



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

ETUDE D'EPISODES INEXPLIQUES D'OZONE

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 41/2000

Isabelle ZDANEVITCH

*Unité Qualité de l'Air
Direction des Risques Chroniques*

Décembre 2001

ETUDE D'EPISODES INEXPLIQUES D'OZONE

Laboratoire Central de Surveillance
de la Qualité de l'Air

Convention 41/2000

DECEMBRE 2001

ISABELLE ZDANEVITCH

Ce document comporte 36 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	I. ZDANEVITCH	R. PERRET	M. RAMEL
Qualité	Ingénieur à l'unité Qualité de l'Air	Responsable de l'Unité Qualité de l'Air	Responsable du LCSQA
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	4
2. INTRODUCTION	7
3. SYNTHÈSE DES DOCUMENTS DE L'US EPA	8
4. INTERFERENTS POTENTIELS	10
5. ETUDES DE CAS	12
5.1 ATMO CHAMPAGNE ARDENNE	13
5.2 QUALIT' AIR 06 :	16
5.3 ORAMIP :	17
5.4 AIR NORMAND	18
5.5 HENIN BEAUMONT.....	24
5.6 Episode du 21 mars 2001 – sud-est de la France	25
5.7 Autres cas	35
6. CONCLUSION - PERSPECTIVES	35
7. REFERENCES	36

1. RESUME

N. B. : ce résumé est constitué par la fiche de synthèse rédigée en octobre 2001 à la demande du MATE et faisant le point sur l'étude en cours. Cette fiche a été diffusée aux ingénieurs des DRIRE et aux AASQA.

Les AASQA sont régulièrement confrontées, et souvent (mais pas uniquement) hors de la période estivale, à des concentrations d'ozone mesurées par les analyseurs en continu très élevées : typiquement de 150 à plus de 600 µg/m³, pendant des durées brèves, de ¼ heure à une heure. Ces fortes concentrations demandent un traitement car il convient de vérifier si ces phénomènes doivent être pris en compte dans les moyennes journalières et annuelles, ce qui a des implications au niveau de la stratégie de réduction des émissions et de la gestion de la qualité de l'air. Même pour le cas où il ne s'agit pas d'ozone, les AASQA sont soucieuses de caractériser le polluant qui est à l'origine du phénomène. Le fonctionnement de l'analyseur ne peut généralement pas être mis en cause, car ces pics apparaissent sur des appareils régulièrement entretenus et suivis, et de plus ils se présentent souvent sur plusieurs appareils : soit plusieurs analyseurs d'ozone répartis sur la zone géographique, soit des analyseurs différents de la même station de mesure.

Devant la récurrence de ce phénomène de « pics » inexplicables, nous avons entrepris une étude qui vise à caractériser ces épisodes, et à donner des pistes permettant d'attribuer les données dont l'origine reste à déterminer. La recherche entreprise sur deux ans se divise en trois points :

- l'étude d'une bibliographie abondante : documents de l'agence américaine EPA¹ et articles sur les fortes concentrations d'ozone et les problèmes de mesure des analyseurs,
- l'étude de plusieurs cas récents indiqués par les AASQA, avec un essai d'attribution² de ces cas aux hypothèses dégagées par la bibliographie,
- la mise en œuvre au laboratoire de l'INERIS d'essais complémentaires pour quantifier la réponse des analyseurs à certains phénomènes d'interférence, en complément des données publiées par la littérature.

L'étude se poursuivra sur l'année 2002 : plus nombreux sont les cas réels étudiés, plus les bases permettant l'attribution aux différents phénomènes seront développées. Ces phénomènes sont identifiés et se répartissent en deux groupes principaux, qui eux-mêmes se répartissent en sous-groupes :

¹ EPA : Environment Protection Agency

² **Attribution** : se dit d'un pic dont on a pu identifier la cause, par exemple présence attestée d'un interférent de type solvant ou mercure

[A] Il s'agit bien d'ozone. Plusieurs cas sont possibles :

1) Intrusion d'ozone stratosphérique, au niveau d'un repli de la tropopause : ce cas est délicat à caractériser, d'autant qu'il peut se produire loin de l'analyseur en cause. Il a pu être mis en évidence par des mesures particulières (de type LIDAR, radiosondes, mesures du profil vertical de vents ...) qui avaient justement lieu au moment où le phénomène s'est produit. Il demanderait des données météo très complètes pour être affirmé avec certitude. Néanmoins, les caractéristiques de ce phénomène sont qu'il se produit souvent tôt dans l'année (en fin d'hiver, ou au début du printemps), et que la masse d'air associée doit être très sèche, au moins tant qu'elle est faiblement diluée par l'air troposphérique. Ce phénomène a peu de chances d'être à l'origine de mesures correspondant à de fortes humidités relatives, au contraire d'un des cas cités au paragraphe II. Les gradients de vents associés, tant horizontaux que verticaux, sont également très particuliers. L'étude des cas décrits dans la littérature devrait permettre d'énoncer les phénomènes météorologiques principaux qui peuvent faire penser à cette origine. Un cas probable d'intrusion à Montpellier en avril 1996 nous a été fourni par Air Languedoc Roussillon.

2) Ozone formé par photochimie, sous le vent d'une zone d'émission de précurseurs (comme une zone industrielle). L'origine peut ainsi être très éloignée, puisqu'il faut un certain temps (au minimum 4 heures) pour que les précurseurs donnent naissance à l'ozone. Si de plus le phénomène se produit en fin de nuit (heure correspondant généralement aux concentrations minimum), un calcul relativement simple du trajet parcouru par la masse d'air arrivant au niveau de l'analyseur devrait renseigner sur l'origine –la zone- du phénomène. Pour ce cas, les rétro-trajectoires de masses d'air peuvent apporter des informations précieuses. De plus, les concentrations simultanées de précurseurs –NO_x et COV- sont nécessairement faibles (même si elles peuvent avoir été élevées juste avant, ce qui correspondrait à la bordure de la zone où la photochimie a eu lieu). Un événement qui s'est produit en août 2001 à Henin Beaumont pourrait correspondre à ce cas (association AREMARTOIS).

Pour ces cas où l'on est bien en présence d'ozone, les caractéristiques générales sont que la masse d'air doit être stable (ne pas se mélanger), même si elle est en déplacement : l'ozone peut dans ces conditions avoir des durées de vie de plusieurs jours. Le phénomène est donc généralement plus large que l'échelle locale. De plus, il doit nécessairement être détecté par plusieurs analyseurs d'ozone de la même zone géographique, avec éventuellement un décalage dans le temps correspondant au temps de parcours de la masse d'air entre les stations de mesure.

[B] Il ne s'agit pas d'ozone : le phénomène est alors dû à un interférent.

Pour caractériser l'interférence, il faut se baser sur le fonctionnement des analyseurs. Les appareils équipant les stations de mesure sont très généralement du type photomètre UV à lampe à mercure ($\lambda=254$ nm) avec scrubber d'ozone non chauffé. L'oxyde de manganèse qui constitue le scrubber élimine l'ozone de façon cyclique, ce qui permet de faire le zéro de l'analyseur. Pour qu'un composé soit un interférent, il faut que, à la fois, il absorbe de façon significative dans l'UV autour de 254 nm, et qu'il soit retenu ou détruit par le scrubber.

Parmi les composés qui présentent ces deux caractéristiques, on trouve :

- le mercure . L'interférence est forte : 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ donne une réponse de 50 à 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur l'analyseur. Air Normand a pu caractériser un rejet accidentel de mercure donnant des concentrations dans l'air de l'ordre de 1 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ correspondant à des valeurs en ozone excédant le niveau normal, d'environ 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,

- le benzène et le toluène (interférence faible),
- le styrène, le 2,5-dimethylstyrène, le naphthalène, le 2-nitrotoluène, le 2-methyl-4-nitrophénol... (interférence forte),
- des solvants divers. Ainsi, en janvier 2001, le réseau Qualit’Air 06 à Nice a mis en évidence une pollution apportée lors du nettoyage de graffiti muraux près d’une station de mesure : la concentration indiquée par l’analyseur correspondait à plus de 600 µg/m³ d’ozone, en deux pics inférieurs à la demi-heure. A l’arrêt du nettoyage le niveau est retombé près de zéro. Le solvant n’a pas encore été identifié.
- une forte humidité, lorsqu’elle donne lieu à condensation dans la chambre de mesure, peut également donner un faux signal d’ozone : ce cas se produit lors de violents orages d’été, lorsque la température extérieure est largement supérieure à celle de la station de mesure climatisée : un exemple a été rencontré par Qualit’Air 06,
- la désorption d’un polluant interférent piégé sur la tête ou la ligne de prélèvement a également été cité par Air Languedoc Roussillon.

Le phénomène est généralement très localisé et ne se produit donc que sur un seul analyseur d’ozone, ou sur une station : de fortes concentrations d’autres polluants peuvent être relevées simultanément, sur les analyseurs de poussières ou de SO₂. Dans le premier cas, l’interférence peut provenir de :

- des poussières fines qui passent à travers le filtre à l’entrée de l’analyseur d’ozone,
- un composé organique volatil absorbant dans l’UV, adsorbé sur les poussières et qui est libéré dans la chambre de mesure, ou qui peut se trouver en même temps présent dans l’air sous forme gazeuse et particulaire (comme les HAP).

Dans le cas d’un pic simultané de « dioxyde de soufre », il s’agit probablement d’un composé organique volatil, qui est interférent à la fois des analyseurs d’ozone et des analyseurs de SO₂, comme les solvants des peintures (cas cité par Air Normand).

