBIV, CB05

# Les mécanismes avec espèces suppléantes

---

Exemple de RACM2 : 36 espèces moléculaires suppléantes

Pour les alcanes :

- ETH : éthane
- HC3 : alcanes avec  $k_{\text{OH}} < 3,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- HC5 : alcanes avec  $3,4 \times 10^{-12} < k_{\text{OH}} < 6,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
- HC8 : alcanes avec  $6,8 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} < k_{\text{OH}}$

# Les mécanismes avec espèces suppléantes

---

Exemple de RACM2 :

- n-butane : HC3 (alcanes, alcools, esters et alcynes avec une constante cinétique avec OH  $< 3,4 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ )
- 1-hexène : OLT (alcènes terminaux)
- propionaldéhyde : ALD (aldéhydes avec 3 carbones ou plus)

# Les mécanismes de type « carbon-bond »

---

Exemple de CB05 : 14 groupes fonctionnels

Pour les alcanes :

- ETHA : éthane
- PAR : tous les autres carbones avec des liaisons simples (des alcanes et des autres espèces organiques)

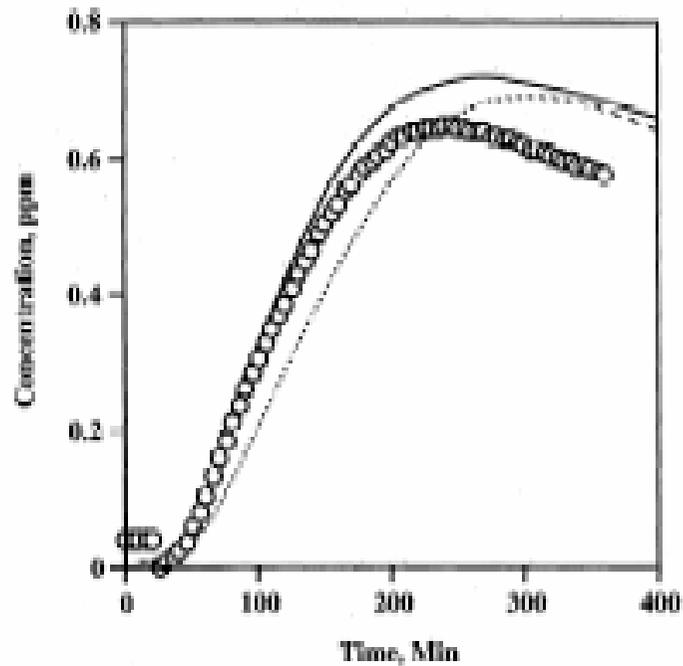
# Les mécanismes de type « carbon-bond »

---

Exemple de CB05 :

- n-butane : 4 PAR (atome de carbone avec des liaisons simples)
- 1-hexène : 4 PAR + 1 OLE (2 carbones avec une liaison double)
- propionaldéhyde : 1 PAR + 1 ALDX (acétaldéhyde)

# Les mécanismes de pollution photochimique



Évaluation de mécanismes de pollution photochimique avec des données expérimentales obtenues dans une chambre de simulation

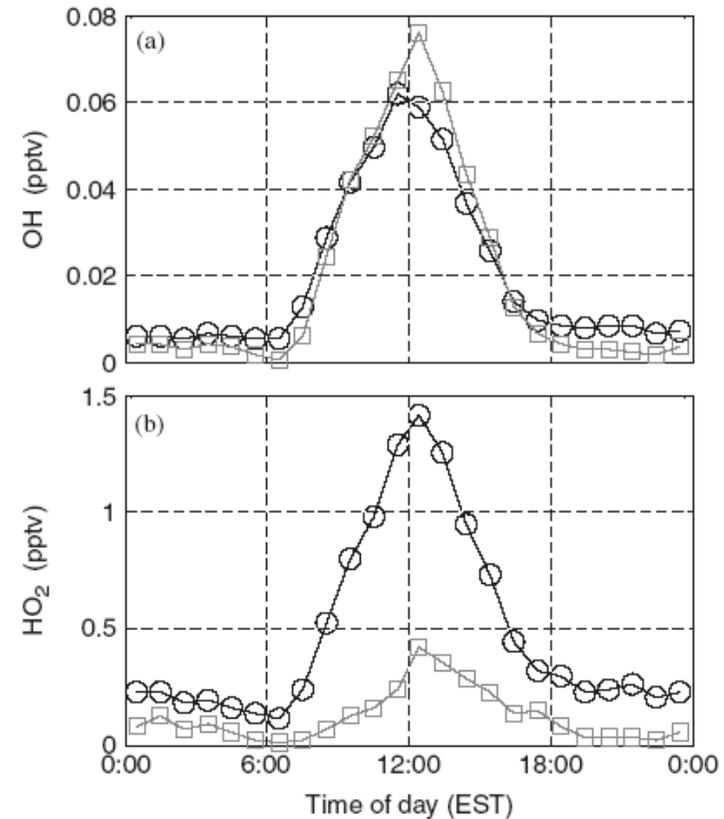
000 données expérimentales  
— RACM simulation  
----- RADM2 simulation

Stockwell et al., *J. Geophys. Res.*, **102**, 25847-25879 (1997)

# Chimie des radicaux oxydants

## OH and HO<sub>2</sub>

- Les mesures des radicaux OH et HO<sub>2</sub> dans l'atmosphère montrent que les concentrations sont maximales vers midi quand le rayonnement photochimique est le plus intense
  - OH est assez bien simulé par le mécanisme chimique (RACM)
  - HO<sub>2</sub> est, par contre, sous-estimé dans la simulation

