

ARTICLES

Modélisation chimique de l'ozone et des oxydants gazeux

Chemical modelling of ozone and gaseous oxidants

Marie CAMREDON*, Bernard AUMONT*,¹

I – L'ozone troposphérique : production/consommation et régimes chimiques

I – Tropospheric ozone : production/consumption and chemical regimes

Résumé

Cet article s'insère dans un document à trois volets ayant pour buts (i) d'introduire les principaux déterminants chimiques associés au bilan de l'ozone, (ii) de rappeler l'état de l'art et les problèmes associés à la modélisation d'un tel système et (iii) de présenter les atouts et les limitations des approches utilisées pour la validation des schémas chimiques. Ce premier article précise les principaux mécanismes chimiques impliqués dans la formation de l'ozone et les « ressorts » majeurs gouvernant sa production. La production d'ozone est étroitement liée aux processus d'oxydation des composés organiques volatils (COV) et des oxydes d'azote (NO_x). Parmi l'ensemble des facteurs conditionnant cette production, la charge en NO_x du milieu considéré est particulièrement déterminante. Elle définit la sensibilité de l'ozone aux conditions environnementales. Cette sensibilité est discutée en terme de régimes chimiques. L'analyse de ces régimes chimiques est indispensable pour la mise en place de stratégies visant à réduire les niveaux d'ozone par réduction des émissions de précurseurs.

Abstract

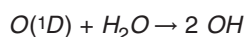
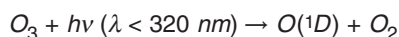
This article is the first of a three-part document having for objective (i) to introduce the main chemical parameters involved in ozone budget, (ii) to provide the state of the art and the problems encountered in the chemical modelling of such a system and (iii) to expose advantages and limitations of the methods used to validate chemical schemes. This first article presents the chemical mechanisms involved in ozone formation and the main processes controlling its production. Ozone production is directly linked to the oxidation of volatile organic compounds (VOC) and the presence of nitrogen oxides (NO_x). NO_x level is one of the main factors controlling ozone production. It defines ozone sensitivity to environmental chemical and physical parameters. This sensitivity is discussed in terms of chemical regimes. A transition zone around a few ppb of NO_x delimits (i) a first regime where ozone production is strongly sensitive to VOC/ NO_x concentration ratio, VOC speciation and photolysis rates and (ii) a second regime where ozone production depends predominantly on NO_x concentration and organic nitrate budget. The interpretation of those chemical regimes is essential for the development of environmental strategies aiming to decrease ozone levels with a reduction of precursor emissions. Those strategies are discussed on the basis of isopleth diagrams.

* Laboratoire interuniversitaire des systèmes atmosphériques – UMR-CNRS-7583 – Universités Paris XII et Paris VII, avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil, France.

(1) Correspondance : fax : + 33 1 45 17 15 64 – E-mail : aumont@lisa.univ-paris12.fr

1. Introduction

L'ozone troposphérique (O_3) est une espèce cible en matière de pollution atmosphérique. À l'échelle locale, 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 [1, 2]. L'ozone a également des effets phytotoxiques, altérant les principaux processus physiologiques des plantes et susceptibles de réduire significativement la productivité des cultures agricoles [1, 2]. Aux échelles régionales et à l'échelle globale, l'ozone est observé pour son rôle central dans le processus d'oxydation troposphérique. La capacité oxydante de la troposphère dépend 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 oxydes d'azote). L'une des sources principales de radicaux OH dans la troposphère est liée à la photodissociation de l'ozone selon [3] :



où $O(^1D)$ est un atome d'oxygène dans un état électronique excité. L'ozone assure 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 $0,32 \text{ W.m}^{-2}$ en valeur globale moyenne [4].

Cet article s'insère dans un document à trois volets ayant pour but de décrire l'état de l'art sur la modélisation chimique de l'ozone et des oxydants gazeux. Ce premier papier précise les principaux mécanismes chimiques impliqués dans la formation de l'ozone et les « ressorts » majeurs gouvernant sa production. L'accent est particulièrement porté sur la mise en évidence de différents régimes chimiques pilotant la production/consommation de l'ozone troposphérique [5-9]. Ils illustrent de fait les liens principaux entre l'ozone et ses précurseurs chimiques.

2. Le système chimique $O_3/NO_x/COV$

L'ozone, non directement émis mais produit chimiquement dans l'atmosphère, est qualifié d'espèce secondaire. C'est une espèce relativement stable. En situation estivale, son temps de vie chimique est de l'ordre de une à quelques semaines ; il est de quelques mois en situation hivernale aux latitudes moyennes [10]. L'oxydation photochimique des composés organiques volatils (COV) et du CO en présence d'oxydes d'azote (NO_x) est une source majeure d'ozone, aussi bien aux échelles locales et régionales qu'à l'échelle globale. Ces deux familles de composés constituent donc les précurseurs chimiques de l'ozone. La production d'ozone et de façon plus générale la pollution photo-oxydante, sont gouvernées par les NO_x , les COV et les radicaux HO_x .