En conclusion, on voit que les causes possibles d’artefacts sur la mesure de l’ozone sont nombreuses et complexes, et que l’attribution des valeurs relevées à l’un ou l’autre des différents phénomènes nécessite d’avoir des informations détaillées, tant en ce qui concerne la météorologie (direction et vitesse du vent, ensoleillement, températures, humidité relative, pluies) que les autres polluants, sur un laps de temps assez long avant le phénomène : au moins les 24 heures précédentes, mais également de connaître les éventuelles implantations de zones industrielles, habitées, ou à forte densité végétale (qui toutes sont génératrices de précurseurs, au moins pour les COV), sur le trajet de la masse d’air vue par l’analyseur. Le dépouillement des nombreux cas fournis par les AASQA, ainsi que la poursuite de l’étude documentaire, fourniront les bases d’un guide qui détaillera les pistes permettant l’attribution de ces pics.

2. INTRODUCTION

L'INERIS a été contacté au début de l'année 2000 par deux associations qui ont eu, sur une station, un pic d'ozone (et de poussières dans un cas) très bref, et inexplicable en fonction des conditions climatiques et des précurseurs (NOx...). Il est possible que ce pic apparent soit dû à un interférent. Nous avons donc effectué une enquête auprès de toutes les AASQA afin de :

- savoir si ce phénomène était souvent rencontré,
- connaître l'intérêt des réseaux pour une étude visant à expliquer ces pics.

Il s'est avéré que plusieurs associations observent ce phénomène régulièrement, et que d'un réseau à l'autre, ces pics ne sont pas traités de la même manière : certains réseaux les invalident purement et simplement, alors que d'autres souhaiteraient connaître le phénomène en cause, même et surtout s'il ne s'agit pas d'ozone.

Nous avons donc proposé de :

- faire une synthèse des documents de l'US EPA sur le sujet,
- rassembler le maximum de données sur des cas réels fournis par les réseaux, de façon à mettre en évidence d'éventuelles récurrences,
- la mesure étant réalisée à l'aide d'analyseurs par photométrie dans l'ultraviolet, rechercher dans des bases de données quels sont les composés susceptibles d'être à la fois des polluants atmosphériques et des interférents possibles sur les analyseurs d'ozone, donc présentant une bande d'absorption assez intense dans la région des 254 nm,
- réaliser l'année suivante des essais en laboratoire des composés interférents les plus pertinents, afin de déterminer leurs coefficients de réponse.

Ces résultats serviront de base pour la rédaction d'un guide d'aide à l'interprétation.

L'apparition de pics d'ozone intenses et brefs peut être due à différents phénomènes :

- intrusion d'ozone stratosphérique ; nous rassemblons actuellement une littérature qui est abondante sur ce sujet,
- transport d'ozone formé ailleurs (sous forme de bouffée),
- interférent (mercure, composés organiques, aérosols...).

L'étude des données fournies par les réseaux devrait permettre au moins dans certains cas de connaître la source du phénomène.

3. SYNTHÈSE DES DOCUMENTS DE L'US EPA

Le premier document : « Guideline on the identification and use of air quality data affected by exceptional events »¹ assez ancien et succinct, est toujours mis en application aux États-Unis. Ce guide n'est pas spécifique à l'ozone, mais il a été complété par plusieurs autres études sur l'utilisation², l'implantation³ et les problèmes d'interférents⁴, spécifiquement sur les analyseurs d'ozone. Les États-Unis semblent en effet particulièrement concernés par le problème des fortes concentrations d'ozone ; leur littérature (réglementations, mais aussi recherches) est particulièrement abondante sur ce sujet.

Ce guide de l'US EPA (référence 1) a été élaboré à partir du souci des autorités américaines (fédérales, nationales et locales) de prendre en compte les données de qualité de l'air affectées par des événements exceptionnels, qu'ils soient d'origine naturelle ou liés à des activités humaines. Le caractère exceptionnel de ces événements est dû, soit au fait qu'ils ne devraient pas se produire régulièrement en un même lieu, soit qu'ils sont, comme les phénomènes naturels, impossibles à contrôler dans le cadre de la réglementation SIP (« State Implementation Plan »). L'origine du problème traitée par ce guide est la difficulté de respecter les normes nationales US de qualité de l'air, impliquant des stratégies de réductions de polluants, lorsque l'on se trouve en face d'événements incontrôlables tels les feux de forêt, les tempêtes de sable, l'activité volcanique, et autres sources naturelles. Le but du document est donc de donner une ligne de conduite nationale pour l'identification de ces données permettant ainsi leur utilisation dans la banque de données de qualité de l'air (cette opération est nommée en américain « flagging », ce qui correspondrait à repérer des données avec un drapeau : il conviendra de définir un terme équivalent, adéquat en français). Le repérage de ces données permettra de les examiner et de déterminer s'il y a lieu de les exclure de la stratégie de réglementation. L'« affectation » de ces données est de la responsabilité des agences locales et nationales de surveillance de la qualité de l'air, qui doivent en référer à l'EPA (donc au niveau fédéral), en apportant toutes informations utiles pour prouver le bien-fondé du traitement particulier de ces données, et la relation de cause à effet entre l'événement reporté et les données ainsi repérées. Ces informations doivent être accessibles au public sur demande : on voit donc que le système est assez contraignant. Néanmoins, à notre connaissance, il est toujours en vigueur et n'a pas été révisé depuis 1986.

Le guide donne 18 définitions d'événements « acceptables » comme exceptionnels et décrit la procédure pour transmettre les données correspondant à ces événements à la banque de données de l'EPA « AIRS » (Aerometric Information Retrieval System). Néanmoins, des événements exceptionnels pour certaines régions des États-Unis (comme le salage ou sablage des routes en hiver) peuvent être tout à fait habituels dans d'autres régions : l'affectation à des événements exceptionnels dépendra donc en partie de la situation géographique. Par ailleurs, certains événements ne pourront être considérés comme exceptionnels que si toutes les mesures possibles de réduction ont été prises et que la durée de cet événement est assez courte. Compte-tenu de l'importance des phénomènes naturels dans ce processus, les événements exceptionnels retenus affecteront principalement les mesures de particules et le monoxyde de carbone, néanmoins tous les polluants suivis en continu sont traités. En ce qui concerne l'ozone, seule l'intrusion stratosphérique d'ozone est retenue comme événement exceptionnel.

Les 18 définitions d'événements exceptionnels et les polluants affectés sont les suivants :

- ✓ Les vents forts (particules)
- ✓ L'intrusion d'ozone stratosphérique (O3)
- ✓ Les éruptions volcaniques (CO, SO2, NO2, particules)
- ✓ Le sablage (particules)
- ✓ Les feux de forêt (CO, particules)
- ✓ Les feux de structure concernant des bâtiments de plus de 60 m² (CO, particules)
- ✓ Les fortes concentrations de pollen (particules)
- ✓ Les fuites chimiques et accidents industriels (CO, SO2, NO2, particules)
- ✓ Les encombrements routiers inhabituels (CO)
- ✓ La construction, la démolition (particules)
- ✓ Les labours lors de périodes de vent moyens supérieurs à 35 km/h (particules)
- ✓ Les travaux de construction ou réparation de routes, d'autoroutes (particules)
- ✓ Les déviations de trafic (CO)
- ✓ Le salage/sablage de routes en hiver (particules)
- ✓ Les réunions de foules exceptionnelles : plus de 10 000 personnes, soit 5 000 voitures (CO, particules)
- ✓ Les opérations de toiture utilisant des matériaux à base de pétrole (particules, SO2)
- ✓ Les feux contrôlés (particules, CO)
- ✓ Les activités de nettoyage après un désastre majeur (particules, CO, SO2)

En ce qui concerne l'intrusion d'ozone stratosphérique, le chapitre du guide donne les indications suivantes :

Définition : « Une intrusion d'ozone stratosphérique a lieu lorsqu'une poche d'air originaire de la stratosphère (altitude moyenne de 20 km), est entraînée directement à la surface de la terre ».

Bien que cet événement soit exceptionnel, les circonstances dans lesquelles il se produit sont difficiles à mesurer ou à déterminer selon les paramètres météorologiques couramment mesurés. Les intrusions sont des événements rares et très localisés, de durée courte, qui les rendent difficiles à repérer. Les intrusions sont souvent associées à des fronts très marqués ou à des orages violents, et donc aux Etats-Unis, ont tendance à se produire principalement au printemps. La définition a été donnée seulement pour distinguer l'intrusion d'ozone stratosphérique d'autres événements météorologiques non exceptionnels, bien qu'aucune définition ou critères de référence aient pu être établis pour l'identification concrète de ce phénomène. L'affectation de données à une intrusion d'ozone stratosphérique devra donc être décidée au cas par cas, en prenant en compte la saison, l'heure dans la journée, et les données météorologiques accompagnant ces données. Aux Etats-Unis, la validation de l'affectation de ces données est du ressort de l'OAQPS (Office of Air Quality Planning and Standards ; site WEB : www.epa.gov/oar/oaqps).

Les autres rapports publiés par l'EPA (références 2,3,4) sont en cours de synthèse et devraient apporter des renseignements pour le traitement des autres cas (formation d'ozone à partir de sources industrielles, problèmes d'interférents notamment).

