

ECOLE DES MINES DE DOUAI
Département Chimie et Environnement

ETUDE N°2

**Applications de modèles opérationnels
en site urbain: modélisations photochimiques
d'épisodes de pollutions**

André WROBLEWSKI, Marc VEILLEROT.

Décembre 2000.

Table des Matières

1. INTRODUCTION	5
2. DESCRIPTION DU MODELE	6
2-1. Modélisation des processus physiques	7
2-1-1. Equations physiques :	7
2-1-2. Résolutions numériques	9
2-2. Modélisation des processus photochimiques	10
3. DOMAINE D'ÉTUDE ET ÉPISODES	10
3-1. Domaine d'étude	10
Figure n°4 : grand domaine de calcul	11
Figure n°5 : petit domaine de calcul	11
3-2. Choix des épisodes étudiés	12
4. DONNÉES UTILISÉES PAR L'EMD	12
4-1. Données météorologiques	13
4-2. Données d'émissions	14
4-2-1. Spéciations de COV	14
4-2-2. Les grandes sources ponctuelles	16
4-2-3. Les sources surfaciques	16
4-2-4. Les sources linéiques : trafic automobile	17
4-3. Conditions aux limites et conditions initiales.	17
4-3-1. Données de mesures	18
4-3-2. Données bibliographiques	20
4-4. Données de qualité de l'air	20
5 – APPLICATION DU MODÈLE CAMX	21
5-1. Episode d'été	21
5-1-1. Paramètres généraux de la simulation	21
5-1-2. Résultats de simulation	22
5-1-3. Interprétations des résultats de l'épisode d'été	25
5-2. Episode d'hiver	25
5-2-1. Paramètres généraux de la simulation	25
5-2-2. Résultats	26
5-2-3. Interprétation des résultats	27

6 – SCÉNARIOS	28
6-1- Parc roulant particulier avec pots catalytiques	28
6-2- Circulation dans le centre ville de Lille réduit de 50%,	29
6-3. Circulation dans le centre ville de Lille interdite au camion.	30
6-4. Résultats	30
CAS DE RÉFÉRENCE	30
7 - CONCLUSIONS	32
8 - BIBLIOGRAPHIE -	34
9. ANNEXES	37

RESUME de l'étude n° 2 du compte rendu d'activités 2000 de l'EMD

Etude suivie par : André WROBLEWSKI

Tél : 03 27 71 26 11

**Applications de modèles opérationnels en site urbain:
modélisations photochimiques d'épisodes de pollutions**

Après une application d'un modèle de dispersion de polluant passif sur l'agglomération lilloise menée au cours des années précédentes ce rapport propose de traiter le transport photochimique des polluants sur cette zone. Nous avons choisi le code de calcul photochimique CAMx pour mener à bien cette étude. Le travail porte sur une étude de deux épisodes photochimiques distincts, un d'été 1998 portant plus particulièrement sur l'ozone, l'autre d'hiver 1998 portant plus particulièrement sur les oxydes d'azote. L'évaluation de ces résultats est faite en comparaison avec les mesures de l'association Arema LM.

Après une description de l'ensemble des améliorations apporter à l'inventaire d'émission pour l'adapter à une modélisation photochimique, nous nous attachons à décrire complètement le fonctionnement du code Camx . La phase de calage permet d'appréhender les écarts de simulations et d'envisager les mesures correctives à appliquer. Lors de l'épisode de pollution d'été, le modèle décrit de manière satisfaisante l'évolution de la concentration en ozone avec une sous-estimation moyenne de l'ordre de 20%

Nous terminons par l'étude de trois scénarios de réduction de la pollution photochimique :

- Tous les véhicules légers essences sont catalysés (réduction de l'ordre de 14% de la concentration en ozone),
- Réduction de 50% de la circulation des véhicules dans la ville de Lille (réduction de l'ordre de 3% de la concentration en ozone),
- Suppression du trafic PL dans la ville de Lille.

1. INTRODUCTION

Dans le cadre des activités du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air, le Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai mène depuis quelques années des travaux de modélisation sur la zone urbaine de l'agglomération lilloise. Après une phase de calage d'un modèle dynamique sur le site (Rapports d'activités n°3 1997, et n°2 1998) cette étude propose l'application d'un modèle photochimique, chaîne de calcul Hermès (Aria Technologies + Camx) sur site. Cette application a été réalisée sur deux épisodes marquants de pollution atmosphériques, un épisode d'ozone en situation anti-cyclonique d'été, et un épisode d'oxydes d'azotes en situation anticyclonique d'hiver.

Suite à cette phase de calage du modèle, nous présentons l'étude de trois scénarios de réduction des niveaux de pollution atmosphériques par l'ozone. Un scénario qui porte sur l'amélioration du parc automobile roulant ; tous les véhicules légers essence sont catalysés. Les deux autres scénarios portent sur la limitation de circulation, de 50% de tous les véhicules en centre ville de Lille pour le premier, de tous les poids lourds en centre ville de Lille pour le second.

2. DESCRIPTION DU MODELE

Le modèle utilisé, CAMx pour (Comprehensive Air quality Model with extensions) est un code photochimique eulérien prenant en compte les polluants gazeux et particulaires à l'échelle urbaine.

Le modèle CAMx utilise le module photochimique CBM IV (Carbon Bond Mechanisms). Dans cette configuration le modèle CAMx est très proche du code UAM IV. Les grandes différences se retrouvent essentiellement dans l'écriture informatique du code qui est beaucoup plus lisible dans CAMx que dans UAM IV.

Le code de calcul CAMx simule, à partir d'un inventaire spatialisé des émissions, le transport, la recombinaison, la dispersion et le dépôt des composés inertes et chimiquement réactifs dans les basses couches de la troposphère. Le code CAMx résout un système d'équations eulériennes sur une grille tri-dimensionnelle (figure n°1).

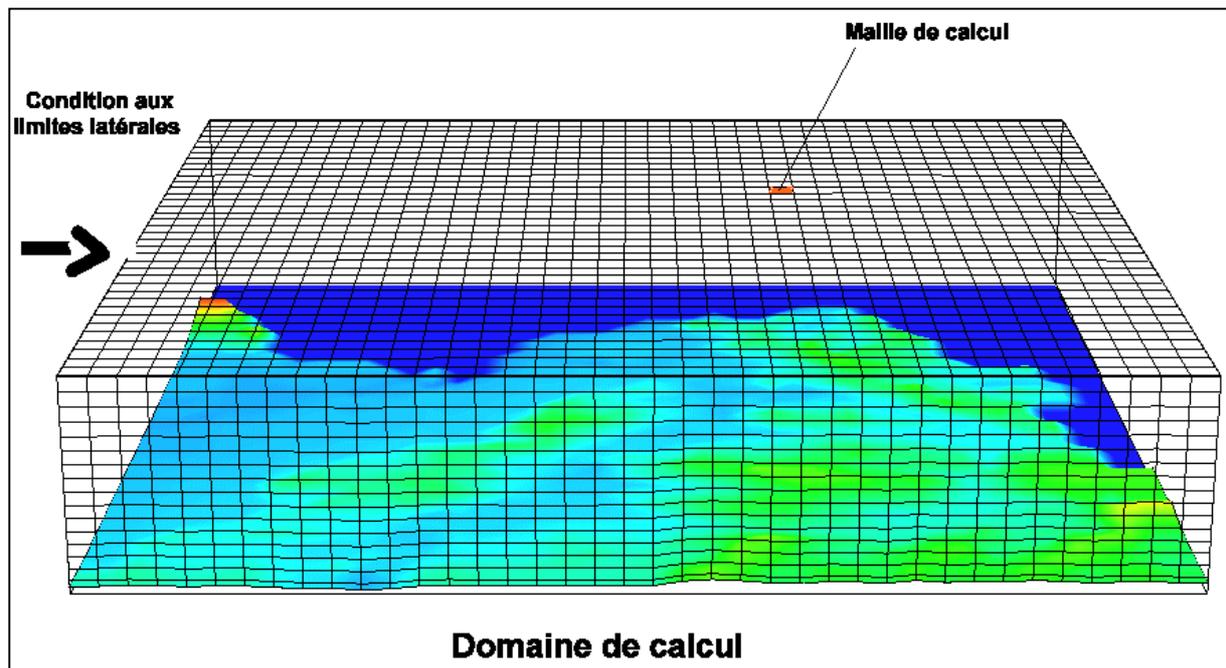


Figure n°1 : Domaine de calcul du code CAMx

2-1. Modélisation des processus physiques

Camx est un modèle photochimique eulérien. Sa structure peut être représentée par une grille 3D couvrant l'ensemble du domaine étudié comme le montre la figure n°2.

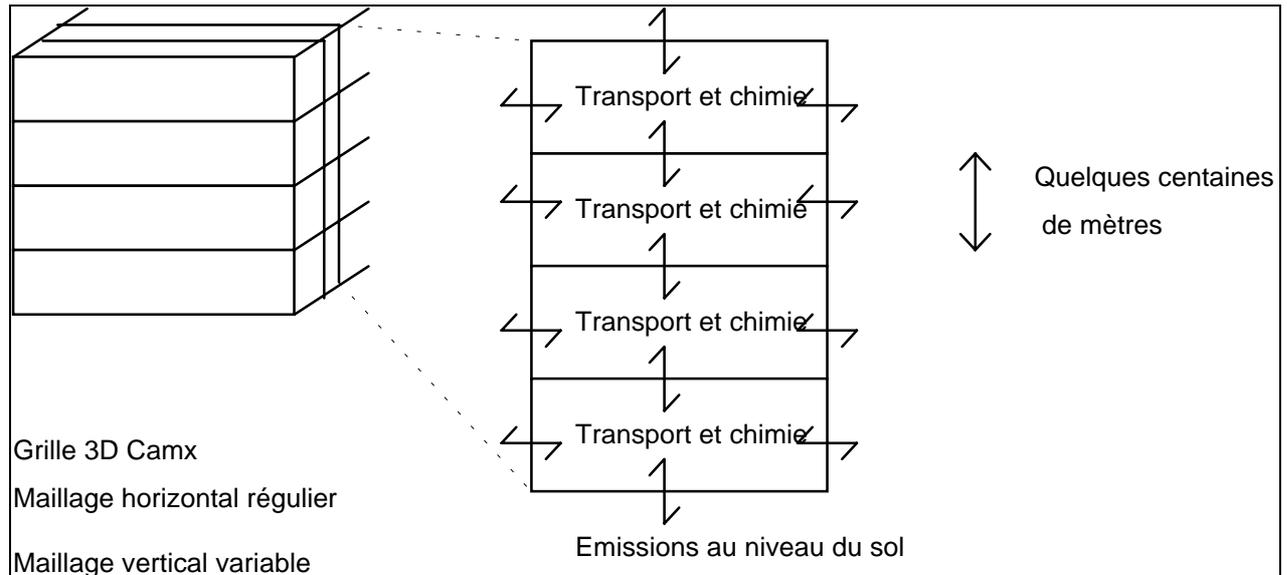


Figure n°2 : Structure verticale du modèle Camx

Dans chaque cellule de cette grille, le modèle calcule les concentrations en polluants inertes et réactifs en simulant les processus physico-chimiques intervenant dans l'atmosphère. Les calculs sont basés sur la résolution des équations de transport diffusion atmosphérique.

2-1-1. Equations physiques :

Les équations résolues sont :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -(\nabla_H \cdot \vec{V}_H \cdot C) + \left[\frac{\partial C w}{\partial z} - C \frac{\partial^2 h}{\partial z \partial t} \right] + (\nabla \cdot K \nabla C) + \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_{\text{Chimie}} + \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_{\text{Emissio.}} + \frac{\partial C}{\partial t} \Big|_{\text{Dépôts}}$$

avec :

V_H composante horizontale du vent (m/s),

w : composante verticale de la vitesse (m/s),

h hauteur de mélange (m),

K coefficient d'échange turbulent (m^2/s),

C concentration en une espèce à un moment t ($\mu\text{g}/\text{m}^3$).