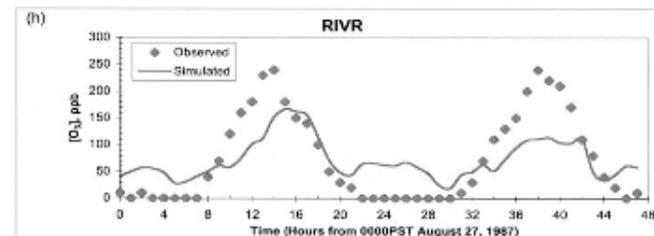
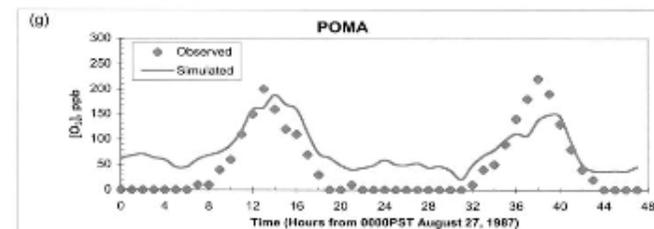
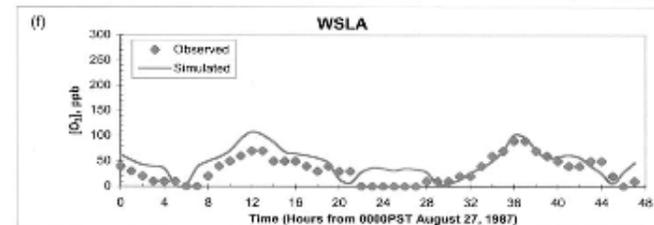
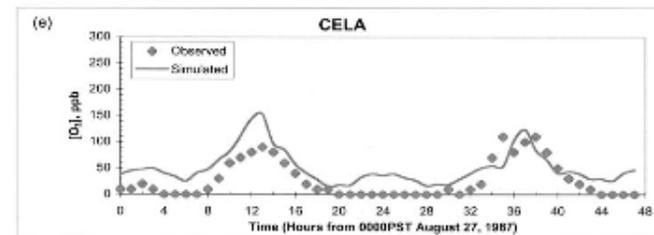


# Simulation de l'ozone en milieu urbain

- Simulation de l'ozone dans le bassin de Los Angeles
- Les critères de performance d'un modèle comparé aux mesures sont généralement :
  - biais  $\leq \pm 15\%$
  - erreur  $\leq 30\%$

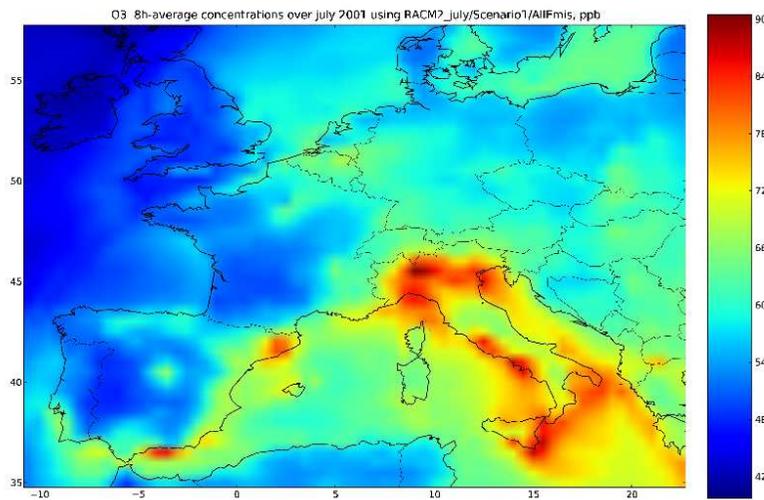


Zhang et al., *JGR.*, **109** (2004)

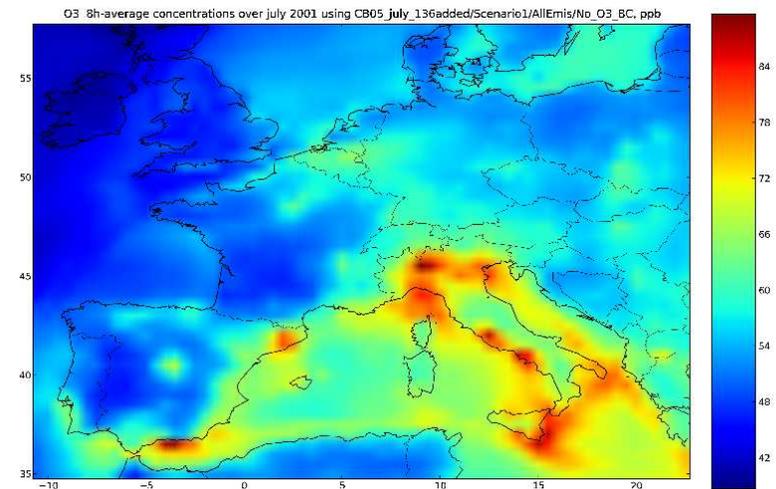


# Les mécanismes de pollution photochimique

Comparaison de RACM2 et CB05 sur l'Europe :  
Simulation de l'ozone pour juillet 2001 : moyennes mensuelles des concentrations journalières maximales (moyennées sur 8 heures) en ppb.



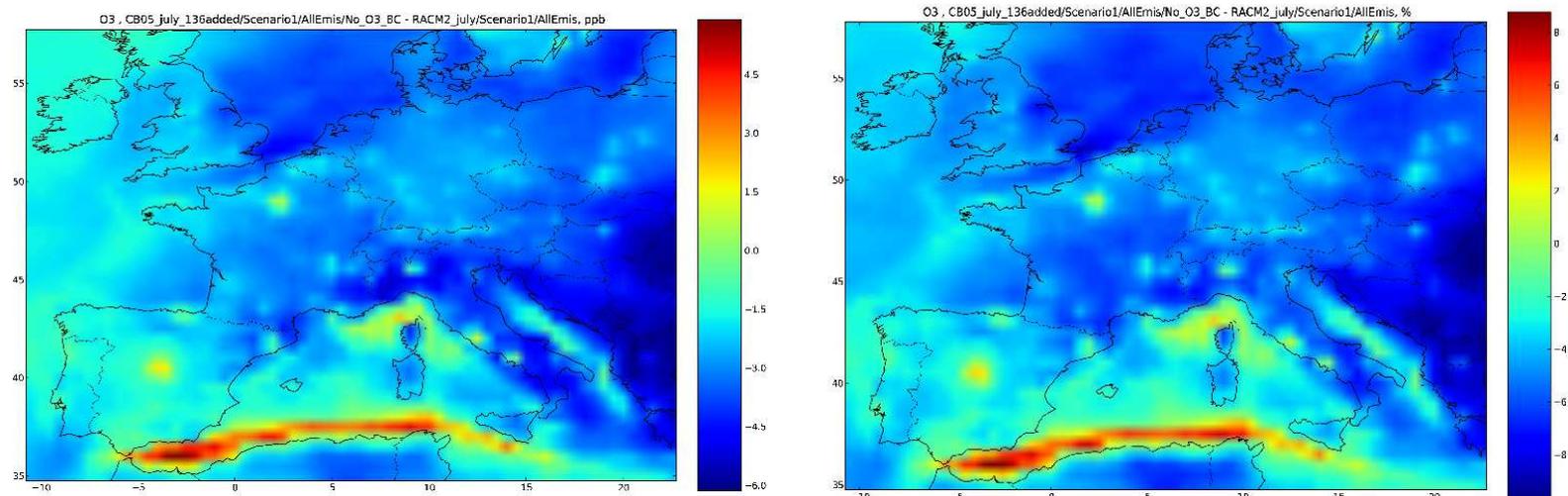
RACM2



CB05

# Les mécanismes de pollution photochimique

Comparaison de CB05 et RACM2 sur l'Europe :  
Différences absolue (ppb) et relative (%) pour le mois de juillet 2001 entre les deux mécanismes