4. INTERFERENTS POTENTIELS

Afin de définir quels seront les interférents potentiels, il faut reprendre le fonctionnement des analyseurs. Nous ne nous intéresserons pour l'instant qu'aux analyseurs UV, qui représentent la plus large diffusion en France. Le fonctionnement de ces analyseurs est basé sur un dispositif à deux chambres de mesure (ou au moins deux canaux de circulation de l'échantillon) : l'un laisse passer directement tout l'air prélevé sauf sur un filtre à particules à l'entrée de l'analyseur. L'autre voie fait passer l'air sur un « scrubber », dispositif contenant en général de l'oxyde de manganèse MnO_2 , qui détruit l'ozone et donne donc un signal d'air « zéro » vis-à-vis de la concentration d'ozone. Les deux flux d'air passent dans une chambre d'absorption UV, où le rayonnement émis par une lampe à mercure à la longueur d'onde de 254 nm est absorbé par les molécules d'ozone. La différence entre les signaux donnés par les deux flux d'air est donc proportionnelle, en principe, à la concentration d'ozone selon la loi de Beer-Lambert :

$$I = I_0 \exp(-\alpha LC)$$

Néanmoins cette mesure n'est pas absolument sélective, puisqu'un certain nombre de composés présentent une bande d'absorption dans cette région de 254 nm, et peuvent se trouver dans l'atmosphère à des concentrations suffisamment élevées pour être détectées par les analyseurs.

Pour qu'un composé gazeux soit un interférent, il faut, à la fois, qu'il présente une absorption non négligeable du rayonnement à 254 nm, et qu'il soit détruit ou retenu au niveau du scrubber. Il a alors le même comportement que l'ozone. Un certain nombre de composés gazeux sont dans ce cas. Il faut également citer, quoique le phénomène en cause ne soit pas si évident à expliquer, des phénomènes d'interférences dus à de fortes humidités relatives ou à la présence de particules ultra-fines. La présence de gouttelettes d'eau, de brouillard, d'aérosols ou de particules ultra-fines dans la chambre de mesure peut diminuer le rayonnement reçu par le détecteur, simplement parce que le rayonnement est diffracté dans la chambre de mesure et arrive donc de façon moins intense sur le détecteur. De même, ces gouttelettes ou particules peuvent être retenues par le scrubber. La survenue simultanée de ces deux comportements conduit donc à une interférence. Des essais pour comprendre et quantifier ces phénomènes (brouillard et particules fines) pourront être entrepris en 2002.

Parmi les interférents des analyseurs d'ozone par photométrie UV, le mercure tient une place à part. En effet, le rayonnement UV provenant d'une lampe à vapeur de mercure, le rayonnement sera fortement absorbé s'il y a du mercure dans l'air échantillonné. Il est connu que le mercure est un interférent des analyseurs d'ozone par photométrie UV : le mercure est donc probablement retenu par le scrubber en MnO_2 . Le coefficient de réponse du mercure a été déterminé par l'INERIS lors des évaluations d'analyseurs d'ozone : la réponse équivalente en ozone, pour $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ de mercure, varie de 130 à $230 \mu\text{g}/\text{m}^3$ selon les concentrations en mercure et le modèle d'analyseur, (Y. GODET, 1995⁵).

Outre le mercure, un grand nombre de composés organiques présentent une bande d'absorption plus ou moins large et intense dans la région des 254 nm. Néanmoins, ces composés peuvent être retenus par le scrubber avec un taux variable selon le pourcentage d'humidité ambiante. Ils ne sont pas détruits par le scrubber lui-même, mais par la réaction avec l'ozone qui se produit à ce niveau. Plusieurs études ont été menées sous l'impulsion de l'US EPA^{6, 7, 8} pour étudier l'effet de ces interférents et de l'humidité, tant sur les analyseurs fonctionnant par chimiluminescence que par absorption UV.

Dans un premier temps, la mesure de l'absorption des interférents sous forme gazeuse dans les analyseurs est cruciale, car le comportement peut être très différent, dans cette bande étroite de la lampe à mercure, par rapport au spectre d'absorption classique de ces composés, généralement établi sur la phase liquide.

L'absorption d'un certain nombre de composés ou groupements fonctionnels dans la région autour des 250 nm est citée pour la détection UV de ces composés séparés par chromatographie en phase gazeuse (LAGESSON et al, 2000⁹). Les principaux sont :

- des HAP à large bande entre 220 et 280 nm (phénanthrènes : $\lambda_{\max} \approx 239$, anthracènes : $\lambda_{\max} \approx 235$, benzanthracènes : $\lambda_{\max} \approx 274$ nm),
- les amines et nitro-aromatiques,
- les cétones et aldéhydes aromatiques ou poly-aromatiques (benzophénone),
- les dicétones,
- les alkyl-benzènes.

Comme indiqué précédemment, l'effet d'interférence sera d'autant plus important que le composé absorbe fortement à la longueur d'onde de 254 nm, et qu'il est retenu ou décomposé au niveau du scrubber d'ozone. Or, la plupart des composés présents dans l'air passent sans dommage à travers le scrubber MnO₂, qui est le scrubber classique.

Parmi les composés qui donnent une interférence forte, KLEINDIEST et al (référence 7) ont étudié les suivants :

- styrène (113 %),
- 2,5-diméthylstyrène (147 %),
- naphthalène (116 %),
- 2-nitrotoluène (78 %),
- 2-méthyl-4-nitrophénol (139 %).

Nous avons indiqué entre parenthèses leur absorbance relative par rapport à celle de l'ozone, en %. Comme ces composés sont complètement retenus par le scrubber, leur interférence théorique sera donc directement équivalente à leur absorbance relative.

KLEINDIEST et al citent des polluants normalement présents en concentrations assez élevées à l'air ambiant, et dont les produits de réaction (par photo-oxydation notamment) peuvent créer des interférences notables. Il s'agit notamment du toluène, dont le sous-produit, le o-crésol, donne une interférence d'environ 20 % par rapport à l'ozone. Le 2,5-diméthylphénol, produit à partir de l'éthylbenzène et des xylènes, a également une absorbance à 254 nm non négligeable.

Pour résoudre ces problèmes, les fabricants d'appareils ont développé des scrubbers d'ozone autres que l'oxyde de manganèse, sous forme de métal chauffé, par exemple de l'argent, mais ces nouveaux scrubbers ne sont pas exempts d'autres problèmes, comme un éventuel empoisonnement par l' H_2S , et toujours de possibles interférences dues à certains COV et au mercure. En revanche, l'utilisation de scrubbers chauffés améliore le problème de « cycles » : variations cycliques de la concentration d'ozone affichée sur des analyseurs à scrubber classique en MnO_2 . Il semble s'agir d'un phénomène fréquent aux Etats-Unis, en saison chaude et humide, les cycles provenant du déclenchement de la régulation de la climatisation de l'abri de l'analyseur. Ces points ont été étudiés, entre autres, dans le cadre de l'étude de l'US EPA (référence 4) et par MADDY (8).

Parmi les analyseurs disponibles en France, à notre connaissance, les modèles O3 41M d'ENVIRONNEMENT SA et 49C de THERMOENVIRONMENTAL – MEGATEC, ont un scrubber classique en MnO_2 . En revanche, le nouveau modèle de SERES : OZ 2000, a un scrubber en métal chauffé. Les analyseurs testés aux Etats-Unis pour les scrubbers chauffés sont des API (le scrubber étant récent) et HORIBA. Les essais à réaliser en 2002 tant sur les fortes humidités que sur les COV susceptibles d'être des interférents devraient donc idéalement être réalisés sur les deux types de scrubbers.

Les essais que nous pensons entreprendre en 2002 concerneront donc, si possible sur les différents modèles d'analyseurs disponibles en France, l'influence d'une forte humidité, dont les phénomènes transitoires, peut-être en collaboration avec le LNE, et certains COV : au moins ceux cités par les études américaines, pour lesquels le coefficient de réponse réel n'est pas clairement indiqué et surtout susceptibles d'être présents à des concentrations significatives par rapport à l'ozone. Nous pensons également étudier la réponse au mercure sur les nouveaux analyseurs (notamment un modèle à scrubber chauffé), et peut-être d'autres composés qui, soit devront être recherchés dans les bases de données de spectres d'absorption UV, lorsque leur section efficace les rendra susceptibles d'être des concurrents sérieux pour l'ozone, soit pourront nous être indiqués par les AASQA comme ayant été identifiés à l'origine d'un « pic » d'ozone non attribué.

5. ETUDES DE CAS

Le recueil de données fournies par les réseaux a démarré dès la période d'hiver, car c'est le plus souvent en cette saison que ces pics brefs et intenses se produisent, souvent d'ailleurs la nuit, donc dans des conditions contraires à la formation photochimique. Les pics d'ozone dus à la photochimie sont assez caractéristiques, comme on peut le voir sur la Figure 1. Ces pics sont larges : d'une durée de plusieurs heures, l'augmentation de concentration se fait dans la matinée puisqu'il faut un rayonnement solaire suffisant, et la décroissance est très lente. Souvent d'ailleurs, lorsqu'il y a eu un pic important, on ne retrouve pas rapidement un niveau faible. Les niveaux les plus bas se situent en fin de nuit, vers 5 heures du matin.