Les équations sont résolues dans un système de coordonnées en suivi de terrain où la composante z est la hauteur par rapport au sol.

Le transport et la diffusion d'une maille à l'autre sont résolus dans le modèle par une équation de continuité avec fermeture turbulente en K. Le modèle CAMx transporte chaque espèce sous la forme d'une concentration (micro-mole par mètre cube) pour conserver la masse du domaine et pour simplifier les bilans matières et les calculs de flux intervenant dans le processus de calcul. Les concentrations sont converties en ppm (parts per million) pour le traitement dans le module photochimique.

Pour résoudre le transport, le modèle utilise des champs météorologiques tridimensionnels calculés par d'autres processeurs, par exemple le modèle Hermès.

Le modèle CAMx est basé sur une équation de conservation de la masse. A partir d'un champ météorologique tridimensionnel renseigné en composantes horizontales de la vitesse, pression, température et coefficient verticale de diffusion le modèle traite deux équations d'advections (1 et 2), une équation de transport vertical (3) deux équations de diffusion horizontale et verticale (4,5) :

$$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{Xadvection} = - \frac{\partial}{\partial x} (uC) \quad (1)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{Yadvection} = - \frac{\partial}{\partial y} (vC) \quad (2)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{Ztransport} = \frac{\partial(C\eta)}{\partial z} - C \frac{\partial^2 h}{\partial z \partial t} \quad (3)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{XYdiffusion} = \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(K_x \frac{\partial C}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(K_y \frac{\partial C}{\partial y} \right) \right\} \quad (4)$$

$$\left. \frac{\partial C}{\partial t} \right|_{Zdiffusion} = \frac{\partial}{\partial z} \left(K_z \frac{\partial C}{\partial z} \right) \quad (5)$$

avec :

u et v les composantes horizontales de la vitesse (m/s),

K_x , K_y , K_z , coefficient de diffusion (m^2/s)

η vitesse verticale d'échange (m/s),

$$\eta = \frac{\partial h}{\partial t} - w$$

où :

h est la hauteur de mélange (m),

w composante verticale du vent (m/s).

La dernière équation résolue est une équation de continuité (6) :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nabla \cdot \rho V \quad (6)$$

avec ρ la masse volumique de l'air en (kg/m^3)

2-1-2. Résolutions numériques

Le système d'équations précédemment défini est résolu suivant quatre méthodes numériques :

le transport horizontal utilise un schéma de Smolarkiewicz (1983),

le transport vertical utilise un schéma de Crank-Nicholson,

la diffusion horizontale est traitée par un schéma explicite,

la diffusion verticale est résolue par un schéma implicite.

CAMx transporte les espèces au centre de chaque maille, qui représente la valeur moyenne de l'espèce dans la cellule. Les espèces sont la température, la pression, le coefficient de diffusion vertical, l'humidité et le polluant considéré. Les variables de vent (u, v) et les coefficients de diffusion horizontaux (K_x, K_y) sont considérés comme des valeurs de transport et sont déterminées sur les faces de la maille (voir figure n°3)

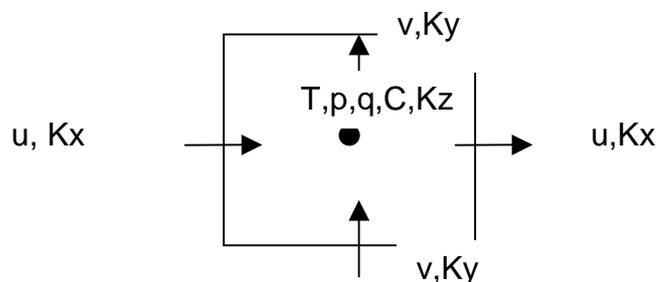


Figure n°3 : Schéma de principe des différents maillages du calcul de CAMx.

2-2. Modélisation des processus photochimiques

Rappelons que les méthodes prises en compte dans le modèle CAMx pour la description des processus chimiques et photochimiques de la pollution urbaine résultent de procédures des modèles UAM-IV et UAM-V de l'US-EPA.

Très succinctement, un mécanisme chimique de type "condensation par familles structurales", le Carbon Bond Mechanism version IV (CBM-IV), est utilisé. Chaque composé organique volatil (COV) y est décomposé en plusieurs éléments artificiels correspondant aux types de liaison qu'il contient (aliphatique, oléfinique, aromatique...). Ce mécanisme est constitué au total de trente-trois espèces organiques et inorganiques intervenant dans 81 réactions chimiques et photochimiques différentes. Ces éléments (espèces et réactions) sont rappelés en annexe 1. Associées à ces réactions, des constantes de vitesses sont proposées par le modèle, et ajustées lors d'un exercice de modélisation en fonction de la température, de la pression (réactions trimoléculaires), et de paramètres caractérisant l'éclairement solaire (réactions de photodissociation). Aucune chimie hétérogène, faisant intervenir l'aérosol urbain, n'est prise en compte par le modèle. En revanche, des processus de calcul des dépositions des espèces chimiques par voies humide et sèche sont intégrés.

3. DOMAINE D'ETUDE ET EPISODES

3-1. Domaine d'étude

La simulation photochimique demande la prise en compte de plusieurs domaines complémentaires pour la détermination du transport des polluants.

Un grand domaine doit permettre de générer l'atmosphère d'ensemble de la simulation (figure n°4), 100x100 km² avec une maille de 4km de côté, en intégrant à la fois les re-circulations locales et les apports externes.

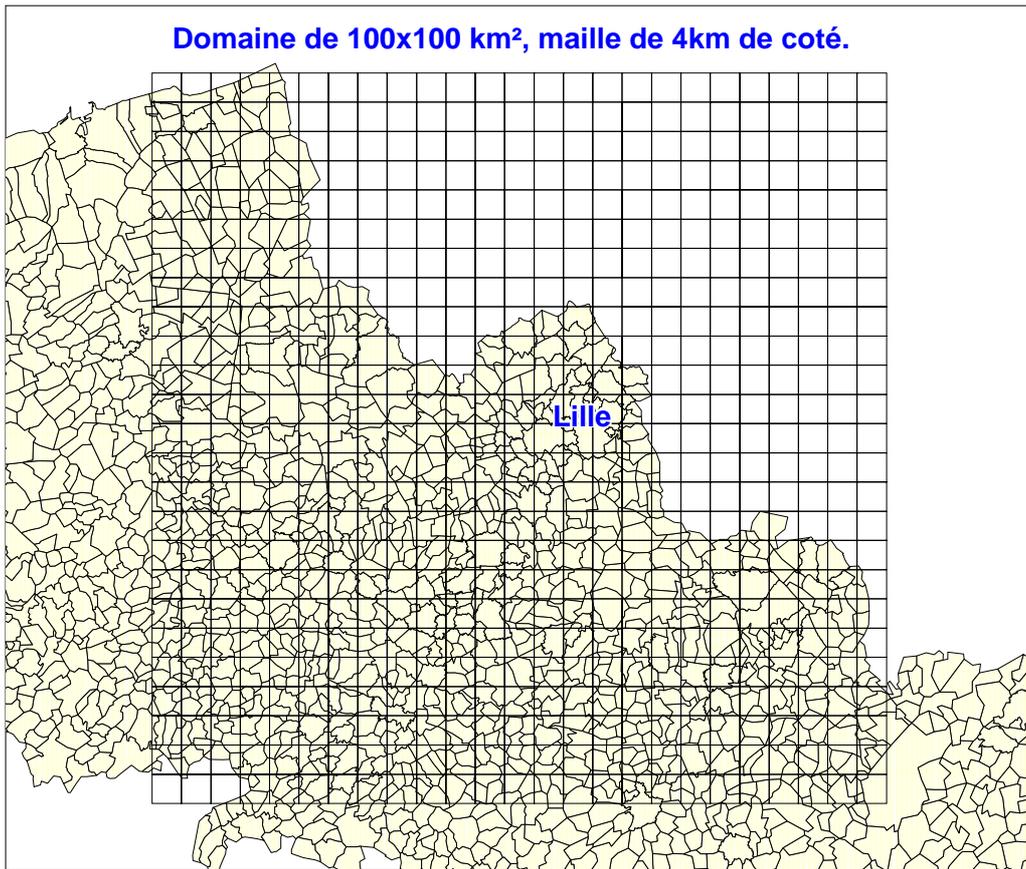


Figure n°4 : grand domaine de calcul

Un domaine plus fin (figure n°5), 40x38 km² avec une maille de 1km de côté, permet une analyse détaillée de la situation.

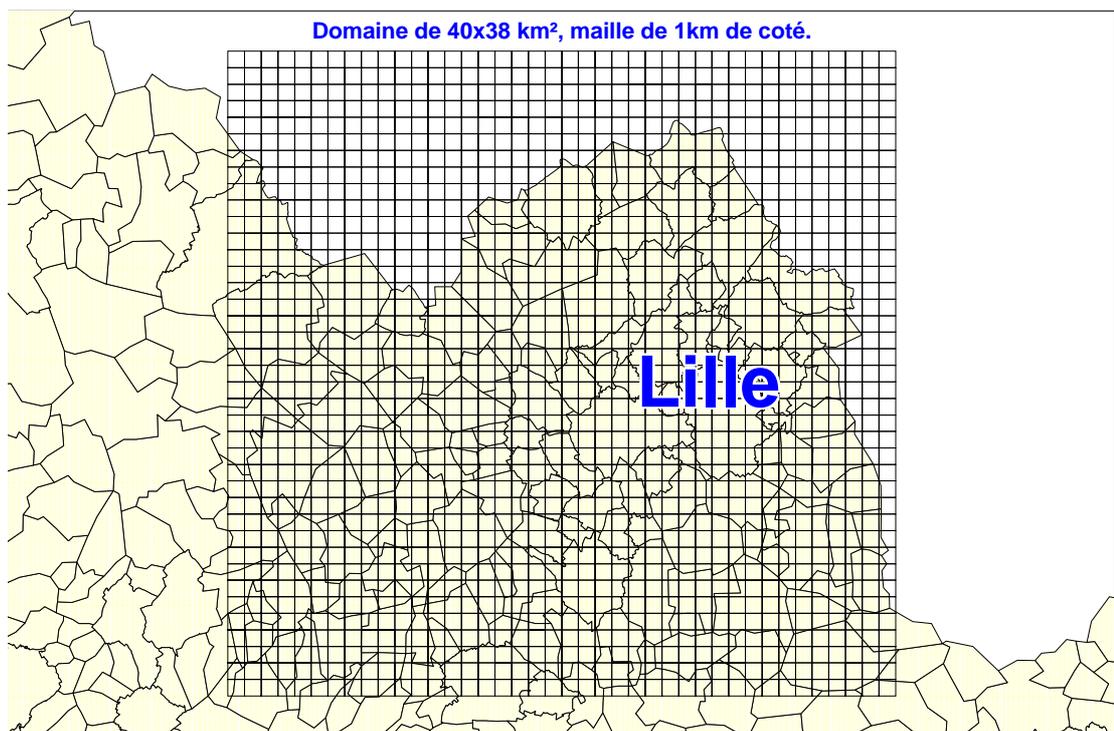


Figure n°5: petit domaine de calcul

3-2. Choix des épisodes étudiés

Nous avons choisi deux épisodes de forte pollution pour pouvoir caler le modèle sur site. Nous avons sélectionné un épisode photochimique d'été et un épisode d'hiver. Chaque épisode a été sélectionné sur une période multi-journées durant lesquelles de fortes concentrations en ozone et en oxydes d'azotes ont été mesurées.

L'étude du code photochimique se fait au travers de deux épisodes de pollution photochimique particulièrement marqués sur l'agglomération lilloise.

Le premier épisode porte sur la formation d'ozone, dans le cadre d'un épisode très classique d'anti-cyclone estival, le second porte sur la formation d'oxydes d'azote dans le cadre de conditions anticycloniques hivernales (Wroblewski, 2000).

Le premier épisode, 7 au 12 août 1998, comporte une longue période de niveau élevé de pollution par l'ozone sur l'agglomération lilloise.

