

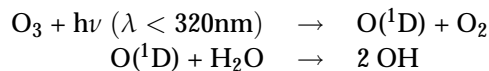
Production d'ozone troposphérique et régimes chimiques

Bernard Aumont, aumont@lisa.univ-paris12.fr

Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques
UMR CNRS 7583, Universités Paris 7 et Paris 12, 94010 Créteil

Septembre 2005

L'ozone (O_3) est une espèce cible en matière de pollution atmosphérique. L'ozone est étudié aux échelles locales, où sa présence en concentration élevée dans les basses couches de la troposphère est nocive pour la santé humaine (notamment par irritation des voies aériennes supérieures). L'ozone a également des effets phyto-toxiques, altérant les principaux processus physiologiques des plantes et susceptibles de réduire significativement la productivité des cultures agricoles. Aux échelles régionale et globale, l'ozone est observé pour son rôle central dans le processus d'oxydation troposphérique. La capacité oxydante de la troposphère dépend en effet directement des concentrations du radical OH. Cette espèce très réactive joue le rôle de "détergent" de la troposphère en réagissant avec la plupart des espèces oxydables émises (en particulier les composés organiques, le monoxyde de carbone et les NOx). L'une des sources principales de radicaux OH dans la troposphère est liée à la photodissociation de l'ozone selon :



où $O(^1D)$ est un atome d'oxygène dans un état électronique excité. L'ozone joue également un rôle direct d'oxydant, notamment en phase aqueuse pour la transformation du dioxyde de soufre en sulfate. Enfin, l'ozone représente un puissant gaz à effet de serre dans la troposphère moyenne et la haute troposphère. Le forçage radiatif global induit par l'augmentation des concentrations troposphériques d'ozone depuis le début de l'ère industrielle est évalué à 0.32 W.m^{-2} en valeur globale moyenne.

Ce document tente de préciser les principaux mécanismes chimiques impliqués dans la formation de l'ozone et les principaux "ressorts" gouvernant sa production. La description exhaustive de l'ensemble des transformations impliquées dépasse cependant largement le cadre de ce document, essentiellement descriptif et qualitatif. L'accent est particulièrement porté sur la mise en évidence de différents régimes chimiques pilotant la production/consommation de l'ozone troposphérique. Ils illustrent de fait les liens principaux entre l'ozone et ses précurseurs chimiques.

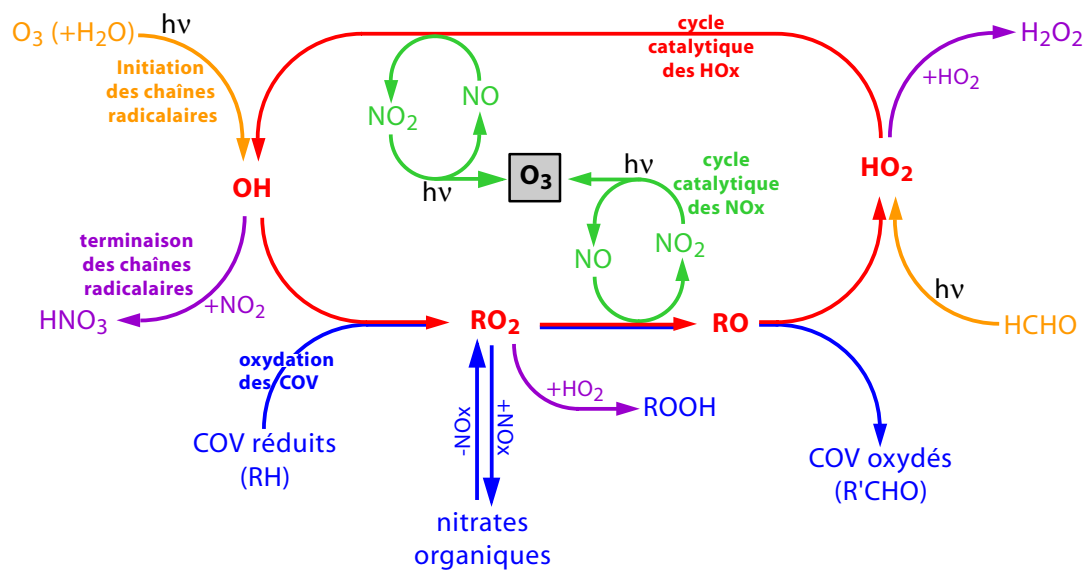


Figure 1: Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans la formation d'ozone troposphérique.

1. Le système chimique O₃/NO_x/COV

L'ozone n'est pas directement émis mais produit chimiquement dans l'atmosphère (espèce secondaire). C'est une espèce relativement stable, son temps de vie chimique étant typiquement de l'ordre de la semaine. L'oxydation photochimique des composés organiques volatils (et du CO) en présence d'oxydes d'azote (NO_x) est une source majeure d'ozone, aussi bien aux échelles locales et régionales que globale. Ces deux familles de composés constituent donc les précurseurs chimiques de l'ozone. Vis à vis de l'ozone, et de façon plus générale de la pollution photooxydante, on distingue trois principales familles de composés : les NO_x, les COV et les radicaux HO_x. Ces trois familles sont présentées ci-dessous.