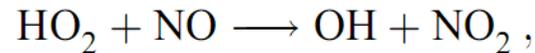
CB05 – RACM2 (ppb)

$(\text{CB05} - \text{RACM2}) / \text{RACM2} (\%)$

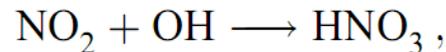
# Régimes chimiques : NO<sub>x</sub> limité / COV limité

---

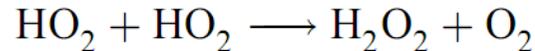
- Régime *high* NO<sub>x</sub> : capacité à régénérer les oxidants (OH, HO<sub>2</sub>)



(réaction utilisée dans les chaînes d'oxidation précédemment étudiées)



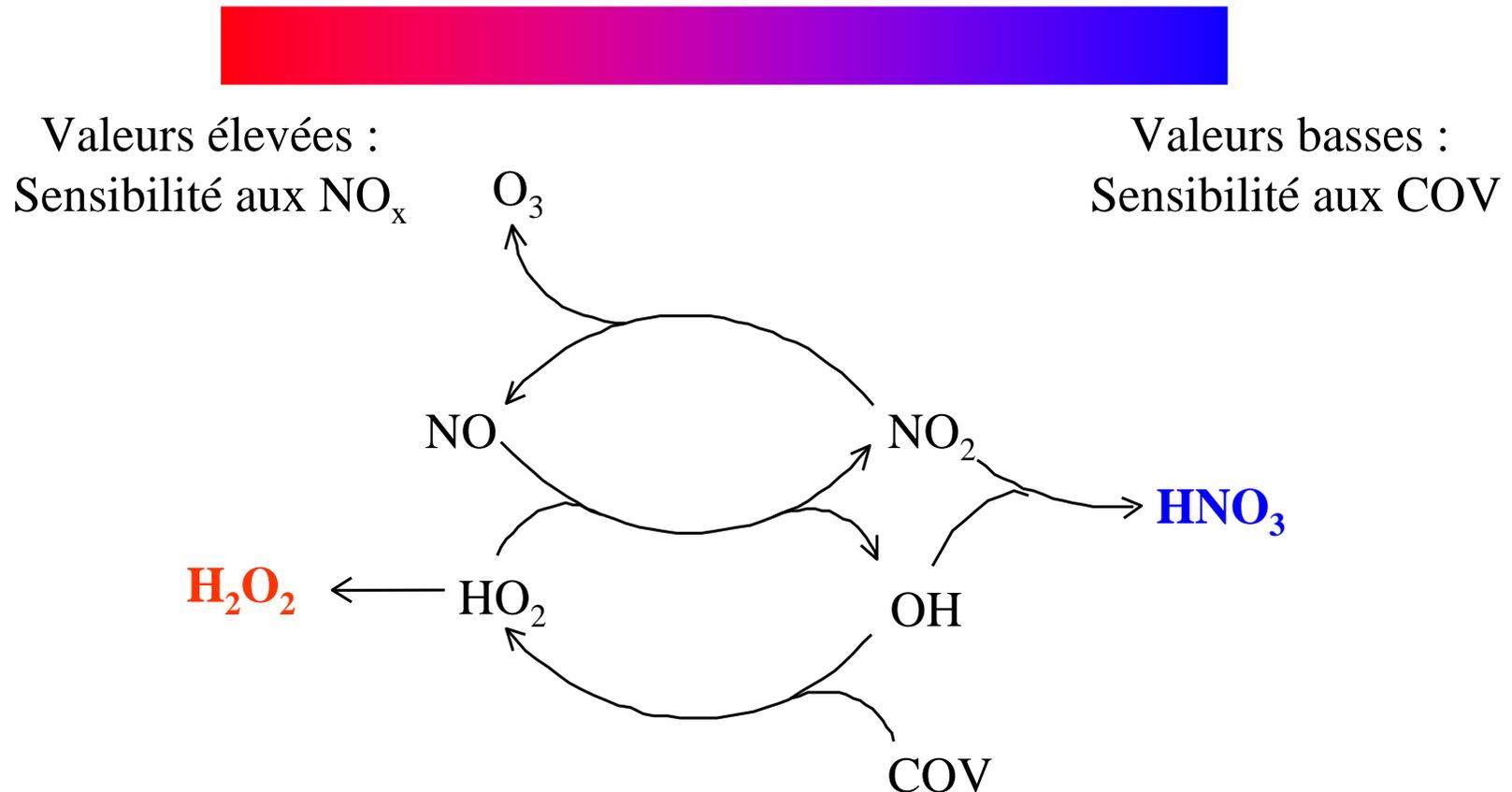
- Régime *low* NO<sub>x</sub> : la réaction dominante est



- Compétition entre les 2 réactions :  
Dépend du rapport [COV]/[NO<sub>x</sub>]
  - High NO<sub>x</sub> - COV limité : Diminution des COV est favorable
  - Low NO<sub>x</sub> - NO<sub>x</sub> limité : Diminution des NO<sub>x</sub> est favorable