Le deuxième épisode, comporte une longue période de niveau élevé de pollution par les oxydes d'azotes.

4. DONNEES UTILISEES PAR L'EMD

Le modèle photochimique demande pour son fonctionnement la constitution d'une base de données comprenant l'ensemble des informations fondamentales. Ces données sont de quatre types (voir tableau n°1):

- Les émissions anthropogéniques et biogéniques,
- Les paramètres météorologiques,
- Les données de qualité de l'air au début de simulation et au bord du domaine,
- Le mécanisme chimique décrivant le comportement des espèces étudiées.

Météorologie	Emissions	Conditions initiales et aux limites	Vitesse de réactions chimiques
Température au sol	Source fixes	Type de surface	Mécanisme chimique
Gradient vertical de température	Sources mobiles	Concentrations initiales	
Hauteur de mélange		Concentrations aux limites latérales	
Vents		Concentration au sommet du domaine	
Pression			
Ensoleillement			

Tableau n°1 : Données d'entrée requise par Camx

4-1. Données météorologiques

L'ensemble des données météorologiques proviennent , soit de mesures météorologiques, soit de sorties de modèle météorologique de Météo-France.

Les données de hauteur d'inversion et de gradient thermique vertical proviennent de radiosondages effectués sur le site belge de Uccle. Les autres données proviennent des résultats de simulations du modèle ALADIN de Météo-France.

Pour chacune des périodes modélisées nous avons obtenu :

- La pression au sol,
- La température à 2 mètres au-dessus du sol,
- La température en altitude (10, 20, 50, 100, 250, 500, 750, 1000, 1250 et 1500m)
- Les composantes u et v du vecteur vent, au sol et en altitude (mêmes altitudes que la température).

4-2. Données d'émissions

Un cadastre des émissions de l'ensemble de la métropole lilloise a été établi antérieurement et mis à jour régulièrement (Lapauw et al., 1997 ; Wroblewski, 1999). Réalisé selon la méthodologie CORINAIR, les activités émettrices inventoriées sont répertoriées selon leur code dans la classification SNAP 1994. Ce cadastre porte sur les sources ponctuelles importantes, le chauffage domestique, le trafic automobile, ainsi que sur des activités tertiaires significativement émettrices de COV.

4-2-1. Spéciations de COV

Pour les différentes activités émettrices répertoriées dans la zone d'étude, des spéciations de COV spécifiques sont nécessaires. En la matière, il n'existe actuellement pas de banque de données représentant avec fiabilité la diversité des composés émis, pour chaque catégorie de sources rencontrées en milieu urbain. Les informations existantes sont le plus souvent parcellaires ou exagérément spécifiques, en particulier pour ce qui concerne la situation française ; de plus, leur niveau de définition en espèce chimique est généralement insuffisant (par famille plutôt que par composé chimique) pour leur permettre d'être intégrés de manière univoque dans les mécanismes chimiques des modèles. Différents programmes de recherche nationaux et européens sont actuellement en cours pour notamment répondre à ces questions (programmes Genemis, Primequal, Escompte...) mais n'ont pas encore donné lieu à une communication significative de leurs résultats. Aussi, dans l'attente, des spéciations spécifiques ont été mises au point au département Chimie et Environnement de l'EMD. Celles-ci ont été réalisées à partir de la synthèse des quelques recensements relativement exhaustifs proposés dans la littérature (CITEPA, 1998 ; IUER, 1999 ; CORINAIR, 1999 ; US-EPA ; 1999) mais aussi à partir de connaissances acquises par l'EMD au travers de différents travaux de recherche menés par ailleurs. Ces études concernent notamment des catégories majeures de sources telles que les gaz d'échappement automobiles (Fontaine, 2000), le trafic automobile en général, l'évaporation des carburants et le chauffage domestique (Borbon, 2000),

l'application des peintures (Veillerot, 1996). Les profils développés comportent, suivant les sources, jusqu'à une centaine d'espèces organiques différentes pour lesquelles une fraction massique a été attribuée. Pour les besoins du modèle CAMx, ces spéciations ont ensuite été reformatées pour permettre leur intégration sous la forme des entités réactionnelles manipulées par le mécanisme CBM-IV. Ce formatage consiste en une répartition des contributions des différents COV entre les entités-modèles du mécanisme. Rappelons que cette décomposition est réalisée pour chaque molécule selon des règles dépendant de sa structure et de sa réactivité chimique, les méthodologies de « découpage » étant proposées par le modèle¹. Des exemples de 'découpe' de quelques molécules sont proposés dans le tableau suivant n°2:

Tableau n°2: Exemples de décomposition moléculaire de quelques composés chimiques selon les espèces réactionnelles du modèle CBM-IV

Molécule	entités organiques réactives du mécanisme CBM-IV							
	OLE	PAR	TOL	XYL	FORM	ALD2	ETH	ISOP
Ethane		0,4						
Propane		1,5						
n-pentane		5,0						
Ethène							1,0	
Propène	1,0	1,0						
1-pentène	1,0	3,0						
Isoprène								1,0
Propyne		1,0				1,0		
Toluène			1,0					
m-xylène				1,0				
éthylbenzène		1,0	1,0					
formaldéhyde					1,0			
acétaldéhyde						1,0		
glyoxal		1,0			1,0			
n-propanol		3,0						
n-butylacétate		5,0						

Explicitation : par exemple la molécule de propène $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_3$ est décomposée entre 1 PAR (qui représente la réactivité d'un atome unitaire de carbone de type aliphatique, c'est-à-dire engagé uniquement dans des liaisons simples) et 1 OLE (qui représente la réactivité d'un couple d'atomes de carbone éthyléniques, c'est-à-dire liés par une double liaison).

¹ Les modalités de ces décompositions sont régulièrement remises à jour par les instances réglementaires nord-américaines en fonction des améliorations de la connaissance des mécanismes de dégradation atmosphérique des COV.

4-2-2. Les grandes sources ponctuelles

Les émissions des sources ponctuelles importantes, 37 sur la Communauté Urbaine de Lille (CUDL), ont été déterminées au moyen du fichier de la taxe parafiscale, ainsi que par des compléments d'informations directement obtenues auprès des industriels. Ces données portent sur les polluants émis et sur les caractéristiques physiques et thermodynamiques des sources. Les émissions sont considérées constantes dans le temps, le débit horaire moyen étant calculé à partir d'une valeur annuelle.

Des profils spécifiques en COV ont été élaborées ou sélectionnées dans la littérature, pour les différentes activités représentées. Un exemple de spéciation utilisée, pour l'une de ces activités (chauffage urbain – installations \geq 300 MW - code 010201), est proposé en annexe 2.

4-2-3. Les sources surfaciques

Notre inventaire des émissions considère, parmi les sources surfaciques anthropiques, le chauffage domestique, ainsi que les activités tertiaires émettrices de COV prépondérantes (stations-service, pressings). Le chauffage domestique est traité en considérant une variation saisonnière des rejets, la période de chauffage correspondant aux mois de septembre à mai (émissions considérées nulles en dehors de cette plage). Concernant les autres activités, leurs émissions ont été considérées, en première approximation, constantes au cours du temps.

Les spéciations utilisées pour ces activités sont une synthèse critique entre les données issues des travaux menés par l'EMD, qui pourraient avoir un aspect exagérément local, et des informations bibliographiques. Un exemple de spéciation utilisée pour l'une de ces sources (chauffage domestique - code 020200) est indiqué en annexe 2.

4-2-4. Les sources linéiques : trafic automobile

La détermination du trafic automobile est réalisé au moyen du modèle de trafic de la CUDL, modèle EMME2, qui fournit sur les 2500 segments du réseau le nombre de véhicules et leur vitesse en moyennes horaires. La discrimination du parc entre véhicules légers essences, GPL, diesels, poids lourds et véhicules utilitaires est réalisée au moyen de données nationales provenant des constructeurs automobiles et des assureurs. Ces données ont été complétées par des comptages fournis par la DDE régionale afin notamment de corriger le taux de poids lourds sur autoroute, largement sous-estimé par les données du parc national.

Rappelons que le modèle de trafic fournit la situation du trafic d'une journée moyenne de semaine ouvrée sous la forme de quatre matrices d'états, représentant le trafic à quatre moments caractéristiques de la journée :

- heure creuse de nuit de 20h à 07h,
- heure moyenne de 07h à 08h et de 09h à 18h,
- heure de pointe du matin de 08h à 09h,
- heure de pointe du soir de 18h à 20h.

Les facteurs d'émission proviennent du programme européen COPERT II (COmputer Programme to calculate Emissions from Road Transport) ; ils expriment sous forme polynomiale la masse de polluant émis par mètre parcouru en fonction de la vitesse du véhicule. Les spéciations appliquées à ces flux d'émission proviennent principalement des travaux menés par l'EMD sur les profils de rejets de COV spécifiques du parc routier français en circulation (Fontaine, 2000). Un exemple de profil de COV utilisé pour l'une de ces sources (voitures particulières GPL - code 070104) est décrit en annexe 2.

4-3. Conditions aux limites et conditions initiales.

Le modèle nécessite, pour pouvoir fonctionner, des teneurs aux bornes du domaine de modélisation (conditions limites) ainsi que sur l'ensemble de l'espace de simulation (conditions initiales) pour ses principales espèces chimiques (repérées par un astérisque dans la table de composés de l'annexe 1).

Des données par défaut sont proposées par le modèle, mais nous avons préféré établir notre propre base de référence afin de se placer dans les meilleures conditions de représentativité. Cette base a été constituée soit à partir de mesures réalisées directement dans ou autour du domaine de modélisation, quand elles existaient, soit à partir de valeurs extraites de sources bibliographiques. S'agissant des conditions initiales et de manière à tenir compte des principaux types d'environnement composant le domaine d'étude, trois typologies ont été retenues : urbain de proximité (centres-villes), urbain de fond (zones périphériques des agglomérations) et rural influencé (secteurs non urbains). S'agissant des conditions aux limites, en première approximation un modèle unique a été considéré pour toutes les bornes du domaine et assimilé à la composition chimique de l'air d'un environnement de type rural non influencé.

Afin de gommer une part des incertitudes liées à la définition de ces différentes données, définition parfois arbitraire en l'absence d'informations précises pour certains polluants, les conditions initiales effectives de début de simulation ont résulté du pré-calcul d'un champ de concentration. Celui-ci était réalisé pour les 24 heures précédant l'épisode à partir des données que nous avons rassemblées et des flux d'émission.

4-3-1. Données de mesures

Cas des polluants réglementés :

Des données d'initialisation et aux limites ont été tirées de résultats de mesure pour les polluants suivants : l'ozone, les oxydes d'azote, le monoxyde de carbone.

Les résultats de mesures effectuées par les associations locales de surveillance de la qualité de l'air (AREMA-LM et AREMASSE) ont naturellement constitué les sources des données de concentrations initiales. Celles-ci ont été établies à partir de la moyenne des valeurs horaires de périodes correspondant, dans la mesure du possible, à celles des épisodes étudiés, ou à défaut, d'époques équivalentes d'années postérieures.

Les résultats de mesure enregistrées au col du Donon (Vosges) (Hjellbrekke, 1998), site du réseau MERA (Mesure des Retombées Atmosphériques) à

vocation d'étude de la pollution à longue distance et dont l'EMD est gestionnaire, ont constitué la base pour l'établissement des concentrations aux limites. Celles-ci ont été déterminées par la moyenne des valeurs horaires de trois mois de données enregistrées lors d'un hiver et d'un été.

Cas des COV :

Les valeurs de concentrations initiales et de concentrations aux limites en COV spécifiques ont également été établies à partir de résultats de mesures effectuées directement par le département lors de différentes campagnes.

S'agissant des conditions initiales, les données considérées provenaient principalement d'expériences de mesure en continu (fréquence horaire) et prolongée (plusieurs mois) réalisées par l'EMD dans la région du Nord, et plus particulièrement dans différents sites des villes de Douai (Locoge et al. 1997a), de Dunkerque (Locoge et al., 1997b), et de Lille (Locoge et al., 1998 ; Borbon, 2000). Les composés mesurés ont été des hydrocarbures non méthaniques (31 composés) et des composés carbonylés (14 composés). Les valeurs extraites ont été les moyennes de valeurs horaires enregistrées pendant les trois mois correspondant à une période hivernale et une période estivale.