■ Les NO_x

Cette famille regroupe deux espèces : NO et NO₂. Ce sont les NO_x qui, au travers d'un cycle catalytique (cf. figure 1), sont responsables d'une production nette d'ozone. Les NO_x sont émis principalement sous la forme de NO lorsqu'une source suffisamment énergétique (combustion, éclair) permet la rupture des liaisons chimiques de N₂ ou par libération de l'azote présent dans les combustibles. A l'échelle globale, les émissions anthropiques de NO_x dominent les sources naturelles (cf. tableau 1). L'origine anthropique des NO_x est pour l'essentiel liée à la combustion de fuel fossile et de la biomasse ; leur origine naturelle est principalement liée aux éclairs et aux émissions par les sols. Les NO_x sont éliminés de la troposphère par oxydation en acide nitrique (HNO₃), en particulier par la réaction NO₂+OH→HNO₃. L'acide nitrique est ensuite éliminé de la troposphère soit par dépôt sec (directement sous la forme de gaz ou après transformation en aérosols) soit par les précipitations après dissolution dans gouttelettes nuageuses. Le temps de vie chimique des NO_x est typiquement de l'ordre de la journée. La forte hétérogénéité spatiale des sources combiné au temps

Tableau 1: Estimations des sources de NOx à l'échelle globale (en TgN/an) (d'après IPCC, 2001).

combustion de fuel fossile	33,0
aviation	0,7
combustion de biomasse	7,1
émissions des sols	5,6
éclaircs	5,0
transport depuis la stratosphère	< 0,5

de vie relativement court des NOx induit une très forte variabilité des concentrations des NOx dans la troposphère, de quelques dizaines de ppt en milieu éloigné à des concentrations de l'ordre d'une centaine de ppb en milieu urbain.

■ Les Composés Organiques Volatils (COV)

Cette famille regroupe en fait une très grande diversité de composés (typiquement plusieurs centaines d'espèces). Les COV sont principalement des hydrocarbures d'origine primaire, liés aux activités biogéniques et anthropogéniques, et en proportion évidemment dépendante du milieu considéré. A l'échelle globale, $\approx 90\%$ des hydrocarbures émis dans la troposphère ont une source naturelle. Les COV sont à l'origine de la production des radicaux peroxy (RO_2), formés lors de leur chaîne d'oxydation (cf. figure 1). L'oxydation atmosphérique de la matière organique en CO_2 est progressive et implique une myriade de composés organiques intermédiaires (carbonyles, alcools, nitrates ...). A l'origine primaire des COV, s'ajoute donc une source secondaire directement liée aux processus d'oxydation atmosphérique. Les COV ont un temps de vie très variable (cf. tableau 2), allant de quelques heures pour les espèces les plus réactives (par exemple, l'isoprène émis par la végétation) à plusieurs années (par exemple, le méthane) pour les COV les moins réactifs. Leurs concentrations varient typiquement de l'ordre de quelques dizaines de ppbC (rapport de mélange exprimé en équivalent atome de carbone) en milieu éloigné de sources intenses d'émission à plusieurs centaines de ppbC en milieu urbain.

■ Les HOx

Cette famille regroupe les radicaux OH, HO_2 et l'ensemble des radicaux peroxy organiques (RO_2). Le radical OH est l'oxydant majeur de l'atmosphère et contrôle directement le temps de vie des COV et des NOx. Les radicaux peroxy (HO_2 , RO_2) assurent la conversion de NO en NO_2 et sont donc responsables de la production d'ozone (cf. figure 1). Les HOx constituent en pratique le moteur chimique : il s'agit d'espèces extrêmement réactives (tout particulièrement OH), présentes en quantité d'ultra trace et associées à des temps de vie de l'ordre de la seconde. Ces espèces sont imbriquées dans un cycle d'inter conversion (cf. figure 1) et donnent naissance à des mécanismes d'oxydation radicalaire en chaîne longue. Les HOx sont dans un état d'équilibre dynamique, les concentrations d'équilibre étant régies par le rapport entre l'efficacité des réactions sources (réactions d'initiation) en regard des réactions puits de HOx (réactions de terminaison). Les sources de HOx sont principalement photochimiques (réactions de photolyse) ; les mécanismes associés à la production d'ozone

Tableau 2: Temps de vie de quelques COV vis-à-vis des réactions avec OH, NO₃, O₃ et de photolyse (d'après Atkinson, 2000).