# Exemple d'« indicateur » : Sensibilité de $O_3$ aux COV & $NO_x$

- $H_2O_2$  / ( $HNO_3$  + nitrate) comme indicateur



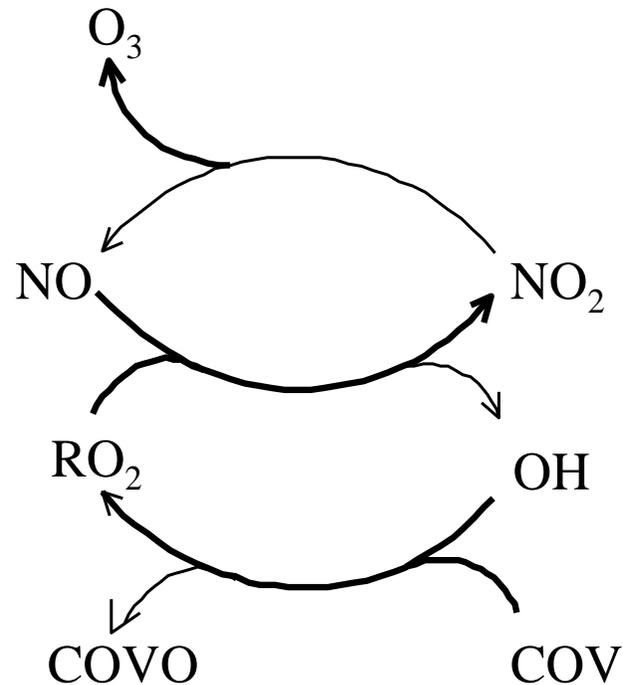
# Chimie troposphérique de l'ozone

---

- Deux régimes chimiques :
  - Régime « bas  $\text{NO}_x$  » (« low  $\text{NO}_x$  ») où les concentrations de  $\text{NO}_x$  sont faibles par rapport aux concentrations de COV (par exemple, zone rurale) : la formation d'ozone est limitée par les  $\text{NO}_x$ , donc une réduction des émissions de  $\text{NO}_x$  mène à une réduction d'ozone.
  - Régime « haut  $\text{NO}_x$  » (« high  $\text{NO}_x$  ») où les concentrations de  $\text{NO}_x$  sont élevées par rapport aux concentrations de COV (par exemple, zone urbaine) : la formation d'ozone est limitée par les COV, donc une réduction des émissions de COV mène à une réduction d'ozone et une réduction des émissions de  $\text{NO}_x$  peut mener à une augmentation d'ozone.

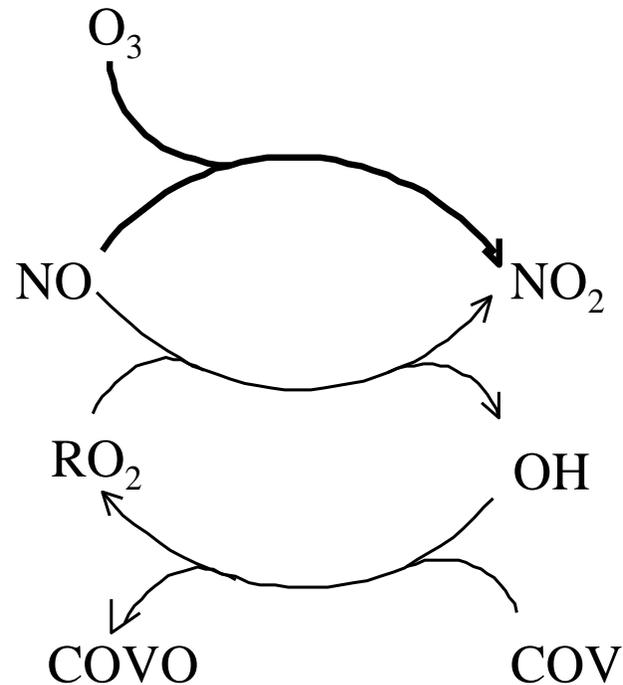
## Régime « bas $\text{NO}_x$ »

En régime « bas  $\text{NO}_x$  », le rapport  $[\text{COV}]/[\text{NO}_x]$  est élevé et la production de radicaux peroxy ( $\text{RO}_2$ ) est forte ; donc,  $\text{NO}$  réagit préférentiellement avec  $\text{RO}_2$  plutôt qu'avec  $\text{O}_3$  et mène à la formation d' $\text{O}_3$ .



## Régime « haut $\text{NO}_x$ »

En régime « haut  $\text{NO}_x$  », le rapport  $[\text{COV}]/[\text{NO}_x]$  est bas et la production de radicaux peroxy ( $\text{RO}_2$ ) est faible ; donc,  $\text{NO}$  réagit préférentiellement avec  $\text{O}_3$  plutôt qu'avec  $\text{RO}_2$  et mène à la destruction d' $\text{O}_3$ .