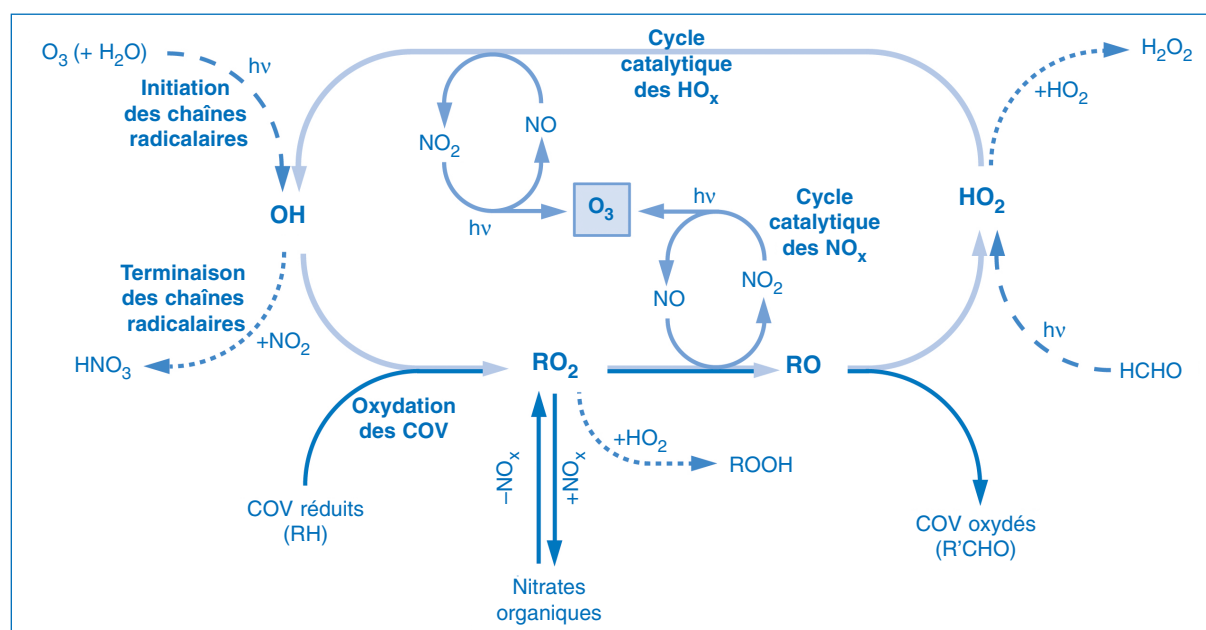


Figure 1.

Représentation schématique des principaux mécanismes impliqués dans la formation d'ozone troposphérique.
Schematic representation of the main mechanisms leading to ozone formation.

2.1. Les NO_x

Cette famille regroupe deux espèces : NO et NO₂. Ce sont les NO_x qui, au travers d'un cycle catalytique (Figure 1), sont responsables d'une production nette d'ozone. Les NO_x sont émis principalement sous la forme de NO (i) lorsqu'une source suffisamment énergétique (combustion, éclair) permet la rupture des liaisons chimiques de N₂ ou (ii) par libération de l'azote présent dans les combustibles. À l'échelle globale, les émissions anthropiques de NO_x dominent les sources naturelles (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 $\text{NO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{HNO}_3$ [4, 10, 11]. Le temps de vie chimique des NO_x est typiquement de l'ordre de la journée. 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 les gouttelettes nuageuses [3, 11]. La forte hétérogénéité spatiale des sources combinée au temps de vie relativement court des NO_x induit une très forte variabilité des concentrations des NO_x 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 [3].

2.2. Les composés organiques volatils (COV)

Cette famille regroupe 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. À l'échelle globale, environ 90 % des hydrocarbures émis dans la troposphère proviennent de sources naturelles [10, 12]. Les COV sont à l'origine de la production des radicaux peroxy (RO₂), formés lors de leur chaîne d'oxydation (Figure 1). Cette oxydation atmosphérique de la matière organique en CO₂ est progressive et implique une multitude de composés organiques intermédiaires (carbonyles, alcools, nitrates...). À l'origine primaire des COV, s'ajoute donc une source secondaire directement liée aux processus

Tableau 1.
Estimation des sources de NO_x à l'échelle globale
(en TgN.an⁻¹) [4].