De la même manière, les résultats des mesures bihebdomadaires effectuées au col du Donon ont été utilisés pour constituer la base des concentrations aux limites. Ces mesures concernent des hydrocarbures non méthaniques (47 composés) et des composés carbonylés (16 composés). Les valeurs extraites de ces mesures correspondent aux moyennes des concentrations enregistrées pendant les trois mois d'une période hivernale et d'une période estivale.

Concernant les données relatives aux COV, précisons que, de manière identique aux traitements réalisés sur les profils d'émission, les résultats de mesures de ces composés ont également nécessité un reformatage afin de permettre leur intégration sous la forme des entités réactionnelles gérées par le mécanisme CBM-IV.

En guise d'illustration, les concentrations initiales et aux limites de ces composés utilisées pour l'exercice de modélisation de l'épisode estivale de pollution sont présentées en annexe 3.

4-3-2. Données bibliographiques

Concernant les autres polluants (H_2O_2 , HNO_2 , HNO_3 , N_2O_5 , NO_3 , PNA, PAN, CRES), leurs valeurs d'initialisation ont été obtenues à partir de l'analyse et de la synthèse d'informations bibliographiques généralistes (Finlayson-Pitts et al., 1986 ; Roberts, 1990 ; Kasihbhatla et al., 1993) ou plus spécifiquement reliées à des observations effectuées en France (Tsalkani, 1987 ; Yahyaoui, 1996), en Europe (Rappengluck et al., 1993 ; Allegrini et al., 1994 ; Oms et al., 1996 ; Danalatos et al., 1999) ou en Amérique du nord (Harris, et al., 1982, Aneja et al., 1996).

Les valeurs finalement adoptées correspondent aux ordres de grandeur des concentrations observables pour ces espèces dans les différents types d'environnements de la zone d'étude.

A titre d'exemple, les conditions initiales et conditions aux limites utilisées pour ces espèces comme base pour la modélisation de l'épisode estivale de pollution sont proposées en annexe 3.

4-4. Données de qualité de l'air

Dans le cadre d'une étude de modélisation il est fondamental de pouvoir comparer les résultats des simulations avec des résultats de mesures. Dans le cadre de cette étude nous avons utilisé les mesures provenant du réseau AREMA LM. La localisation des stations de mesures est donnée figure n°4



Figure n°4 : Localisation des points de mesures

5 – APPLICATION DU MODELE CAMX

5-1. Episode d'été

Nous avons précédemment décrit le domaine de calcul et l'épisode choisis. La simulation effectuée avec le modèle Camx porte sur la période du 8 août 1998 au 12 août 1998. Le maximum d'ozone ayant été enregistré le 12 août 1998.

5-1-1. Paramètres généraux de la simulation

La hauteur du domaine est constante et égale à 2000 mètres. Nous avons effectué tous les calculs avec 10 niveaux verticaux, dont 5 en dessous de la hauteur de mélange et un dans la couche de surface.

5-1-2. Résultats de simulation

5-1-2-1 Présentation des résultats

Pour évaluer les résultats obtenus par le modèle, nous avons utilisé plusieurs outils. Une première approche consiste à visualiser, en série chronologique, la concentration mesurée en un point donné et la concentration simulée dans la cellule correspondante. Cette approche très lourde, permet cependant de cerner les performances locales du modèle.

Une deuxième étape consiste à présenter l'écart relatif entre les concentrations moyennes calculées par le modèle et les concentrations moyennes mesurées par les stations durant la période. Cette approche permet de mieux traduire le résultat d'ensemble du modèle.

$$\text{Nous utilisons : } \text{Ecart moyen}(\%) = \frac{1}{N} \sum_N \left(\frac{C_{\text{calculée}} - C_{\text{mesurée}}}{C_{\text{mesurée}}} \right) \times 100$$

La troisième approche consiste en le calcul de différents scores statistiques permettant une comparaison avec d'autres modèles.

Scores sélectionnés :

FB (Fractional Bias)

$$FB = \frac{C_i^o - C_i^s}{0.5(C_i^o + C_i^s)}$$

Le FB permet une comparaison rapide du modèle par rapport aux mesures. Il varie entre -2, très forte sur-estimation, et +2 très forte sous-estimation.

NMSE (Normalised Mean Square Error)

$$NMSE = \frac{\overline{(C_i^o - C_i^s)^2}}{C_i^o C_i^s}$$

Le NMSE traduit la dispersion globale des données sur l'échantillon considéré (Hanna, 1988). Plus le NMSE est faible, meilleure est la simulation.

5-1-2-2. Résultats

Sur l'ensemble de la période le code Camx sous-estime les concentrations en ozone de manière systématique. Sur la station d'Armentières (figure n°5) on note également un retard de la concentration simulée par rapport à la concentration mesurée. Ce décalage est quasiment systématique. Cependant l'ensemble du phénomène est relativement bien décrit et on enregistre un écart de 13% sur le maximum enregistré (251 $\mu\text{g}/3$ mesuré pour 217 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ calculé le 11/08/98 à 16h00).

Une cartographie de retombée d'ozone pour la pointe du 11/08/98 à 16h00 est fournie en annexe 4.

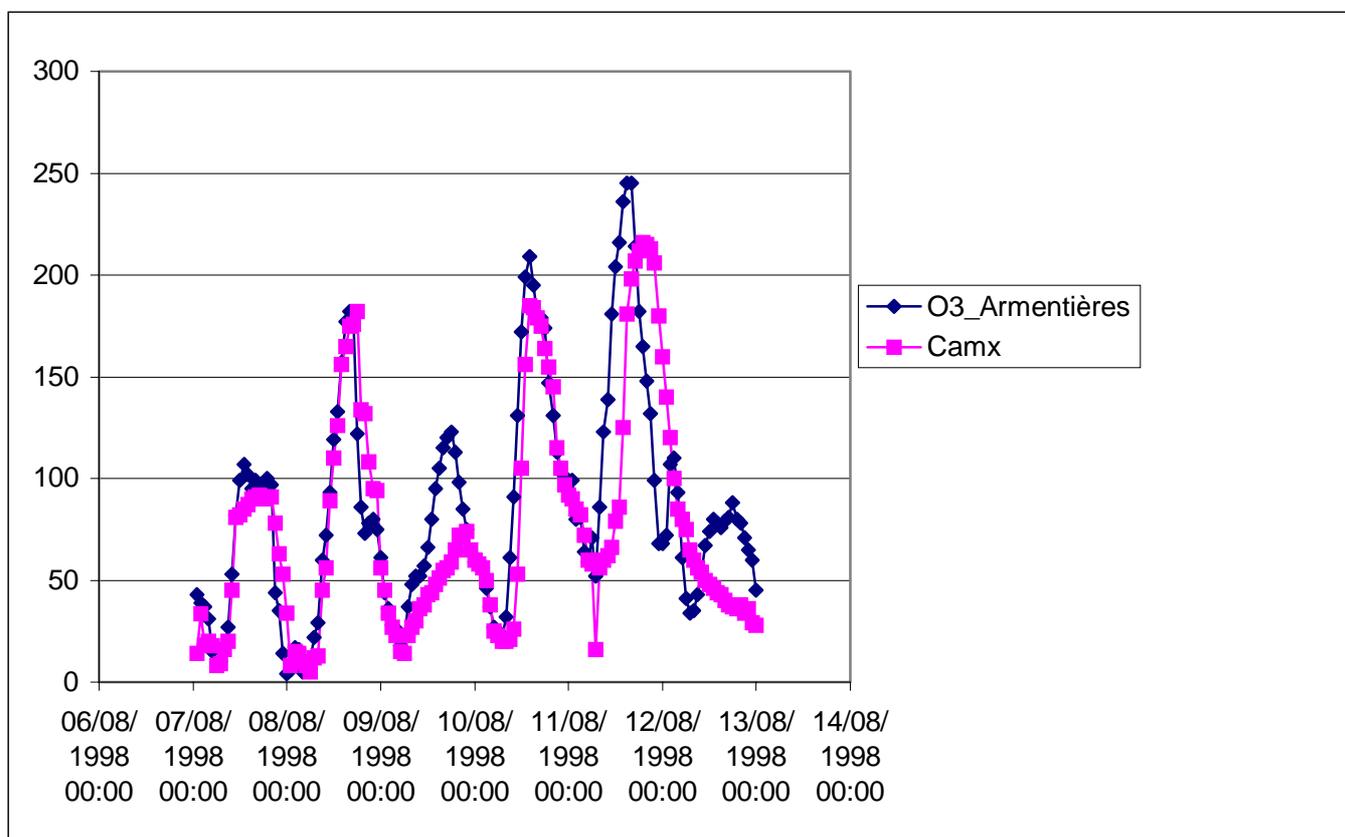


Figure n° 5 : Comparaison des profils d'ozone mesurés et calculés sur la station d'Armentières

En moyenne, comme l'indique la figure n°6, sur l'ensemble de la période les résultats précédents sont confirmés ; le modèle sous-estime de manière systématique la mesure. De plus le moins bon résultat est obtenu sur la station d'Armentières (-38 %),

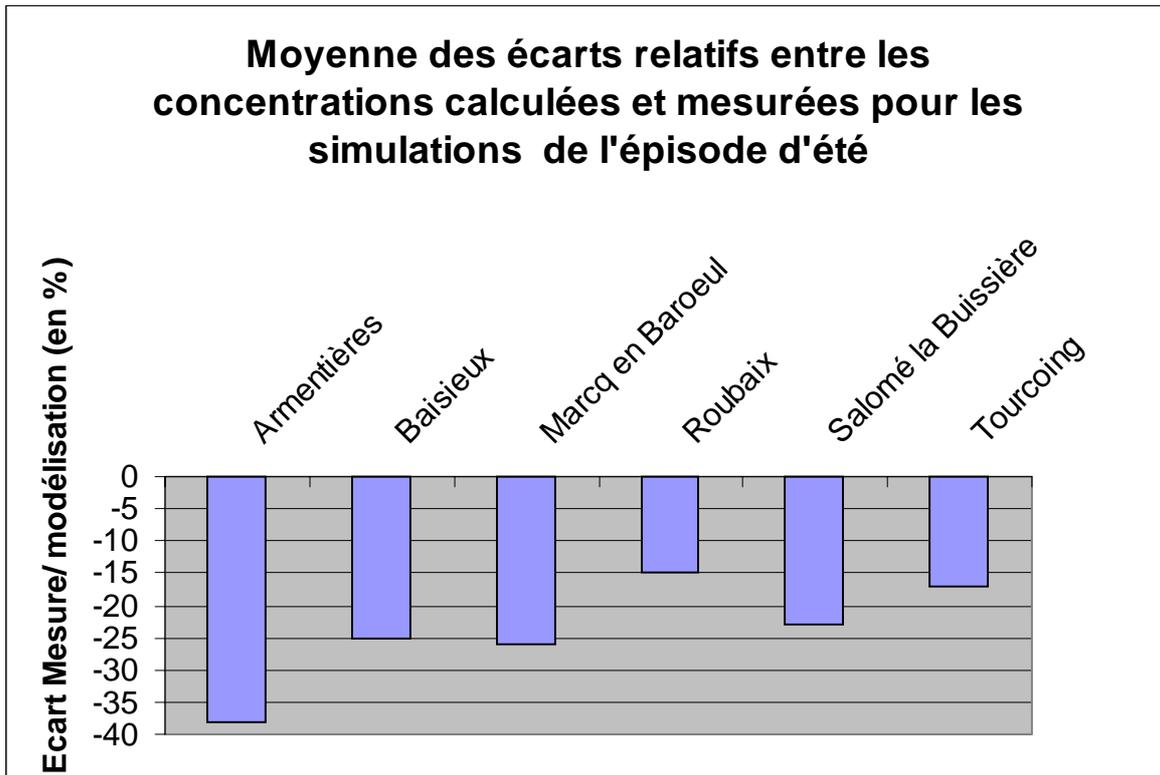


Figure n°6 :Ecart relatif aux concentrations moyennes en ozone.