# Régimes chimiques : NO<sub>x</sub> limité / COV limité

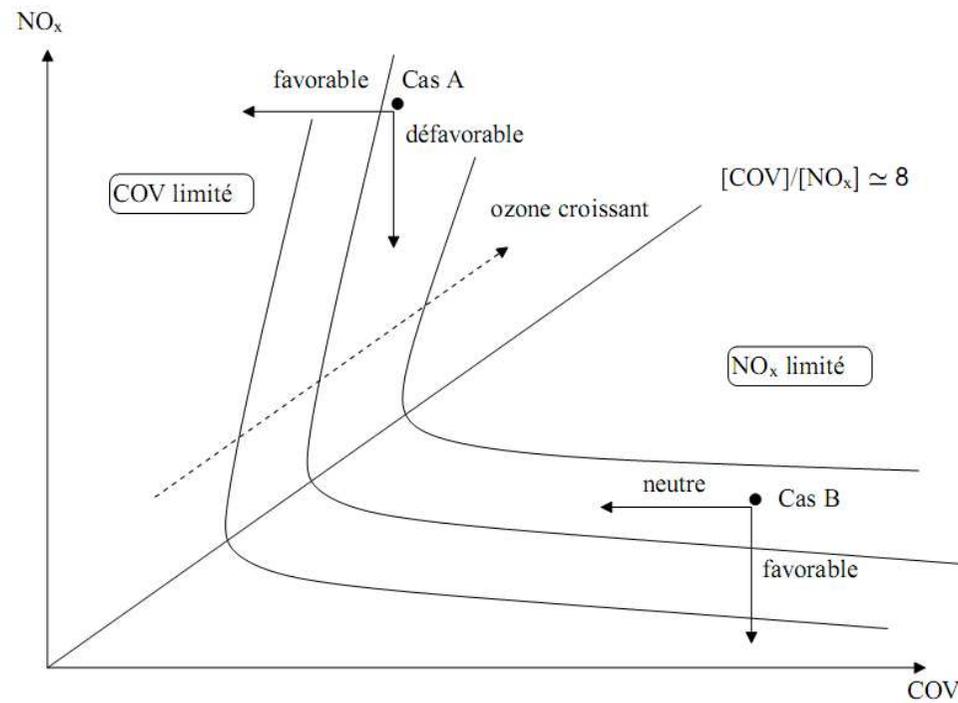
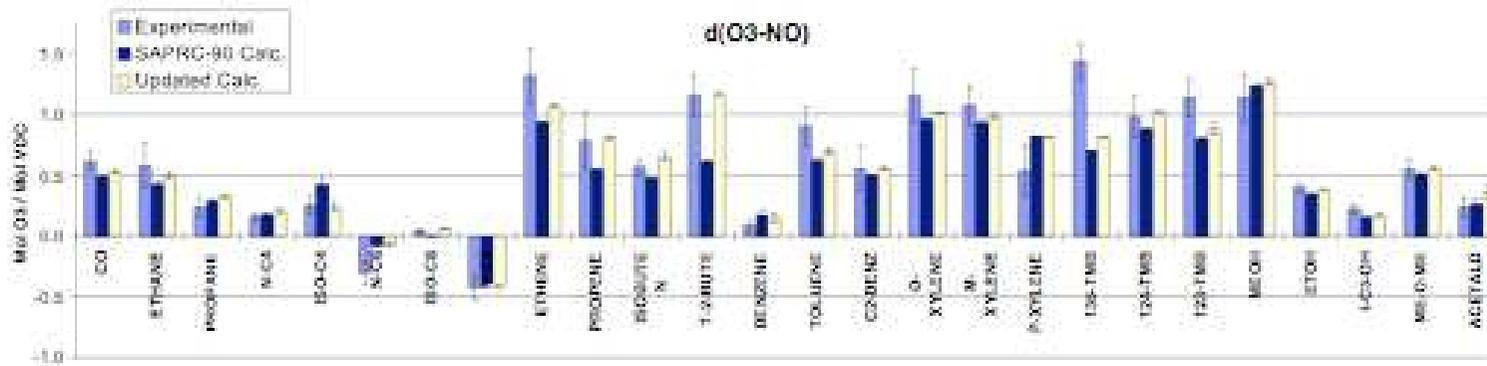


FIG.: Régimes chimiques pour l'ozone. *Isopleths* d'ozone (isovaleurs, typiquement de concentration maximale horaire) en fonction des concentrations de NO<sub>x</sub> et de COV.  $[COV]/[NO_x] \approx 8$  : situation américaine.

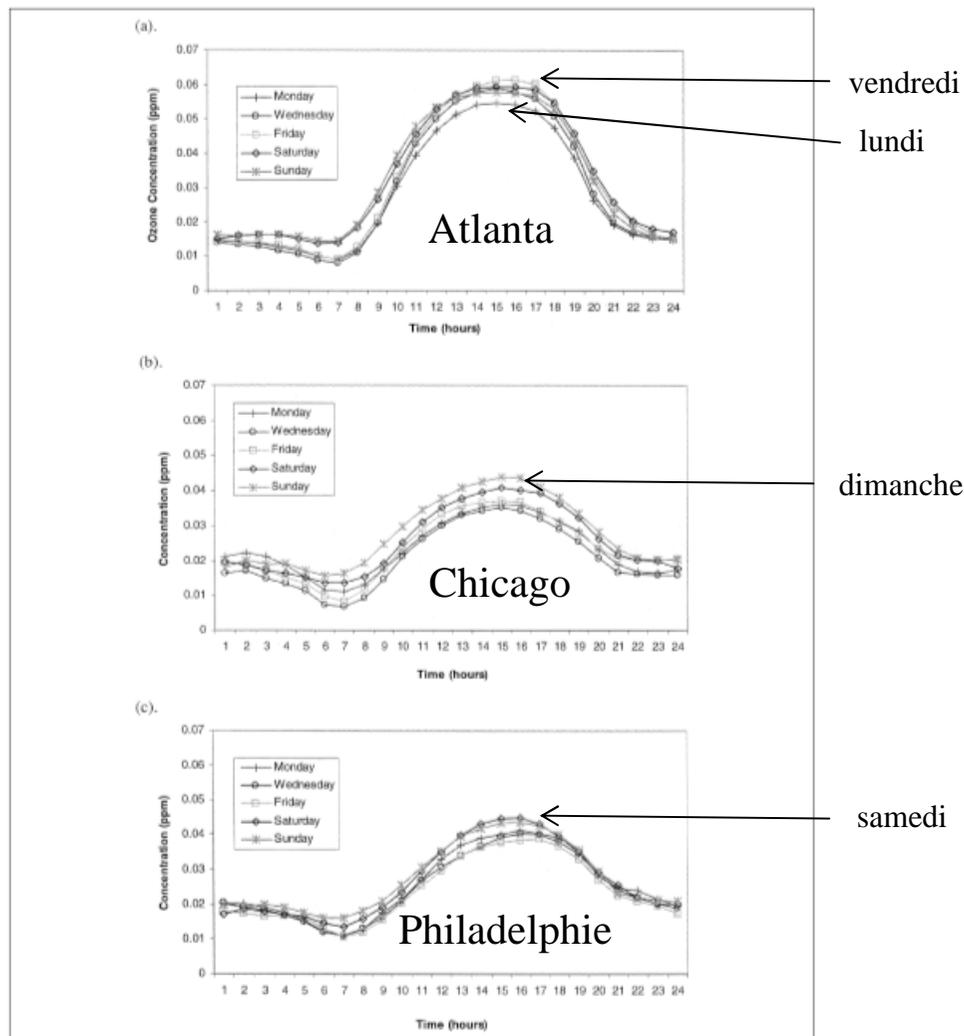
# Réactivité des COV

La chimie de la formation de l'ozone est un système non-linéaire : la contribution d'une espèce chimique à la formation de l'ozone dépend donc des conditions (composition chimique initiale, rayonnement, durée de l'étude). Certains COV sont plus réactifs que d'autres, on peut donc définir des échelles de réactivité pour les COV.