Estimated NO_x sources on a global scale
(TgN.an⁻¹) [4].

Combustion de fuel fossile	33,0
Aviation	0,7
Combustion de biomasse	7,1
Émission par les sols	5,6
Éclairs	5,0
Transport depuis la stratosphère	< 0,5

Tableau 2.

Temps de vie de quelques COV vis-à-vis des réactions avec OH, NO₃, O₃ et de photolyse [14].

Lifetime of a few VOC towards photolysis and reactivity with OH, NO₃, O₃ [14].

Composés organiques	Temps de vie lié à			
	OH ^a	NO ₃ ^b	O ₃ ^c	Photolysed
propane	10 jr	~ 7 ans	> 4 500 ans	
n-butane	4,7 jr	2,8 ans	> 4 500 ans	
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 ans	> 4,5 ans	
toluène	1,9 jr	1,9 an	> 4,5 ans	
m-xylène	5,9 hr	200 jr	> 4,5 ans	
1,2,4-triméthylbenzene	4,3 hr	26 jr	> 4,5 ans	
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 ans	4 hr
acétaldéhyde	8,8 hr	17 jr	> 4,5 ans	6 hr
butanal	5,9 hr			
benzaldéhyde	11 hr	18 jr		
acétone	53 jr	> 11 ans		~ 60 jr
2-butanone	10 jr			~ 4 jr
2-pentanone	2,4 jr			
glyoxal	1,1 jr			5 hr
methylglyoxal	9,3 hr		> 4,5 ans	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-hexadienedial	1,3 hr	8,8 jr		1,9 hr
pinonaldéhyde	2,9 hr	2,3 jr	> 2,2 ans	
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			
méthacroléine	4,1 hr	11 jr	15 jr	~ 1 jr
méthylvinylcétone	6,8 hr	> 385 jr	3,6 ans	~ 2 jr
éthylacétate	6,9 jr	10 ans		
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 d'une concentration moyenne de COH = 2,0.10⁶ molécules.cm⁻³ sur 12 heures.

b : Calculé sur la base d'une concentration moyenne de CNO₃ = 5,0.10⁸ molécules.cm⁻³ sur 12 heures.

c : Calculé sur la base d'une concentration moyenne de CO₃ = 7,0.10¹¹ molécules.cm⁻³ sur 24 heures.

d : Calculé pour des conditions d'ensoleillement maximales.

d'oxydation atmosphérique. Les COV ont un temps de vie très variable (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 atomes de carbone équivalents) en milieu éloigné de sources intenses d'émission à plusieurs centaines de ppbC en milieu urbain [3, 13].

2.3. Les HO_x

Cette famille regroupe les radicaux OH, HO₂ et l'ensemble des radicaux peroxy organiques (RO₂). Le radical OH est l'oxydant majeur de l'atmosphère et contrôle directement le temps de vie des COV et des NO_x. Les radicaux peroxy (HO₂, RO₂) assurent la conversion de NO en NO₂ et sont donc responsables de la production d'ozone (Figure 1). Les HO_x 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'interconversion (Figure 1) et donnent naissance à des mécanismes d'oxydation radicalaire en chaîne longue. Les HO_x sont dans un état d'équilibre dynamique, les concentrations d'équilibre étant régies par le rapport entre l'efficacité de leurs réactions sources (réactions d'initiation) et l'efficacité de leurs réactions puits (réactions de terminaison). Les sources de HO_x sont principalement photochimiques (réactions de photolyse) ; les mécanismes associés à la production d'ozone sont donc essentiellement des processus diurnes.

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

Parmi l'ensemble des facteurs conditionnant la production d'ozone, la charge en NO_x 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 NO_x. La charge en NO_x dépendant étroitement du milieu considéré, l'échelle en NO_x peut aisément être substituée par une échelle fonction de la situation environnementale (Figure 2). Deux régimes chimiques peuvent être distingués, la zone de transition entre ces deux domaines se situant autour d'une concentration de NO_x 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 NO_x, d'un second domaine où, à l'inverse, la vitesse de production d'ozone diminue lorsque le contenu en NO_x augmente. Ces deux domaines sont respectivement qualifiés de « régime limité en NO_x » et de « régime saturé en NO_x » (le terme de « régime limité par les COV » s'emploie également couramment pour désigner le second régime, bien que la concentration

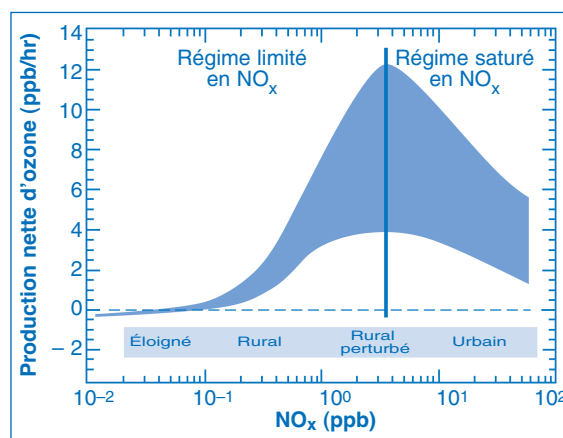


Figure 2.

