

Chapitre 1:

Physico-chimie de la troposphère et qualité de l'air

I-1 PHYSICO-CHIMIE DE LA TROPOSPHERE	6
I-1.1 MELANGE DES MASSES D' AIR	7
I-1.2 DYNAMIQUE VERTICALE DE LA TROPOSPHERE.....	7
I-1.3 CHIMIE DE LA TROPOSPHERE.....	10
I-1.4 POLLUTION ATMOSPHERIQUE ET METEOROLOGIE	17
I-2 LA QUALITE DE L'AIR.....	18
I-2.1 QUELQUES GENERALITES SUR LES PRINCIPAUX POLLUANTS	19
I-2.2 LES SOURCES D'EMISSION DE POLLUANTS ATMOSPHERIQUES	20
I-2.3 LES RESEAUX DE MESURE ET LA SURVEILLANCE DE LA QUALITE DE L' AIR EN FRANCE.....	21
I-3 MODELISATION DE LA QUALITE DE L'AIR	22
I-3.1 LES MODELES DE QUALITE DE L' AIR	23
I-3.2 LE MODELE EZM (EUMAC ZOOMING MODEL).....	23
I-3.3 LE MODELE TVM-CHIMIE (TURBULENT VORTICITY MODEL – CHIMIE)	26
I-4 LES CARBURANTS REFORMULES ET OXYGENES	27
I-4.1 LES CARBURANTS REFORMULES	28
I-4.2 LES CARBURANTS ADDITIONNES DE COMPOSES OXYGENES	28
I-4.3 ETUDES D'IMPACT EXISTANTES	33
I-4.4 CONCLUSION.....	33

L'étude de la qualité de l'air est basée sur la description de la composition chimique des basses couches de l'atmosphère en interaction directe avec la biosphère. Une vue d'ensemble des aspects liés à l'étude de la qualité de l'air sera donnée dans ce premier chapitre.

Après une brève description de la structure verticale de l'atmosphère, notre attention se focalisera sur la troposphère et sur les phénomènes physico-chimiques s'y déroulant. La problématique de la qualité de l'air et les méthodes utilisées pour son étude seront présentées dans les deux parties suivantes. Ce chapitre se clôturera par la présentation d'une possibilité d'amélioration de la qualité de l'air à court terme: l'utilisation d'additifs oxygénés dans les essences et la reformulation des carburants.

I-1 Physico-chimie de la troposphère

La structure verticale de l'atmosphère peut être décrite de plusieurs façons en fonction du choix du paramètre physico-chimique à représenter. Ainsi la pression, la température, l'humidité relative, la composition chimique ou les processus physico-chimiques permettent de délimiter une superposition de couches. De tous ces paramètres, c'est la température qui sert le plus souvent à caractériser cette succession de couches. En effet, tous ses profils verticaux possèdent des caractéristiques communes même si, en raison des échanges thermiques avec la surface, ils peuvent présenter des variations importantes dans les basses couches.

En se limitant à l'évolution de ce dernier paramètre en fonction de l'altitude, l'atmosphère peut être décrite comme une superposition de quatre régions thermiques délimitées par des couches de transition de faible épaisseur. Ces régions, du niveau le plus élevé aux altitudes les plus basses sont: la thermosphère, la mésosphère, la stratosphère et la troposphère. Les couches de transition sont des zones où le gradient de température vertical change de signe. Ainsi, la mésopause est la plus élevée et la plus froide des zones de transition et elle constitue la limite inférieure de la thermosphère. La mésosphère et la stratosphère sont séparées par la stratopause où se situe le niveau maximum de réchauffement intermédiaire. La tropopause est la limite supérieure de la troposphère.

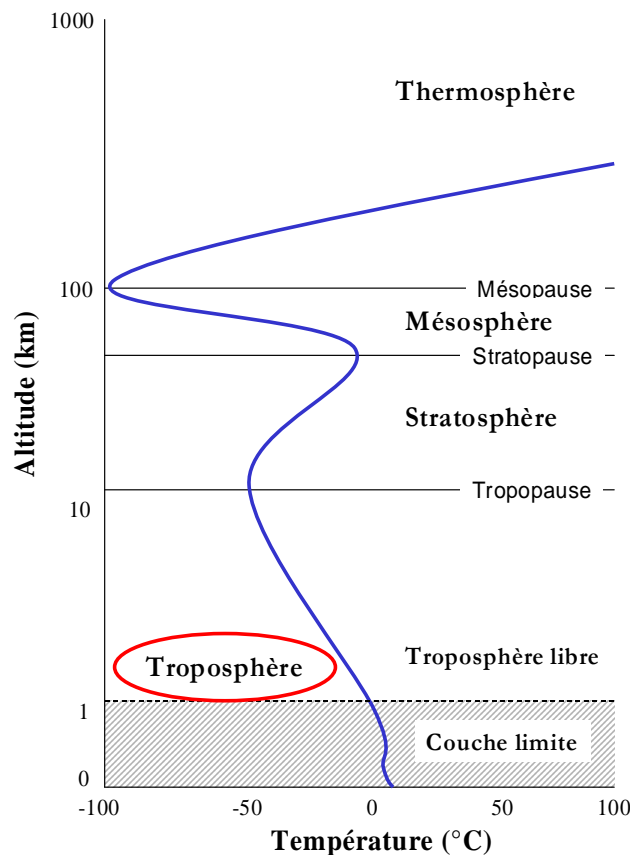


Figure I-1: Structure verticale de l'atmosphère en fonction du signe de gradient de température.

Dans la troposphère, la température décroît assez régulièrement à un taux moyen de 6° par kilomètre, cette décroissance est toutefois variable suivant les saisons et les latitudes. Cette couche peut-être divisée en deux sous-couches en fonction des réponses des particules d'air aux influences de la surface: la troposphère libre et la couche limite. Ainsi, cette dernière est fortement influencée par les échanges thermiques avec la surface.

Au-dessus de la troposphère, la température croît de manière importante jusqu'à une altitude d'environ 60 km. Dans la mésosphère cette évolution s'inverse et à partir de 100 km environ, la température augmente de nouveau au sein de la thermosphère où elle peut dépasser 100°C (Hufty, 1999).

I-1.1 Mélange des masses d'air

A l'échelle du globe, la circulation des masses d'air des deux hémisphères est symétrique par rapport à l'équateur. Cette circulation est déterminée par la position des systèmes de hautes et de basses pressions. Aux latitudes moyennes, la circulation est d'ouest alors qu'elle est d'est aux hautes et basses latitudes. Les échanges de masses d'air entre les hémisphères sont difficiles.

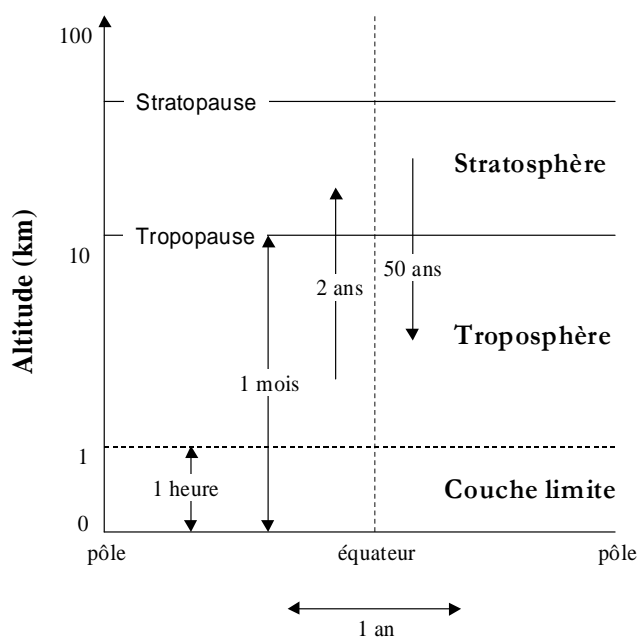


Figure I-2: Temps moyens de transport pour les échanges entre les couches (d'après Rhode et al., 1992).

Les mouvements verticaux sont conditionnés par un ensemble de lois physiques qui régissent l'état de l'atmosphère en fonction de paramètres tels que la pression, la température et l'humidité de l'air.

Le plus fluctuant de ces paramètres est la température. Elle est influencée localement par l'orographie, l'occupation des sols et la teneur en vapeur d'eau de l'atmosphère. Ces influences épisodiques lui imprimeront des variations importantes suivant la localisation géographique. Cette variabilité dans le temps et l'espace en fait le paramètre déterminant pour le mouvement horizontal et vertical des masses d'air ainsi que pour la dispersion des polluants vers les hautes couches de l'atmosphère. La pression atmosphérique, quant à elle, est déterminée par la densité des différentes masses d'air localisées suivant une même verticale. Ses fluctuations sont moins importantes que la température, mais sont déterminantes pour les conditions météorologiques.

I-1.2 Dynamique verticale de la troposphère

La troposphère est le siège de transferts d'énergie entre les masses d'air essentiellement par convection thermique générée par les échanges de chaleur entre la surface et l'atmosphère. Les mouvements de ces masses d'air régissent le climat et évitent l'échauffement de la surface terrestre. La température y décroît globalement sauf en cas d'inversion de température ou d'isothermie dans les basses couches (entre le sol et 2-3 km). Elle est limitée par la tropopause où

la température se stabilise. L'altitude de la tropopause varie suivant la latitude et les saisons. De 16 km à l'équateur où l'air dans les basses couches est chaud et humide, elle ne s'élève plus qu'à environ 8 km aux pôles.

La troposphère se divise en deux parties en fonction de sa stabilité: la troposphère libre et, au voisinage du sol, la couche limite. Ces couches sont séparées par la zone d'entraînement ou d'inversion synoptique générée par des processus à grandes échelles.

1-1.2.1 Couche limite

Les mouvements de masses d'air au sein de la troposphère ne sont pas uniformes car les basses couches sont soumises à des turbulences mécaniques, dues à la rugosité du sol, et thermiques, tel que le phénomène des îlots de chaleur. La couche limite est ainsi fortement affectée par les phénomènes localisés en surface. La dispersion des polluants dépend de l'état de stabilité de l'atmosphère et donc de la densité de l'air. Cette densité dépend à la fois de la température et de la pression.

Au cours des mouvements verticaux des masses d'air, les particules atmosphériques sont essentiellement soumises à des processus adiabatiques: compressions et détentes. En appliquant le premier principe de thermodynamique, l'équation des gaz parfaits et l'hypothèse d'une pression hydrostatique ($dP = -\rho g dz$), on obtient l'expression du gradient de température d'équilibre de l'atmosphère:

$$\frac{dT}{dz} = -\frac{g}{C_p}$$

où z est l'altitude par rapport au sol, g est l'accélération de la pesanteur en un lieu donné et C_p est la chaleur spécifique de l'air à pression constante. Si le gradient de température est supérieur à $(-g/C_p)$, l'air sera plus dense près du sol donc l'atmosphère sera stable, ce qui se traduit par une absence de mouvements de convection verticale. Dans le cas contraire, les particules d'air auront tendance à rechercher le voisinage d'autres particules au sein d'un air de même densité: les particules vont s'élever jusqu'à atteindre leur niveau d'équilibre et l'atmosphère sera dite instable.

Afin de tenir compte à la fois de la variation de la température et de la pression, il est commode d'utiliser un autre paramètre: la température potentielle. La température potentielle est la température prise par une particule d'air sec amenée au niveau de la mer (1000 mb) par une transformation adiabatique. Cette température θ s'exprime:

$$\theta = T \left(\frac{1000}{P} \right)^{R/C_p}$$

P représentant la pression atmosphérique et R la constante des gaz parfaits. En utilisant la température potentielle, le gradient de température d'équilibre de l'atmosphère devient:

$$\frac{d\theta}{dz} = 0$$

Le déplacement des particules d'air, et donc des polluants, vers des zones plus stables de l'atmosphère est régi par le signe du gradient de température potentielle.

Lorsque ce gradient est négatif et donc que la température potentielle décroît avec l'altitude, la couche d'air est instable et les particules d'air vont s'élever. Le mélange des différentes couches de la troposphère se fera par mouvement convectif et, notamment, la dispersion des polluants émis par les activités humaines sera favorisée.

Lorsque le gradient est positif, la couche sera stable et il n'y aura plus d'échange possible avec la troposphère libre. L'inversion de température située entre la couche limite et la troposphère libre, où le gradient est négatif, bloquera la dispersion verticale des espèces chimiques et aura des conséquences négatives sur la qualité de l'air.

La Figure I-3 représente l'évolution de la stabilité atmosphérique dans la couche limite au cours d'une journée ensoleillée. Pour des régions situées autour du 50^{ème} degré de latitude nord, la zone d'inversion du gradient vertical de la température potentielle se situe généralement autour de 1000 mètres d'altitude. Durant la nuit, cette couche se divise en deux sous-couches interdisant le transport des polluants issus des activités humaines vers la troposphère libre. En effet, le sol se refroidit plus vite que l'atmosphère produisant une inversion de température à faible altitude. Tous les polluants émis en soirée et pendant la nuit se concentrent dans la couche stable. La couche résiduelle, contient quant à elle les résidus de polluants qui étaient présents dans la couche de mélange de la journée précédente et qui n'ont pas été entraînés vers la troposphère libre au niveau de la zone d'entraînement.