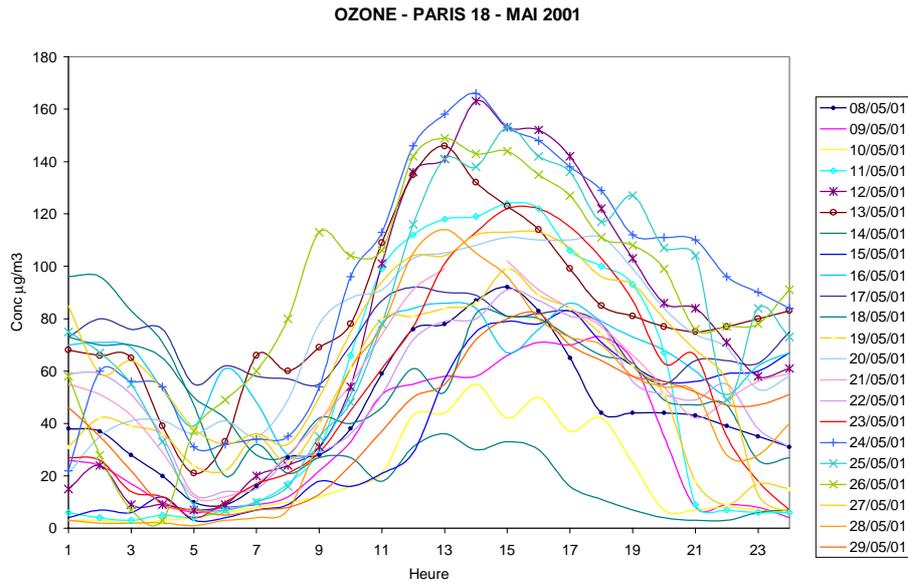


Figure 1 : exemple de pics d’ozone photochimique (mois de mai 2001 à PARIS ; données issues du site www.airparif.asso.fr)

Afin de recueillir les données concernant ces pics inexplicables, nous avons envoyé aux AASQA une fiche d’enquête (voir en annexe B) à compléter et à nous retourner dès qu’ils avaient ce phénomène, ainsi que, si possible, les fichiers d’enregistrements correspondants. Nous avons eu des réponses de plusieurs associations, et le traitement de certains de ces cas est détaillé ci-dessous. Ces cas sont relativement complexes, et pour pouvoir les traiter correctement il faut de nombreuses données complémentaires : enregistrement de l’évolution sur des périodes assez longues (dont au moins les 24 heures précédant l’épisode), des autres polluants surveillés : NOx, hydrocarbures, poussières..., ainsi que des paramètres météorologiques, données d’implantation des stations et topographie... Ces données ne sont pas toujours accessibles, il faudra donc examiner un grand nombre de cas pour trouver d’éventuelles corrélations. Le dépouillement de tous les cas reçus cette année n’est pas terminé, l’étude des corrélations n’est donc pas complète mais nous citons, ci-après, les cas plus caractéristiques.

5.1 ATMO CHAMPAGNE ARDENNE

Eve DABIN-CHRETIEN nous avait signalé un pic en hiver, simultané avec un pic de particules, dès février 2000. Le phénomène s’est reproduit plusieurs fois, mais pas sur la même station ; en revanche il est généralement associé à un pic de particules. Nous présentons 3 cas successifs : sur les figures 2,3 et 4. Il n’y a pas d’industrie connue pour être un gros émetteur dans les environs de ces stations. Le phénomène se produisant sur deux analyseurs différents de la même station, un dysfonctionnement de l’analyseur d’ozone ne peut être mis en cause. Compte-tenu de la faible durée du phénomène (généralement il n’y a qu’une valeur quart-heuraire qui soit vraiment élevée), un épisode photochimique n’est pas vraisemblable non plus. Le phénomène se produisant sur une seule station, une intrusion d’ozone stratosphérique (qui se produit normalement sur une échelle assez large) peut également être écartée. L’attribution de ces pics n’est donc pas simple, et nous avons prévu avec Eve CHRETIEN un examen plus approfondi des sites et des divers épisodes pour comprendre les phénomènes.

Le premier cas (31 janvier vers 16 heures et 1^{er} février 2000, vers 14 heures : Figure 2) concernait uniquement un pic simultané d’ozone et de particules. La seule installation industrielle dans le secteur étant une chaufferie (qui devait tourner à plein régime en cette période de l’année), nous pourrions penser à un phénomène d’interférence sur l’analyseur d’ozone, soit un composé du type COV qui se trouverait à la fois en phase gazeuse et particulaire, de la famille des HAP par exemple, soit à l’imission de particules très fines (de taille inférieure à la porosité du filtre en entrée) dans la chambre de mesure de l’analyseur. Un problème de ligne d’échantillonnage pourrait également être invoqué, mais seulement si l’échantillonnage des particules se faisait par le même canal.

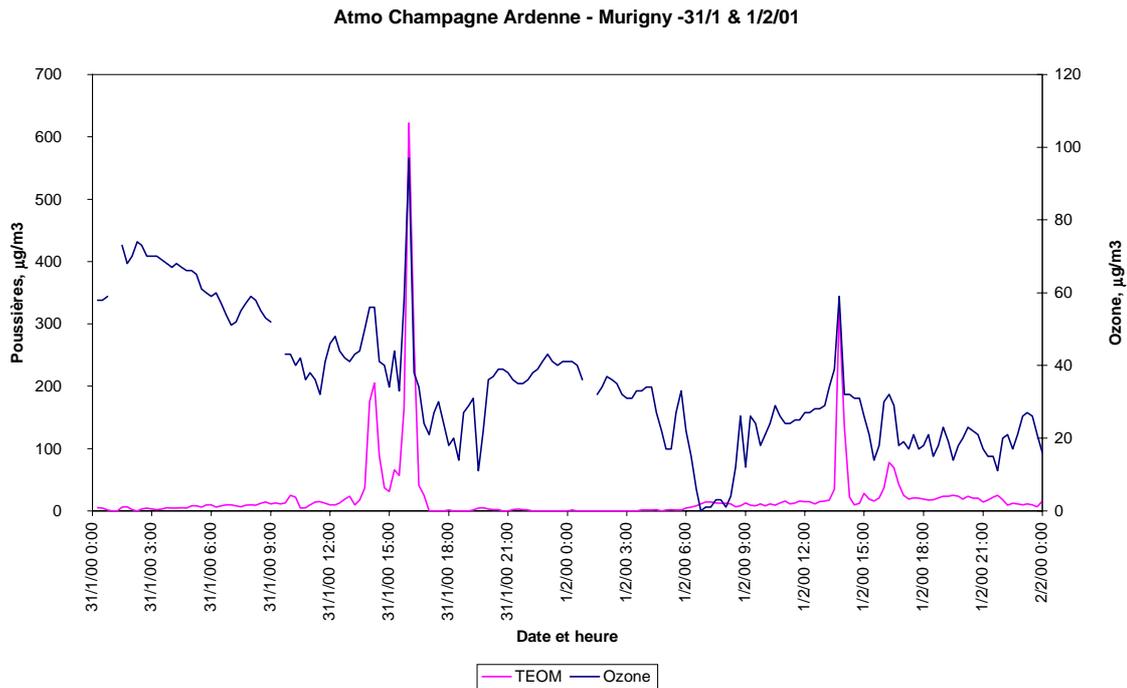


Figure 2 : Murigny – janvier – février 2000 (Atmo CA)

Pics d'ozone - 01/05/01 - Ste SAVINE - Champagne

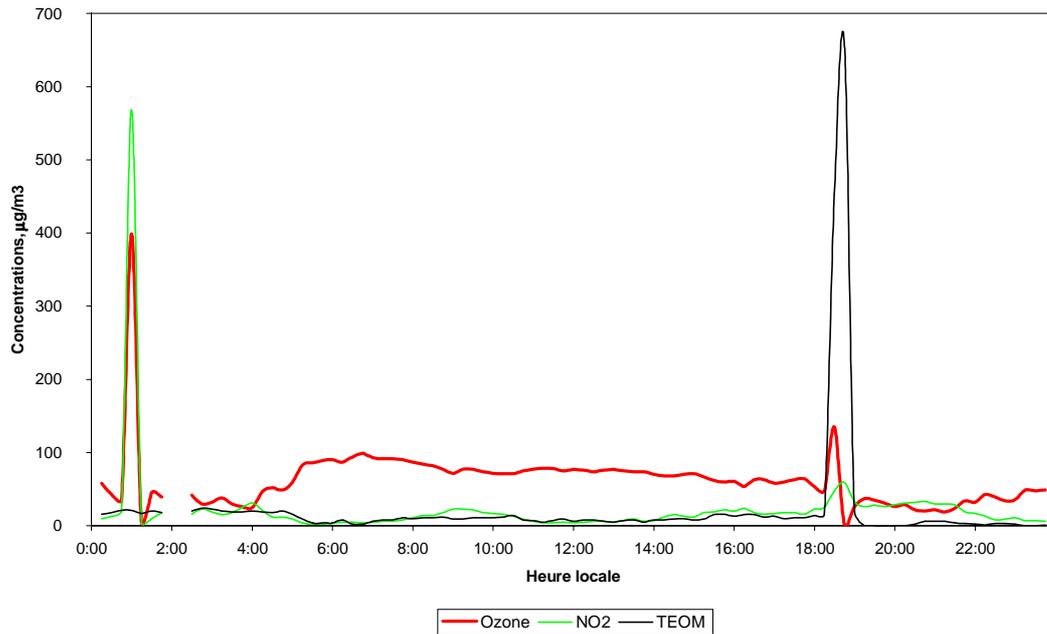


Figure 3 : pics d'ozone à Ste SAVINE – Atmo CA

Le deuxième cas, sur la station Ste SAVINE en mai 2001 (Figure 3), a présenté un double pic d'ozone : le premier a eu lieu vers 1 heure du matin, simultanément avec un pic de NO₂. Le second s'est produit le même jour peu avant 19 heures, mais la concentration maximale était plus basse que dans la nuit ; en revanche, le phénomène s'est doublé d'un pic très élevé de particules : on retrouve alors sensiblement le même comportement que sur le premier cas.