composés organiques	temps de vie lié à			
	OH ^a	NO ₃ ^b	O ₃ ^c	photolyse ^d
propane	10 jr	~7 an	>4500 an	
n-butane	4,7 jr	2.8 an	>4500 an	
n-octane	1,3 jr	240 jr		
2,2,4-triméthylpentane	3,2 jr	1,4 an		
éthène	1,4 jr	225 jr	10 jr	
propène	5,3 hr	4,9 jr	1,6 jr	
trans-2-butène	2,2 hr	1,4 hr	2,1 hr	
isoprène	1,4 hr	50 mn	1,3 jr	
α-pinène	2,6 hr	5 mn	4,6 hr	
limonène	50 mn	3 mn	2,0 hr	
benzène	9,4 jr	> 4 an	> 4,5 an	
toluène	1,9 jr	1,9 an	> 4,5 an	
m-xylène	5,9 hr	200 jr	> 4,5 an	
1,2,4-triméthylbenzene	4,3 hr	26 jr	> 4,5 an	
styrène	2,4 hr	3,7 hr	1,0 jr	
phénol	5,3 hr	9 mn		
o-crésol	3,3 hr	2 mn	65 jr	
formaldéhyde	1,2 jr	80 jr	> 4,5 an	4 hr
acétaldéhyde	8,8 hr	17 jr	> 4,5 an	6 hr
butanal	5,9 hr			
benzaldéhyde	11 hr	18 jr		
acétone	53 jr	>11 an		~60 jr
2-butanone	10 jr			~4 jr
2-pentanone	2,4 jr			
glyoxal	1,1 jr			5 hr
méthylglyoxal	9,3 hr		> 4,5 an	2 hr
2,3-butanedione	49 jr			1 hr
cis-butanedial	2,6 hr			~10 mn
cis-3-hexène-2,5-dione	2,1 hr	1,5 jr		~30 mn
cis, trans-2,4-hexadiènedial	1,3 hr	8,8 jr		1,9 hr
pinonaldéhyde	2,9 hr	2,3 jr	> 2,2 an	
méthanol	12 jr	1 an		
éthanol	3,5 jr	26 jr		
2-butanol	1,3 jr	17 jr		
dimethyl ether	4,1 jr	180 jr		
diethyl ether	11 jr	17 jr		
methyl ter-butyl ether	3,9 jr	72 jr		
ter-butyl formate	16 jr			
méthacroléïne	4,1 hr	11 jr	15 jr	~1 jr
méthylvinylcétone	6,8 hr	>385 jr	3,6 an	~2 jr
éthylacétate	6,9 jr	10 an		
6-méthyl-5-heptène-2-one	50 mn	4 mn	55 mn	
3-méthyl-2-butène-3-ol	2,1 hr	3,8 jr	1,0 hr	
méthylhydroperoxyde	2,1 jr		1,7 jr	~5 jr
éthylnitrate	66 jr			~7 jr
2-butylnitrate	13 jr			15-30 jr

a : Calculé sur la base une concentration moyenne de $C_{OH} = 2,0 \cdot 10^6$ molécule.cm⁻³ sur 12 hr

b : Calculé sur la base une concentration moyenne de $C_{NO_3} = 5,0 \cdot 10^8$ molécule.cm⁻³ sur 12 hr

c : Calculé sur la base une concentration moyenne de $C_{O_3} = 7,0 \cdot 10^{11}$ molécule.cm⁻³ sur 24 hr

d : Calculé pour des conditions d'ensoleillement maximum.

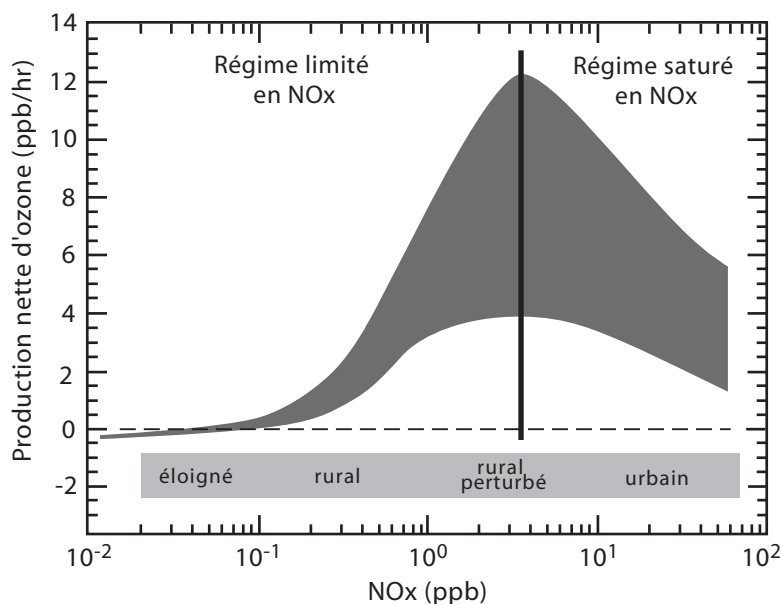


Figure 2: Profil type de la vitesse de production d'ozone en fonction de la quantité de NOx. Pour une concentration de NOx donnée, les vitesses de production d'O₃ varient en fait significativement (dépendance aux concentrations de COV en particulier). Les vitesses de formation d'ozone reportées représentent des valeurs typiques et sont données à titre indicatif. (D'après McKeen et al., 1991 et Liu et al, 1992).

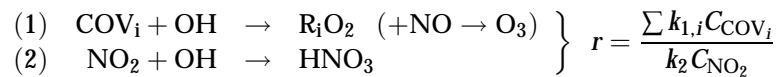
sont donc essentiellement des processus diurnes.