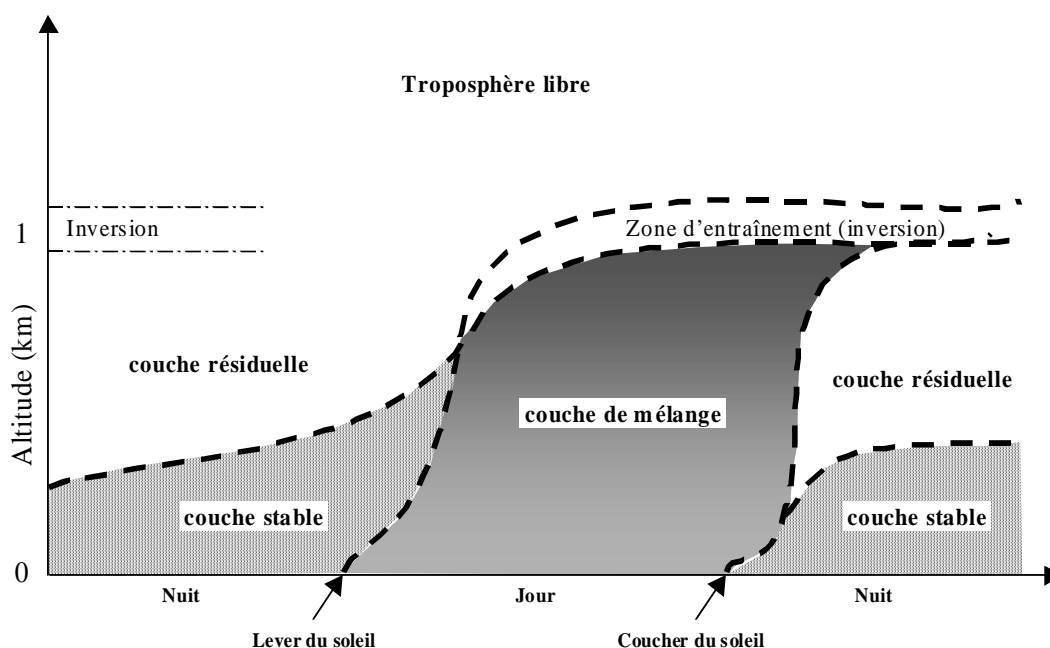


Figure I-3: Evolution de la couche limite au cours d'une journée de beau temps (d'après Hufty, 1999).

Avec le lever du soleil et le réchauffement du sol, des mouvements convectifs verticaux vont peu à peu s'établir et élever la zone d'inversion de température; la couche limite va ainsi se déstabiliser. L'inversion va atteindre la zone d'entraînement (ou d'inversion synoptique), la couche limite et la troposphère libre vont pouvoir se mélanger, d'où le nom de couche de mélange. Les phénomènes de convection verticale et de dispersion des polluants vers des hauteurs plus élevées seront favorisés. L'efficacité de cette dispersion vers la troposphère libre dépendra de la présence ou non d'une inversion de température au sein de la couche de mélange.

I-1.2.2 Troposphère libre

Une fois la discontinuité thermique localisée au niveau de la zone d'entraînement, et marquant la séparation entre la couche limite et la troposphère libre, franchie par les particules d'air, celles-ci sont soumises à des processus physiques à grande échelle (échelle synoptique). Ces processus, tels que la frontogénèse associée aux systèmes frontaux actifs ou la convection profonde,

favorisent le brassage des masses d'air. La dispersion se fait principalement par transport horizontal sous l'effet du vent géostrophique, souvent fort, généré par le mouvement des masses d'air à l'échelle synoptique. Ainsi, un composé émis en un point donné d'un hémisphère rejoint la troposphère libre et peut se répartir en quelques semaines de façon homogène dans cet hémisphère. Au sein de la troposphère libre, le transport vertical reste faible car les mouvements dans cette couche sont commandés par le vent géostrophique.

I-1.3 Chimie de la troposphère

Les composés chimiques présents dans l'atmosphère interagissent directement ou indirectement avec la biosphère suivant un ensemble de processus physico-chimiques dont les plus importants se déroulent dans la troposphère. La chimie troposphérique est alimentée à la fois par les émissions provenant de la surface et par les composés présents dans l'atmosphère. En effet, le terme « air pur » est fréquemment utilisé pour décrire un air « naturel » exempt de tout polluant, or cet air pur, qui ne serait constitué exclusivement que d'azote (N_2) et d'oxygène (O_2), n'existe pas et n'a jamais existé naturellement. La composition réelle de l'atmosphère résulte de processus physiques (combustion, évaporation, condensation, dégazage des roches, etc.), biologiques (fermentation, etc.) et chimiques complexes.

I-1.3.1 Composition chimique de la troposphère

Au XVII^{ème} siècle, l'atmosphère, constituée de « vapeurs », était considérée comme le siège de formation des météores (Dictionnaire de l'Académie Française, 1694). C'est Antoine-Laurent de Lavoisier qui donne à la fin du XVIII^{ème} siècle, la première composition de l'air : « *La définition de la composition de l'air découle de ce programme de recherche: l'air de l'atmosphère n'est pas un élément, c'est à dire un corps simple, mais un mélange de plusieurs gaz; L'air de l'atmosphère est composé d'un quart environ d'air déphlogistiqué ou air éminemment respirable [l'oxygène] et de trois quart d'un air méphitique et nuisible [l'azote].* » (Lavoisier, 1864-1893).

Depuis l'époque de Lavoisier, des méthodes d'analyse de plus en plus sophistiquées ont permis de préciser la composition de l'atmosphère et, dans le cas qui nous intéresse, de la troposphère. Les deux gaz précédemment cités, auxquels s'ajoute l'argon (Ar), sont les trois principaux gaz présents dans l'atmosphère et ils représentent plus de 99,9% de la contribution totale de tous les constituants gazeux de la troposphère.

Gaz	% en volume
Azote	78
Oxygène	21
Argon	0,93
Eau	0,1 – 0,005
Dioxyde de carbone	365.10^{-4}
Néon	19.10^{-4}
Ozone	$0,01-10.10^{-4}$
Hélium	$5,2.10^{-4}$
Méthane	$1,7.10^{-4}$
Krypton	$1,1.10^{-4}$
Xénon	900.10^{-7}
Hydrogène	500.10^{-7}
Oxyde nitreux	320.10^{-7}
Oxyde de carbone	$200-300.10^{-7}$

Tableau I-1: Composition partielle standard de l'atmosphère (d'après Molina et al., 1996).

Coexistant avec l'oxygène, l'azote et l'argon, il existe une multitude d'espèces gazeuses présentes à des concentrations très faibles, les gaz en traces. Malgré leurs faibles concentrations, ils peuvent influencer fortement les équilibres chimiques et photochimiques. La concentration de ces espèces gazeuses dépend principalement de la situation géographique, de l'ensoleillement et des conditions climatiques (Crutzen *et al.*, 1998). Les principales sources d'émissions de ces composés dit « primaires » sont décrites dans le Tableau I-2.

La chimie troposphérique concerne l'étude des processus qui se produisent dans la troposphère et par lesquels des composés à l'état de traces, provenant de sources naturelles et anthropiques, sont notamment oxydés. Un grand nombre de ces composés est issu de sources naturelles (biogènes). D'autres, tels que les oxydes d'azote (NO_x) et certains composés organiques volatils (COV) sont principalement générés par les activités humaines (sources anthropiques).

L'ensemble des polluants directement issus de sources et émis dans l'atmosphère sont nommés polluants primaires par opposition aux polluants secondaires qui résultent de réactions chimiques et physico-chimiques se produisant dans l'atmosphère.

Composés émis	Sources biogènes	Sources anthropiques
Monoxyde de carbone	Oxydation du méthane, océans, feux de forêt	Combustion incomplète du bois, du charbon, du gaz
Dioxyde de carbone	Oxydation du carbone, feux de forêt, respiration des plantes	Combustion du charbon, du bois, du gaz
Méthane	Océans, fermentation de matière organique	Fermentation entérique des ruminants, fuite de gaz naturel
Hydrocarbures aromatiques Oléfines et paraffines	Sources biologiques anaérobies, plantes, feuillus, conifères	Trafic routier, solvants, évaporation des carburants
Oxyde d'azote	Feux de forêt, processus anaérobies dans les sols, éclairs	Combustion de charbon, de gaz, de fioul et d'essence
Dioxyde d'azote	Feux de forêt, éclairs	Combustion de charbon, de gaz, de mazout et d'essence, transformation du NO
Ammoniac	Décomposition organique, processus anaérobies des sols	Combustion du pétrole et du charbon, traitement des déchets
Nitrate de peroxyacétyle (PAN)	Dégradation de l'isoprène	Dégradation d'hydrocarbures
Sulfure d'hydrogène (H_2S)	Fermentation anaérobie, volcans	Raffinages, papeterie
Dioxyde de soufre (SO_2)	Oxydation de H_2S , volcans	Combustion de tout combustible contenant du soufre (fioul, charbon, etc.)
Sulfure de diméthyle (DMS)	Océans	Pâtes à papier, fumier
Acide chlorhydrique (HCl)	Volcans	Combustion du charbon
Chlorofluorocarbones (CFC)		Gaz propulseurs, réfrigérants, solvants

Tableau I-2: Sources majoritaires de gaz en traces (d'après Cox *et al.*, 1981).

I-1.3.2 L'ozone troposphérique

Parmi les polluants secondaires troposphériques, l'ozone est la principale espèce chimique à étudier. En effet, à cause de son caractère oxydant, l'exposition à l'ozone provoque des effets négatifs sur la santé et sur l'environnement. A court terme, l'ozone réduit la fonction respiratoire; il crée des inflammations au niveau des bronches et accroît l'asthme pour des concentrations allant de 0,15 à 1 ppm. Il est aussi responsable des irritations des yeux et de la gorge lorsque sa concentration dépasse 0,1 ppm (Kuentz Burchi, 1996). Chez les végétaux, l'ozone a tendance à réduire les mécanismes de photosynthèse des plantes, ce qui ralentit leur croissance.

En zone urbaine, l'ozone constitue l'un des indicateurs de la qualité de l'air. Lorsque les teneurs d'ozone sont importantes au cours d'épisodes de pollution photochimique, cela signifie que les concentrations d'autres polluants notamment des précurseurs d'ozone, NO_x, et des composés organiques volatils sont grandes et certains de ces composés sont autrement plus toxiques.

Polluants	Atmosphère naturelle (ppb)	Atmosphère polluée (ppb)
Dioxyde de soufre	1 – 10	20 – 200
Monoxyde de carbone	120	1000 – 10000
Monoxyde d'azote	0,01 – 0,05	50 – 750
Dioxyde d'azote	0,1 – 0,5	50 – 250
Ozone	20 – 80	100 – 500
Acide nitrique	0,02 – 0,3	3 – 50
Ammoniac	1	10 – 25
Formaldéhyde	0,4	20 – 50
Acide formique		1 – 10
Acide nitreux	0,001	1 – 8
PAN		5 – 35
NMHC		500 - 1200

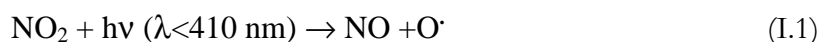
Tableau I-3: Concentrations moyennes en ppb de différents polluants dans une atmosphère dite propre ou naturelle et une atmosphère polluée (Seinfeld, 1986). La catégorie NMHC regroupe les hydrocarbures autres que le méthane.

Le comportement du cycle de l'ozone dépendant de la composition chimique de l'atmosphère, les mécanismes de formation et de destruction de l'ozone sont différents suivant qu'ils ont lieu en milieu naturel (loin de toute source anthropique) ou en atmosphère polluée.

I-1.3.3 Le cycle de l'ozone en atmosphère naturelle

Production d'ozone

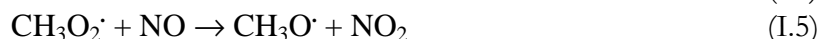
La production d'ozone dans l'atmosphère résulte de la recombinaison d'un atome d'oxygène O[•] avec une molécule d'oxygène (O₂) en présence d'un troisième composé M (O₂ ou N₂) qui stabilise la réaction. L'atome d'oxygène nécessaire à la formation d'ozone est produit par la photodissociation du dioxyde d'azote.



Le monoxyde d'azote ainsi formé se combine rapidement avec l'ozone pour reformer du NO_2 . Ainsi un état stationnaire s'établit entre NO , NO_2 et O_3 qui conduit à une concentration stable de O_3 .



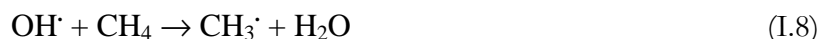
Il n'y aura production nette d'ozone qui si l'oxydation du NO en NO_2 peut également se produire suivant une réaction différente de la réaction (I.3). Dans la troposphère naturelle, cette transformation peut se faire par l'action des radicaux hydroperoxy $\text{HO}_2\cdot$ et méthylperoxy $\text{CH}_3\text{O}_2\cdot$.