Troisième cas : sur la station de TINQUEUX, en novembre 2001 (Figure 4). Le pic d'ozone survenant vers 16 heures s'est, comme précédemment, doublé d'un pic très élevé de particules (il est à noter que chaque fois, les concentrations ont atteint une valeur semblable, de l'ordre de 700 µg/m³, de même les valeurs atteintes en ozone se situent au même niveau sauf pour la nuit du 5 mai 2001), mais simultanément les valeurs en NO₂ ont commencé à monter, pour atteindre un maximum vers 18 heures. Parallèlement, le NO a présenté un pic élevé (maximum : 200 µg/m³, en même temps que le NO) lorsque les concentrations en ozone et en particules sont descendues.

Bien qu'étant survenus sur des stations différentes, ces cas présentent des similarités certaines qui peuvent faire penser à un phénomène local. La répartition des stations, ainsi que les directions et vitesses du vent lors de ces épisodes pourraient renseigner sur l'origine possible de ces pics. Une étude complémentaire sera engagée avec Atmo Champagne Ardenne pour tenter de comprendre le phénomène.

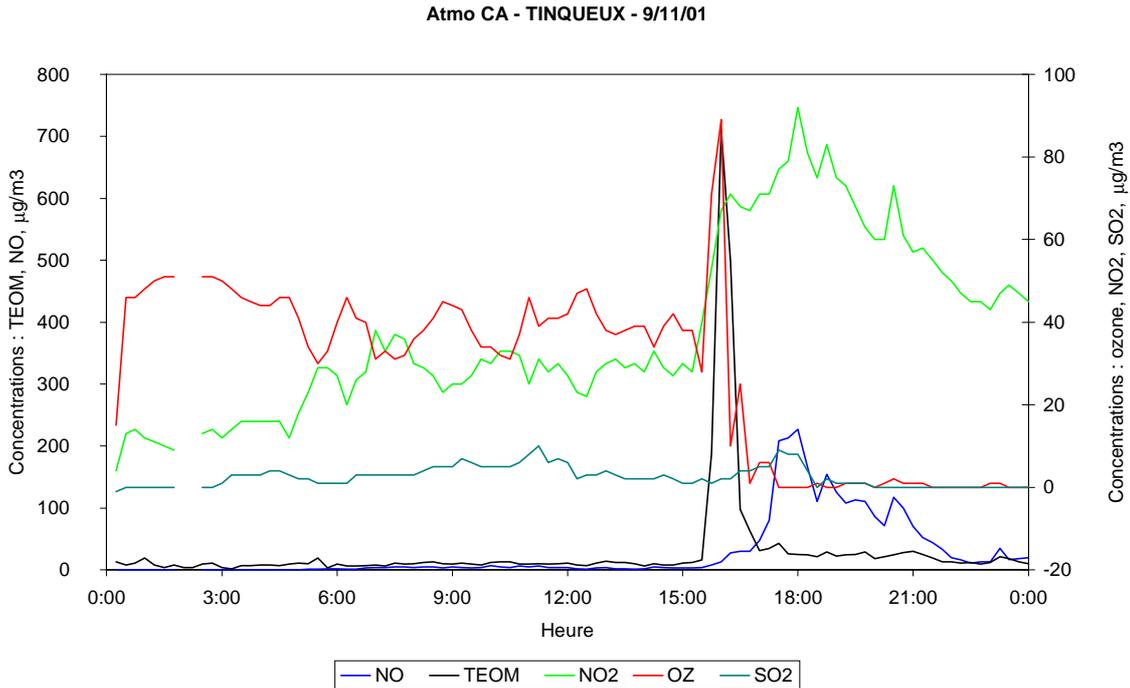


Figure 4 : pic d’ozone à Tinqueux – 9 novembre 01

5.2 QUALIT’AIR 06 :

En janvier dernier, Michel GERAUD nous a signalé avoir eu deux « pics d’ozone » intenses (jusqu’à 600 µg/m³) sur une station urbaine de fond, à NICE, le 3 janvier 2001 (voir figure 1) : la cause était le nettoyage de « tags » sur un immeuble voisin. Il s’agit donc là clairement d’un problème d’interfèrent, le composé en cause étant probablement un solvant du type aromatique (les nettoyeurs puissants pour peinture sont souvent à base de toluène ou xylènes). Compte-tenu de l’interférence assez faible de ces composés sur les analyseurs d’ozone, s’il s’agissait bien de toluène, les concentrations devaient être très élevées : les rapports d’évaluation de l’INERIS montrent que 90 ppbv de benzène + toluène donnent un signal inférieur à 4 ppbv.

Par ailleurs, M. GERAUD nous a cité plusieurs fois, lors de fortes pluies d’été ou même d’automne (novembre 1996) de faux pics dus à la présence probable de gouttelettes d’eau condensées dans la chambre de l’analyseur (de type Environnement SA). Ce problème est connu et les essais d’humidité lors de l’évaluation à l’INERIS des analyseurs en continu sont à l’heure actuelle approfondis (par exemple, essais complémentaires réalisés en 2001 sur les analyseurs d’oxydes d’azote).

Pic d'ozone : NICE, Cessole, 3 janvier 2001

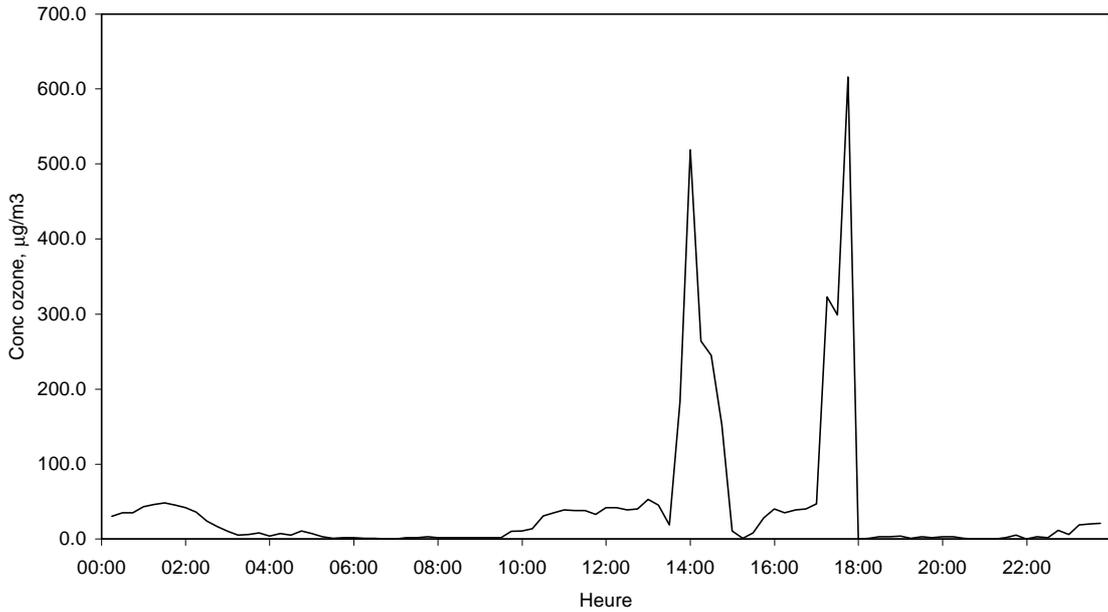


Figure 5 : « pics d'ozone » à NICE

5.3 ORAMIP :

Vincent CRASSIER nous a communiqué un enregistrement des concentrations d'ozone sur TOULOUSE : 4 des 6 analyseurs ont montré un pic, dont deux très intenses (les analyseurs sont, l'un du type Environnement SA, l'autre MEGATEC - ThermoEnvironmental). Les rétro-trajectoires font penser à un panache d'un polluant interférent, mais sa nature n'a pu être déterminée avec certitude ; d'après Vincent CRASSIER, il pourrait s'agir de mercure. Les concentrations en mercure devraient néanmoins être très élevées pour donner un tel signal : d'après le coefficient de réponse, de l'ordre de $6 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ce qui paraît peu vraisemblable (voir le cas cité en 5.4.4., à AIR NORMAND).