2. Les régimes chimiques associés à la formation de l'ozone

Parmi l'ensemble des facteurs conditionnant la production d'ozone, la charge en NOx du milieu considéré joue un rôle particulièrement déterminant. La figure 2 présente le profil type de la vitesse de formation d'ozone en fonction de la concentration en NOx. La charge en NOx dépendant étroitement du milieu considéré, l'échelle en NOx peut aisément être substituée par une échelle fonction de la situation environnementale considérée (cf. figure 2). Deux régimes chimiques peuvent être distingués, la zone de transition entre ces deux domaines se situant autour d'une concentration de NOx de l'ordre de quelques ppb. Cette zone de transition délimite un premier domaine où la vitesse de production d'ozone augmente avec le contenu en NOx, d'un second domaine où, à l'inverse, la vitesse de production d'ozone diminue lorsque le contenu en NOx augmente. Ces deux domaines sont respectivement qualifiés de "régime limité en NOx" et de "régime saturé en NOx" (le terme de "régime limité par les COV" s'emploie également couramment pour désigner le second régime, bien que la concentration en COV ne soit jamais en quantité suffisamment faible pour véritablement "limiter" la production d'ozone). L'origine et les conséquences de ces deux régimes chimiques sont discutées ci dessous.

■ Le régime saturé en NOx

Pour des concentrations en NOx supérieures à quelques ppb, l'évolution des radicaux peroxy (RO₂, HO₂) est gouvernée par la réaction avec NO et, en conséquence, la régénération des radicaux OH consommés par réactions avec les COV est totale (cf. figure 1). L'évolution du système chimique devient alors extrêmement sensible au rapport des vitesses des réactions suivantes (rapport de branchement) :



où k_j représente la constante cinétique de la réaction j , C_X la concentration de l'espèce X et r le rapport des vitesses de réaction. Tout facteur conduisant à augmenter r (donc à privilégier la réaction (1) au détriment de la réaction (2)) favorise la production d'ozone. Sur la base de la figure 1 et en appliquant l'hypothèse de quasi-stationnarité aux espèces HOx, on montre que pour ce régime :

$$P_{\text{O}_3} \approx \frac{2P_{\text{HOx}} \sum k_{1,i} C_{\text{COV}_i}}{k_2 C_{\text{NO}_2}} = 2rP_{\text{HOx}}$$

où P_{HOx} est le terme de production "primaire" de HOx associé pour l'essentiel, aux réactions de photolyse. La production d'ozone apparaît donc très dépendante (i) du rapport de concentration COV/NOx (la vitesse de production de O₃ augmente lorsque ce rapport augmente) et (ii) de la spéciation des COV, notamment à travers la distinction de leur constante cinétique de réaction avec OH (la vitesse de production d'ozone augmente lorsque la réactivité des COV augmente). Enfin, l'élimination des HOx par la réaction (2) étant particulièrement efficace pour des niveaux de concentration élevés en NOx, la production d'ozone est également particulièrement sensible aux sources de radicaux (i.e. aux réactions de photolyse), donc à l'ensoleillement et à la quantité d'espèces photolysables du milieu réactionnel (formaldéhyde notamment). Pour cette raison, le régime saturé en NOx est également parfois désigné de régime "limité par le rayonnement". Ces situations correspondent aux conditions rencontrées dans les atmosphères urbaines et périurbaines.

■ Le régime limité par les NOx

L'analyse de la figure 2 montre que la vitesse de formation d'O₃ change de signe pour des niveaux de NOx de l'ordre de quelques dizaines de ppt. Autour de cette valeur, l'ozone passe donc d'un régime chimique de destruction à un régime de production. Ces deux cas de figure sont distingués ci dessous.

Les milieux modérément riches en NOx (quelques dizaines de ppt < NOx < quelques ppb) :

Lorsque la charge en NOx est inférieure à quelques ppb, les radicaux OH évoluent très majoritairement vers la formation de radicaux RO₂ via la réaction avec les COV (la réaction (2) devient négligeable devant la réaction (1)). Cependant et contrairement au régime saturé en NOx, les concentrations en NO sont insuffisantes pour totalement gouverner l'évolution des peroxydes : les réactions peroxyde+NO (RO₂+NO et HO₂+NO) sont en étroite compétition avec les réactions de recombinaison entre radicaux peroxyde, principalement RO₂+HO₂ et HO₂+HO₂ (cf. figure 1). L'évolution chimique est alors fortement fonction de l'évolution des peroxydes, notamment HO₂ selon :

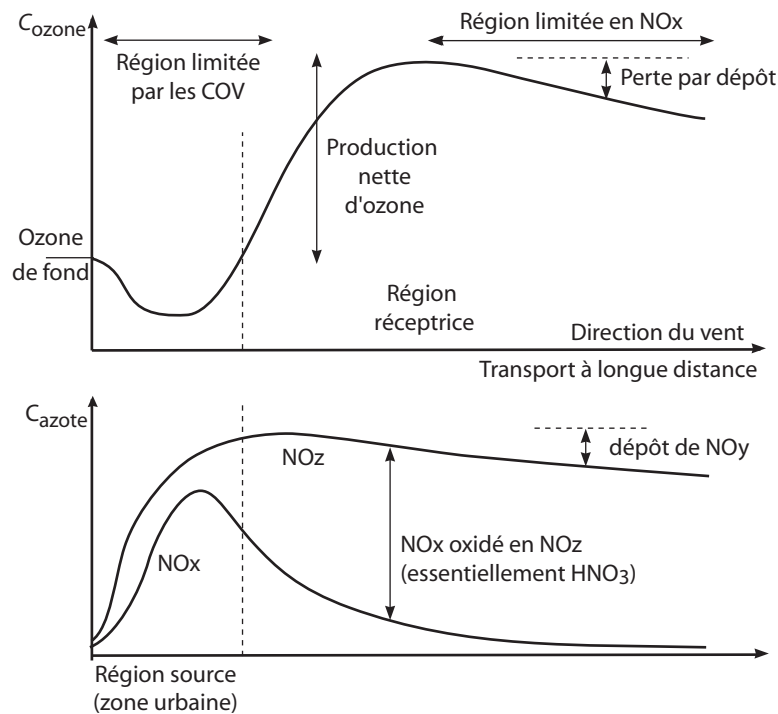
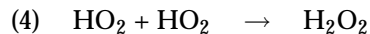