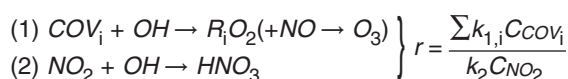
Profil type de la vitesse de production d'ozone en fonction de la quantité de NO_x. Pour une concentration de NO_x donnée, les vitesses de production d'O₃ varient significativement (dépendance aux concentrations de COV en particulier). Les vitesses de formation d'ozone reportées représentent des valeurs typiques et sont données à titre indicatif (adapté de [15, 16]).

Typical profile for ozone production rates as a function of NO_x mixing ratio. For a given NO_x mixing ratio, ozone production rates vary significantly (especially as a function of VOC amount). Ozone production rates represent typical order of magnitudes (adapted from [15, 16]).

en COV ne soit jamais en quantité suffisamment faible pour véritablement « limiter » la production d'ozone).

3.1. Le régime saturé en NO_x

Pour des concentrations en NO_x supérieures à quelques ppb, l'évolution des radicaux peroxy (RO₂, HO₂) est gouvernée par la réaction avec NO et, par conséquent, la régénération des radicaux OH consommés par réactions avec les COV est totale (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 HO_x, on montre que, pour ce régime [11] :

$$P_{\text{O}_3} \approx \frac{2 P_{\text{HO}_x} \sum k_{1,i} C_{\text{COV}_i}}{k_2 C_{\text{NO}_2}} = 2r P_{\text{HO}_x} \quad (1)$$

où P_{HO_x} est le terme de production « primaire » de HO_x associé pour l'essentiel aux réactions de photolyse. La production d'ozone apparaît donc très dépendante (i) du rapport de concentration COV/NO_x (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 HO_x par la réaction (2) étant particulièrement efficace pour des niveaux de concentration élevés en NO_x, 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 NO_x est également parfois désigné de régime « limité par le rayonnement » [17]. Ces situations correspondent aux conditions rencontrées dans les atmosphères urbaines et périurbaines.

3.2. Le régime limité par les NO_x

L'analyse de la figure 2 montre que la vitesse de formation d'O₃ change de signe pour des niveaux de NO_x 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.

3.2.1. Les milieux modérément riches en NO_x (quelques dizaines de ppt < NO_x < quelques ppb)

Lorsque la charge en NO_x 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 NO_x, 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 peroxydes, principalement RO₂ + HO₂ et HO₂ + HO₂ (Figure 1). L'évolution chimique est alors fortement fonction de l'évolution des peroxydes, notamment HO₂ selon :



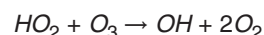
En supposant que le recyclage des HO_x demeure suffisamment efficace et que le puits majoritaire des HO_x soit associé à la formation de H₂O₂, on montre sur la base de la figure 1 que :

$$P_{O_3} \approx 2k_3 \left(\frac{P_{HO_x}}{k_4} \right)^{0.5} C_{NO} \quad (2)$$

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 NO_x). Les NO_x 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 (Figure 1). Cette situation est celle généralement observée dans la basse troposphère continentale.

3.2.2. Les milieux pauvres en NO_x (NO_x < quelques dizaines de ppt)

Pour des concentrations inférieures à quelques dizaines de ppt, l'évolution des radicaux peroxydes est dominée par les réactions RO₂ + HO₂ et HO₂ + HO₂. L'ozone consommé par photolyse n'est pas intégralement régénéré par le mécanisme réactionnel (Figure 1). Dans ce régime, le recyclage des HO_x est par ailleurs en partie assuré par l'ozone, en particulier dans la conversion de HO₂ en OH selon [13] :



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 [13, 16]. Ce cas correspond à la chimie des zones éloignées des sources primaires (zone océanique en particulier).

3.3. 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 faible 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 (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. À 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 [18].