ORAMIP pics d'ozone

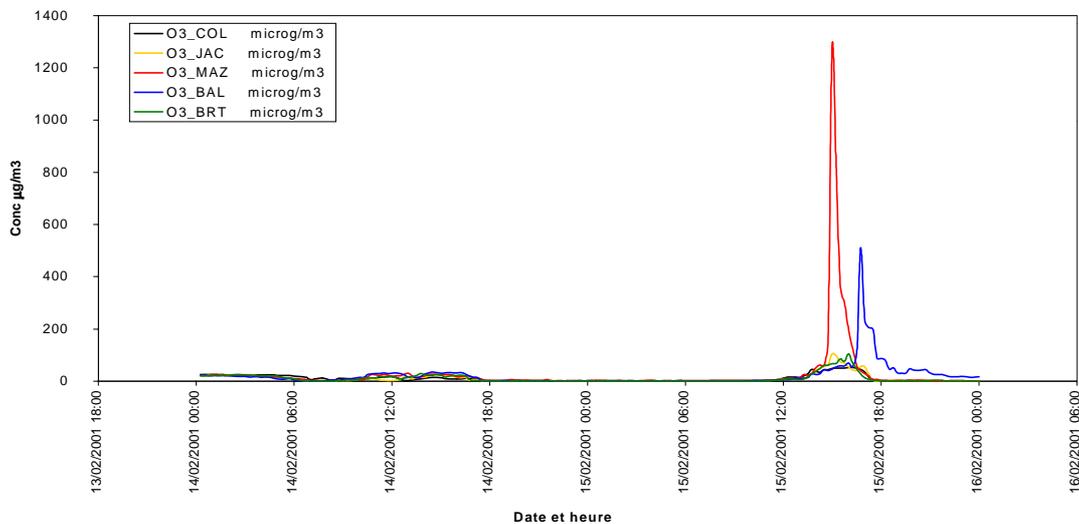


Figure 2 : « pics d'ozone » à Toulouse

5.4 AIR NORMAND

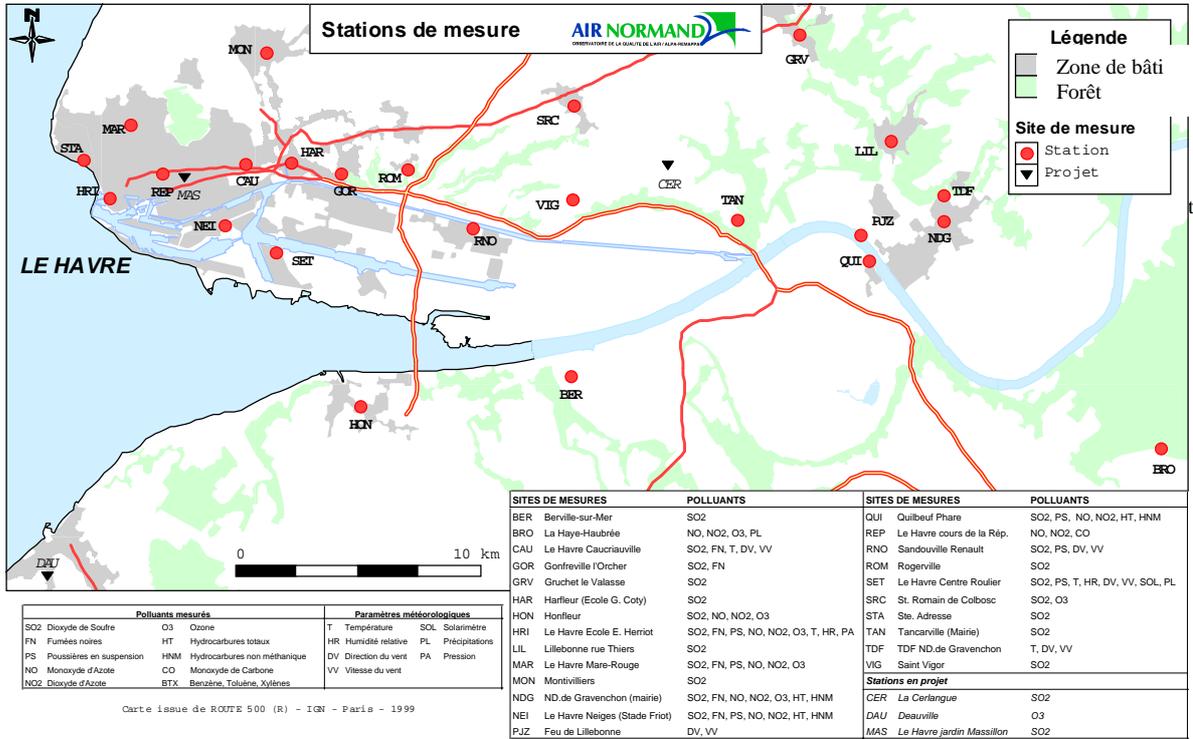


Figure 6 : zone Le Havre – Honfleur - Gravenchon

Air Normand nous a fourni les fichiers de plusieurs pics inexplicables qui se sont produits sur la région havraise entre septembre et décembre 1999, en janvier, mai et décembre 2000, et en septembre 2001. La carte représentée en Figure 6 donne les situations des différentes stations. L'étude de tous les fichiers fournis n'est pas terminée, nous n'indiquons donc que les premières pistes.

5.4.1 9 – 10 septembre 1999

Trois groupes de valeurs élevées apparaissent sur la période du 9 septembre, 0 heure, au 10 septembre à minuit (voir Figure 7) :

- un pic bref (une heure au total, le maximum de 170 µg/m³) à St Romain de Colbosc le 9/9 vers 2 heures du matin. Ce pic est associé à un « pic » de SO₂ (146 µg/m³ : voir) sur la même station, au même moment. Il s'agit donc probablement d'un problème d'interfèrent, dû à des COV (qui présentent également un phénomène d'interférence sur les analyseurs de SO₂)

- un ensemble de valeurs élevées (pics larges) sur 4 stations différentes pendant l'après-midi du 9 septembre, précédées d'un pic relativement bref en NO vers 6 heures, sur 2 stations. Il s'agit clairement dans ce cas d'ozone formé par photochimie : la forme élargie du pic (due au temps nécessaire pour démarrer la réaction entre les précurseurs) et son décalage de quelques heures par rapport au pic de NO en sont la preuve. Il est probable que la concentration en COV ait également été élevée le matin, à l'heure de pointe.