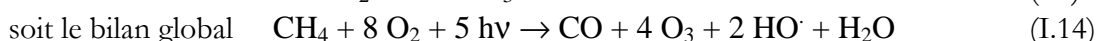
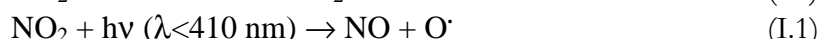
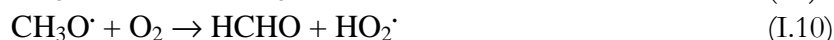
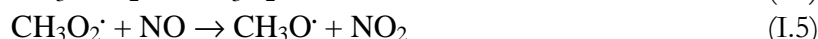
Ces réactions participent à l'oxydation du CO et du CH_4 . Elles se produisent lorsque leurs vitesses réactionnelles sont supérieures à celles des réactions suivantes:



C'est le cas lorsque le rapport des concentrations de NO et d'ozone est supérieur à 2.10^{-4} (Académie des Sciences, 1993), ce qui correspond à des zones de l'atmosphère modérément riches en NO_x (concentrations supérieures à 10-20 pptv). A l'heure actuelle, ces zones sont localisées aux latitudes moyennes de l'hémisphère Nord et au voisinage des tropiques pendant la saison sèche, où se situent la plus grande partie des sources d'émission de NO . Les mécanismes complets d'oxydation du CH_4 et du CO sont les suivants:

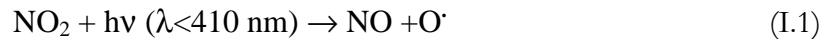


Cette première étape, attaque initiale radicalaire constitue la phase limitant la réaction d'oxydation du méthane. La réaction (I.11), produisant le radical $\text{HCO}\cdot$ est aussi une étape qui va contrôler la vitesse de la réaction globale (I.14). Cette dernière réaction est aussi la principale voie de formation du monoxyde de carbone.



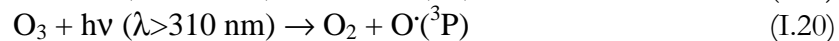
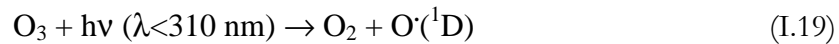
Dans le cas de l'oxydation du CO , c'est encore l'attaque radicalaire qui contrôlera la formation du dioxyde de carbone.





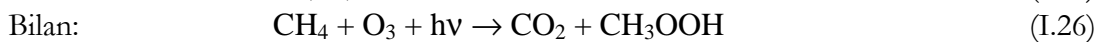
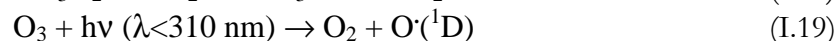
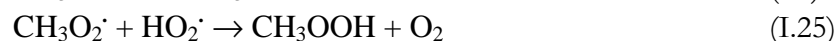
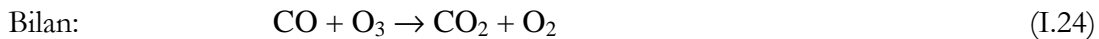
Destruction d'ozone

L'ozone absorbe le rayonnement solaire pour se dissocier en un atome et une molécule d'oxygène. L'atome peut être soit à l'état fondamental $\text{O}({}^3\text{P})$, soit à l'état excité $\text{O}({}^1\text{D})$, suivant la longueur d'onde du rayonnement absorbé.

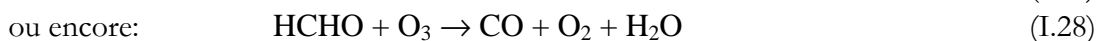
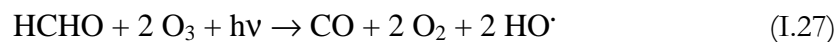


L'atome d'oxygène à l'état fondamental se combine immédiatement avec de l'oxygène pour former de l'ozone. Au contraire, l'atome à l'état excité libère des radicaux $\text{HO}\cdot$ qui permettent d'attaquer CO , CH_4 et les hydrocarbures contenus dans l'atmosphère naturelle.

Pour des atmosphères modérément riches en NO_x , les mécanismes d'oxydation de CO et de CH_4 participent à la production de l'ozone. Ce n'est pas le cas pour des atmosphères pauvres en NO_x pour lesquelles l'inverse se produit (Graedel *et al.*, 1993). Les vitesses des réactions (I-4) et (I-5) deviennent relativement lentes, ce qui conduit CO et CH_4 à détruire l'ozone selon:



L'hydroperoxyde de méthyle CH_3OOH ainsi formé peut, par réaction avec le radical $\text{HO}\cdot$ ou par photolyse, produire du formaldéhyde qui intervient à son tour dans la destruction de l'ozone selon:



I-1.3.4 Le cycle de l'ozone en atmosphère polluée

Une atmosphère polluée contient un grand nombre de composés chimiques issus des activités humaines. C'est un milieu où à la fois les teneurs en NO_x et en composés organiques volatils (COV) sont importantes. Les processus chimiques sont beaucoup plus complexes et conduisent à

des teneurs élevées en ozone. Les COV anthropiques vont perturber le cycle de l'ozone en offrant une autre voie d'oxydation au NO que celle de la réaction (I-3).

Les réactions entre le radical HO \cdot et les COV produisent des HO $_2\cdot$ et des radicaux peroxy RO $_2\cdot$ qui sont à même d'oxyder NO en NO $_2$. La première étape de l'oxydation des COV conduit à la création de radicaux organiques. C'est un processus limitant qui dépend des concentrations en HO \cdot :



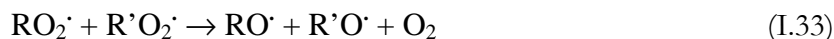
Le radical R \cdot s'oxyde généralement pour produire des radicaux peroxy qui peuvent ensuite être réduits par NO pour former du NO $_2$.



Le NO $_2$ ainsi formé s'insère à nouveau dans le cycle de l'ozone (I.1 et I.2) et globalement, le bilan est le suivant:



Cependant, les RO $_2\cdot$ peuvent aussi réagir avec du HO $_2\cdot$ (I.34), de l'oxygène (I.35) ou entre eux pour former du RO \cdot (I.33).

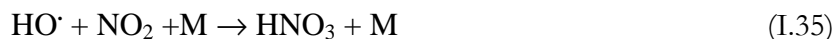


Les RO \cdot formés par la réaction (I.33) réagissent alors avec de l'oxygène moléculaire et produisent des radicaux hydroxy. L'oxydation du NO se fait par le radical HO $_2\cdot$; ce dernier étant l'agent oxydant.



En atmosphère polluée, les COV peuvent ainsi, par deux voies différentes (I.31 et I.4), contribuer à l'oxydation du NO et NO $_2$ sans utiliser l'ozone présent dans l'atmosphère.

Néanmoins, quand les taux de NO $_x$ sont très importants, ceux-ci s'avèrent être des inhibiteurs dans la production d'ozone. En effet, dans ce cas les réactions d'oxydation des composés carbonyles se clôturent préférentiellement par:



I-1.3.5 Relations entre les niveaux de NO $_x$ et le cycle de l'ozone

La production ou la destruction d'ozone est donc commandée par les concentrations de HO \cdot qui dépendent des quantités de NO $_x$ présentes dans l'atmosphère. Trois zones peuvent ainsi être déterminées en fonction de ces dernières (cf. Figure I-4):

- Les zones non polluées (1) constituent des puits d'ozone, les COV et CO sont oxydés par les réactions de type (I.24), (I.26), (I.27) ou encore (I.28).

- Les zones modérément polluées (zones périurbaines, rurales et forestières) favorisent la production d'ozone par le biais de la réaction (I.4) notamment. Dans ce cas, les COV, CO et CH₄ produisent de l'ozone par les réactions en chaîne précédemment citées.
- Dans les zones très polluées et au voisinage des sources d'émissions de NO_x, la partie destruction du cycle de l'ozone est favorisée.

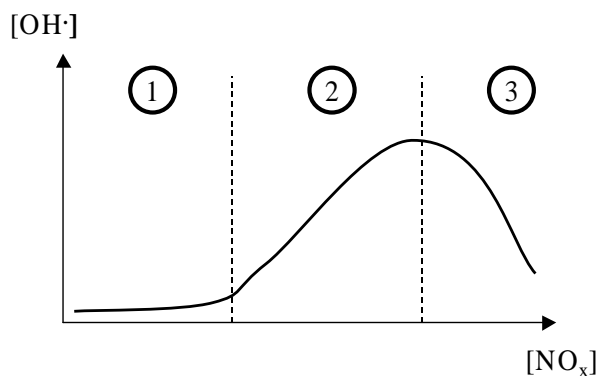


Figure I-4: Représentation schématique des régimes en fonction des concentrations en NO_x et des impacts sur l'évolution des concentrations en radical HO. 1, 2 et 3 correspondent respectivement à des zones non polluées, modérément polluées et très polluées. La séparation entre les zones 1 et 2 se situe pour quelques pptv de NO_x et celle entre les zones 2 et 3 pour quelques ppbv.

I-1.3.6 Stratégies de réduction des niveaux maxima d'ozone

Une méthode, basée sur la construction de diagrammes iso-contours des maxima d'ozone journaliers en fonction des teneurs en NO_x et en COV, permet d'effectuer une étude théorique des effets des réductions des émissions sur les niveaux troposphériques d'ozone. La construction de ces diagrammes se fait par modélisation. Pour chaque type d'atmosphère, caractérisé par des teneurs en COV et en NO_x, les valeurs journalières maximales d'ozone sont calculées. Ces valeurs sont alors reportées sur un diagramme en fonction des teneurs en précurseurs d'ozone.

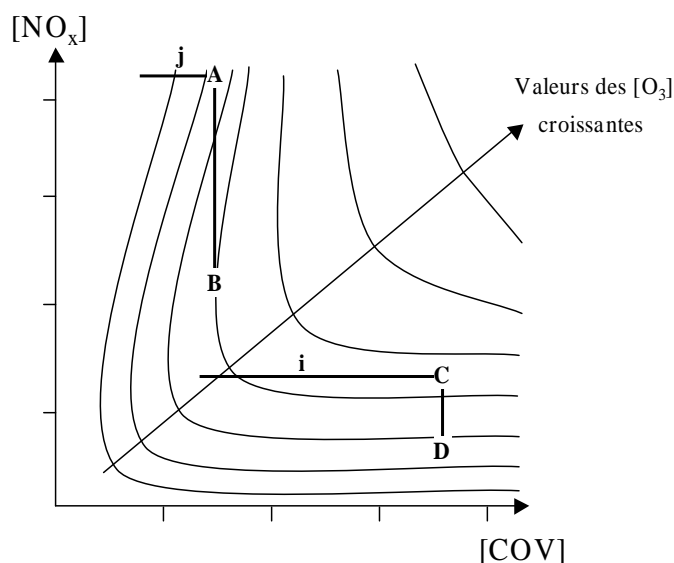


Figure I-5: Exemple de diagramme iso-contours des maxima d'ozone journalier en fonction des concentrations en NO_x et en COV pour une zone polluée.

Une fois le diagramme établi, il suffit de se reporter au point défini par les variables NO_x et COV et d'apprécier les impacts possibles des réductions des émissions sur leurs concentrations respectives (cf. Figure I-5). Ainsi, si la zone d'étude possède les caractéristiques associées au point A, c'est à dire une atmosphère riche en NO_x et relativement pauvre en COV, la réduction des NO_x entraînera une augmentation importante des maxima d'ozone (point B). Pour une région riche en COV et pauvre en NO_x (point B), cette même réduction permettra de réduire les niveaux maxima d'ozone (point D).

L'effet des réductions des teneurs en COV est différent. En effet pour la région ayant les caractéristiques du point A, cette réduction entraînera un déplacement sur le segment j et donc une réduction des niveaux d'ozone. Pour la région C, il faudra réduire les COV de manière très importante pour avoir une réduction notable des maxima d'ozone (segment i).

I-1.4 Pollution atmosphérique et météorologie

Les fortes valeurs d'ozone mesurables en un endroit donné résultent de différents processus physico-chimiques parfois antagonistes. Ces processus peuvent être résumés en quatre contributions: le cycle de formation-destruction de l'ozone, le transport horizontal, le transport vertical et la déposition.

I-1.4.1 Le transport horizontal

L'ozone ne se forme pas instantanément au niveau des sources des précurseurs. L'atteinte des niveaux maximums nécessite un laps de temps lié au cycle de formation - destruction de l'ozone pendant lequel les masses d'air se déplacent principalement sous l'effet des vents. En général, les valeurs maximales d'ozone atteintes dans un panache urbain peuvent se situer à des distances comprises entre 20 et 60 km de l'agglomération à la source des émissions. Ces distances dépendent des valeurs des vitesses du vent qui déterminent les conditions de dispersion. Les valeurs maximales de concentrations sont corrélées avec les quantités de précurseurs d'ozone contenues dans les panaches. Pour une vitesse de vent donnée, la distance entre le lieu de formation maximum et les sources est d'autant plus grande que les émissions sont importantes.

L'ozone a une durée de vie plus importante que la plupart des espèces chimiques qui participent à son cycle de formation – destruction et peut être ainsi transporté sur de grandes distances, de l'ordre de plusieurs centaines de kilomètres. Ces transports à méso-échelle contribuent à l'augmentation des niveaux de pollution de fond et accroissent les concentrations d'ozone dans la couche résiduelle.

I-1.4.2 Le transport vertical

Le transport vertical est un paramètre déterminant pour la qualité de l'air. C'est le comportement de la couche limite au cours de la journée qui va gouverner ce transport. Les niveaux d'ozone observés le matin sont plus en rapport avec l'évolution de la couche limite qu'avec un véritable processus de formation par réactivité chimique. En effet, des mouvements convectifs dans la couche limite vont entraîner une partie de l'ozone contenue dans la couche résiduelle vers le niveau du sol. Ce n'est qu'ensuite, au cours de la journée, que le cycle de l'ozone contribue à l'augmentation des niveaux d'ozone. Néanmoins, le phénomène d'injection matinal, à partir de la couche résiduelle, augmente les niveaux de pollution de fond et contribue aux épisodes aigus de pollution (dépassement des valeurs seuils).