Échelle de réactivité pour des COV fondée sur le protocole de « Maximum incremental reactivity » (MIR). Le MIR peut être mesuré dans le laboratoire (chambre de simulation) ou calculé avec un mécanisme de cinétique chimique (Source: WPL Carter, Univ. de Californie à Riverside)

# Évolution des concentrations d'ozone : L'effet du week-end



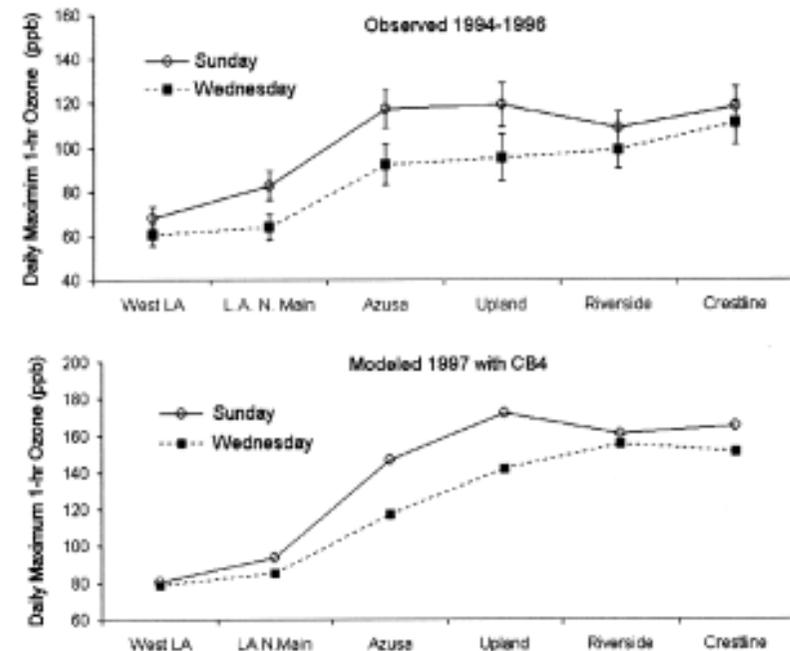
Évolution des concentrations d'ozone au cours de la semaine

Les différences entre les émissions des véhicules en semaine (essence et diesel) et pendant les week-end (peu de diesel, donc moins de  $\text{NO}_x$  et un plus grand rapport  $\text{COV}/\text{NO}_x$ ) mènent à des régimes chimiques différents et, par conséquent, à des concentrations d'ozone différentes selon les villes

Source : Pun et al.,  
*J. Air Waste Manage. Assoc.*, **53**, 789, 2003

# L'effet du week-end en pollution atmosphérique

- Le changement du rapport COV/NO<sub>x</sub> entre les jours de semaine et les jours de week-end affecte la formation d'O<sub>3</sub>
- Le modèle peut reproduire l'effet observé dans les mesures à Los Angeles



**Comparaison des concentrations d'ozone pendant la semaine et pendant le week-end à Los Angeles, Californie : en haut, les mesures ; en bas, la simulation**

Yarwood et al., *J. Air Waste Manage. Assoc.*,  
53, 864-875 (2003)

# Stratégie de réduction des précurseurs d'ozone

---

- Complexe car le régime chimique varie spatialement et temporellement
- Exemple : Pics d'ozone dans certaines grandes villes le week-end (Toronto, Bruxelles, ...) car réduction des émissions de NOx
- En général :
  - Régime COV-limité sur les grandes zones urbaines polluées
  - Régime NOx limité à l'échelle régionale, e.g. sur la partie sud de l'Europe où il y a de fortes émissions biogéniques

# Stratégie de réduction des précurseurs d'ozone

Simulation de l'ozone avec le modèle du CEREA (Polyphemus)

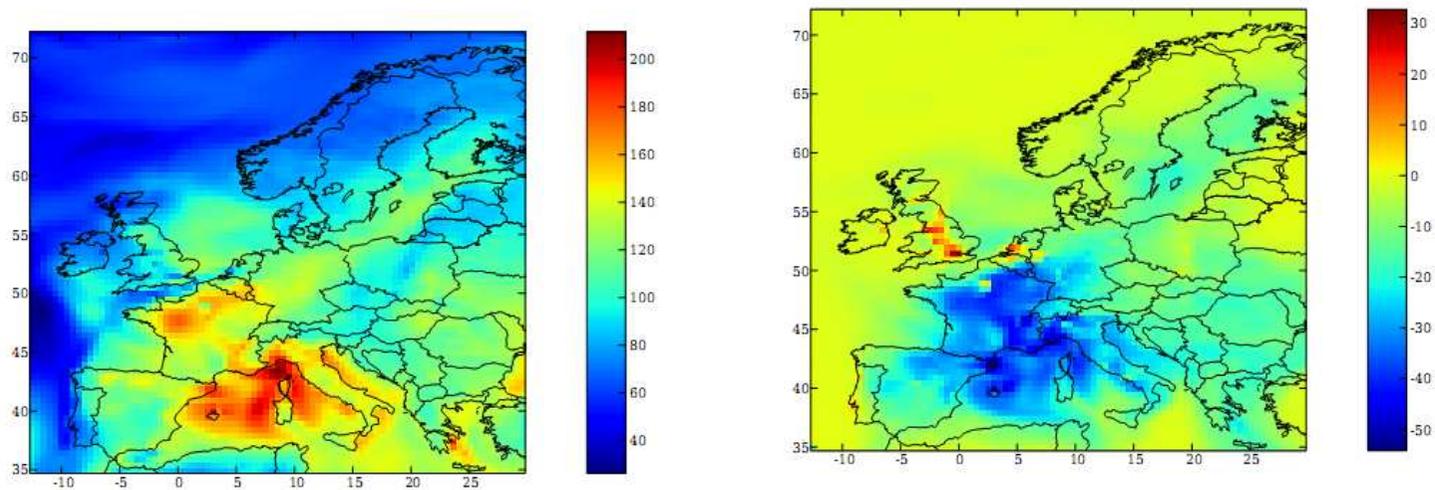


FIG.: Simulation pour le 26 juillet 2001. FIG.: Effet de la suppression du trafic routier.