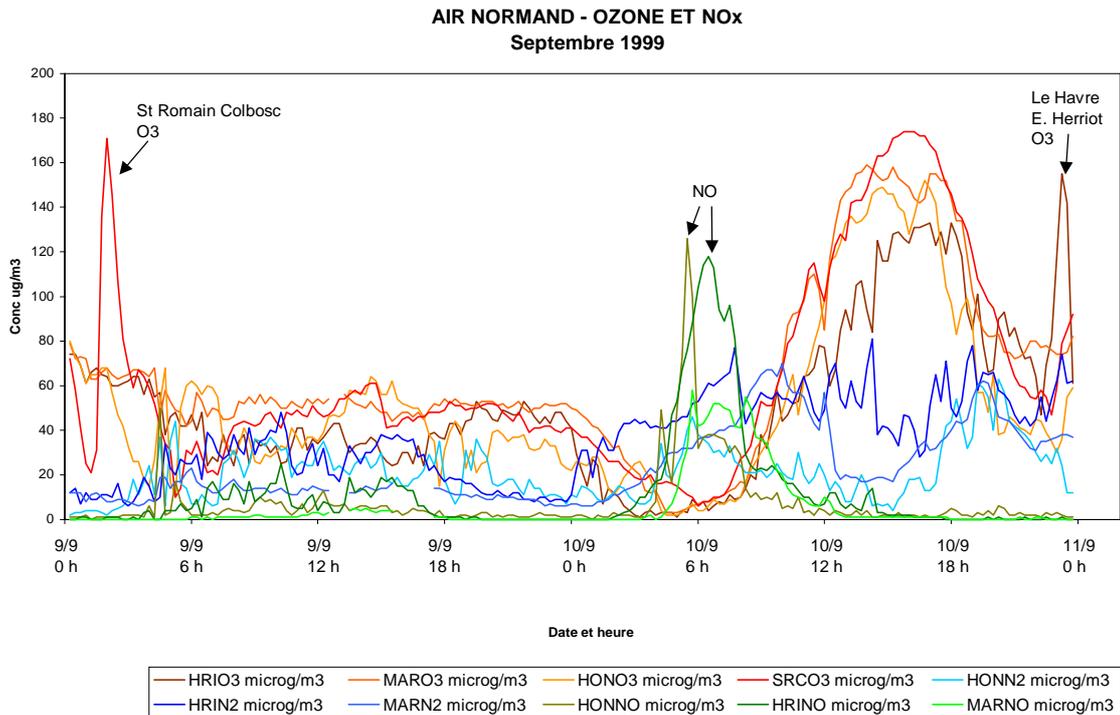


Figure 7 : valeurs en ozone et en NOx sur la zone

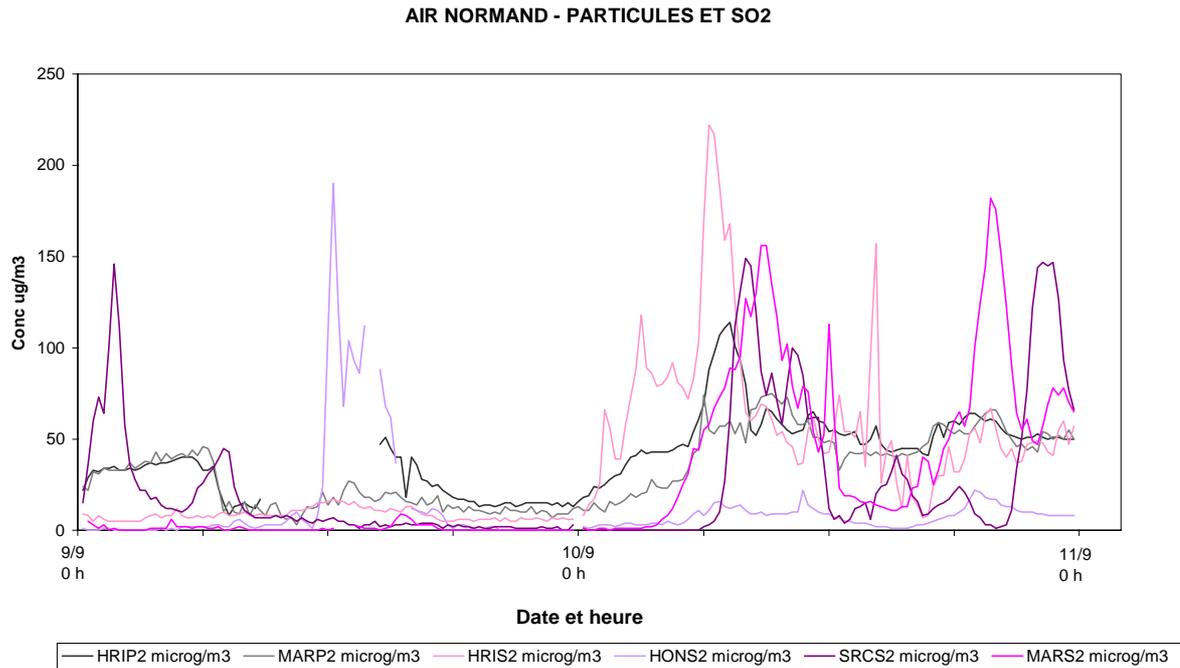


Figure 8 : valeurs en SO₂ et en particules sur la zone

- Un autre pic bref, sur la station du Havre (école E. Herriot), le 10 septembre vers 23 heures. Des pics de SO₂ sont également apparus sur la zone, l'un de 150 µg/m³, en même temps que le pic d'ozone, à St Romain de Colbosc qui est une station éloignée de près de 20 km, l'autre de 180 µg/m³ à Mare-Rouge un peu avant, mais cela ne cadre pas avec la direction du vent, orienté à l'est –sud-est. De plus, il n'y a pas de valeurs élevées en SO₂ à E. Herriot pendant ce temps. Le phénomène est probablement là aussi une interférence, mais l'attribution ne peut être formelle dans ce cas.

5.4.2 27 au 29 septembre 1999

Un pic d'ozone s'est produit, toujours à St Romain de Colbosc, au milieu de la nuit du 27 au 28 septembre (voir Figure 9). Aucun autre polluant ne lui est associé, à ce moment ou durant les heures précédentes. En revanche, la même station a enregistré juste après cet épisode, des concentrations en SO₂ élevées, mais non stables, et pendant un temps relativement long : de 2 à 9 heures (voir Figure 10). Le vent était relativement stable pendant cette période, de 20 à 30 km/h, orienté au SW, et la température moyenne était de 15 °C. Le pic d'ozone, bien que survenant sur la même station que l'épisode ultérieur de SO₂, ne lui est pas réellement corrélé et peut donc difficilement être attribué. La récurrence de tels phénomènes pourrait permettre l'attribution. Il faudra donc examiner d'autres cas.

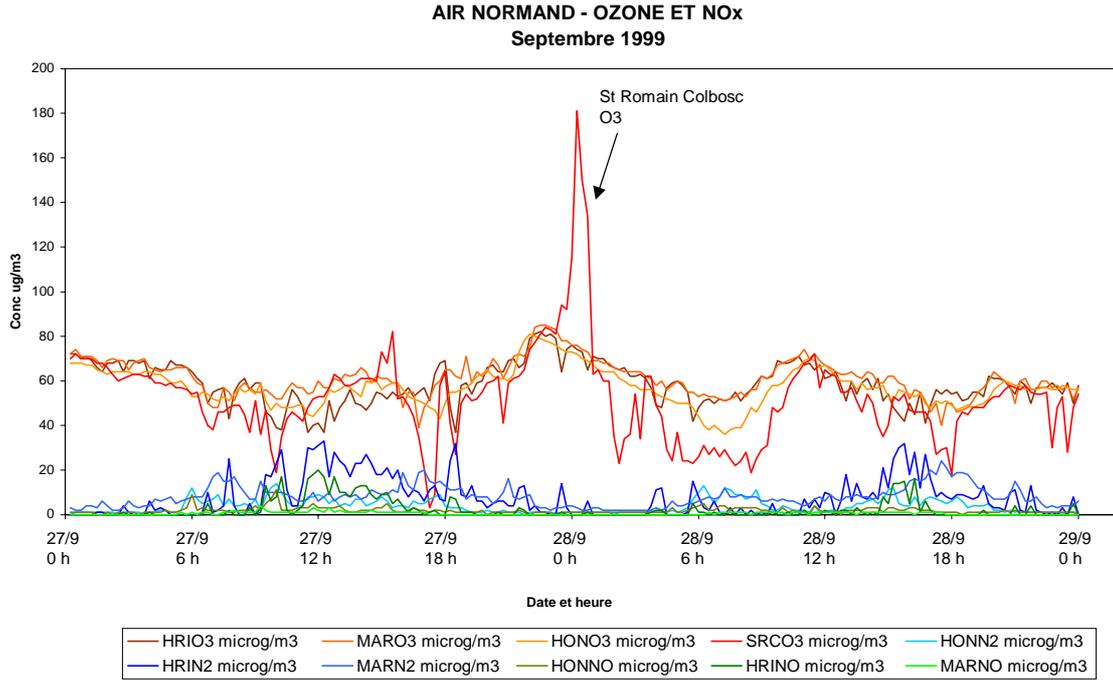


Figure 9 : valeurs en ozone et NOx (27 au 29 septembre)

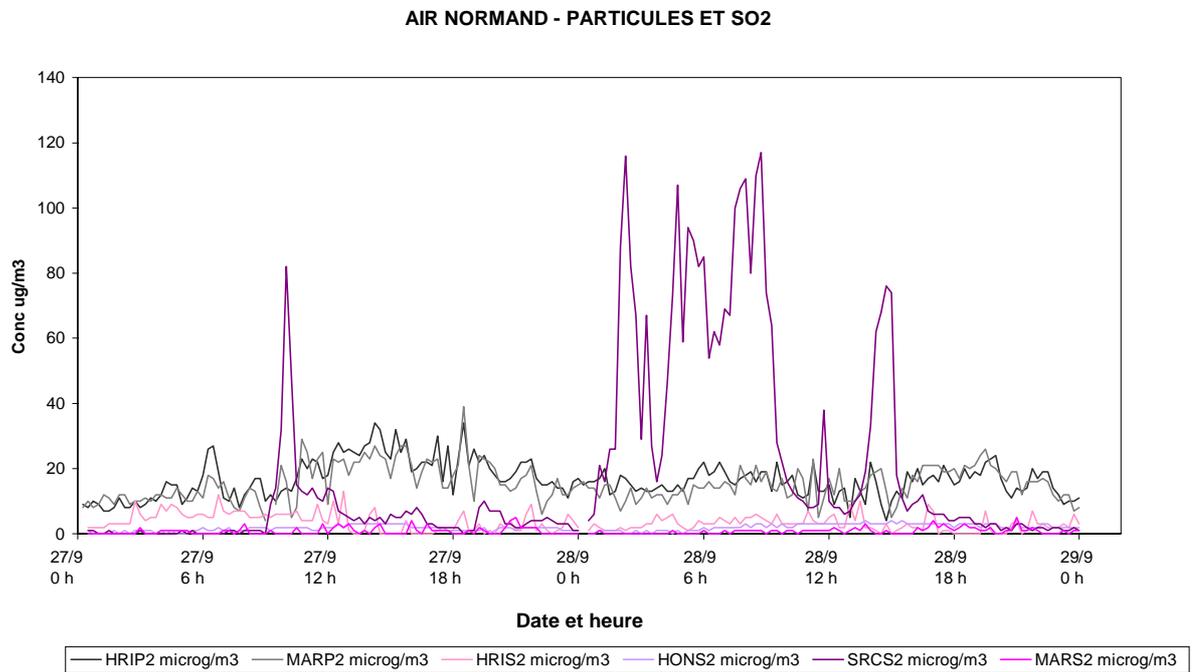


Figure 10 : concentrations en particules et SO₂ – 27 au 29 septembre 1999

5.4.3 2 octobre 1999

Le phénomène est le même que celui de la nuit du 27 au 28 septembre, mais se produit dans la journée, vers 17 heures pour l’ozone et 19 heures pour le SO₂, toujours à St Romain de Colbosc. Vitesse du vent 30 km/h, direction W-SW, température moyenne autour de 14 °C.