I-1.4.3 La déposition

L'ozone peut être décomposé à la surface du sol par réactions chimiques avec les végétaux et les matériaux. Ce processus est nommé déposition. La vitesse de dépôt est plus importante le

jour, pendant la photosynthèse, et l'été, saison où les plantes sont à l'optimum de leur activité. Dans les régions à forte couverture végétale, le dépôt est directement proportionnel aux teneurs de l'atmosphère en ozone. Néanmoins, lors d'un épisode aigu de pollution, la fraction d'ozone soumise au dépôt est limitée en raison de l'importance des volumes d'air contenant des fortes valeurs d'ozone. Sur les surfaces aquatiques (lacs, mers, etc.), le dépôt étant négligeable et les émissions de composés pouvant détruire l'ozone y étant très faibles voire nulles, il y a souvent apparition d'effets de réservoir.

I-2 La qualité de l'air

La qualité de l'air est fortement associée à la qualité de vie des populations. Les phénomènes de pollution atmosphérique ont des impacts indirects sur les activités humaines et représentent, de ce fait, un coût humain et économique. La surveillance continue des concentrations en polluants, notamment dans les zones où l'exposition de la population aux polluants atmosphériques peut être importante, permet d'informer la population et, de plus en plus, de prendre les dispositions nécessaires à l'amélioration de la qualité de l'air.

Les informations issues de cette surveillance sont autant de données utiles à la modélisation de la qualité de l'air. Cette dernière permet de réaliser des investigations descriptives et prospectives pour une meilleure compréhension des phénomènes de pollution. Les moyens d'action adéquats à mettre en œuvre peuvent être déterminés, non seulement pour une atténuation en fréquence et en intensité des pics de pollution, mais aussi pour une amélioration globale de la qualité de l'air.

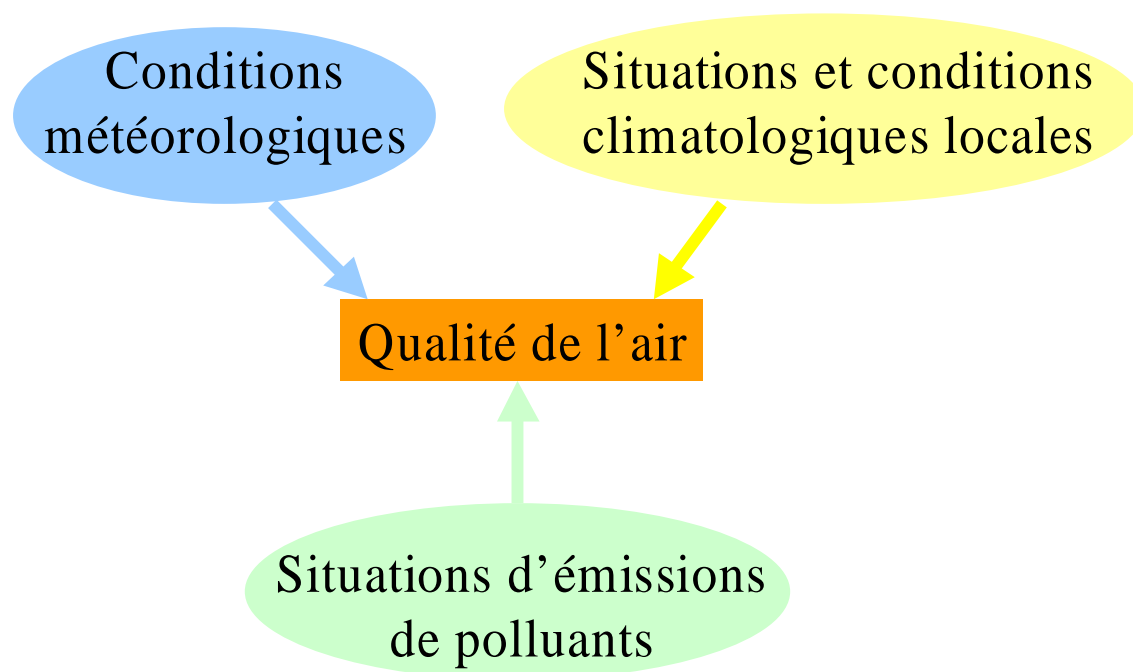


Figure I-6: Types de processus et paramètres qui déterminent la qualité de l'air d'une zone géographique donnée.

Cependant, la qualité de l'air est le résultat de la combinaison complexe d'un ensemble de paramètres et de processus. Afin de l'étudier, il convient certes de tenir compte des émissions de polluants mais aussi des conditions météorologiques générales et climatologiques locales. De plus, toutes les sources de polluants, anthropiques ou biogènes, doivent être prises en compte pour obtenir une bonne description de la chimie de la basse atmosphère.

I-2.1 Quelques généralités sur les principaux polluants

I-2.1.1 Les oxydes d'azote

Le monoxyde d'azote et le dioxyde d'azote sont les constituants les plus importants qui interviennent dans le cycle de l'ozone troposphérique. Ils sont rassemblés sous la dénomination NO_x .

Le dioxyde d'azote (NO_2) est un gaz brun rougeâtre, plus lourd que l'air. Il a une odeur âcre et déplaisante. A température ordinaire, il s'agit plutôt d'un mélange de NO_2 et de peroxyde d'azote (N_2O_4) en équilibre. Les vapeurs de peroxyde d'azote ont un caractère oxydant qui explique leur toxicité. Le NO_2 , à la différence du SO_2 , est relativement peu soluble dans l'eau où il réagit pour donner de l'acide nitrique (HNO_3) et des nitrates organiques dont l'effet est toxique. De part sa nature gazeuse, le dioxyde d'azote peut pénétrer profondément dans les voies respiratoires jusqu'aux alvéoles pulmonaires (Kuentz Burchi, 1996).

Le monoxyde d'azote (NO) est le plus abondant des oxydes d'azote. Il a une durée de vie de quelques heures dans l'atmosphère. Il est rapidement oxydé par l'ozone, les radicaux HO_2 et RO_2 pour donner du dioxyde d'azote.

Les oxydes d'azote sont principalement formés à partir des deux gaz prépondérants de l'atmosphère, l'azote et l'oxygène, lorsque ceux-ci sont soumis à la chaleur intense caractérisant les processus de combustion (transports, combustions industrielles et domestiques, etc.). Ils peuvent être également émis par l'industrie chimique (fabrication d'acide nitrique par exemple), lors des opérations de soudages à l'arc, de la déflagration d'explosifs ou par la fabrication et l'utilisation d'engrais azotés.

Les émissions anthropiques peuvent être diminuées par l'abaissement des températures de combustion, par l'homogénéisation des processus de fabrication pour limiter la formation de NO précoce et par le traitement des gaz.

I-2.1.2 Le monoxyde de carbone

Le monoxyde de carbone est un gaz inodore, incolore et non irritant. Sa densité est à peine inférieure à celle de l'air et il est insoluble dans l'eau. C'est un gaz toxique par fixation stable sur le fer héminique du groupement prosthétique de l'hémoglobine pour former la carboxyhémoglobinémie (HbCO), causant la mort en une heure pour une teneur supérieure à 5000 ppm (Kuentz Burchi, 1996). Une vision floue, une diminution de la dextérité et des troubles moteurs sont des symptômes associés à une exposition à de fortes concentrations de CO . Une exposition à de faibles concentrations peut causer des malaises chez les personnes souffrant de maladies du cœur et des poumons.

Le monoxyde de carbone est le résultat des combustions incomplètes de matières organiques. La principale source d'émission est le transport routier. Mais d'autres activités humaines contribuent aux émissions de CO dès lors qu'interviennent des processus de combustion: usage de combustibles fossiles, industries métallurgiques, fonderies, production de gaz de chauffage, incinérateurs, etc.

I-2.1.3 Les composés organiques volatils

L'agence américaine de protection de l'environnement (Environmental Protection Agency) définit les composés organiques volatils (COV) comme étant des composés qui présentent une tension de vapeur supérieure à 13 Pa (à 0°C) et dont la réactivité est suffisante pour pouvoir participer à des réactions photochimiques.

La nature des COV est donc extrêmement diverse. Sous cette appellation sont regroupés des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques (essentiellement produits par les transports), des

composés organiques oxygénés (alcools, esters, phénols, etc.) ainsi que d'autres composés organiques (organo-chlorés, nitrés, fluorés, phosphorés, etc.).

Certains COV sont d'origine naturelle comme les terpènes et l'isoprène. Ces derniers sont majoritaires à l'échelle planétaire. Certaines activités humaines et industrielles sont aussi des sources d'émissions: l'usage de solvants, les transports, le nettoyage et le traitement des surfaces, les transbordements de carburants, le traitement du bois, etc.

Les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) constituent une famille importante au sein des COV dans la problématique du trafic routier en milieu urbain ainsi que dans l'usage de solvants (peintures, décapages, imprimeries, etc.). Dans cette famille, on trouve le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et le xylène. Les HAM représentent 30 à 50% de la composition des essences (Degobert, 1992; Guibet, 1997). Ils sont incolores, peu solubles dans l'eau et de densités de vapeur et d'indices d'évaporation élevés. Ces composés présentent en général une toxicité chronique importante (Kuentz Burchi, 1996).

I-2.1.4 Les hydrocarbures aromatiques polycycliques

Les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) sont des composés organiques possédant de 2 à 10 noyaux benzéniques condensés. Il en existe plus de 500 en théorie. Le benzo(a)pyrène est le plus connu et le plus étudié ($C_{20}H_{12}$, 5 noyaux aromatiques). Le phénanthrène, l'anthracène, le pyrène, le fluoranthène et le benzoanthracène font aussi parti des HAP.

Ils se présentent sous forme particulaire ou gazeuse, leur solubilité dans l'eau est faible. Ils sont facilement adsorbés sur les particules en suspension du fait de leur faible pression partielle. Dans la fraction particulaire, les HAP sont majoritairement associés à des particules submicroniques et constituent donc une fraction respirable de l'aérosol atmosphérique (Wortham *et al.*, 1993).

Essentiellement émis lors de la pyrolyse de matériaux organiques à des températures situées entre 500 et 900°C et présents dans les gaz de combustion, ils se retrouvent dans les suies et les fumées de toutes origines (installations de chauffage, installations industrielles, incendies, incinérateurs, gaz d'échappement, fumée de cigarette, etc.). Les moteurs diesel produisent 7 à 10 fois plus de HAP que les moteurs à essence dans des conditions de conduites similaires. L'utilisation de pots catalytiques entraîne une diminution maximale de 55% des émissions de HAP quelles que soient les conditions de conduite (Degobert, 1992).

I-2.2 Les sources d'émission de polluants atmosphériques

Les sources d'émission de polluants de la vallée du Rhin supérieur et les méthodes de classification utilisées pour cette région seront énumérées et explicitées dans ce paragraphe.

Du fait de la grande diversité des données utilisées pour calculer les émissions, il est nécessaire d'utiliser plusieurs classifications des sources d'émissions. Tout d'abord, une première distinction peut être faite suivant leur origine, biogène (origine « naturelle ») ou anthropique (origine humaine).

Dans le contexte de nos travaux, les forêts constituent les principales sources de COV biogènes. La prise en compte des autres types de végétation (cultures, vergers, etc.) dépend de leurs importances relatives dans la zone d'étude. Les émissions de NO_x dues à la végétation s'avèrent souvent négligeables par rapport à celles d'origines anthropiques et ne sont pas prises en compte. Les autres sources biogènes existantes sont mentionnées dans le Tableau I.2.

Les sources anthropiques peuvent être divisées en trois secteurs principaux pour les activités humaines:

- Le logement – résidentiel et le secteur tertiaire.

Ces secteurs regroupent les sources qui sont liées à la production d'eau chaude sanitaire (ECS) et au chauffage des résidences principales. L'utilisation domestique de solvants (solvants divers,

peintures, produits cosmétiques, etc.) entre également dans cette catégorie. Les émissions générées par l'ensemble des activités non industrielles sont prises en compte. Il s'agit essentiellement des émissions issues du chauffage des locaux de travail et/ou d'accueil dans les secteurs publics et privés.

- L'industrie.

Ce secteur regroupe l'ensemble des activités industrielles y compris celles du secteur "artisanal" (PMI et PME). Les industries sont classées par secteur d'activité, suivant l'importance de leurs rejets atmosphériques et de leur localisation.

- Les transports.

Le secteur des transports regroupe l'ensemble des modes de transport: les trafics aérien (aéroports et aérodromes), ferroviaire (gares et lignes de chemin de fer), fluvial, maritime et routier.

Le trafic routier est actuellement la cause majeure de la pollution de l'air. Ainsi, en France, plus de 70% du CO et des COV émis en milieu urbain et plus de 60% des NOx émis en zone interurbaine lui sont dus (MELT-CEDIT-ADEME, 1997).