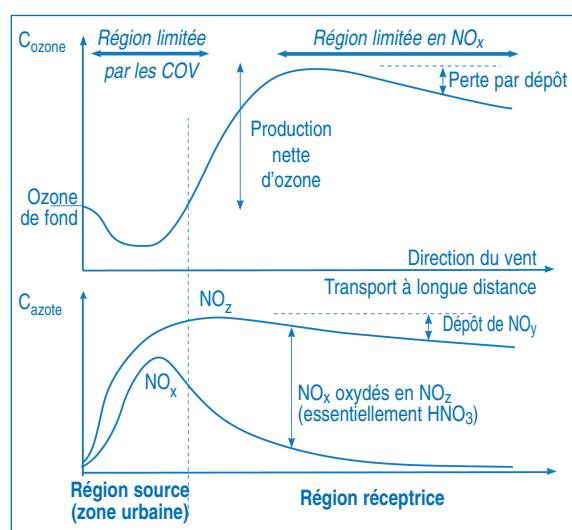


Figure 3.

Évolution schématique du profil de concentration d'ozone et des espèces azotées dans un panache urbain lors d'un épisode de pollution photo-oxydante. NO_y représente la somme des concentrations des espèces azotées issues de l'oxydation de NO (e.g. NO, NO_2 , HNO_2 , HNO_3 ...). NO_z représente la différence $\text{NO}_y - \text{NO}_x$ (adapté de [19]).

Schematic evolution of the concentration of ozone and nitrogen species in an urban plume during a photooxidant pollution episode. NO_y represents the sum of nitrogen species resulting from NO oxidation (e.g. NO, NO_2 , HNO_2 , HNO_3 ...). NO_z represents the $\text{NO}_y - \text{NO}_x$ difference (adapted from [19]).

3.4. Bilan de l'ozone troposphérique à l'échelle globale

Le temps de vie de l'ozone dans la troposphère est typiquement de l'ordre de quelques semaines à quelques mois (cf. section 2). 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). À 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.

Nous avons vu à la section précédente que la production chimique d'ozone dépend directement des concentrations de NO_x (Figure 2). La production d'ozone dans les zones géographiques riches en NO_x

Tableau 3.

Bilan global de l'ozone (Tg.an^{-1}) pour la troposphère actuelle et préindustrielle [20, 21].
Global ozone budget (Tg.an^{-1}) in the troposphere for current and pre-industrial times [20, 21].

	Troposphère actuelle			Troposphère préindustrielle		
	HN	HS	Global	HN	HS	Global
Sources :						
– Apport stratosphérique	335	145	480	335	145	480
– $\text{HO}_2 + \text{NO}$	1 970	1 150	3 120	770	620	1 390
– $\text{CH}_3\text{O}_2 + \text{NO}$	480	335	815	195	195	390
Total	2 785	1 630	4 415	1 300	960	2 260
Puits :						
– Dépôt	1 055	770	1 825	575	480	1 055
– $\text{O}_3 + h\nu \rightarrow 2 \text{OH}$	865	480	1 345	335	240	575
– $(\text{HO}_2, \text{OH}) + \text{O}_3$	865	380	1 245	390	240	630
Total	2 785	1 630	4 415	1 300	960	2 260

Tableau 4.

Production, perte et bilan net d'ozone (exprimés en 10^{28} molécules. s^{-1}) en été à l'échelle globale pour différents compartiments de la troposphère [10].
Summer production, loss and net ozone budget (expressed in 10^{28} molecules. s^{-1}) on a global scale for the different parts of troposphere [10].

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 %

doit ainsi être compensée par la consommation d'ozone dans les zones pauvres en NO_x . 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 (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 NO_x , plus élevées dans la troposphère libre qu'en zone océanique [10]. L'évaluation précise des sources de NO_x dans la troposphère demeure une question centrale pour quantifier la perturbation anthropique sur le bilan de l'ozone à l'échelle globale.

D'après les données reportées au 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 NO_x dans l'atmosphère se produisant principalement en surface et résultant majoritairement de la combustion de fuel fossile (Tableau 1), donc en zones urbaines et industrielles. Différents facteurs sont à l'origine de cette singularité, notamment :

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

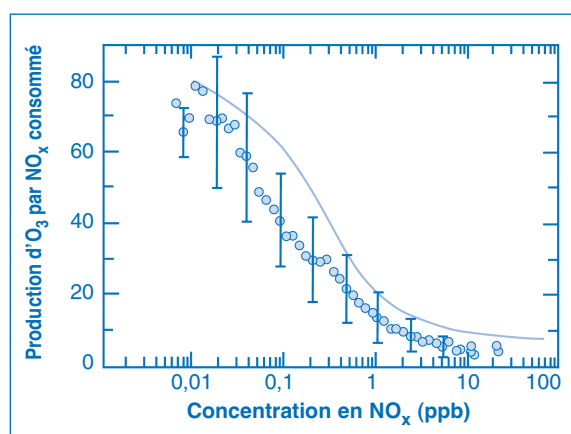


Figure 4.