Concernant les scores de simulations on retrouve les tendances précédentes. Le modèle sous-estime les concentrations, les stations en bordure de domaine sont moins bien prises en compte (Armentières, Baisieux, Salomé).

	FB	NMSE
Armentières	- 0.37	1.25
Baisieux	- 0.25	0.74
Marcq en Baroeul	- 0.26	0.63
Roubaix	- 0.15	0.45
Salomé- la Buissière	- 0.22	1.21
Tourcoing	- 0.17	0.34
Domaine complet	- 0.21	0.77

Tableau n°3 : Scores de modélisation avec Camx.

Note : situation idéale FB=0 et NMSE=0 ; $-2 < FB < 2$

5-1-3. Interprétations des résultats de l'épisode d'été

Dans le cadre de l'épisode d'été le modèle Camx fournit globalement des résultats satisfaisants. Le modèle sous-estime globalement les niveaux d'ozone sur le domaine. Les zones en bordure de domaine sont également relativement mal décrites. Concernant la sous-estimation on peut mettre en cause l'inventaire d'émission qui ne prend pas compte de manière exhaustive l'ensemble des sources sur le domaine, de plus l'épisode intervient un week – end alors que l'inventaire est conçu pour un jour de semaine ouvré.

Une autre source d'erreur peut provenir de la sous-estimation des concentrations entrant dans le domaine. Sur cet épisode, les rétro trajectoires fournies par Météo-France montrent des apports provenant de la Belgique pour les journées à partir du 10 août 1998. Ces journées étant les journées les plus mal décrites par le modèle (voir figure n°5).

Enfin le domaine de calcul (100x100) semble trop petit pour bien décrire , à la fois les transports dans le domaine sans influence de bord, et la photochimie intervenant dans la zone.

Cependant le modèle décrit de manière satisfaisante l'évolution de la concentration en ozone avec une sous-estimation moyenne de l'ordre de 20% sur l'ensemble de la période de test.

5-2. Episode d'hiver

L'épisode d'hiver porte sur la période des 17 et 18 novembre 1998. Cet épisode est fortement marqué par une pointe de concentration en oxydes d'azote

5-2-1. Paramètres généraux de la simulation

La hauteur du domaine est constante et égale à 2000 mètres. Nous avons effectué tous les calculs avec 10 niveaux verticaux, dont 5 en dessous de la hauteur de mélange et un dans la couche de surface.

5-2-2. Résultats

L'ensemble des résultats de l'épisode d'hiver montre plusieurs lacunes dans le calcul des retombées d'oxydes d'azote sur l'agglomération lilloise effectué sur l'épisode du 17 et 18 novembre 1998. Une cartographie de retombée d'oxydes d'azote pour la pointe du 18/11/98 à 8h00 est fournie en annexe 5.

Les simulations sous-estiment les concentrations en NO+NO₂, de plus un décalage entre les valeurs simulées et les valeurs calculées est notable (figure n°7).

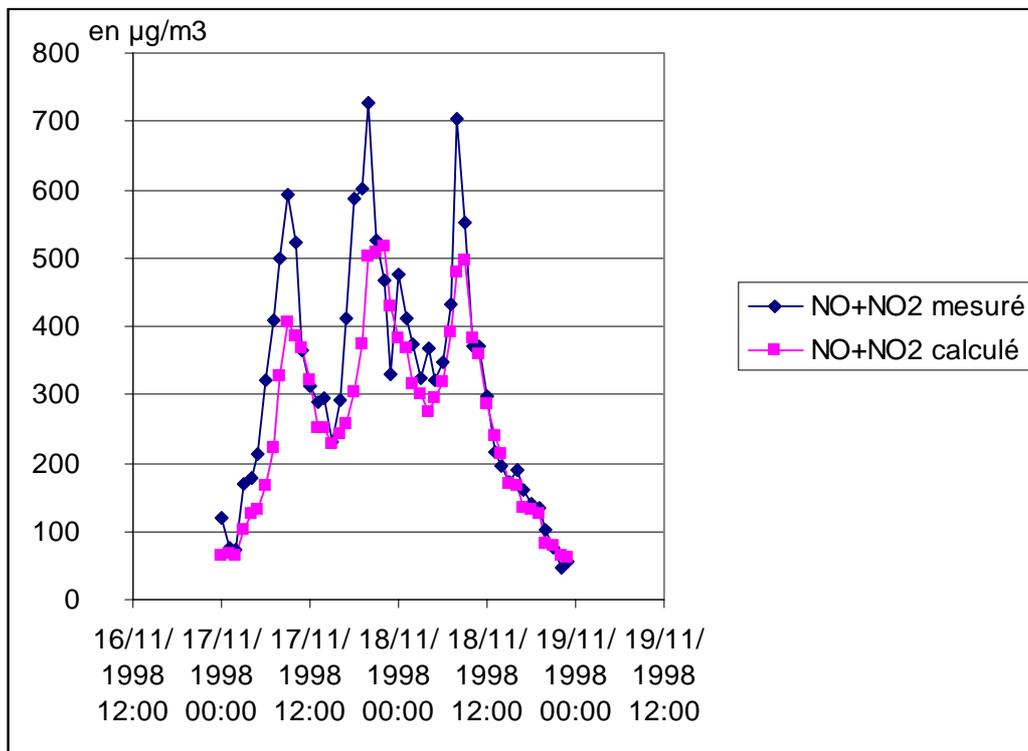


Figure n° 7 : Comparaison des profils d'oxydes d'azotes mesurés et calculés sur la station de Villeneuve d'Ascq

En moyenne sur l'ensemble de la période les résultats précédents sont confirmés; le modèle sous-estime de manière systématique la mesure. De plus le moins bon résultat est obtenu sur la station de Villeneuve d'Ascq (-53 %), Globalement les résultats sont moins bons que sur le calcul photochimique (figure n°8).

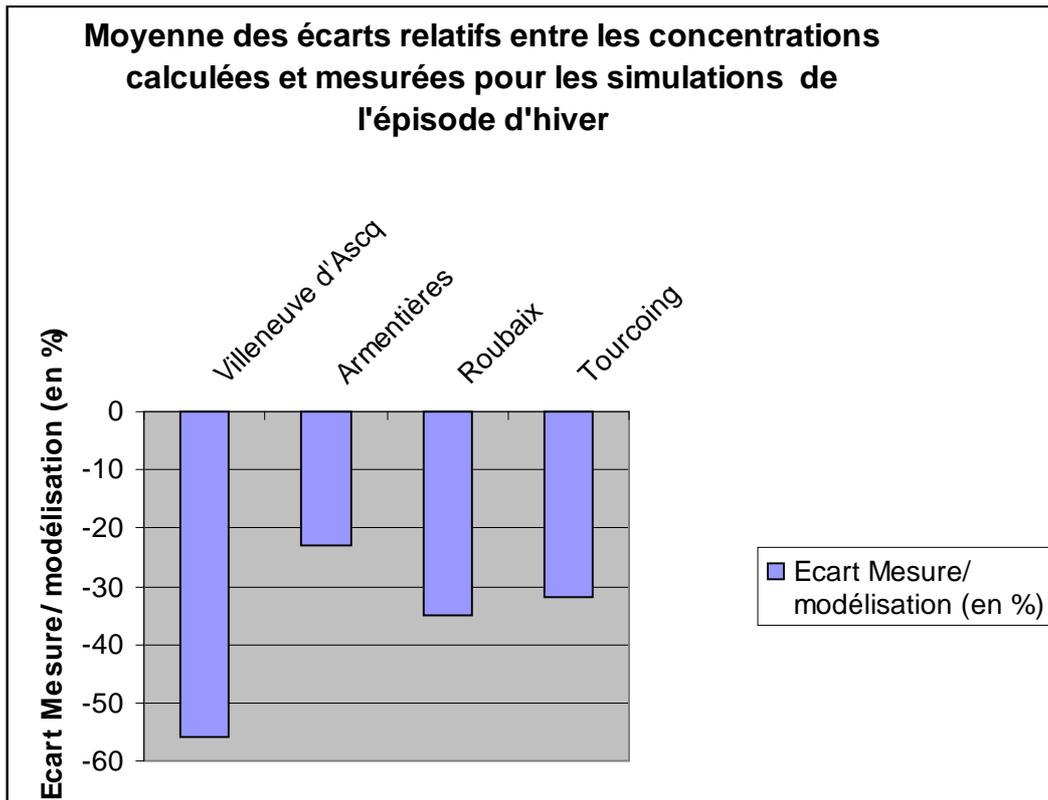


Figure n°8 :Ecart relatifs aux concentrations moyennes en oxydes d'azote.

Concernant les scores de simulations, on retrouve les tendances précédentes. Le modèle sous-estime les concentrations, cependant cette fois les stations en bordure de domaine sont mieux prises en compte (tableau n°3).

	FB	NMSE
Armentières	- 0.22	1.25
Villeneuve d'Ascq	- 0.54	0.94
Roubaix	- 0.32	0.78
Tourcoing	- 0.31	1.12
Domaine complet	- 0.34	1.02

Tableau n°3 : Scores de modélisation avec Camx.

5-2-3. Interprétation des résultats

Le modèle Camx ne décrit pas de manière relativement fine l'atmosphère. Le domaine vertical est décrit en dix couches de 10 à 2000 mètres, ce qui est insuffisant pour avoir une bonne appréhension des inversions de température de

la période hivernale. Dans le cadre de ces épisodes de pollution , l'utilisation d'une chaîne de calcul primaire nous semble plus adaptée. Les résultats sont meilleurs sur les zones en dehors de l'agglomération Lille-Roubaix-Tourcoing

6 – SCENARIOS

Dans le cadre de cette étude nous avons tenté d'étudier certains scénarios d'abattement de la concentration en ozone sur l'agglomération lilloise au moyen de la réduction des émissions locales.

Les scénarios envisagés dans le cadre de cette étude portent sur des modifications relativement grossières du parc roulant. Trois scénarios d'évolution ont été testés.

Le premier porte sur la technologie des véhicules, les deux autres portent sur des limitations de la circulation :

- Parc roulant voitures particulières entièrement avec pots catalytiques,
- Circulation dans le centre ville de Lille réduit de 50%,
- Circulation dans le centre ville de Lille interdite au camion.

Nous avons étudié ces trois scénarios sur l'évolution des concentrations en ozone dans le centre ville.

6-1- Parc roulant particulier avec pots catalytiques

La description détaillée du parc roulant est fourni en annexe 6, cependant sur l'agglomération lilloise l'inventaire mis à jour régulièrement (Lapauw et al., 1997 ; Wroblewski, 1999) recense 42,6 % de véhicules essences non catalysées sur l'ensemble du parc pour 16,1% de véhicules catalysées et 24, 3 % de véhicules diesel.

Dans le cadre de ce scénario, nous avons considéré que l'ensemble des véhicules particuliers essence, soit 58,7% des véhicules particuliers étaient catalysés.

6-2- Circulation dans le centre ville de Lille réduit de 50%,

Dans le cadre de ce scénario, nous avons défini une zone urbaine dense dans laquelle nous avons réduit de moitié les émissions dues à la circulation automobile

Cette zone correspond au centre de Lille, à l'intérieur du périphérique, elle ne correspond à aucune détermination administrative et n'a été utilisée qu'à titre d'exemple (figure n°9).