Les principaux polluants émis par le trafic routier (Degobert, 1992) sont:

- Le dioxyde de carbone (CO₂) et le monoxyde de carbone (CO), produits respectivement par la combustion complète ou incomplète du carburant.
- Les oxydes d'azotes (NO_x), formés à haute température par combinaison de l'azote et de l'oxygène de l'air dans la chambre de combustion des moteurs thermiques. A la sortie des pots d'échappement (catalytiques ou non), le NO représente 60 à 80% des NO_x.
- Les composés organiques volatils (COV), à l'échappement et issus de l'évaporation lors du remplissage du réservoir ou au niveau du circuit d'alimentation du moteur.
- Les particules, résultant à la fois d'une combustion incomplète et des phénomènes d'usures et de frottements.
- Le dioxyde de soufre (SO₂).
- Les métaux présents dans les huiles et les carburants.

Une classification supplémentaire est généralement utilisée pour différencier l'importance des flux d'émissions. Les sources sont réparties en trois types:

- Les sources ponctuelles qui comprennent, d'après les critères des Directions Régionales de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement (DRIRE), les émetteurs de type industriel quantitativement les plus importants.

- Les sources linéaires constituées par les principaux axes routiers, ferroviaires, fluviaux et les voies maritimes le cas échéant.

- Les sources surfaciques qui regroupent l'ensemble des sources qui ne sont ni ponctuelles ni linéaires. Les flux d'émissions de ce type de sources sont plus diffus.

Ainsi, le trafic routier est traité à la fois comme une source linéaire, pour les principaux axes de circulation, et surfacique en ce qui concerne le réseau urbain des rues et des voies secondaires en agglomération.

I-2.3 Les réseaux de mesure et la surveillance de la qualité de l'air en France

Les réseaux de mesure assurent le suivi des mesures physiques (vent, température...) et chimiques (concentrations de polluants). Généralement, chaque région française en possède au moins un. Ils gèrent d'importantes bases de données à la disposition de la population et des pouvoirs publics. Ces données sont par ailleurs nécessaires à la modélisation de la qualité de l'air

pour déterminer les conditions initiales et pour comparer ponctuellement les résultats générés par les modèles aux mesures effectuées par ces réseaux.

Les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France sont très majoritairement équipés pour effectuer des mesures au sol. La mesure des polluants est effectuée au moyen d'analyseurs chimiques automatisés. Ces analyseurs délivrent généralement des données quart horaires qui sont ensuite validées par les postes centraux des réseaux.

Les sites de mesures sont généralement choisis afin de fournir des informations sur la pollution urbaine de fond ou sur la pollution de proximité (pour les grands axes routiers ou les sites industriels). Les données mesurées sont difficilement utilisables pour la modélisation car les stations de mesure ne sont malheureusement pas implantées en fonction de ses besoins propres. Ainsi, les stations de mesures de la pollution de fond en zone rurale sont peu nombreuses et il existe très peu de mesures fixes des distributions verticales des polluants atmosphériques ou de paramètres météorologiques. Or, ces données sur la structure et la composition verticale de l'atmosphère sont essentielles pour déterminer les conditions régnant aux limites des zones d'étude de la qualité de l'air.

Pour les études effectuées sur la vallée du Rhin supérieur qui concernent notre domaine d'investigation, l'Association pour la Surveillance et l'étude de la Pollution Atmosphérique en Alsace (ASPA) a mis à notre disposition ses bases de données. Créée en 1979, elle dispose d'un réseau de stations météorologiques et d'une quinzaine de stations de mesure assurant un suivi continu des taux d'ozone atmosphérique. Elle mesure aussi d'autres polluants: SO₂, NO_x (NO et NO₂), CO, CO₂ et les particules.

Les normes de la qualité de l'air sont fixées à l'échelle internationale par la Communauté Européenne, par l'Organisation Mondiale de la Santé, etc. La directive européenne du 21 septembre 1992 portant sur l'ozone a été transcrite en droit français par le décret du 18 avril 1996 (cf. Tableau I-4).

Ainsi l'ASPA, dans le cadre de ses prérogatives, est chargée de diffuser un communiqué aux autorités et à la population dès que le premier seuil est dépassé.

En cas de dépassement du seuil « risque pour la population », l'alerte est organisée par la préfecture, celle-ci prendra les mesures adéquates définies par la législation nationale et/ou locale: réduction de l'activité industrielle, circulation alternée, gratuité des parkings en périphérie des agglomérations, etc.

Seuil	Valeur du seuil ($\mu\text{g}/\text{m}^3$ d'ozone)
Risque pour la population	360 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 1 heure
Information de la population	180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 1 heure
Protection de la santé	110 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 8 heures
Protection de la végétation	200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 1 heure
	65 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 24 heures

Tableau I-4: Normes de qualité de l'air définies par la directive européenne sur l'ozone du 21 septembre 1992.

I-3 Modélisation de la qualité de l'air

La modélisation de la qualité de l'air doit prendre en compte à la fois les phénomènes physiques (déplacement des masses d'air, conditions météorologiques, configurations topographiques) et les phénomènes chimiques et photochimiques (transformations chimiques des polluants émis dans l'atmosphère). Elle permet d'assurer la continuité, dans le temps et dans l'espace, des champs météorologiques et des champs de concentrations des polluants par rapport

à leurs mesures ponctuelles. C'est aussi un indispensable outil d'explication et d'interprétation de certains phénomènes de transport et de transformations chimiques. Avec la réalisation d'études de sensibilité et d'impact, elle constitue une aide efficace pour une meilleure surveillance et gestion de la qualité de l'air.

I-3.1 Les modèles de qualité de l'air

Il existe un nombre considérable de modèles de qualité de l'air utilisés actuellement. L'European Environment Agency (EEA) a entrepris de répertorier tous les modèles de qualité de l'air (météorologiques et chimiques) utilisés dans la Communauté Européenne. A l'heure actuelle plus de 90 ont été comptabilisés et figurent dans la base de donnée « Model Documentation System (MDS) » de l'European Topic Center on Air Quality (EEA/ETC-AQ) disponible sur Internet (<http://www.etcaq.rivm.nl/databases/mds.html>).

Les modèles utilisés pour l'étude de la qualité de l'air peuvent être répartis en deux groupes: les modèles lagrangiens et les modèles eulériens (Russel, 1997), chacune de ces deux catégories possède des particularités propres et des domaines d'applications différents.

Les modèles lagrangiens servent à suivre les évolutions physico-chimiques d'une masse d'air en déplacement le long d'une trajectoire. La grille de lecture se déplace avec la masse d'air et le référentiel est celui de la particule atmosphérique. L'observateur reste attaché à la même parcelle d'atmosphère sur des périodes de temps qui peuvent être très étendues. Ces modèles donnent ainsi des informations sur le transport à longue distance des polluants.

Les modèles eulériens présentent une approche plus « naturelle ». Ils sont référencés par rapport au sol et permettent l'observation de l'évolution chimique des particules d'air qui survolent la zone d'étude. L'observateur a ainsi accès à la composition de la parcelle d'atmosphère située au-dessus d'un lieu donné.

Ces modèles de qualité de l'air déterminent à la fois les champs météorologiques et les champs de concentrations des espèces chimiques.

Il convient de faire une différenciation supplémentaire au sein du groupe des modèles météorologiques. En effet, il en existe de trois types (Seinfeld *et al.*, 1997) correspondant à différentes façons de prendre en compte les valeurs mesurées afin d'effectuer les simulations.

Ainsi, les modèles statistiques se basent sur une analyse statistique des données disponibles et complètent les valeurs mesurées des paramètres climatologiques par interpolation. Les modèles diagnostiques, quant à eux, supposent que les valeurs calculées correspondent fidèlement aux valeurs mesurées sur le terrain et, à partir de ces dernières, rebâtissent l'ensemble des champs des paramètres climatiques sur l'ensemble d'une zone donnée. Le dernier type de modèles regroupe tous ceux qui, à partir d'une phase d'initialisation basée sur des valeurs mesurées, vont déterminer les données météorologiques à venir. Ces derniers sont qualifiés de modèles pronostiques.

Le laboratoire dispose des modèles météorologiques pronostiques MEMO de EZM (Eumac Zooming Model) et TVM (Turbulent Vorticity Model) et du modèle chimique MARS. Ces différents modèles sont brièvement décrits ci-dessous.

I-3.2 Le modèle EZM (Eumac Zooming Model)

Le modèle EZM se compose d'une première partie météorologique MEMO (MEsocale MOdel) et d'une autre partie qui traite les transformations chimiques et photochimiques MARS (Model for Atmospheric dispersion of Reactive Species). MEMO et MARS ont été développés par le Laboratoire de Thermodynamique de l'Université de Karlsruhe (Allemagne) entre 1983 et 1989. Depuis, ils ont été constamment évalués et améliorés, de manière à prendre en compte les

avances scientifiques dans les domaines de la physico-chimie de l'atmosphère (Moussiopoulos, 1989; Flassak, 1990; Moussiopoulos, 1995; Kunz et Moussiopoulos, 1997).

Depuis 1994, notre laboratoire travaille en collaboration avec les laboratoires développeurs du modèle. Ce modèle a été largement utilisé en Europe, notamment pour l'étude de la qualité de l'air de régions urbaines telles que Athènes (Moussiopoulos *et al.*, 1994a), Barcelone (Baldasano *et al.*, 1994), Lisbonne (Coutinho *et al.*, 1994) ou Strasbourg (Ponche *et al.*, 1997; Gallardo *et al.*, 1998). Il a aussi servi à des études à l'échelle régionale sur la région des Balkans (Moussiopoulos *et al.*, 1994b) ou sur la vallée du Rhin supérieur (Schneider *et al.*, 1994; Ponche *et al.*, 1997; 1998).

Le modèle météorologique MEMO est un modèle méso-échelle, eulérien, tridimensionnel et non-hydrostatique de type pronostique. Il décrit la structure verticale de l'atmosphère (une partie de la troposphère libre et la couche limite) dans le cas où l'air ne serait pas saturé en vapeur d'eau et calcule la dispersion des polluants non-réactifs. Il permet de calculer les paramètres climatologiques locaux (champs de vents, de températures, etc.) en tout point de la zone d'étude. Il possède l'avantage de pouvoir effectuer des simulations imbriquées (« nesting »). Cette possibilité est particulièrement utile pour déterminer les valeurs initiales et pour affiner les conditions aux limites. Ce modèle résout les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement des particules d'air ainsi que des variables scalaires (température potentielle, énergie cinétique de la turbulence et l'humidité spécifique).

Le maillage utilisé est de type « terrain following coordinates ». Un système de maillage non-équidistant est ainsi mis en place, ce qui fait de MEMO un modèle adapté aux topographies complexes.

Des informations plus précises sur la formulation du modèle et sur les méthodes de résolution des équations sont disponibles dans la littérature (Lamb, 1973; Harten, 1986; Moussiopoulos, 1987; Flassak *et al.*, 1988; Moussiopoulos *et al.*, 1989; Moussiopoulos, 1995).

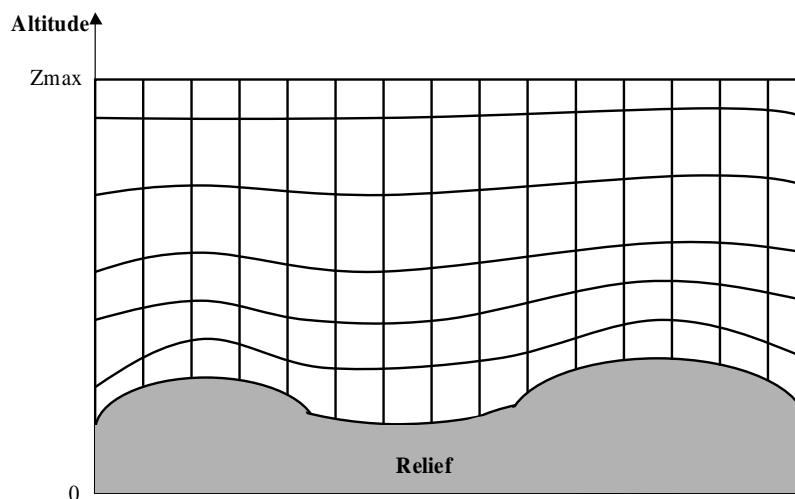


Figure I-7: Principe du maillage « terrain following coordinates ».

Le modèle méso-échelle eulérien tridimensionnel MARS a été conçu pour simuler numériquement les champs de concentration des polluants primaires et secondaires à l'aide de mécanismes réactionnels chimiques introduits sous forme de modules interchangeables. Il utilise également un maillage qui suit la topographie de la zone (Terrain Following Coordinates).

Il est basé sur la résolution d'un système d'équations non-linéaires couplant les phénomènes purement physiques de dispersion avec l'évolution réactionnelle des composés chimiques présents dans l'atmosphère. Les informations concernant la formulation du modèle et les méthodes de résolution numérique utilisées sont disponibles dans la littérature (Moussiopoulos,

1995). Le modèle utilisé au laboratoire contient les mécanismes chimiques KOREM (Moussiopoulos, 1989; Bottenheim *et al.*; 1982), EMEP (Simpson; 1993) et RACM (Stockwell *et al.*, 1997; Vinuesa *et al.*, 1998b). Afin d'affiner les concentrations initiales des espèces chimiques, ce modèle peut prendre en compte les résultats d'une pré-simulation sans avoir à recalculer les paramètres météorologiques ou à rebâtir les cadastres d'émissions. Les résultats de cette pré-simulation sont utilisés comme données en entrée du modèle.