Efficacité de production d'ozone en fonction de la concentration en NO_x . Cercles : valeur moyenne dans la couche de mélange calculée par un modèle tridimensionnel ; barres : écart type 2σ ; courbe : valeurs calculées avec un modèle de boîte à COV et NO_x fixés (adapté de [10, 24]).

Ozone production efficiency as a function of NO_x concentrations. Circles: average value in the boundary layer calculated with a three-dimensional model; bar: standard deviation 2σ ; curve: calculated values with a box model under fixed NO_x and VOC (adapted from [10, 24]).

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 NO_x consommée [22, 23]. En d'autres termes, une molécule de NO_x émise dans la troposphère subit ε conversions de NO en NO_2 avant d'être éliminée par transformation en HNO_3 . La figure 4 présente l'évolution de ε en fonction de la concentration en NO_x . Une diminution de la concentration de NO_x provoque une augmentation de ε . Une molécule de NO_x émise dans un milieu déjà riche en NO_x (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 NO_x (i.e. dans la troposphère libre).

4. 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, NO_x). Ce type de stratégie est couramment développé sur la base de diagrammes isopleth [9, 18].

4.1. 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 NO_x sur l'ensemble du domaine considéré. Ces maxima d'ozone sont reportés dans un diagramme NO_x -COV par niveau d'iso-concentration (appelé diagramme « isopleth »). La figure 5 présente un diagramme isopleth type. Comme précédemment, ce diagramme

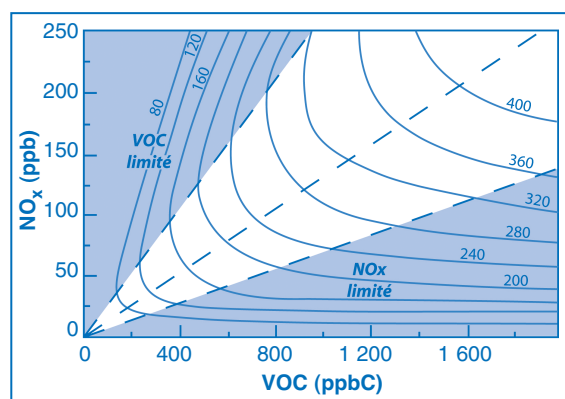


Figure 5.

Profil caractéristique des diagrammes isopleth (adapté de [18]).

Characteristic profile of the isopleth diagrams (adapted from [18]).

met en évidence l'existence de deux régimes (Figure 5). Pour des niveaux riches en NO_x et pauvres en COV (domaine situé en haut à gauche du diagramme), une diminution des niveaux de NO_x (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 NO_x). À l'inverse, pour des niveaux pauvres en NO_x et riches en COV (domaine situé en bas à droite du diagramme), une perturbation identique (diminution des NO_x à COV constant) induit une diminution du maximum d'ozone. Ce régime correspond au régime limité par les NO_x . Il se caractérise également par une faible sensibilité du maximum d'ozone aux sources de COV (Figure 5). Ainsi, la position d'une zone déterminée dans le système d'axe COV- NO_x indique en théorie la stratégie à adopter pour réduire la pollution par l'ozone (réduction des émissions de COV et de NO_x pour un point de référence situé respectivement dans le régime limité par les COV et le régime limité par les NO_x , réduction simultanée des émissions de COV et de NO_x pour un point de référence situé dans la zone de transition entre ces deux régimes).

4.2. 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 NO_x) 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 (section 3) sur la base des vitesses de production d'ozone en fonction des niveaux de NO_x . Il importe d'identifier les connections entre ces deux informations de natures différentes afin notamment d'interpréter l'origine chimique du comportement des diagrammes isopleth.

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 NO_x dans un photoréacteur soumis à un rayonnement constant. Le choix d'un système de type photoréacteur est délibéré. Il permet dans un premier temps de centrer la discussion sur les déterminants uniquement chimiques en s'affranchissant de l'influence des forçages externes à la chimie comme les 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 [3, 25]. Le point d'inflexion de la courbe (représentant la vitesse maximale de production d'ozone) est obtenu lorsque la concentration en NO_x passe sous le seuil de quelques ppb (Figure 2). Ce

point d'inflexion délimite donc le régime saturé en NO_x du régime limité en NO_x . Les figures 6(b) et 6(c) présentent respectivement l'influence d'une variation des concentrations initiales en NO_x et en COV. On note que :