Figure 3: Evolution schématique du profil de concentration d'ozone et des espèces azotées dans un panache urbain lors d'un épisode de pollution photooxydante. NOy représente la somme des concentrations des espèces azotées issues de l'oxydation de NO (e.g. NO, NO₂, HNO₂, HNO₃ ...). NOz représente la différence NOy-NOx. (D'après Solberg et al., 2004).



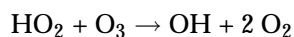
En supposant que le recyclage des HOx demeure suffisamment efficace et que le puits majoritaire des HOx est associé à la formation de H₂O₂, on montre sur la base de la figure 1 que :

$$P_{\text{O}_3} \approx 2k_3 \left(\frac{P_{\text{HOx}}}{k_4} \right)^{0.5} C_{\text{NO}}$$

où k_3 et k_4 sont respectivement les constantes cinétiques des réactions HO₂+NO et HO₂+HO₂. La vitesse de production de O₃ croît avec l'augmentation de la concentration en NO (donc de NOx). Les NOx étant en quantité "limitante" vis à vis de la formation d'ozone, le système chimique développe également une forte sensibilité au bilan de l'azote réactif, en particulier aux mécanismes de formation / destruction des nitrates organiques (cf. figure 1). Cette situation est celle généralement observée dans la basse troposphère continentale.

Les milieux pauvres en NOx (NOx < quelques dizaines de ppt) :

Pour des concentrations inférieures à quelques dizaines de ppt, l'évolution des radicaux peroxy est dominée par les réactions RO₂+HO₂ et HO₂+HO₂. L'ozone consommé par photolyse n'est pas intégralement régénéré par le mécanisme réactionnel (cf. figure 1). Dans ce régime, le recyclage des HOx est par ailleurs en partie assuré par l'ozone, en particulier dans la conversion de HO₂ en OH selon :



Dans ce régime, l'oxydation atmosphérique induit une consommation d'ozone. La transition entre production nette et consommation nette s'effectue pour une concentration de NO de l'ordre de 10 ppt. Ce cas correspond à la chimie des zones éloignées de sources primaires (zone océanique en particulier).

■ Production d'ozone dans un panache urbain

Une illustration des conséquences de ces différents régimes concerne le bilan de l'ozone dans le panache d'une grande agglomération urbaine. Les zones urbaines se caractérisent par :

- des niveaux de concentration élevés en NO_x, typiquement plusieurs dizaines de ppb (donc un régime saturé en NO_x),
- un bas rapport de concentration COV/NO_x (typiquement inférieur à 4).

La vitesse de production d'ozone est donc généralement lente, et les maxima n'excèdent que rarement la centaine de ppb (des valeurs supérieures sont exceptionnellement enregistrées, notamment lors de situations météorologiques conduisant à une re-circulation des masses d'air au dessus de la zone urbaine considérée). Lorsque l'on s'éloigne du centre urbain, la parcelle d'air s'appauvrit rapidement en NO_x (cf. figure 3). Ceci résulte du faible temps de vie des NO_x, des effets de dilution des masses d'air et de l'absence de sources majeures de NO_x en zone rurale. La parcelle d'air passe progressivement d'un régime saturé en NO_x vers un régime limité en NO_x. A l'inverse des NO_x, la charge en COV reste souvent élevée dans le panache. Ceci résulte d'une part des émissions souvent très significatives de COV par les sources biogéniques et, d'autre part, du temps de vie des COV qui est en moyenne plus élevé que celui des NO_x. Le rapport COV/NO_x augmente donc rapidement dans le panache à mesure que l'on s'éloigne du centre urbain. Ces deux effets combinés (diminution de la charge en NO_x, augmentation du rapport COV/NO_x) induisent une rapide augmentation de la vitesse de production d'ozone. Les maxima de concentration d'ozone ne sont donc généralement pas enregistrés en zone urbaine (de façon générale, à proximité des sources d'émission intenses de précurseurs), mais plusieurs dizaines de kilomètres sous le vent des grandes agglomérations urbaines.

■ Bilan de l'ozone à l'échelle globale

Le temps de vie de l'ozone dans la troposphère est typiquement de l'ordre de quelques semaines. Ce temps caractéristique est du même ordre de grandeur que celui requis pour mélanger les espèces dans la troposphère au sein de chaque hémisphère (de 1 à 2 mois). A l'échelle hémisphérique, l'ozone est donc dans un état stationnaire dynamique : sa production doit être du même ordre de grandeur que sa consommation. Quatre principaux termes agissent sur le bilan de l'ozone : le transport d'ozone depuis la stratosphère, le dépôt au sol, la production et la consommation chimique. Le tableau 3 présente le bilan de l'ozone dans chaque hémisphère pour les périodes préindustrielle et actuelle. L'apport d'ozone stratosphérique et le dépôt participent respectivement pour 10 et 30 % au bilan global de l'ozone ; les niveaux d'ozone dans la troposphère sont donc essentiellement contrôlés par des processus chimiques. L'état quasi-stationnaire des concentrations d'ozone impose que les termes de production et de consommation chimique soient du même ordre de grandeur.