La Figure I-8 présente la structure schématique des principaux modules d'EZM. Pour le modèle MEMO, il est nécessaire de disposer de données météorologiques pour l'initialisation (mesures au sol et sondages verticaux) et pour tenir compte de l'évolution des conditions synoptiques aux limites de la zone d'étude au cours du calcul (sondages verticaux), de données topographiques et d'occupation des sols.

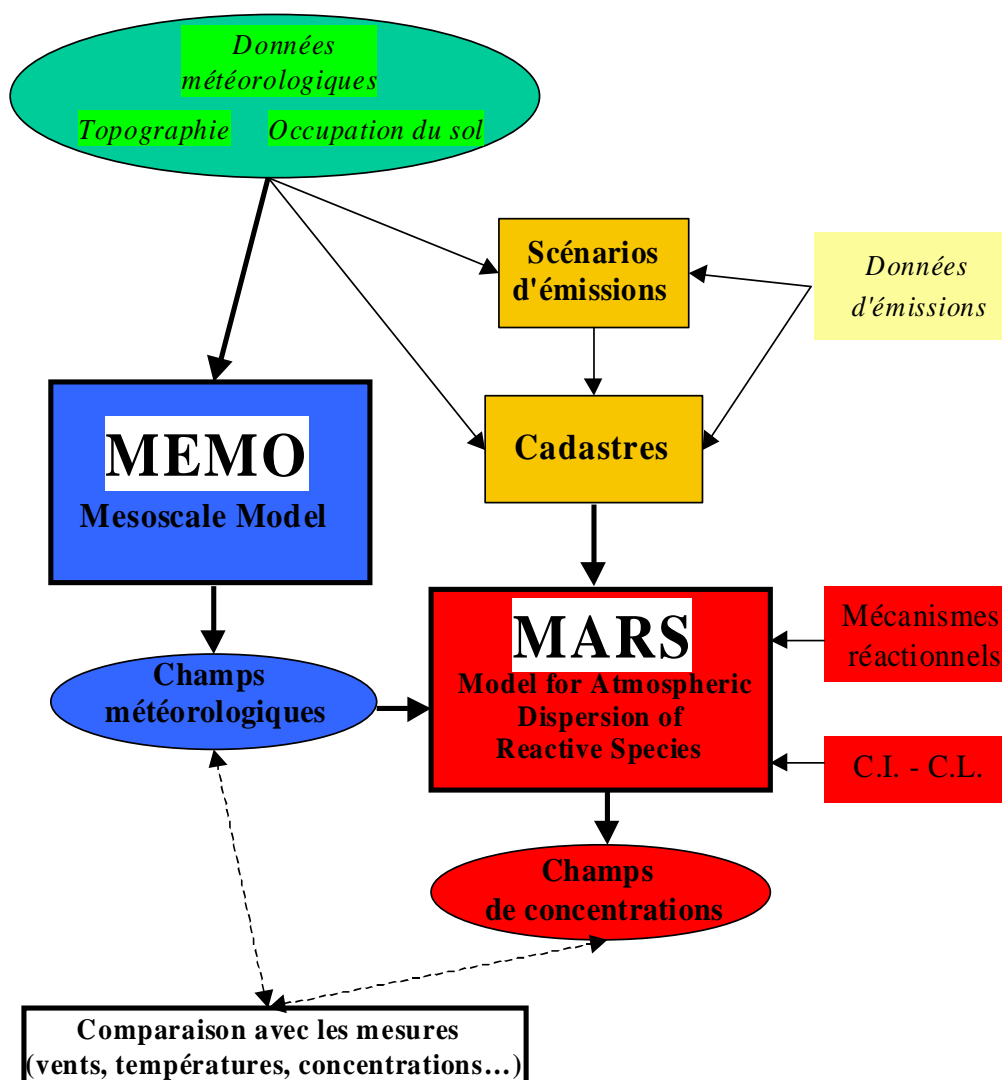


Figure I-8: Modèle EUMAC Zooming Model (EZM). C.I. et C.L. représentent respectivement les conditions initiales de concentrations en tout point de la zone de calcul et les conditions aux limites.

Les résultats obtenus avec MEMO servent de données d'entrée au modèle MARS. C'est aussi à ce niveau que sont utilisées les émissions sous forme de cadastres horaires (données spatialisées). Ces valeurs permettent d'initialiser et d'alimenter les réactions du mécanisme chimique sélectionné et inclus dans le module de chimie du modèle MARS.

I-3.3 Le modèle TVM-chimie (Turbulent Vorticity Model – chimie)

Le modèle TVM-chimie est, à la différence d'EZM, un modèle qui couple le calcul des paramètres météorologiques et le calcul de la dispersion réactive des polluants. Il est le fruit d'une étroite collaboration entre l'Université Catholique de Louvain-la-Neuve (Belgique), le « Joint Research Center » d'Ispra (Italie), le Laboratoire de la Pollution Atmosphérique et Sol de l'École Polytechnique Fédérale de Lausanne (Suisse) et le California Institut of Technology (CIT, Californie).

Les parties dynamique et transport sont constituées du modèle mésoéchelle eulérien tridimensionnel non-hydrostatique et pronostique TVM (Schayes *et al.*, 1996; Bornstein *et al.*, 1996; Thunis *et al.*, 2000b) et la partie chimie provient du modèle du CIT (McRae *et al.*, 1982a et b; 1983).

Le modèle CIT est largement utilisé dans le monde, notamment lors de programmes européens de comparaison de modèles (Giovannoni *et al.*, 1995) ou d'études régionales (Kuebler *et al.*, 1996). Récemment le modèle complet (TVM-chimie) a servi à l'évaluation de l'impact des émissions biogènes sur la qualité de l'air d'une zone méditerranéenne, Burriana en Espagne (Thunis *et al.*, 2000a).

Le modèle TVM-chimie permet d'effectuer des «nesting one-way» complets. Le transport à longue distance des polluants peut ainsi être pris en compte lorsque des calculs sont faits à l'échelle locale.

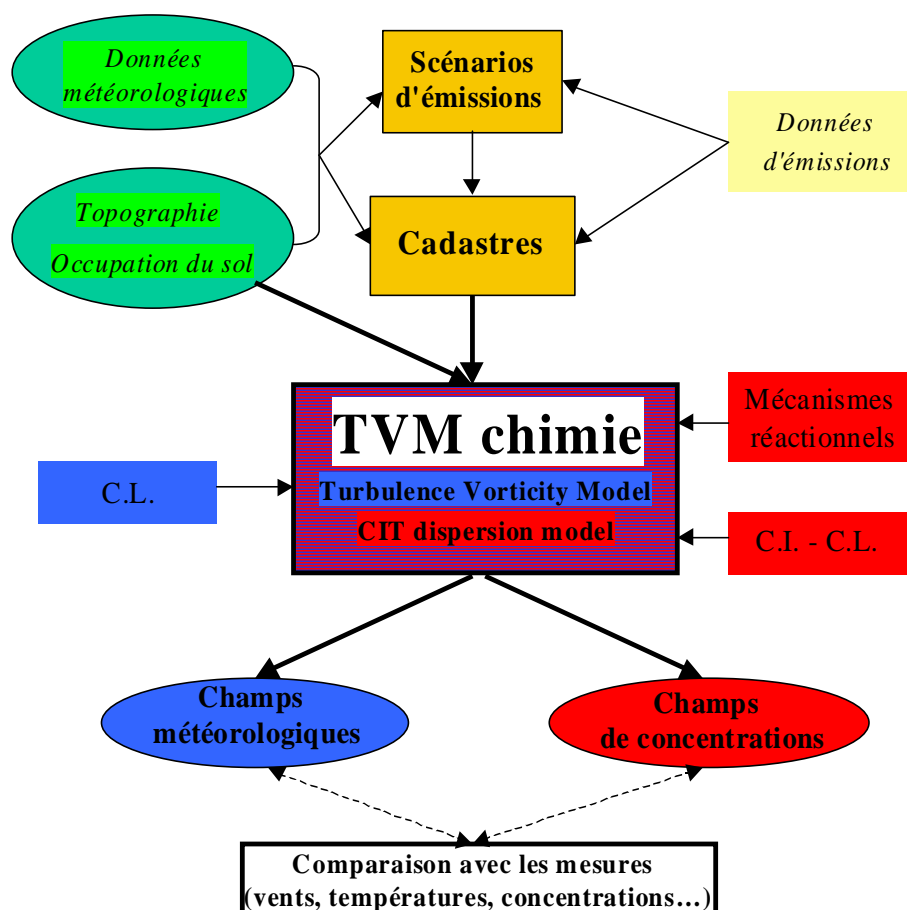


Figure I-9: Modèle TVM-chimie. C.I. et C.L. représentent respectivement les conditions initiales de concentrations en tout point de la zone de calcul et les conditions aux limites.

Notre laboratoire dispose du modèle météorologique TVM depuis 1999. Ce modèle n'a besoin que d'un sondage vertical théorique de température et de vent. La particularité par rapport à EZM est que ce modèle ne tient pas compte des mesures au sol qui servent généralement à initialiser le calcul des paramètres météorologiques.

Comme le modèle MEMO, il utilise un maillage qui suit la topographie de la zone (Terrain Following Coordinates). Ce modèle résout les équations des conservations de la masse, de la quantité de mouvement et de variables scalaires. Sa formulation permet de se libérer du calcul de la pression (ce qui n'est pas le cas de MEMO). Les informations concernant la formulation du modèle sont disponibles dans la littérature (Schayes *et al.*, 1996; Bornstein *et al.*, 1996; Thunis *et al.*, 2000a).

Le fait de disposer de deux modèles météorologiques et, bientôt, de deux modèles chimiques (le modèle TAPOM développé par le LPAS de Lausanne est en cours d'installation) permet de choisir l'outil le plus approprié à l'étude envisagée.

I-4 Les carburants reformulés et oxygénés

Le trafic routier est l'une des principales causes de pollution à étudier. Deux voies d'actions sont envisageables pour en limiter les émissions. La première possibilité est l'amélioration des caractéristiques techniques des moteurs en vue notamment d'augmenter leur rendement et ainsi de réduire les émissions dues à la combustion incomplète d'une partie importante du carburant. Cependant, le parc véhicule ne pouvant se renouveler que lentement (5 à 10 ans au minimum), la mise en application des résultats d'une telle étude serait longue. L'autre possibilité concerne les carburants utilisés. Ainsi, la reformulation de la composition des carburants, avec notamment la réduction des teneurs en aromatiques, et l'adjonction d'additifs oxygénés, tel que l'Ethyl Tertio Butyl Ether (ETBE) ou le Methyl Tertio Butyl Ether (MTBE), permettent de modifier la composition des émissions et de réduire de façon notable les émissions de certains des polluants les plus réactifs.

Ces carburants alternatifs (oxygénés et reformulés) peuvent se répartir en deux familles: d'une part ceux contenant des composés d'origine fossile (méthanol et MTBE) et d'autre part ceux contenant des composés d'origine végétale (comme l'éthanol, l'ETBE ou les esters méthyliques d'huiles végétales). Pour ces derniers, aussi appelés biocarburants par extension, leur utilisation est aussi ancienne que la naissance de l'automobile.

Dès 1892, l'éthanol issu de la betterave à sucre était utilisé dans les moteurs thermiques expérimentaux et durant la seconde guerre mondiale, il était considéré comme une matière première stratégique. De 1960 à 1975, l'utilisation de l'éthanol dans les carburants disparaît. Puis, en 1975, le gouvernement brésilien lance le programme « Proalcool » de production et d'utilisation massive d'éthanol-carburant. Actuellement, l'éthanol est préférentiellement transformé en ETBE pour être utilisé soit comme additif oxygéné (à des teneurs voisines de quelques %, il sert surtout dans ce cas à ajuster l'indice d'octane) soit comme composant de reformulation des carburants (à des teneurs comprises entre 5 et 15%, agissant aussi dans ce cas par dilution de la base dans laquelle il est incorporé). Les essences oxygénées d'abord, reformulées ensuite ont ainsi fait leur apparition sur le marché américain à la suite de la signature des "Clean Air Act Amendments" en 1990. Toutes les zones où les taux limites d'ozone étaient dépassés, ont vu ces essences reformulées remplacer les carburants classiques (EPA, 1993).

L'usage du méthanol est connu depuis presque aussi longtemps et jusqu'aux années 1920, il était un concurrent direct des essences de pétrole et de l'éthanol. A partir de 1970 et jusqu'en 1990, le méthanol fut utilisé de manière généralisée dans les essences (à des teneurs inférieures à 5%) notamment aux Etats-Unis et en Allemagne. Au cours de la dernière décennie et devant la montée en puissance du MTBE (très recherché comme constituant des essences sans plomb), il a

été préférentiellement transformé en MTBE. Ainsi à l'heure actuelle, la quasi-totalité du méthanol-carburant est utilisé sous forme de MTBE comme additif ou élément de reformulation. A Mexico city, deux reformulations des essences, basées sur une oxygénation à 5% en masse à l'aide de MTBE, ont été introduites en 1989 et ont permis une diminution de 3 à 6% des niveaux maxima d'ozone journalier (Bravo *et al.*, 2000).