- une augmentation de la charge initiale en précurseurs (aussi bien des NO_x que des COV) induit une augmentation de la quantité maximale d'ozone produite ;
- le temps requis pour atteindre le maximum de concentration augmente avec la charge initiale en NO_x ; ce temps n'est que peu affecté par l'augmentation des concentrations initiales de COV ;
- dans le régime saturé en NO_x , la vitesse de production d'ozone croît avec l'augmentation du rapport COV/ NO_x , 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 NO_x 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 NO_x 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 NO_x et de COV (cf. l'évolution de $\text{O}_{3,\text{max}}$ dans le régime limité par les NO_x figures 6(b) et 6(c)). Au sens des régimes chimiques développés sur la base des diagrammes isopleth, cette situation correspond au régime « limité par les NO_x ». 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 NO_x imposent une longue période d'irradiation avant d'atteindre le maximum provoqué par une limitation en NO_x (en pratique, les émissions continues et intenses de NO_x maintiennent le système chimique dans le régime saturé en NO_x). 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 NO_x induit une diminution de la concentration maximale d'ozone (cf. l'évolution de $\text{O}_{3,\text{max}}$ dans le régime saturé en NO_x figure 6(b)).

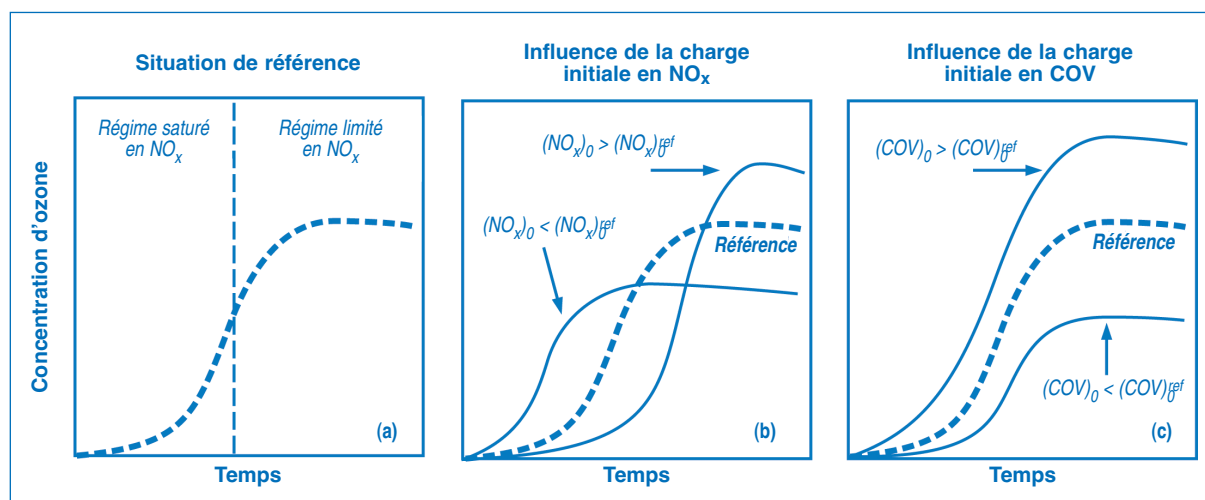


Figure 6.

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 NO_x. (a) localisation des différents régimes chimiques. (b) influence d'une variation de la concentration initiale en NO_x (à COV initial donné). (c) influence d'une variation de la concentration initiale en COV (à NO_x initial donné).

Ozone profile observed in a photochemical reactor under constant radiation. The mixing is initially rich in VOC and NO_x. (a) location of the various chemical regimes. (b) sensitivity to the initial load in NO_x (at a given initial VOC concentration). (c) sensitivity to the initial load in VOC (at a given initial NO_x concentration).

5. Conclusion

La production d'ozone est étroitement liée à l'évolution du système COV/NO_x/HO_x. Parmi l'ensemble des facteurs conditionnant cette production, la charge en NO_x du milieu considéré est particulièrement déterminante. Elle conditionne la sensibilité de la production d'ozone aux différents paramètres physiques et chimiques. Une zone de transition aux alentours d'une concentration de NO_x de quelques ppb délimite (i) un premier régime chimique où la production d'ozone est fortement sensible au rapport de concentration COV/NO_x, à la spéciation des COV et à l'ensoleillement et (ii) un second régime où la

production d'ozone est particulièrement dépendante de la concentration en NO_x et du bilan de l'azote réactif. Ces régimes chimiques permettent d'interpréter l'allure des courbes isopleth à partir desquelles sont discutées les stratégies environnementales visant à réduire les concentrations d'ozone. De plus, ces régimes chimiques conditionnent directement la nature des simplifications qu'il est possible de mettre en œuvre lors du développement des modèles de chimie troposphérique. Le second volet de cette série d'articles [26] présente les difficultés associées à la modélisation de ce système et l'état de l'art en matière de développement de schémas chimiques.