Tableau 3: Bilan global de l'ozone ($Tg.an^{-1}$) pour la troposphère actuelle et préindustrielle (d'après Crutzen, 1995 et Warneck, 2000).

	troposphère actuelle			troposphère préindustrielle		
	HN	HS	global	HN	HS	global
<i>sources</i>						
apport stratosphérique	335	145	480	335	145	480
HO ₂ +NO	1970	1150	3120	770	620	1390
CH ₃ O ₂ +NO	480	335	815	195	195	390
total	2785	1630	4415	1300	960	2260
<i>puits</i>						
dépôt	1055	770	1825	575	480	1055
O ₃ +hν → 2 OH	865	480	1345	335	240	575
(HO ₂ , OH) + O ₃	865	380	1245	390	240	630
total	2785	1630	4415	1300	960	2260

Tableau 4: Production, perte et bilan net d'ozone (exprimés en 10^{28} molécule.s⁻¹) en été à l'échelle globale pour différents compartiments de la troposphère (d'après Brasseur et al. 1999).

Compartiment	Production	Perte	Bilan net	Fraction en O ₃
Couche limite industrielle (0 à 1.5 km)	26	18	8	1%
Couche limite océanique (0 à 0.5 km)	0	20	-20	<5%
Couche limite continentale propre (0 à 1.5 km)	?	?	?	<5%
Troposphère libre (1 à 12 km)	96	89	7	>90%

Nous avons vu précédemment que la production chimique d'ozone dépend directement des concentrations de NOx (cf. figure 2). La production d'ozone dans les zones géographiques riches en NOx doit ainsi être compensée par la consommation d'ozone dans les zones pauvres en NOx. Le tableau 4 présente les termes de production/consommation de l'ozone en période estivale pour différents compartiments de la troposphère, ainsi que la fraction d'ozone propre à chacun de ces compartiments. L'essentiel de l'ozone troposphérique est produit et consommé dans la troposphère libre (cf. tableau 4). Ce compartiment renferme par ailleurs plus de 90% de l'ozone troposphérique. Le bilan global de l'ozone est donc principalement piloté par les transformations chimiques se déroulant dans la troposphère libre.

Le tableau 4 présente une production nette d'ozone dans la troposphère libre et dans les régions industrialisées et une destruction nette d'ozone en zone océanique. Cette observation est à rapprocher des concentrations de NOx, plus élevées dans la troposphère libre qu'en zone océanique. L'évaluation précise des sources de NOx dans la troposphère demeure une question centrale pour quantifier la perturbation anthropique sur le bilan de l'ozone à l'échelle globale.

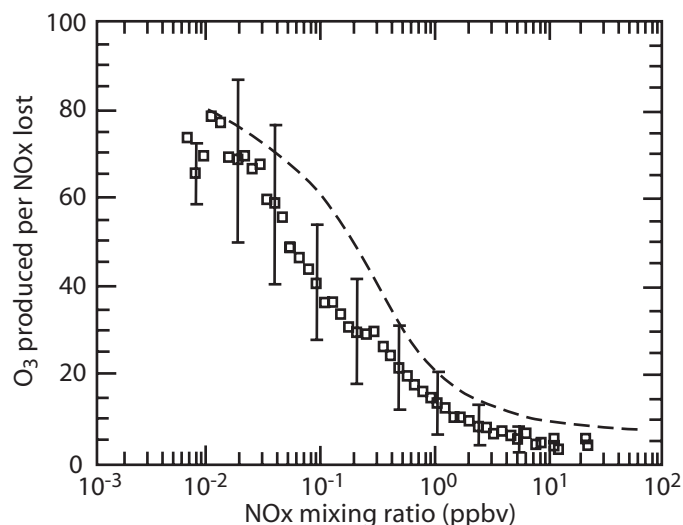


Figure 4: Efficacité de production d'ozone en fonction de la rapport de mélange en NOx. Carré : valeur moyenne dans la couche de mélange calculée par un modèle tridimensionnel; barre : écart type 2σ ; courbe : valeurs calculées avec un modèle de boîte à COV et NOx fixés (D'après Liu et al., Brasseur et al., 1999).

D'après les données tableau 4, les productions nettes d'ozone en zone industrialisée et dans la troposphère libre sont comparables. Ce résultat peut sembler paradoxal, les émissions de NOx dans l'atmosphère se produisant principalement en surface et résultant majoritairement de la combustion de fuel fossile (cf. tableau 1), donc en zones urbaines et industrielles. Différents facteurs sont à l'origine de cette singularité, notamment :

- un transport de NOx ou d'espèces réservoirs (nitrates organiques) depuis les zones industrialisée vers la troposphère libre,
- la non linéarité de la production d'ozone aux concentrations de NOx.