# Le rôle du transport transcontinental

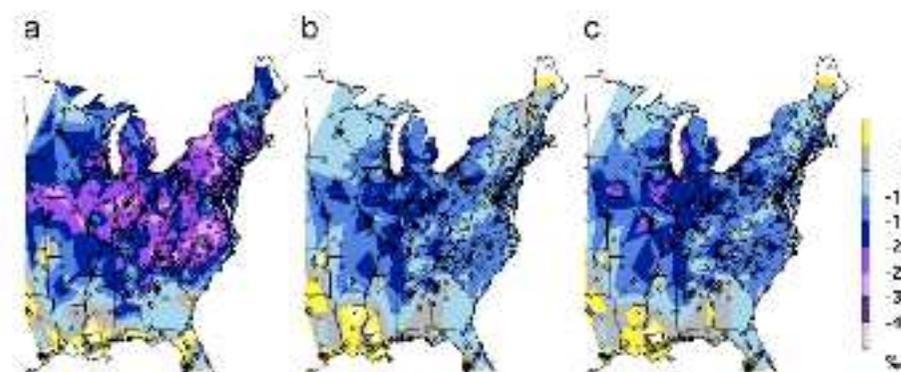
---

- Temps de vie de l'ozone dans la troposphère : 1 à 2 semaines ⇒ Transport transpacifique et transatlantique
- Certaines études estiment
  - 5 à 10ppb l'augmentation de l'ozone de surface en Californie du fait des émissions asiatiques (avril et mai)
  - 3 à 5ppb la contribution de l'Amérique du Nord à l'ozone de surface en Europe en été
- Enjeu : vérifier que des baisses locales d'émission ne sont pas compensées par le transport longue distance

# Évolution des concentrations d'ozone

Effet d'une réduction des émissions de  $\text{NO}_x$  des centrales électriques à charbon de l'est des États Unis entre 2002 et 2004

Réduction d'ozone en %



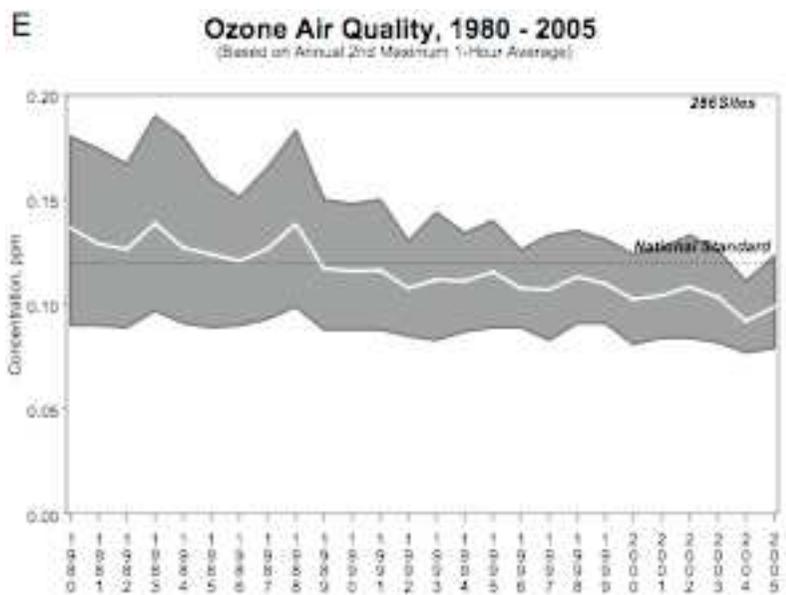
Mesures

Modèle  
CMAQ - CB4

Modèle  
CMAQ - SAPRC

Source : Gilliland et al., *Atmos. Environ.*, **42**, 5110, 2008

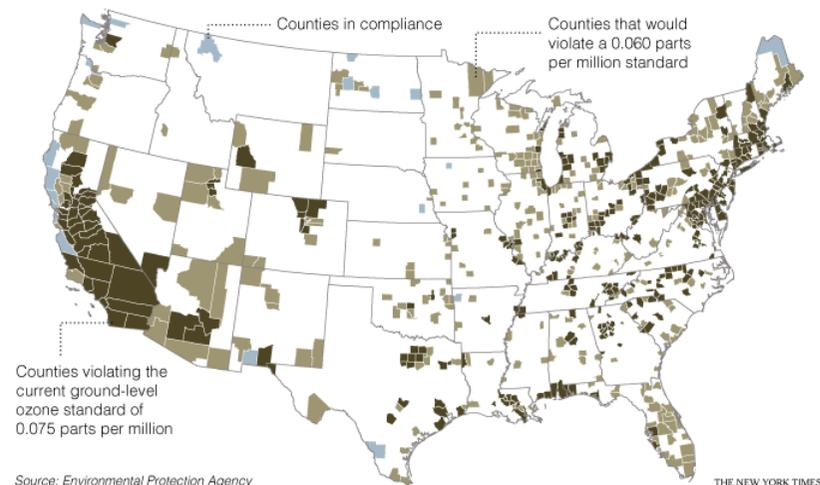
# Évolution des concentrations d'ozone : États-Unis