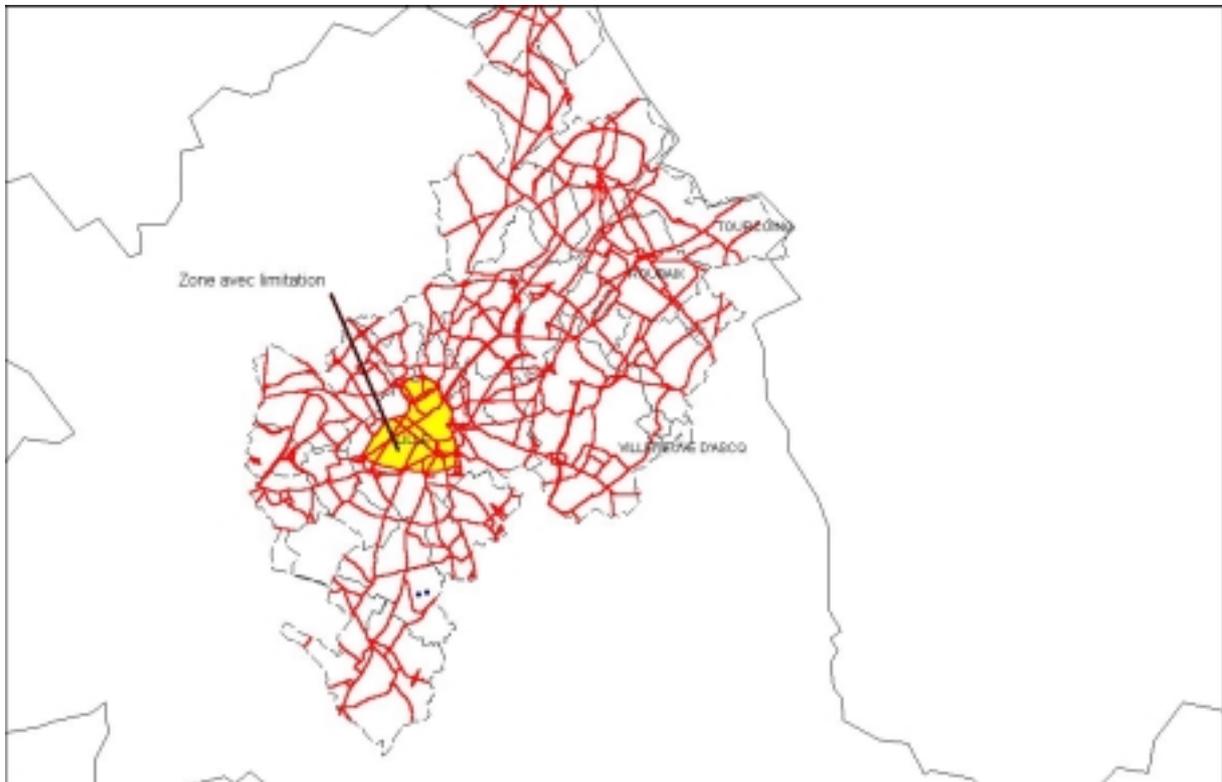


figure n°9 : position de la zone modifiée sur la ville de Lille

Sur l'ensemble de cette zone, nous avons réduit le trafic automobile, tous véhicules confondus, de 50 %. Il faut noter que nous avons gardé la même répartition du parc automobile ainsi que les vitesses moyennes de déplacement.

6-3. Circulation dans le centre ville de Lille interdite au camion.

Même schéma que le scénario précédent, nous avons conservé le même parc avec les mêmes vitesses moyennes de déplacement, seul les poids lourds ont été supprimés.

6-4. Résultats

Nous présentons ici un tableau de résultats correspondant aux variations de concentrations simulées par rapport à un cas de référence.

Nous avons choisi comme cas de référence l'épisode du 11/08/98 avec comme base de référence les concentrations sur le domaine pour la pointe d'ozone du 16/08/98 à 16h00.

	Cas de Référence	Par VL catalysé	Réduction du trafic en ville -50%	Réduction du trafic en ville sans PL
Concentration Max En ppm	115	98	112	115
Conc moyenne En ppm	36	32	35	36

Les différents scénarios fournissent les résultats suivants :

Pour le premier scénario, parc VL catalysé, la spatialisation de l'ozone reste identique au cas de référence, cependant le niveau maximum est en réduction de - 14 ,7 %. Le niveau moyen de concentration est lui en réduction de -11%.

Pour le deuxième scénario, centre ville avec trafic réduit (-50%), la spatialisation de la pollution est légèrement altérée (voir annexe 6). Les niveaux de concentration maximum sont en réduction faible de -2,6%. Le niveau moyen est lui en réduction de -2,6%.

Enfin le troisième scénario , centre ville sans PL, n'engendre aucun changement perceptible à cette échelle, certainement du fait du faible taux de poids lourds pris en compte dans le modèle (2% du parc en centre ville).

7 - CONCLUSIONS

Cette étude menée sur l'agglomération lilloise avait pour objectif le test d'un code photochimique sur une zone opérationnelle.

A partir d'un inventaire spatialisé des émissions portant sur un domaine de 100x100 km² sur l'agglomération lilloise nous avons appliqué la chaîne de calcul Hermès(Aria Technologies)+Camx . L'étude portait sur deux épisodes de fortes pollution ayant des caractéristiques complémentaires, un épisode anti-cyclonique d'été, du 08/08/98 au 12/08/98 et un épisode anti-cyclonique d'hiver, du 17/11/98 au 18/11/98.

Les résultats bien que globalement satisfaisant , -20 % d'écart moyen entre modélisation et mesures en ozone sur l'épisode d'été, montrent un certain nombre de lacunes sur lesquelles des progrès doivent être menés.

Le code sous-estime globalement les concentrations en ozone, les sources de cette sous-estimation ont deux origines : l'inventaires d'émissions et les apports externes.

L'actualisation et l'apport d'autres sources d'émissions (activités tertiaires notamment) devrait permettre d'améliorer sensiblement les résultats.

La prise en compte des conditions aux limites au moyen de données provenant d'un code régional de pollution atmosphérique permettrait sans doute de mieux décrire les entrées de flux de polluants externes.

Cette étude nous a également permis de tester différents scénarios de réduction des émissions de polluants atmosphériques dans un contexte photochimique, les trois scénarios étudiés portaient ,l'un sur des modifications techniques des émetteurs, les deux autres sur la spatialisation des émetteurs. Le premier scénario impliquait un parc automobile léger essence entièrement catalysé, les deux autres impliquaient une réduction de circulation de 50% dans la ville de Lille pour tous les véhicules et une suppression des poids lourds dans la ville de Lille.

L'étude de ces scénarios ont montré des gains significatif (-14% pour le premier scénario) concernant les aspects techniques, cependant les

modifications spatiales des émissions trop marginales par rapport au domaine d'étude, n'ont fourni que des améliorations peu significatives.

Une prolongation de l'étude au travers d'une couplage de ce modèle avec un modèle de grande échelle devrait permettre d'améliorer sensiblement les performances d'ensemble, il reste à régler au niveau local les problèmes d'inventaire des émissions

8 - BIBLIOGRAPHIE -

ALLEGRINI I., FEBO A., PERRINO C. et al. ; Measurement of atmospheric nitric acid in gas phase and nitrate in particulate matter by means of annular denuders. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, 1994, vol. 54, pp183-201.

ANEJA V.P., KIM D-S., DAS M. et al. ; Measurements and analysis of reactive nitrogen species in the rural troposphere of southeast United States : southern oxidant study site SONIA. *Atmospheric Environment*, 1996, vol. 30, n°4, pp649-659.

BORBON A ; Etude du Comportement spatio-temporel des COVNM en atmosphère urbaine ; 2000,
Thèse de l'Université Scientifique et Technologique de Lille et de l'Ecole des Mines de Douai ; travaux en cours.

CITEPA ; Spéciation des composés organiques volatils non méthaniques, *Rapport CITEPA*, octobre 1998.

CORINAIR 1994 ; Emission Inventory Guide Book,
Rapport de l'Agence Européenne de l'Environnement, septembre 1999,
Disponible sur le site internet : <http://www.eea.eu.int>.

DANALATOS D. et GLAVAS S. ; Gas-phase nitric acid, ammonia and related particulate matter at a mediterranean coastal site, Patras, Greece. *Atmospheric Environment*, 1999, vol. 33, pp3417-3425.

FINLAYSON-PITTS B.J. et PITTS J.N.JR.; Atmospheric Chemistry.
J. Wiley & Sons ed., New York, 1986, 540p.

FONTAINE H. ; Les composés organiques dans les gaz d'échappement automobiles : établissement de profils d'émission représentatifs de différentes conditions de conduite.
Thèse de l'Université Technologique de Compiègne, avril 2000.

HARRIS G.W., CARTER W.P.L., WINER A.M. et al. ; Observations of nitrous acid in the Los Angeles Atmosphere and implications for predictions of ozone-precursor relationships. *Environmental Science and Technology*, 1982, vol. 16, n°7, pp414-419.

HJELLBREKKE A-G., Ozone Measurements 1996.
EMEP CCC-Report 3/98, ref. O-7727, Août 1998

IER, INSTITUT OF ENERGY ECONOMICS AND THE RATIONAL USE OF ENERGY ;
Université de Stuttgart ; Programme Primequal ; données non publiées, 1999.

KASIHBHATLA P.S., LEVY H. II et Moxim W.J. ; Global NO_x , HNO₃, PAN and NO_y distributions from fossil fuel combustion emissions : a model study.
Journal of Geophysical Research, 1993, vol. 98, n°D4, pp7158-7180.

LAPAUW P., ET WROBLEWSKI A., Application de modèles opérationnels sur site urbain : mise en place des données.
Rapport d'activités LCSQA-EMD n°3, 1997.

LOCOGE N., GALLOO J.C., et GUILLERMO R. ; Analyse des composés organiques volatils en réseau.
Rapport d'activités LCSQA-EMD n°5, marché Ademe n°4620046, 1997a.

LOCOGE N., VEILLEROT M. et GALLOO J.C. ; Mesure des teneurs en aldéhydes et en cétones en milieu urbain.
Rapport d'activités LCSQA-EMD n°4, 1997b.

LOCOGE N., et GALLOO J.C. ; Mesure des composés organiques volatils en réseau.
Rapport d'activités LCSQA-EMD n°4, 1998.

OMS M.T., JONGEJAN P.A.C., VELTKAMP A.C. et al. ; Continuous monitoring of atmospheric HCl, HNO₂, HNO₃, and SO₂ by wet-annular denuder air sampling with on-line chromatographic analysis.
International Journal of Environmental Analytical Chemistry, 1996, vol. 62, pp207-218.

RAPPENGLÜCK B., KOURTIDIS K et FABIAN P. ;Measurements of ozone and peroxyacetylnitrate (PAN) in Munich.
Atmospheric Environment, 1993, vol. 27B, n°3, pp293-305.

ROBERTS J.M. ; The atmospheric chemistry of organic nitrates.
Atmospheric Environment, 1990, vol. 24A, pp243-287.

TSALKANI C. ; Le nitrate de peroxyacétyle (PAN) dans la pollution photochimique : physico-chimie, analyse, étude de cas.
Thèse de l'Université de Paris VII, décembre 1987.

US-EPA : Base de données Speciate, VOC profiles, version 3.0 revue en 1999.
Disponible sur le site internet : <http://www.epa.gov/tth/chief>.

VEILLEROT M. ; Contribution des émissions de COV d'une usine de construction automobile à la formation de l'ozone troposphérique.
Thèse de l'Institut National Polytechnique de Grenoble, avril 1996.

WROBLEWSKI A., VEILLEROT M., Applications de modèles opérationnels sur site urbain : étude du transport photochimique.
Rapport d'activités LCSQA-EMD n°4, convention n°29/98, 1999

WROBLEWSKI A., Applications d'un modèle opérationnel sur site urbain :
Rapport intermédiaire LCSQA-EMD n°2, 2000

YAHYAOUI A. ; Les hydroperoxydes dans la troposphère : technique d'analyse et caractérisation des facteurs qui contrôlent leur comportement dans les atmosphères propres et polluées. Application sur deux sites ruraux et deux sites urbains.

Thèse de l'Université de Paris VII, janvier 1996.