Mots clés

Chimie troposphérique. Ozone. Régimes chimiques.

Keywords

Tropospheric chemistry. Ozone. Chemical regimes.

Références

1. Académie des Sciences. Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère. Essai d'évaluation scientifique. Lavoisier, Paris 1993.
2. Turco RP. Earth under siege: from air pollution to global change. Oxford University Press, Oxford 1997.
3. Finlayson-Pitts BJ, Pitts JN. Chemistry of the upper and lower atmosphere. Academic Press, San Diego 2000.
4. IPCC. Climate change 2001: the scientific basis. Contribution of the working group I to the third assessment report of the intergovernmental panel on climate change. Cambridge University Press, Cambridge 2001.
5. Kleinman LI. Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: The low and high NO_x regime. *Journal of Geophysical Research* 1991 ; 96 : 20721-33.
6. Kleinman LI. Low and high NO_x tropospheric photochemistry. *Journal of Geophysical Research* 1994 ; 99 : 16831-8.
7. Kleinman LI, Daum PH, Lee JH et al. Dependence of ozone production on NO and hydrocarbons in the troposphere. *Geophysical Research Letters* 1997 ; 18 : 2299-302.
8. Sillman S, Logan JA, Wofsy SC. The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes. *Journal of Geophysical Research* 1990 ; 95 : 1837-51.
9. Sillman S. The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmospheric Environment* 1999 ; 33 : 1821-45.
10. Brasseur G, Orlando JJ, Tyndall GS. Atmospheric chemistry and global change. Oxford University Press, Oxford 1999.
11. Jacob D. Introduction to atmospheric chemistry. Princeton University Press, Princeton, New Jersey 1999.
12. Müller JF. Geographical distribution and seasonal variation of surface emissions and deposition velocities of atmospheric trace gases. *Journal of Geophysical Research* 1992 ; 97 : 3787-804.
13. Seinfeld JH, Pandis SN. Atmospheric chemistry and physics. Wiley, New York 1998.
14. Atkinson R. Atmospheric chemistry of VOCs and NO_x. *Atmospheric Environment* 2000 ; 34 : 2063-101.
15. McKeen SA, Hsieh EY, Trainer M, Tallamraju R, Liu SC. A regional model study on the ozone budget in the eastern United States. *Journal of Geophysical Research* 1991 ; 96 : 10809-45.
16. Liu SC, Trainer M, Carroll MA et al. A study of the photochemistry and ozone budget during the Mauna Loa observatory photochemistry experiment. *Journal of Geophysical Research* 1992 ; 97 : 10463-71.
17. Hess GD, Carnovale F, Cope ME, Johnson GM. The evaluation of some photochemical smog reactions mechanisms. *Atmospheric Environment* 1992 ; 26A : 625-59.
18. National Research Council (NRC). Rethinking the ozone problem in urban and regional air pollution. National Academy Press, Washington D.C. 1991.
19. Solberg S, Simpson D, Jonson JE, Hjelbrekke AG, Derwent RG. Ozone in EMEP Assessment. European Perspective. Chapter 6, Part I. Löfblad LTG, Tørseth K, Dutchak S (eds). Oslo 2004 : 77-106.
20. Crutzen PJ. Ozone in the troposphere, in Composition, Chemistry, and Climate of the Atmosphere. Singh HB (ed). Van Nostrand-Reinhold, New York 1995 : 349-93.
21. Warneck P. Chemistry of the natural atmosphere. Academic Press, San Diego 2000.
22. Trainer M, Parrish D, Buhr MP et al. Correlation of ozone with NO_y in photochemically aged air. *Journal of Geophysical Research* 1993 ; 98 : 2917-25.
23. Ryerson TB, Buhr MP, Frost GJ et al. Emissions lifetimes and ozone formation in power plant plumes. *Journal of Geophysical Research* 1998 ; 103 : 22569-83.
24. Liu SC, Trainer M, Fehsenfeld F et al. Ozone production in the rural troposphere and the implications for regional and global ozone distributions. *Journal of Geophysical Research* 1987 ; 92 : 4191-207.
25. Carter WPL, Lurmann FW. Evaluation of a detailed gas-phase atmospheric reaction mechanism using environmental chamber data. *Atmospheric Environment* 1991 ; 25A : 2771-806.
26. Camredon M, Aumont B. Modélisation chimique de l'ozone et des oxydants gazeux. II – Développement de schémas chimiques. *Pollution Atmosphérique* 2007 ; 193.