I-4.1 Les carburants reformulés

La reformulation proprement dite consiste à modifier la composition chimique des essences. Les essences reformulées sont caractérisées par une proportion de benzène inférieure à 1% au lieu de 5% en 1992 (Degobert, 1992), une teneur en oxygène comprise entre 2,0 et 2,7% en masse, une absence obligatoire d'additifs détergents. Les teneurs en soufre doivent être nécessairement inférieures à celles des essences classiques (Guibet, 1997), de même que celles en oléfines et en aromatiques: respectivement 5% au lieu des 8 à 10% et 20-25% au lieu des 35-50% en 1992 (Degobert, 1992).

Effets de la reformulation des carburants sur les émissions

Les émissions de monoxyde de carbone sont directement corrélées à la teneur en aromatiques des carburants (Der Otter *et al.*, 1993; Hochhauser *et al.*, 1991; Morgan *et al.*, 1993; Petit *et al.*, 1993). Ainsi une augmentation de la proportion des aromatiques dans les carburants entraîne globalement une augmentation des quantités de CO émises et inversement. La modification de la teneur en oléfines n'a, en principe, pas d'incidence sur les émissions de CO (Jeffrey *et al.*, 1993).

Pour certains auteurs, les émissions d'oxyde d'azote ne dépendent pas de la formulation des carburants (Der Otter *et al.*, 1993; DePetris *et al.*, 1993; Morgan *et al.*, 1993). Pour d'autres, elles diminuent en fonction du taux de saturation des composés carbonés (rapport Hydrogène/Carbone) des carburants (Lange *et al.*, 1994; Morgan *et al.*, 1993).

Les quantités de NO_x émis évoluent dans le même sens que la teneur en aromatiques des carburants (Hochhauser *et al.*, 1991; Jeffrey *et al.*, 1993). L'effet des teneurs en oléfines est plus discuté, les taux émis d'oxydes d'azote peuvent augmenter en même temps que la teneur en oléfines (Hochhauser *et al.*, 1991, Jeffrey *et al.*, 1993) ou diminuer quand la proportion d'oléfines augmente (Morgan *et al.*, 1993). L'augmentation des aromatiques et des oléfines dans les essences a tendance à majorer les émissions des hydrocarbures (Der Otter *et al.*, 1993; Jeffrey *et al.*, 1993; Morgan *et al.*, 1993; Petit *et al.*, 1993).

Les émissions de composés aromatiques peuvent être considérées comme proportionnelles à leur teneur dans les carburants et donc elles seront d'autant plus grandes pour une formulation importante en aromatiques (DePetris *et al.*, 1993, Kameoka *et al.*, 1994; Leppard *et al.*, 1992). Par ailleurs, les aromatiques contenus dans les carburants favorisent très largement l'augmentation des niveaux d'émissions du benzène (Der Otter *et al.*, 1993; Gorse *et al.*, 1991; Marshal *et al.*, 1989; Petit *et al.* 1993) et dans une moindre mesure celles de benzaldéhyde. Par contre, ces mêmes aromatiques ont tendance à réduire le formaldéhyde et l'acétaldéhyde dans les émissions (Bower *et al.*, 1993; Gorse *et al.*, 1991; Petit *et al.*, 1993).

La reformulation des carburants permet ainsi de réduire les émissions de composés aromatiques et de monoxyde de carbone. Même si la réduction de la teneur en aromatiques des carburants semble augmenter les émissions de NO_x, l'effet des oléfines sur les émissions de ce polluant est plus discuté.

I-4.2 Les carburants additionnés de composés oxygénés

I-4.2.1 Pour les véhicules diesels: les Esters Méthyliques d'Huiles Végétales (EMHV)

Il existe un très grand nombre d'huiles végétales et d'esters méthyliques d'huiles végétales qui ont donné lieu à de nombreuses études (Geyer *et al.*, 1984; Gateau *et al.*, 1985; Charlet *et al.*, 1993; Guibet, 1997). Ils servent d'additifs ou de composants pour les gazoles et leur proportion maximale d'usage en France est de l'ordre de 30%. Au-delà de cette valeur, la dégradation des EMHV produit des émissions dont certaines diminuent et d'autres augmentent en quantités bien supérieures à celles dues aux diesels classiques. Dans certains cas, en Allemagne et en Autriche par exemple, ils peuvent être utilisés purs.

L'ester est produit par une réaction de transestérification à partir d'une huile (ou triglycéride), et d'un alcool. Ce mode de fabrication est connu depuis un très grand nombre d'années mais son application n'était destinée qu'à des utilisations dans l'industrie chimique; les esters méthyliques servant en général à fabriquer des détergents. Leur utilisation comme carburants est relativement récente et requiert une pureté particulièrement élevée, supérieure à 97% (Gateau *et al.*, 1985).

Effets sur les émissions de l'addition d'EMHV dans les carburants

Les études sont assez disparates et peu d'auteurs observent les mêmes effets de l'utilisation des esters méthyliques d'huiles végétales sur les émissions. Les effets de l'addition des EMHV dépendent fortement du cycle de conduite utilisé et du type de véhicule étudié. Quelques caractéristiques générales peuvent être regroupées.

Les émissions de monoxyde de carbone semblent légèrement réduites par l'utilisation des EMHV (Möser *et al.*, 1989; Alfuso *et al.*, 1993; Tritthart *et al.*, 1990; Gateau *et al.*, 1985; Marduel *et al.*, 1992; Staat *et al.*, 1995; Proléa, 1995). Néanmoins, certains auteurs ne notent pas de modifications des émissions de CO (Courtois *et al.*, 1993, Proléa, 1993; Mittelbach *et al.*, 1985; Lopez de Rodas *et al.*, 1991; Kowalewicz *et al.*, 1995). D'autres travaux, sous des conditions particulières, font même part d'une augmentation du taux de monoxyde de carbone émis (Wurst *et al.*, 1991; Lopez de Rodas *et al.*, 1991; Charlet *et al.*, 1993).

Les avis sur l'impact de l'utilisation des EMHV sur les émissions d'oxydes d'azotes sont là aussi partagés. Pour certains auteurs, les EMHV n'ont aucune influence sur les émissions (Gateau *et al.*, 1985; Prolea, 1993 et 1995; Courtois *et al.*, 1993; Charlet *et al.*, 1993; Kowalewicz *et al.*, 1995; Staat *et al.*, 1995) et pour d'autres, elles favorisent globalement l'augmentation des émissions de NO_x (Möser *et al.*, 1989; Tritthart *et al.*, 1990; Wurst *et al.*, 1991; Mittelbach *et al.*, 1985; Marduel *et al.*, 1992; Lopez de Rodas *et al.*, 1991; Alfuso *et al.*, 1993).

En ce qui concerne les hydrocarbures totaux, un grand nombre d'auteurs s'accorde pour prédire une réduction généralisée de leur taux d'émission avec néanmoins une différence d'appréciation sur l'amplitude de cette réduction. Certains la décrivent comme très importante (Wurst *et al.*, 1991; Staat *et al.*, 1995; Marduel *et al.*, 1992; Mittelbach *et al.*, 1985; Charlet *et al.*, 1993; Proléa, 1993 et 1995), alors que d'autres auteurs ne la voient que légère (Tritthart *et al.*, 1990; Alfuso *et al.*, 1993; Kowalewicz *et al.*, 1995; Lopez de Rodas *et al.*, 1991).

Pour les émissions d'aldéhydes et de cétones, de grandes divergences apparaissent. Elles sont notamment dues aux différences entre les cycles de conduite considérés et les véhicules utilisés. Certains travaux ne font état d'aucune différence (Proléa, 1993), voire d'une augmentation des émissions (Weidmann *et al.*, 1989; Tritthart *et al.*, 1990; Marduel *et al.*, 1992; Lopez de Rodas *et al.*, 1991; Gateau *et al.*, 1985) et notamment des émissions de formaldéhyde (Proléa, 1995; Gateau *et al.*, 1985). D'autres auteurs signalent une décroissance généralisée des émissions des aldéhydes et des cétones (Courtois *et al.*, 1993), en particulier du formaldéhyde et de l'acétaldéhyde (Wurst *et al.*, 1991).

Les aromatiques voient leurs taux d'émission globalement décroître sous l'effet de l'addition des EMHV dans les carburants par effet de dilution principalement (Wurst *et al.*, 1991; Lopez de Rodas *et al.*, 1991; Marduel *et al.*, 1992; Proléa, 1995; Courtois *et al.*, 1993; Weidmann *et al.*, 1990; Staat *et al.*, 1995).

Ainsi, les effets des EMHV sont très partagés. Néanmoins, les émissions des hydrocarbures et plus particulièrement des aromatiques sont réduites par l'utilisation de ces carburants. Les résultats précités sont aussi différents selon que les EMHV sont utilisés purs ou en mélange. Les émissions d'aldéhydes et notamment de formaldéhyde ne sont pas toujours en augmentation, selon la proportion d'ester utilisée dans le gazole et selon la pureté des esters obtenus aujourd'hui, contenant peu de méthanol et de glycérine résiduels.

I-4.2.2 Pour les véhicules à essence: l'Éthyl-Tertio-Butyl Ether (ETBE)

L'éthanol a longtemps été considéré comme le carburant de remplacement par excellence. Puis devant le succès du méthyl-tertio-butyl-ether (MTBE), la transformation de l'éthanol en éther par action chimique sur l'isobutène pour former de l'éthyl-tertio-butyl-ether ou ETBE a été envisagée. D'origine agricole, cet additif permet de réduire l'utilisation des énergies fossiles.

Les voies conduisant à la production d'éthanol sont:

- l'hydrolyse de la cellulose, à partir de paille ou de bois, suivie d'une fermentation éthanolique.
- l'hydrolyse de l'amidon, à partir de matières amylacées, avec là aussi une fermentation éthanolique.
- la fermentation directe de matières sucrières à base de betterave ou de canne à sucre.

L'ETBE est généralement introduit à une proportion de 15% dans les essences. Au-delà de cette proportion, les émissions globales de polluants augmentent de manière importante.

Effets sur les émissions de l'addition d'ETBE dans les carburants

Les émissions de monoxyde de carbone ont tendance à décroître avec l'addition d'ETBE dans les carburants (Kivi *et al.*, 1992; Noorman, 1993; Reuter *et al.*, 1992). Mais peu de conclusions générales semblent pouvoir être tirées.

Pour les émissions d'oxydes d'azote, les avis divergent suivant les auteurs. L'ETBE n'a soit aucune influence (Kivi *et al.*, 1992; McDonald *et al.*, 1994), soit il favorise l'augmentation de ces émissions (Noorman, 1993; Reuter *et al.*, 1992).

Par contre, il semble admis que les émissions d'hydrocarbures totaux ainsi que les émissions de 1,3-butadiène sont sensiblement réduites (Noorman, 1993).

Cependant, L'ETBE favorise l'augmentation d'acétaldéhyde et d'acétone dans les émissions (Noorman, 1993; Reuter *et al.*, 1992).

Éléments de discussion sur le rapport UTAC 97/00581 (Lopez de Rodas et al., 1997)

Dans une même publication, des différences de comportement apparaissent suivant le type de véhicule et le cycle de conduite. La flotte de véhicules étudiée est constituée d'une Renault Laguna catalysée, d'une Renault Twingo catalysée, d'une Renault 19 et d'une Peugeot 406 V6 non catalysées aux kilométrages respectifs de 21000 km, 1800 km, 117500 km et 27000 km. Les tests ont été effectués sur un cycle européen modifié: les 40 secondes suivant la mise en route du moteur, définies dans la directive Européenne 91/441/CEE modifiée 96/69/CE, ont été supprimées (cycle MVEG). Avant chaque test, les véhicules ont été conditionnés à 0°C pendant 20 à 36 heures. Pendant le cycle, les véhicules ont couvert une distance de 11,007 km avec une vitesse moyenne de 33,6 km/h. Ce cycle est composé de deux parties: une phase urbaine et une phase extra-urbaine. Pendant ces phases, les véhicules parcourent une distance de 4,052 et 6,955 km à des vitesses moyennes de 18,7 et 62,6 km/h respectivement.

Les essais se sont déroulés suivant la séquence: carburant de référence (REF1), carburant oxygéné 1 (ETBE1), carburant oxygéné 2 (ETBE2), carburant reformulé 2 (R2), carburant de

référence (REF2). Le second passage du carburant de référence sert d'essai de bouclage afin d'évaluer la dérive des instruments de mesure.

Des éléments du rapport UTAC 97/00581 figurent dans le Tableau I-5.

Des différences de comportement entre les véhicules se remarquent. Par exemple, en étudiant sur les émissions d'oxyde d'azote pour le cycle "Europe modifié" et dans tous les cas de figure, l'ajout d'ETBE (essence ETBE1 et ETBE2) permet de diminuer les émissions de NO_x pour la Renault Laguna et la Peugeot 406. Néanmoins, pour cette dernière les émissions lors de l'utilisation de ETBE1 sont plus importantes que les émissions obtenues avec REF1. L'effet inverse s'observe pour la Renault 19 et la Renault Twingo. Néanmoins pour la Renault Twingo, il existe un cas où les émissions sont réduites d'environ 8,2% en moyenne pour le carburant ETBE2 par rapport à la référence REF2.

Dans certains cas, il existe des différences d'émissions entre les deux carburants de référence du même ordre de grandeur que celles qui existent entre les émissions des carburants oxygénés et l'un ou l'autre des carburants de référence. Il est donc très difficile de tirer des généralités à partir de ces quelques essais.