9. ANNEXES

- Annexe 1 -

Espèces chimiques représentées dans le modèle chimique CBM-IV

numéro	Représentation	espèce chimique
1*	NO	monoxyde d'azote
2*	NO ₂	dioxyde d'azote
3*	NO ₃	radical nitrate
4*	N ₂ O ₅	pentoxyde d'azote
5*	HONO	acide nitreux
6*	HNO ₃	acide nitrique
7*	PNA	acide peroxy-nitrique (HO ₂ NO ₂)
8	O'D	atome d'oxygène à l'état excité
9	O	atome d'oxygène à l'état fondamental
10	OH	radical hydroxyle
11	H ₂ O	eau
12*	O ₃	ozone
13	HO ₂	radical hydroperoxyde
14*	H ₂ O ₂	peroxyde d'hydrogène (eau oxygénée)
15*	CO	monoxyde de carbone
16*	FORM	formaldéhyde
17*	ALD2	aldéhydes supérieurs (RCHO, R > H)
18	C ₂ O ₃	radical peroxyacyl (CH ₃ C(O)OO*)
19*	PAN	peroxyacétylnitrate (CH ₃ C(O)OONO ₂)
20*	PAR	liaison carbone aliphatique (paraffinique) C-C
21	ROR	radical oxyorganique secondaire
22*	OLE	liaison carbone éthylénique (oléfinique) C=C
23*	ETH	éthène CH ₂ =CH ₂
24*	TOL	toluène C ₆ H ₅ -CH ₃
25*	CRES	crésols et phénols supérieurs ((CH ₃) _n C ₆ H ₄ OH, n ≥ 1)
26	TO2	radical adduit toluène-hydroxyle
27	CRO	radical méthylphénoxy
28	OPEN	fragment d'oxydation du noyau d'aromatiques supérieurs
29*	XYL	xylène (C ₆ H ₄ -(CH ₃) ₂)
30*	MGLY	méthylglyoxal (CH ₃ C(O)C(O)H)
31*	ISOP	isoprène (CH ₂ =CH-C(CH ₃)=CH ₂)
32	XO2	opérateur de conversion NO en NO ₂
33	XO2N	opérateur de conversion NO en NO ₃

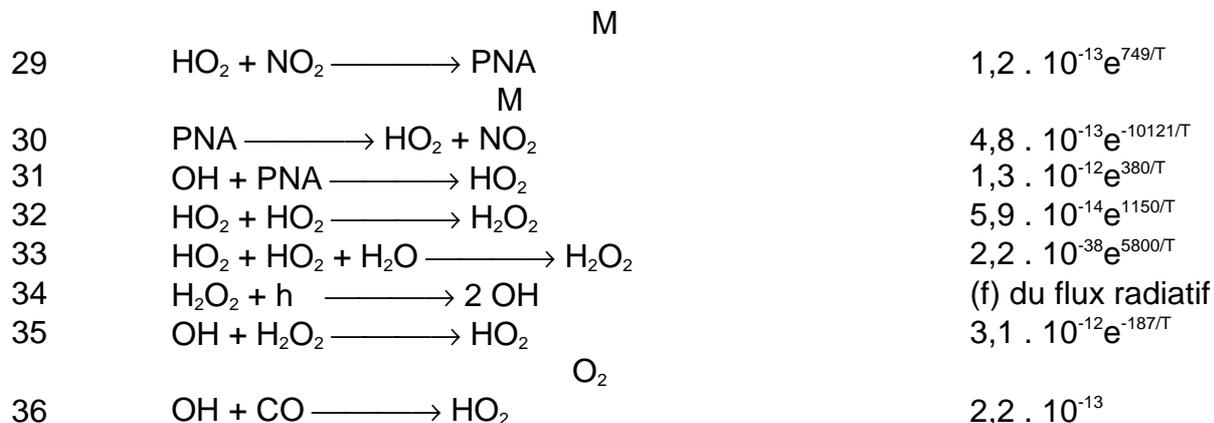
*:espèces nécessitant une valeur d'initialisation pour le déroulement d'une simulation

Annexe 1 (suite)
Réactions du mécanisme Carbon Bond version IV

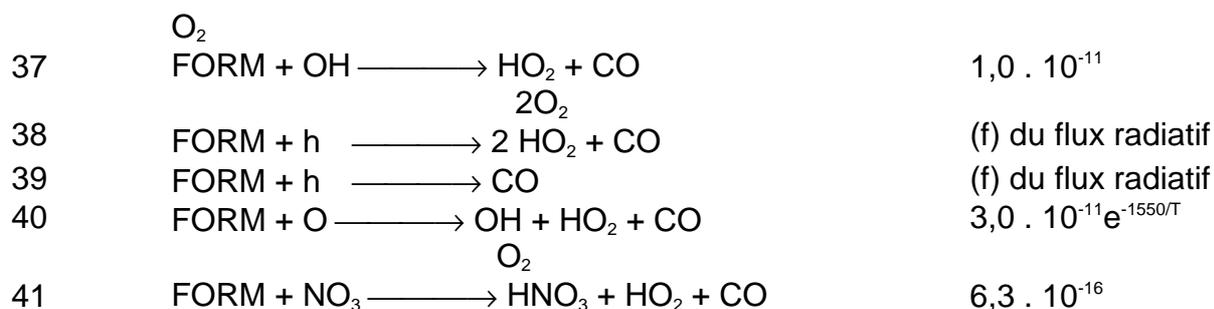
numéro	Réaction	const. de vitesse cm ³ .molécule ⁻¹ .s ⁻¹
<i>réactions inorganiques</i>		
1	NO ₂ + h → NO + O O ₂ , M	(f) du flux radiatif
2	O → O ₃	1,4 . 10 ³ e ^{1175/T}
3	O ₃ + NO → NO ₂	1,8 . 10 ⁻¹² e ^{-1370/T}
4	O + NO ₂ → NO M	9,3 . 10 ⁻¹²
5	O + NO ₂ → NO ₃ M	1,6 . 10 ⁻¹³ e ^{687/T}
6	O + NO → NO ₂	2,2 . 10 ⁻¹³ e ^{602/T}
7	O ₃ + NO ₂ → NO ₃	1,2 . 10 ⁻¹³ e ^{-2450/T}
8	O ₃ + h → O	(f) du flux radiatif
9	O ₃ + h → O ¹ D M	(f) du flux radiatif
10	O ¹ D → O	1,9 . 10 ⁻⁸ e ^{390/T}
11	O ¹ D + H ₂ O → 2OH	2,2 . 10 ⁻¹⁰
12	O ₃ + OH → HO ₂	1,3 . 10 ⁻¹² e ^{-940/T}
13	O ₃ + HO ₂ → OH	1,4 . 10 ⁻¹⁴ e ^{-580/T}
14	NO ₃ + h → 0,89 NO ₂ + 0,89 O + 0,11 NO	(f) du flux radiatif
15	NO ₃ + NO → 2 NO ₂	1,3 . 10 ⁻¹¹ e ^{250/T}
16	NO ₃ + NO ₂ → NO + NO ₂ M	2,5 . 10 ⁻¹⁴ e ^{-1230/T}
17	NO ₃ + NO ₂ → N ₂ O ₅	5,3 . 10 ⁻¹³ e ^{256/T}
18	N ₂ O ₅ + H ₂ O → 2 HNO ₃ M	1,3 . 10 ⁻²¹
19	N ₂ O ₅ → NO ₃ + NO ₂ O ₂	3,5 . 10 ⁻¹⁴ e ^{-10897/T}
20	NO + NO → 2 NO ₂	1,8 . 10 ⁻²⁰ e ^{530/T}
21	NO + NO ₂ + H ₂ O → 2 HONO M	4,4 . 10 ⁻⁴⁰
22	OH + NO → HONO	4,5 . 10 ⁻¹³ e ^{806/T}
23	HONO + h → OH + NO	(f) du flux radiatif
24	OH + HONO → NO ₂	6,6 . 10 ⁻¹²
25	HONO + HONO → NO + NO ₂ M	1,0 . 10 ⁻²⁰
26	OH + NO ₂ → HNO ₃ M	1,0 . 10 ⁻¹² e ^{713/T}
27	OH + HNO ₃ → NO ₃	5,1 . 10 ⁻¹⁵ e ^{1000/T}
28	HO ₂ + NO → OH + NO ₂	3,7 . 10 ⁻¹² e ^{240/T}

Réactions du mécanisme Carbon Bond version 4 (suite)

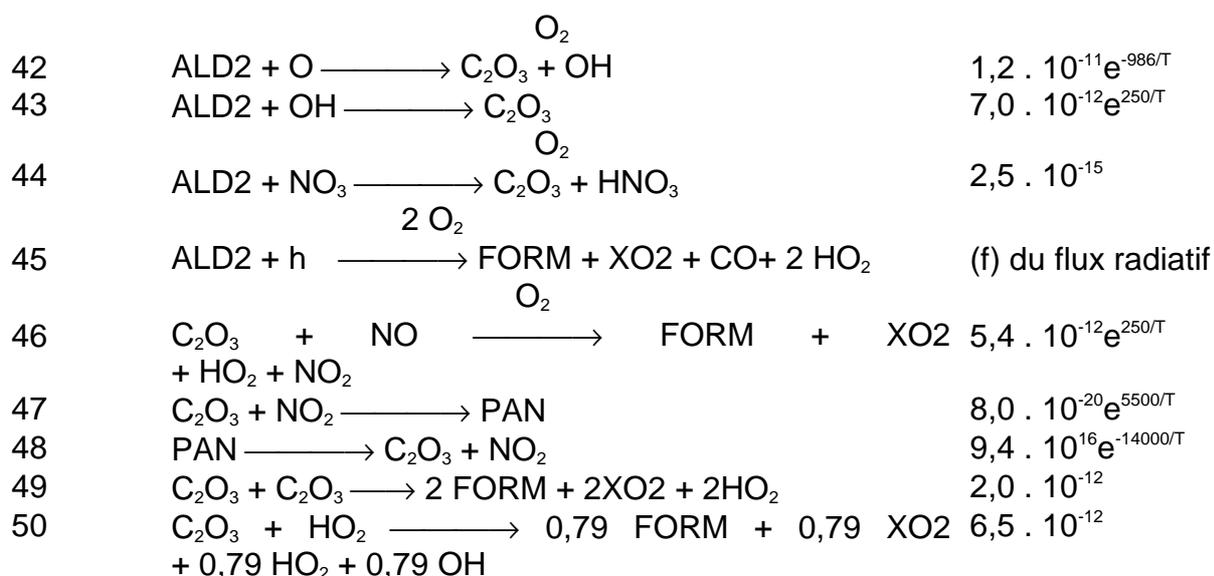
réactions inorganiques (suite)



réactions du formaldéhyde



Réaction des aldéhydes supérieurs



Réactions du mécanisme Carbon Bond version 4 (suite)

réactions des alcanes

51	$\text{OH} \longrightarrow \text{FORM} + \text{XO}_2 + \text{HO}_2$	$1,1 \cdot 10^2 e^{-1710/T}$
52	$\text{PAR} + \text{OH} \longrightarrow 0,87 \text{ XO}_2 + 0,13 \text{ XO}_2\text{N} + 0,11 \text{ HO}_2$ $+ 0,11 \text{ ALD}_2 + 0,76 \text{ ROR} - 0,11 \text{ PAR}$	$8,1 \cdot 10^{-13}$
53	$\text{ROR} \longrightarrow 1,10 \text{ ALD}_2 + 0,96 \text{ XO}_2 + 0,94 \text{ HO}_2$ $+ 0,04 \text{ XO}_2\text{N} + 0,02 \text{ ROR} - 2,10 \text{ PAR}$	$1,0 \cdot 10^{15} e^{-8000/T}$
54	$\text{ROR} \longrightarrow \text{HO}_2$	$1,6 \cdot 10^3$
55	$\text{ROR} + \text{NO}_2 \longrightarrow$	$1,5 \cdot 10^{-11}$