Évolution de 1980 à 2005

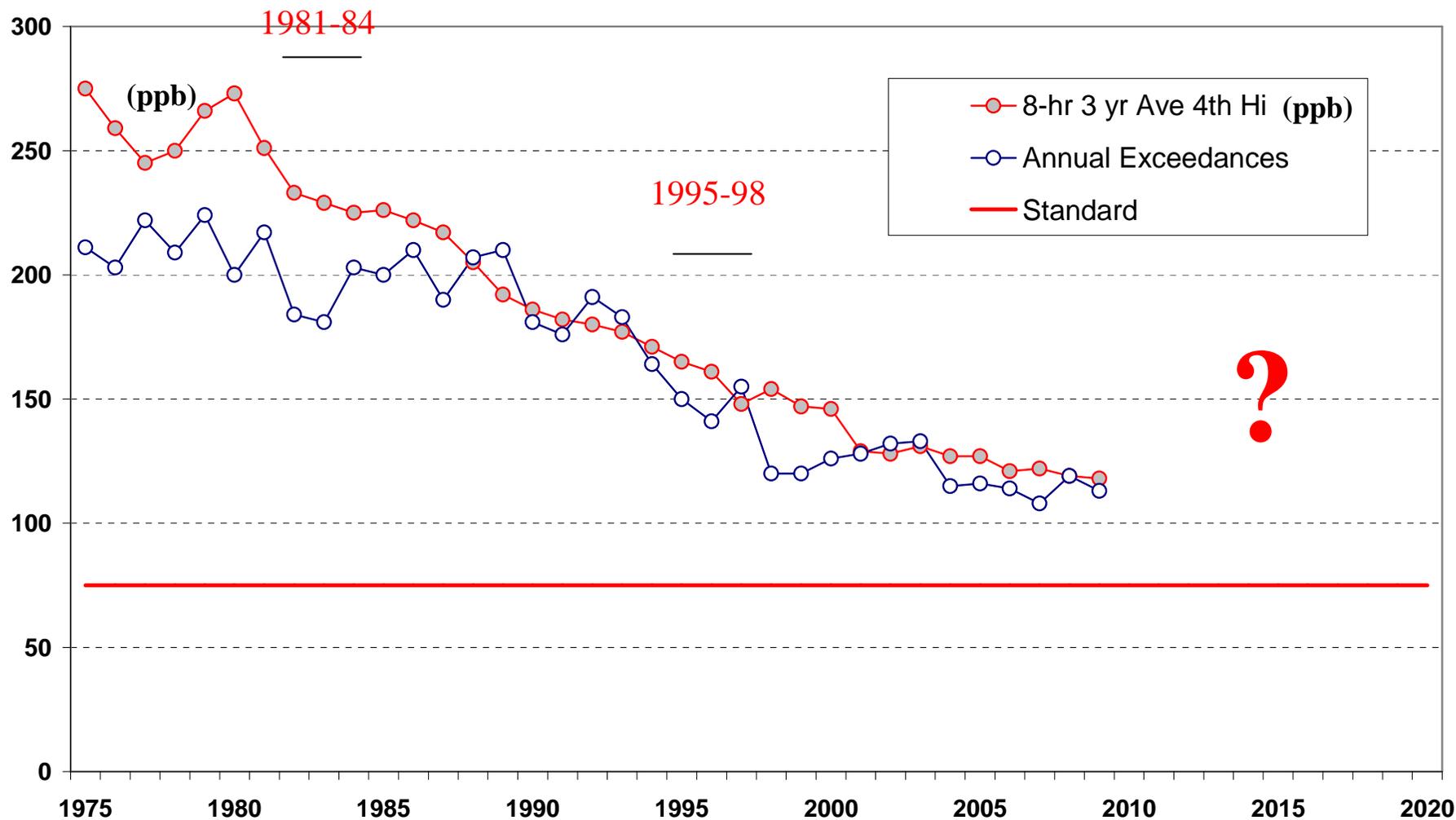
## Smog Standards

Based on a three-year average of data (2006-2008), there were 322 counties with ground-level ozone concentrations above the current air-quality compliance standard. If the new standard is adopted, an additional 328 counties would be beyond acceptable levels.



Dépassements du seuil réglementaire en 2008

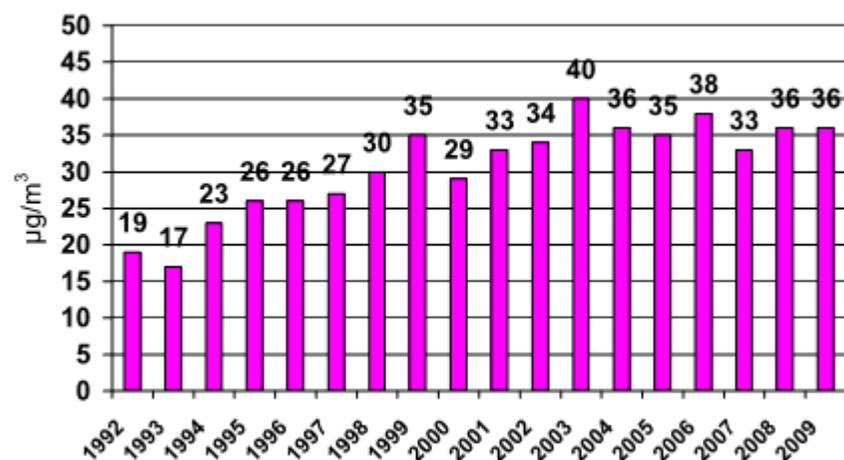
# Évolution des concentrations d'ozone : Los Angeles



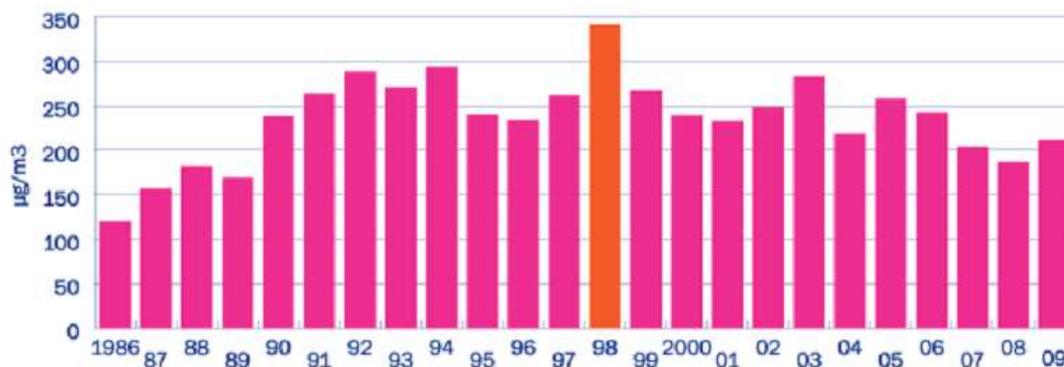
Source : Eric Fujita, Coalition for Clean Air Brainstorming, August 2010

# Évolution des concentrations d'ozone : Paris

Concentrations annuelles  
d'ozone



Concentrations horaires  
maximales d'ozone



# Politique publique environnementale

---

- Pour développer une politique publique environnementale efficace pour la réduction des concentrations d'ozone, il faut :
  - Un réseau de surveillance des concentrations d'ozone (et si possible d'autres polluants, précurseurs de l'ozone et polluants indicateurs)
  - Un bon inventaire des émissions des précurseurs de l'ozone
  - Une estimation de l'ozone transporté d'autres régions (mesures ou simulations)
  - Un modèle de qualité de l'air qui simule correctement les concentrations d'ozone (évaluation du modèle avec les mesures), couplé avec un modèle météorologique
  - Un autre modèle ou une autre méthode pour confirmer les résultats du premier modèle (« weight of evidence »)
  - Une bonne analyse scientifique de la situation (c'est-à-dire, la relation entre l'ozone et ses précurseurs)