I-4.2.3 Autres additifs pour les essences: méthanol, éthanol, TAME, DIPE, MTBE

Le méthanol est un produit de transformation du gaz naturel qui s'utilise comme réactif pour la production de MTBE, de Tertio AMyl Ether (TAME) ou de Di-Iso Propyl Ether (DIPE). L'utilisation de MTBE s'est considérablement accrue à partir de 1985-1990. Il est considéré comme une composante de la formulation des essences même si sa proportion est limitée à 15% dans certains pays. Tous ces additifs sont d'origine fossile alors que l'ETBE et l'éthanol sont essentiellement d'origine agricole.

Effets des autres additifs oxygénés sur les émissions

Les taux de monoxyde de carbone émis sont généralement réduits par l'emploi de TAME, de DIPE (Kivi *et al.*, 1992; Noorman, 1993; Reuter *et al.*, 1992) et de MTBE (Jeffrey *et al.*, 1993; Hochhauser *et al.*, 1991; Morgan *et al.*, 1993; Stump *et al.*, 1993). Par contre, l'emploi de méthanol semble les augmenter (Williams *et al.*, 1990).

Ce même méthanol favorise la diminution des émissions d'oxydes d'azote (Williams *et al.*, 1990) mais cela dépend de sa teneur dans les essences. Ainsi, à 85% en masse dans l'essence, il semble en augmenter les émissions (Gorse *et al.*, 1992). Pour les autres additifs, là aussi les avis sont partagés: le MTBE, le TAME, le DIPE et l'éthanol n'ont aucune incidence sur les émissions de NO_x dans certaines études (Bower *et al.*, 1993; Hochhauser *et al.*, 1991; Jeffrey *et al.*, 1993; Kivi *et al.*, 1992; Koehl *et al.*, 1993). D'autres auteurs voient un effet réducteur sur les émissions (Stump *et al.*, 1994) et d'autres encore notent une augmentation des émissions (Noorman, 1993; Reuter *et al.*, 1992; Neimark *et al.*, 1994).

L'oxygénation des carburants a très généralement tendance à réduire les émissions des hydrocarbures (HC) totaux (Neimark *et al.*, 1994; Shore, 1991; Reuter *et al.*, 1992; Williams *et al.*, 1990; Gorse *et al.*, 1992), sauf en ce qui concerne le MTBE. Ce dernier peut soit permettre la réduction des émissions de HC (Jeffrey *et al.*, 1993; Morgan *et al.*, 1993; Noorman, 1993; Stump *et al.*, 1993) soit il n'a aucune influence (Bower *et al.*, 1993; Koehl *et al.*, 1993).

L'augmentation des émissions des oléfines en C2-C4 est directement à corréluer avec l'addition de MTBE (Tekei *et al.*, 1993).

Le MTBE, le TAME et le DIPE permettent de réduire les émissions de benzène (Noorman, 1993; Reuter *et al.*, 1992; Stump *et al.*, 1994) et de 1,3-butadiène (Noorman, 1993; Stump *et al.*, 1994; Gorse *et al.*, 1991). Les émissions de 1,3-butadiène sont aussi réduites par l'utilisation d'éthanol comme additif (Stump *et al.*, 1994).

Facteurs d'émission unitaires (g/km)										Pourcentage d'augmentation ou de réduction par rapport aux carburants de référence									
		REF1	REF2	ETBE1	ETBE2	R2	ETBE1/REF1	ETBE2/REF2	ETBE2/REF1	R2/REF1	ETBE1/REF1	ETBE2/REF2	R2/REF2	REF1/REF2			REF1/REF2		
Renault Laguna catalysée																			
Europe modifié	CO	8,183	8,391	9,222	8,650	8,821	12,70%	9,90%	5,71%	3,09%	7,80%	5,12%	-2,48%						
	HC	0,690	0,676	0,710	0,594	0,612	2,90%	5,03%	-13,91%	-12,13%	-11,30%	-9,47%	2,07%						
	NOx	0,131	0,114	0,114	0,106	0,107	-12,98%	0,00%	-19,08%	-7,02%	-18,32%	-6,14%	14,91%						
Urbain modifié	CO	19,500	20,350	22,400	21,330	21,970	14,87%	10,07%	9,38%	4,82%	12,67%	7,96%	-4,18%						
	HC	1,655	1,621	1,716	1,437	1,481	3,69%	5,86%	-13,17%	-11,35%	-10,51%	-8,64%	2,10%						
	NOx	0,225	0,192	0,186	0,176	0,118	-17,33%	-3,13%	-21,78%	-8,33%	-47,56%	-38,54%	17,19%						
Extra-urbain	CO	1,628	1,469	1,643	1,205	1,245	0,92%	11,84%	-25,98%	-17,97%	-23,53%	-15,25%	10,82%						
	HC	0,130	0,130	0,132	0,099	0,111	1,54%	1,54%	-23,85%	-14,62%	-14,62%	-14,62%	0,00%						
	NOx	0,076	0,069	0,072	0,065	0,059	-5,26%	4,35%	-14,47%	-5,80%	-22,37%	-14,49%	10,14%						
Renault 19																			
Europe modifié	CO	26,060	18,470	18,280	20,730	18,320	-29,85%	-1,03%	-20,45%	12,24%	-29,70%	-0,81%	41,09%						
	HC	5,946	3,441	3,432	3,676	3,307	-42,28%	-0,26%	-38,18%	6,83%	-44,38%	-3,89%	72,80%						
	NOx	1,667	1,659	1,732	1,693	1,563	3,90%	4,40%	1,56%	2,05%	-6,24%	-5,79%	0,48%						
Urbain modifié	CO	54,490	34,470	37,360	45,900	34,890	-31,44%	8,38%	-15,76%	33,16%	-35,97%	1,22%	58,08%						
	HC	13,842	7,093	7,337	8,094	6,979	-46,99%	3,44%	-41,53%	14,11%	-49,58%	-1,61%	95,15%						
	NOx	1,334	1,288	1,451	1,358	1,256	8,77%	12,66%	1,80%	5,43%	-5,85%	-2,48%	3,57%						
Extra-urbain	CO	9,484	9,190	7,215	6,158	8,722	-23,92%	-21,49%	-35,07%	-32,99%	-8,03%	-5,09%	3,20%						
	HC	1,344	1,322	1,167	1,117	1,180	-13,17%	-11,72%	-16,89%	-15,51%	-12,20%	-10,74%	1,66%						
	NOx	1,862	1,875	1,894	1,888	1,740	1,72%	1,01%	1,40%	0,69%	-6,55%	-7,20%	-0,69%						
Renault Twingo catalysée																			
Europe modifié	CO	11,278	10,214	9,411	10,579	11,851	-16,55%	-7,86%	-6,20%	3,57%	5,08%	16,03%	10,42%						
	HC	0,849	0,833	0,804	0,788	0,918	-5,30%	-3,48%	-7,18%	-5,40%	8,13%	10,20%	1,92%						
	NOx	0,081	0,098	0,102	0,090	0,088	25,93%	4,08%	11,11%	-8,16%	8,64%	-10,20%	-17,35%						
Urbain modifié	CO	26,560	24,050	23,040	26,180	28,110	-13,25%	-4,20%	-1,43%	8,86%	5,84%	16,88%	10,44%						
	HC	2,123	2,088	2,072	1,999	2,297	-2,40%	-0,77%	-5,84%	-4,26%	8,20%	10,01%	1,68%						
	NOx	0,092	0,910	0,116	0,124	0,079	26,09%	-87,25%	34,78%	-86,37%	-14,13%	-91,32%	-89,89%						
Extra-urbain	CO	2,465	2,252	1,563	1,548	2,450	-36,59%	-30,60%	-37,20%	-31,26%	-0,61%	8,79%	9,46%						
	HC	0,115	0,111	0,074	0,088	0,120	-35,65%	-33,33%	-23,48%	-20,72%	4,35%	8,11%	3,60%						
	NOx	0,075	0,101	0,094	0,070	0,094	25,33%	-6,93%	-6,67%	-30,69%	25,33%	-6,93%	-25,74%						
Peugeot 406																			
Europe modifié	CO	4,651	4,774	4,860	6,188	5,425	4,49%	1,80%	33,05%	29,62%	16,64%	13,64%	-2,58%						
	HC	0,832	0,863	0,769	0,738	0,755	-7,57%	-10,89%	-11,30%	-14,48%	-9,25%	-12,51%	-3,59%						
	NOx	0,282	0,306	0,290	0,279	0,316	2,84%	-5,23%	-1,06%	-8,82%	12,06%	3,27%	-7,84%						
Urbain modifié	CO	12,580	12,880	13,150	16,850	14,710	4,53%	2,10%	33,94%	30,82%	16,93%	14,21%	-2,33%						
	HC	2,210	2,283	2,037	1,967	2,004	-7,83%	-10,78%	-11,00%	-13,84%	-9,32%	-12,22%	-3,20%						
	NOx	0,701	0,736	0,688	0,668	0,656	-1,85%	-6,52%	-4,71%	-9,24%	-6,42%	-10,87%	-4,76%						
Extra-urbain	CO	0,059	0,038	0,048	0,034	0,011	-18,64%	26,32%	-42,37%	-10,53%	-81,36%	-71,05%	55,28%						
	HC	0,034	0,034	0,033	0,029	0,026	-2,94%	-2,94%	-14,71%	-14,71%	-23,53%	-23,53%	0,00%						
	NOx	0,039	0,055	0,059	0,055	0,118	51,28%	7,27%	41,03%	0,00%	202,56%	114,55%	-29,09%						

Tableau I-5: Facteurs d'émissions pour les carburants oxygénés et reformulés utilisés dans l'étude de l'PUTAC et pourcentages d'augmentation ou de réduction des émissions par rapport aux essais de référence REF1 et REF2.

Pour les émissions d'aldéhydes et de cétones, les effets sont plus contrastés. Ainsi, l'ajout de méthanol augmente les émissions de formaldéhyde (Nichols *et al.*, 1988; Snow *et al.*, 1989; Williams *et al.*, 1990) et réduit celles de l'acétaldéhyde (Williams *et al.*, 1990). Les émissions de formaldéhyde et d'acétaldéhyde sont favorisées par l'emploi de MTBE, de TAME et de DIPE (Biren *et al.*, 1986; Noorman, 1993; Stump *et al.*, 1994; Bower *et al.*, 1993; Petit *et al.*, 1993; Reuter *et al.*, 1992). La formation d'acétone, quant à elle, est favorisée par le DIPE (Noorman, 1993; Reuter *et al.*, 1992).

I-4.3 Etudes d'impact existantes

Très peu d'études d'impact de l'utilisation des carburants reformulés et oxygénés sur la qualité de l'air ont été réalisées. Elles n'utilisent, en général, que des modèles de trajectoire à une seule cellule réactive (Chang *et al.*, 1989).

Ainsi, la modélisation de l'utilisation de carburants reformulés et de M85 (carburant contenant 85% en masse de méthanol) à l'aide d'un modèle lagrangien à une seule cellule n'a rien donné de probant (Chock *et al.*, 1994), que ce soit avec les mécanismes chimiques CB4 (Gery *et al.*, 1989) ou LCC (Lurmann *et al.*, 1987). On notera néanmoins que l'impact sur les taux d'ozone dépend fortement de la stabilité de l'atmosphère et du rapport NMHC/NO_x de la cellule modélisée, NMHC correspondant aux quantités d'hydrocarbures gazeux autres que le méthane. De plus, ces mécanismes chimiques peuvent être plus ou moins sensibles à la modification des émissions suivant leur degré de précision dans la prise en compte des composés organiques volatils. Ce paramètre se révèle être un paramètre réducteur aux études d'impact.

Dans une publication récente (Kumini *et al.*, 1997) une étude de sensibilité de la qualité de l'air à l'utilisation de véhicules roulant au gaz et au M85 a été effectuée sur la région de Los Angeles à l'aide du modèle eulérien tridimensionnel du CIT (McRae *et al.*, 1982a et b). D'après cette étude la réduction de la concentration d'ozone est directement liée aux taux de réduction des émissions d'hydrocarbures.

I-4.4 Conclusion

Au vu des résultats et des publications sur ce sujet, il convient d'être très prudent. L'objectif de la présente étude est de modéliser les impacts de tels carburants (reformulés et oxygénés) sur la base de véhicules européens à deux échelles spatiales différentes: locale (agglomération de Strasbourg) et régionale (vallée du Rhin supérieur), et de répondre aux questions suivantes: ces carburants modifiés et leur utilisation sont-ils réellement opportuns, d'un point de vue chimique, dans un contexte d'amélioration de la qualité de l'air au niveau européen ? Egalement, si des impacts notables apparaissent, à partir de quelles fractions du parc véhicule considéré ces effets deviennent significatifs ?

Les facteurs d'émission utilisés pour une telle étude doivent donc provenir de mesures récentes réalisées sur des véhicules européens. Ils doivent posséder une spéciation de COV très poussée et les cycles utilisés pour leur détermination doivent être les plus proches possibles des cycles de conduite réels observables dans des agglomérations ou des régions européennes. Les facteurs d'émission déterminés par l'UTAC (Lopez de Rodas *et al.*, 1997) sont ceux qui répondent le mieux aux exigences d'une telle étude: les mesures ont été effectuées en 1997 sur la base d'un parc constitué de quatre véhicules de marque française dont deux catalysés, les cycles de conduites utilisés sont définis par directive européenne et les COV possède une spéciation en plus de 120 espèces.