réactions des alcènes

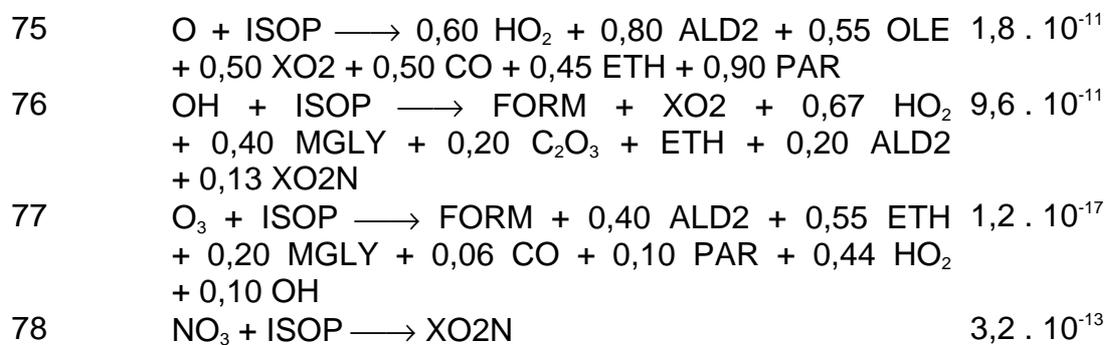
56	$\text{O} + \text{OLE} \longrightarrow 0,63 \text{ ALD}_2 + 0,38 \text{ HO}_2 + 0,28 \text{ XO}_2$ $+ 0,30 \text{ CO} + 0,20 \text{ FORM} + 0,02 \text{ XO}_2\text{N} + 0,22 \text{ PAR}$ $+ 0,20 \text{ OH}$	$1,2 \cdot 10^{-11} e^{-324/T}$
57	$\text{OH} + \text{OLE} \longrightarrow \text{FORM} + \text{ALD}_2 + \text{XO}_2 + \text{HO}_2 - \text{PAR}$	$5,2 \cdot 10^{-12} e^{504/T}$
58	$\text{O}_3 + \text{OLE} \longrightarrow 0,50 \text{ ALD}_2 + 0,74 \text{ FORM} + 0,33 \text{ CO}$ $+ 0,44 \text{ HO}_2 + 0,22 \text{ XO}_2 + 0,10 \text{ OH} - \text{PAR}$	$1,4 \cdot 10^{-14} e^{-2105/T}$
59	$\text{NO}_3 + \text{OLE} \longrightarrow 0,91 \text{ XO}_2 + \text{FORM} + \text{ALD}_2 + 0,09$ $\text{XO}_2\text{N} + \text{NO}_2 - \text{PAR}$	$7,7 \cdot 10^{-15}$
60	$\text{O} + \text{ETH} \longrightarrow \text{FORM} + 0,70 \text{ XO}_2 + \text{CO} + 1,70 \text{ HO}_2$ $+ 0,30 \text{ OH}$	$1,0 \cdot 10^{-11} e^{-792/T}$
61	$\text{OH} + \text{ETH} \longrightarrow \text{XO}_2 + 1,56 \text{ FORM} + \text{HO}_2$ $+ 0,22 \text{ ALD}_2$	$2,0 \cdot 10^{-12} e^{411/T}$
62	$\text{O}_3 + \text{ETH} \longrightarrow \text{FORM} + 0,42 \text{ CO} + 0,12 \text{ HO}_2$	$1,3 \cdot 10^{-14} e^{-2633/T}$

réactions des aromatiques

63	$\text{OH} + \text{TOL} \longrightarrow 0,08 \text{ XO}_2 + 0,36 \text{ CRES} + 0,44 \text{ HO}_2$ $+ 0,56 \text{ TO}_2$	$2,1 \cdot 10^{-12} e^{322/T}$
64	$\text{TO}_2 + \text{NO} \longrightarrow 0,90 \text{ NO}_2 + 0,90 \text{ OPEN} + 0,90 \text{ HO}_2$	$8,1 \cdot 10^{-12}$
65	$\text{TO}_2 \longrightarrow \text{HO}_2 + \text{CRES}$	4,2
66	$\text{OH} + \text{CRES} \longrightarrow 0,40 \text{ CRO} + 0,60 \text{ XO}_2 + 0,60 \text{ HO}_2$ $+ 0,30 \text{ OPEN}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$
67	$\text{NO}_3 + \text{CRES} \longrightarrow \text{CRO} + \text{HNO}_3$	$2,2 \cdot 10^{-11}$
68	$\text{CRO} + \text{NO}_2 \longrightarrow$	$1,4 \cdot 10^{-11}$
69	$\text{OH} + \text{XYL} \longrightarrow 0,70 \text{ HO}_2 + 0,50 \text{ XO}_2 + 0,20 \text{ CRES}$ $+ 0,80 \text{ MGLY} + 1,10 \text{ PAR} + 0,30 \text{ TO}_2$	$1,7 \cdot 10^{-11} e^{116/T}$
70	$\text{OH} + \text{OPEN} \longrightarrow \text{XO}_2 + \text{C}_2\text{O}_3 + 2 \text{ HO}_2 + 2 \text{ CO}$ $+ \text{FORM}$	$3,0 \cdot 10^{-11}$
71	$\text{OPEN} + h \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{HO}_2$	(f) du flux radiatif
72	$\text{O}_3 + \text{OPEN} \longrightarrow 0,03 \text{ ALD}_2 + 0,62 \text{ C}_2\text{O}_3 + 0,70 \text{ FORM}$ $+ 0,03 \text{ XO}_2 + 0,69 \text{ CO} + 0,08 \text{ OH} + 0,76 \text{ HO}_2$ $+ 0,20 \text{ MGLY}$	$5,4 \cdot 10^{-17} e^{500/T}$
73	$\text{OH} + \text{MGLY} \longrightarrow \text{XO}_2 + \text{C}_2\text{O}_3$	$1,7 \cdot 10^{-11}$
74	$\text{MGLY} + h \longrightarrow \text{C}_2\text{O}_3 + \text{CO} + \text{HO}_2$	(f) du flux radiatif

Réactions du mécanisme Carbon Bond version 4 (suite et fin)

réactions de l'isoprène



réactions des opérateurs

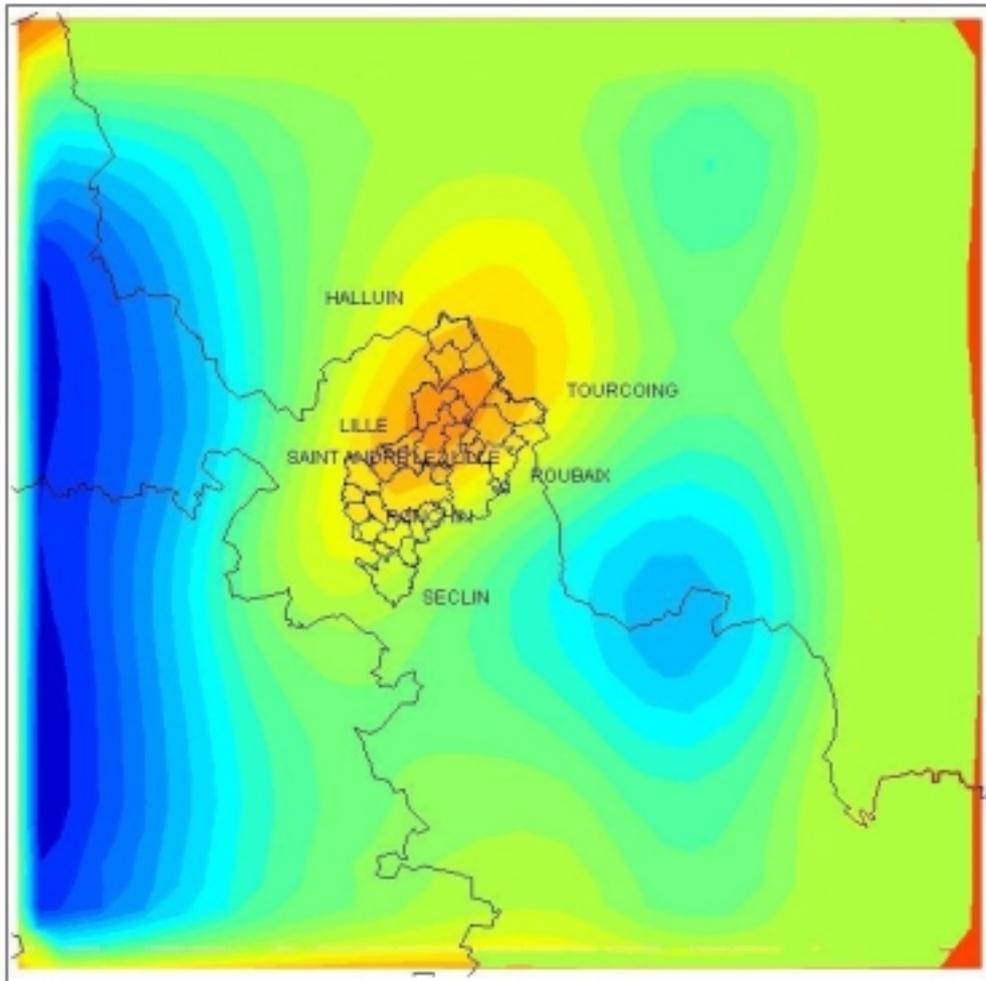
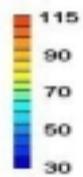


- Annexe 2 -
Exemples de spéciations utilisées pour quelques sources de COV

activité code SNAP 94	chauffage urbain 010201	chauffage domestique 020200	voiture particulière GPL 070104
composé	compositions <i>(pourcentages massiques)</i>		
formaldéhyde	10,0%	20,0%	4,0%
acétaldéhyde	2,5%	2,5%	2,0%
acétone	2,0%	2,5%	-
méthane	35,0%	5,0%	3,0%
éthane	5,0%	2,5%	3,0%
propane	2,5%	1,0%	42,0%
n-butane	0,5%	-	-
n-pentane	0,5%	-	-
n-hexane	0,5%	-	-
n-heptane	0,5%	1,0%	-
n-octane	0,5%	-	-
n-nonane	0,5%	-	-
n-décane	-	2,5%	-
n-dodécane	4,0%	2,5%	-
éthylène	12,5%	17,5%	15,0%
propène	2,5%	7,5%	10,0%
1-butène	1,0%	5,0%	-
1-pentène	0,5%	2,0%	-
1-héxène	0,5%	1,0%	-
alcène en C7	3,5%	5,0%	-
benzène	4,0%	5,0%	-
toluène	2,5%	2,5%	-
m+p-xylène	1,0%	2,5%	-
éthylbenzène	3,0%	5,0%	-
acétylène	5,0%	7,5%	21,0%
<i>total</i>	<i>100,0%</i>	<i>100,0%</i>	<i>100,0%</i>

- Annexe 3 -
Exemples de concentrations initiales et de concentrations aux limites
utilisées pour les modélisations

Période : été Composé	Concentrations initiales (ppb)			Concent. limites (ppb)
	urbain proximité	Urbain fond	rural influencé	
NO	15	10	5	1
NO ₂	20	20	10	5
O ₃	30	30	40	40
OLE	2,36	0,86	0,58	0,34
PAR	56,39	25,9	21,1	14,18
TOL	3,82	2,45	0,81	0,19
XYL	3,08	1,05	0,79	0,17
ETH	4,41	1,46	0,91	0,39
ISOP	0,2	0,084	0,1	0,1
FORM	3,47	1,735	1,65	1,57
ALD2	3,25	1,78	1,56	1,86
MGLY	0,06	0,03	0,03	0,04
CRES	0,01	0,01	0,01	0,01
NO ₃	0,01	0,01	0,01	0,01
N ₂ O ₅	0,01	0,01	0,01	0,01
PNA	0,01	0,01	0,01	0,01
PAN	10	5	1	0,01
CO	650	400	250	250
HNO ₂	0,2	0,1	0,05	0,01
H ₂ O ₂	0,2	0,2	0,1	0,1
HNO ₃	10	1	0,1	0,02

- Annexe 4 -**Cartographie des retombées d'ozone
le 11/08/98 à 16h00
sur l'agglomération Lilloise****Concentration en ozone en ppb**

- Annexe 5 -