Le concept d'efficacité de production d'ozone témoigne de ce caractère non linéaire. L'efficacité de production d'ozone (ϵ) représente le nombre de molécules d'ozone produites par molécule de NOx consommée. En d'autres termes, une molécule de NOx émise dans la troposphère subit ϵ conversions de NO en NO₂ avant d'être éliminée par transformation en HNO₃. La figure 4 présente l'évolution de ϵ en fonction de la concentration en NOx. Une diminution de la concentration de NOx provoque une augmentation de ϵ . Une molécule de NOx émise dans un milieu déjà riche en NOx (i.e. dans un milieu urbain/industriel) génère ainsi une production d'ozone considérablement plus faible que lorsqu'elle est émise dans un milieu pauvre en NOx (i.e. dans la troposphère libre).

3. Représentation "isopleth"

En matière de pollution photochimique, il convient de rechercher des stratégies optimisées visant à réduire les niveaux de concentration par diminution des émissions de précurseurs (COV, NOx). Ce type de stratégie est couramment développé sur la base de diagrammes isopleth.

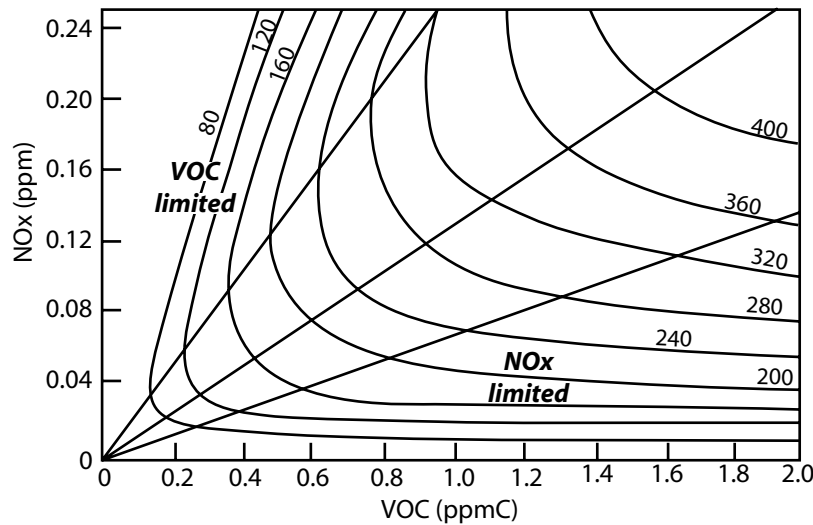


Figure 5: Diagramme isopleth typique.

■ Définition

La méthode repose sur l'évaluation des concentrations journalières maximales d'ozone pour une zone déterminée en fonction de réductions appliquées aux émissions de COV et de NOx sur l'ensemble du domaine considéré. Ces maxima d'ozone sont reportés dans un diagramme NOx-COV par niveau d'iso concentration (désigné de diagramme "isopleth"). La figure 5 présente un diagramme isopleth type. Comme précédemment, ce diagramme met en évidence l'existence de deux régimes (cf. figure 5). Pour des niveaux riches en NOx et pauvres en COV (domaine situé en haut à gauche du diagramme), une diminution des niveaux de NOx (à niveau constant en COV) induit une augmentation du maximum de concentration d'ozone. Ce régime est désigné comme "limité par les COV" (nous verrons qu'il s'apparente au régime saturé en NOx). A l'inverse, pour des niveaux pauvres en NOx et riches en COV (domaine situé en bas à droite du diagramme), une perturbation identique (diminution des NOx à COV constant) induit une diminution du maximum d'ozone. Ce régime correspond au régime limité par les NOx. Il se caractérise également par une faible sensibilité du maximum d'ozone aux sources de COV (cf. figure 5). Ainsi, la position d'une zone déterminée dans le système d'axe COV - NOx indique en théorie la stratégie à adopter pour réduire la pollution par l'ozone (réduction des émissions de COV et de NOx pour un point de référence situé respectivement dans le régime limité par les COV et le régime limité par les NOx, réduction simultanée des émissions de COV et de NOx pour un point de référence situé dans la zone de transition entre ces deux régimes).

■ Signification des régimes chimiques dans le contexte des isopleth

Dans le cadre des représentations isopleth, la notion de régime chimique est donc définie en regard de la perturbation provoquée par une variation des émissions de précurseurs (COV et/ou NOx) sur la concentration journalière maximale d'ozone observée en un point de l'espace. Ces régimes chimiques se distinguent donc a priori de ceux définis précédemment sur la base des vitesses de production d'ozone en fonction des niveaux de NOx. Il importe

d'identifier les connections entre ces deux informations de natures différentes afin notamment d'interpréter l'origine chimique du comportement des diagrammes isopleths.

Telle qu'elle est introduite précédemment, la définition de régime chimique ne tient pas compte de l'évolution temporelle des concentrations, aussi bien pour l'ozone que pour ses précurseurs. C'est cette dimension temporelle qu'il convient en pratique d'introduire afin d'interpréter l'allure des diagrammes isopleth. La figure 6.a présente l'évolution temporelle type de l'ozone pour un mélange réactionnel initialement riche en COV et en NOx dans un photoréacteur soumis à un rayonnement constant. Le choix d'un système de type photoréacteur est volontaire, afin de focaliser dans un premier temps la discussion sur les déterminants uniquement chimiques et d'éliminer ainsi l'influence des forçages externes (effets de dilution, d'émissions localisées, de déposition, des variations diurnes des fréquences de photolyse, ...). Pour ce type de système, le profil d'ozone présente une allure générale de type sigmoïde. Le point d'inflexion de la courbe (représentant la vitesse maximale de production d'ozone) est obtenu lorsque la concentration en NOx passe sous le seuil de quelques ppb (cf. figure 2). Ce point d'inflexion délimite donc le régime saturé en NOx du régime limité en NOx. Les figures 6.b et 6.c présentent respectivement l'influence d'une variation des concentrations initiales en NOx et en COV. On note que :

1. Une augmentation de la charge initiale en précurseurs (aussi bien des NOx que des COV) induit une augmentation de la quantité maximale d'ozone produite.
2. Le temps requis pour atteindre le maximum de concentration augmente avec la charge initiale en NOx ; ce temps n'est que peu affecté par l'augmentation des concentrations initiales de COV.
3. Dans le régime saturé en NOx, la vitesse de production d'ozone croît avec l'augmentation du rapport COV/NOx, conformément aux interprétations faites précédemment pour ce type de régime (cf. ci-dessus).

La conclusion 1 peut paraître surprenante : elle semble en désaccord avec l'analyse des courbes isopleth. Les diagrammes isopleth mettent en effet en évidence l'existence d'un régime où une augmentation de la charge en NOx induit une diminution des concentrations maximales d'ozone (cf. le régime "limité par les COV"). Cette contradiction apparente est de fait directement liée à la durée du rayonnement solaire qui, en pratique, ne peut évidemment pas excéder la durée d'un cycle diurne. De façon caricaturale, le maximum journalier de concentration d'ozone peut résulter de deux origines distinctes :

- arrêt de la production d'ozone provoqué par l'absence de NOx en quantité suffisante dans le milieu réactionnel. La nature de ces maxima est similaire aux maxima reportés figure 6. Le maintien des conditions d'irradiation est sans conséquence sur le niveau maximum d'ozone observé. Par contre, ce niveau est fortement influencé par l'apport initial de NOx et de COV (cf. figure 6.b et 6.c l'évolution de $O_{3,max}$ dans le régime limité par les NOx). Au sens des régimes chimiques développés sur la base des diagrammes isopleth, cette situation correspond au régime "limité par les NOx". Elle est caractéristique des zones rurales situées sous le vent des agglomérations urbaines.
- arrêt de l'irradiation du système provoqué par la tombée du jour (ou le développement d'une forte couverture nuageuse). Dans ce cas, le mélange réactionnel reste potentiellement riche en précurseurs ; il induirait une production d'ozone si les conditions d'irradiation étaient maintenues. Cette situation est typiquement rencontrée à proximité des zones urbaines, où les niveaux élevés de NOx imposent une longue période d'irradiation avant

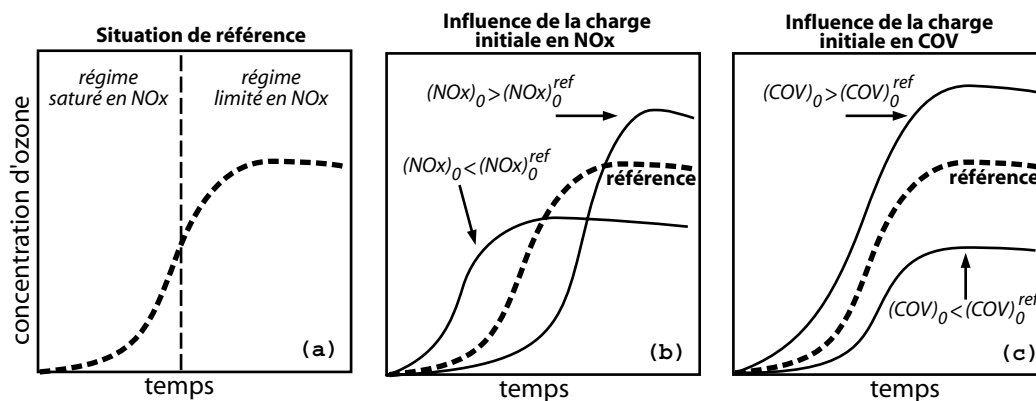


Figure 6: Profil d'ozone observé dans un système de type photoréacteur soumis à une irradiation constante. Le mélange réactionnel est initialement riche en COV et en NOx. (a) localisation des différents régimes chimiques. (b) influence d'une variation de la concentration initiale en NOx (à COV initial constant). (c) influence d'une variation de la concentration initiale en COV (à NOx initial constant).

d'atteindre le maximum provoqué par une limitation en NOx (en pratique, les émissions continues et intenses de NOx maintiennent le système chimique dans le régime saturé en NOx). Ce cas de figure correspond au régime limité par les COV, au sens des régimes chimiques développés sur la base des diagrammes isopleth. Un apport de NOx induit une diminution de la concentration maximale d'ozone (cf. figure 6.b l'évolution de $O_{3,max}$ dans le régime saturé en NOx).

Dans le détail, la réalité peut évidemment être beaucoup plus complexe. Les mécanismes simples présentés ici permettent cependant de comprendre les déterminants majeurs de la sensibilité de l'ozone aux NOx et aux COV dans la grande diversité des situations que l'on peut rencontrer.