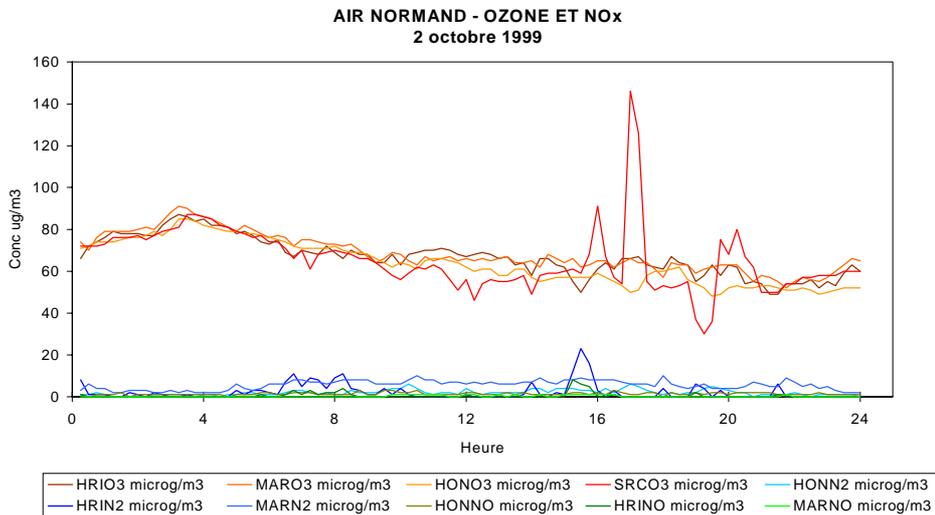


Figure 11 : ozone et NOx le 2 octobre 1999

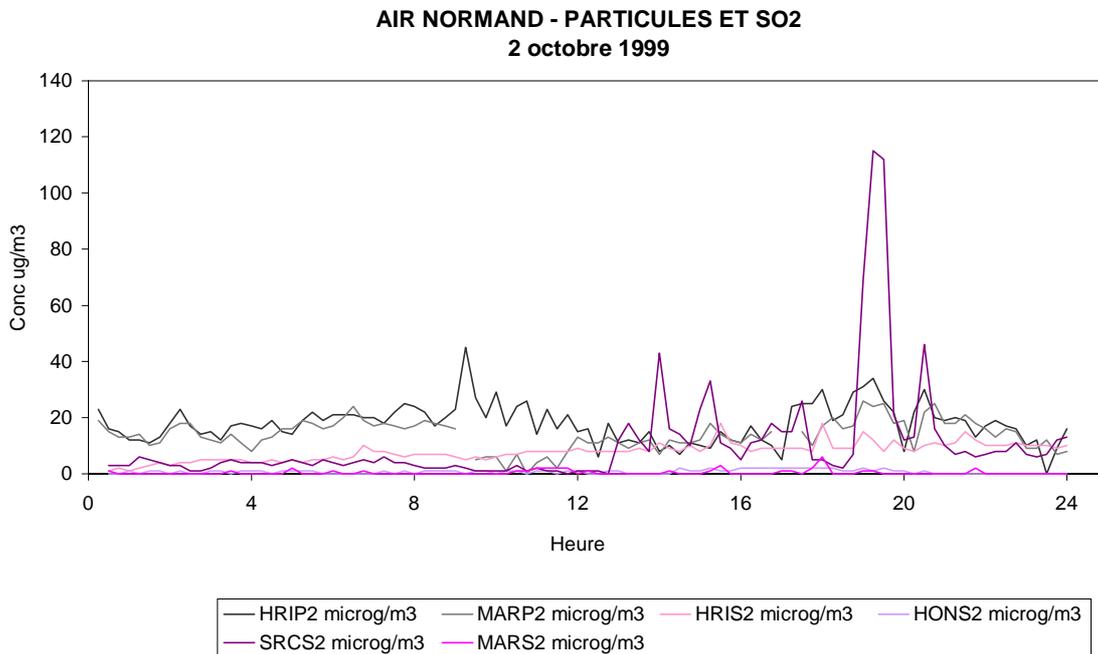


Figure 12 : particules et SO₂ le 2 octobre 1999

5.4.4 31 août – 1^{er} au 13 septembre 2001

Ce cas est intéressant car pour une fois, le phénomène a été immédiatement interprété : il a donné lieu à un rapport d’Air Normand, référence n° E 01-06, A. François. Il s’est agit d’un déversement accidentel de mercure dans une rue près de la station de St Romain de Colbosc : le flacon a semble-t-il été cassé lors de son ramassage par une benne à ordures, et le mercure répandu sur la chaussée, sur le trajet de la benne. A la vue du pic inhabituel d’ozone sur l’analyseur, un technicien d’Air Normand s’est déplacé, a constaté le phénomène et prévenu les sapeurs-pompiers qui ont procédé au ramassage du mercure. Néanmoins, des valeurs élevées d’« ozone » indiquent qu’il est resté une pollution résiduelle pendant près d’un mois. Un analyseur placé à 300 mètres de cette station n’a pas montré ce phénomène, ce qui indique son caractère localisé. L’analyseur de la station St Romain a ensuite été déplacé sur une autre station, en parallèle avec un autre appareil, et a indiqué les mêmes concentrations, ce qui indique un fonctionnement correct. Des prélèvements ont permis de mesurer les concentrations en mercure de l’air le 5 septembre : entre 1 et 1,34 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Compte-tenu des teneurs normales en ozone de l’air, la réponse de l’analyseur due au mercure peut être estimée à 84 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en équivalent ozone, ce qui, en prenant un facteur de réponse de 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ d’ozone pour 2 à 3 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de mercure, donnerait une concentration en mercure de 0,4 à 0,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. On retrouve l’ordre de grandeur de la mesure effectuée sur le prélèvement.

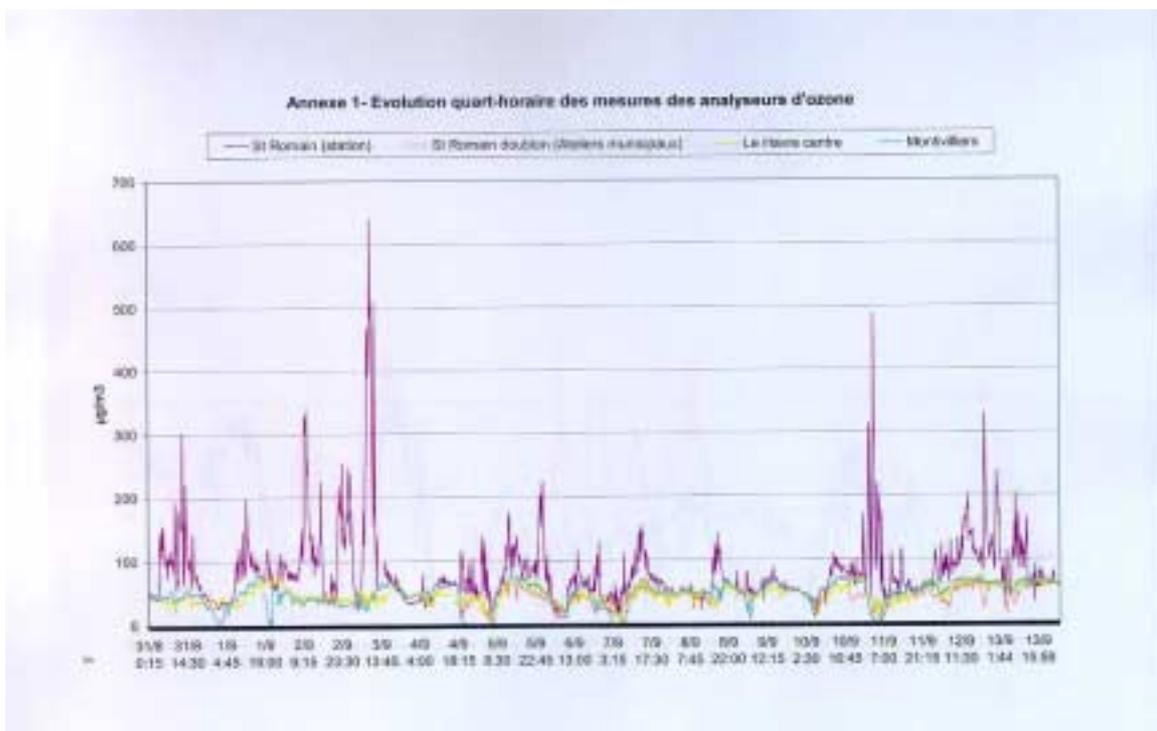


Figure 13 : « pics d’ozone » dus à un déversement accidentel de mercure – Air Normand, août – septembre 2001 (extrait du rapport n° E 01-06, A. François)

5.5 HENIN BEAUMONT

Mickael HAYART (AREMARTOIS) nous a contacté le 21 août 2001 vers 11h du matin pour nous signaler un pic d’ozone qui venait de se produire à 7h30 sur la station de Henin Beaumont, simultanément avec un pic de SO₂ (maxima relevés : ozone, 169 µg/m³ à 7h45, SO₂ : 428 µg/m³ à 8h00) : voir Figure 14. On s’aperçoit que les valeurs en NO_x ont également été élevées (NO : maximum, 231 µg/m³ à 6h30, alors que le NO₂ montait jusqu’à 75 µg/m³) juste avant les pics vus par les analyseurs d’ozone et de SO₂. Dans ces conditions, et bien que le phénomène n’ait été signalé que sur une station, on peut difficilement penser à la survenue d’un interférent, au moins unique, sur l’analyseur d’ozone. Par ailleurs, compte-tenu de l’époque de l’année, des vitesses de vent assez faibles et d’une forte humidité relative (70 à 98 % HR sur les 24 heures précédant le phénomène), l’hypothèse d’une intrusion d’ozone stratosphérique est peu probable. Malgré la forme aiguë du pic d’ozone, on pourrait penser à un épisode photochimique très limité dans le temps et qui se serait produit soit la veille, soit très tôt le matin : rappelons qu’on se trouvait en été, puisque une partie des précurseurs (NO) était présente. En revanche, le pic en SO₂ est difficilement compréhensible, sauf s’il s’agit d’un interférent de l’analyseur (comme certains COV). La vitesse moyenne du vent depuis 20 heures, la veille au soir, à 4 heures du matin, était de 1,6 m/s. Le vent était orienté au S-W vers 22 heures, tournant à l’ouest entre 2 et 4 heures du matin, puis très faible (moins de 1 m/s entre 4 et 7 heures). Cette masse d’air est donc probablement passée au-dessus d’ARRAS et d’une région fortement industrielle : il aurait pu y avoir émission de précurseurs au cours de la nuit, et compte-tenu de la météo, ceux-ci auraient pu réagir dès le lever du soleil. On peut avoir affaire à des précurseurs très réactifs, où la photochimie pourrait être catalysée par la présence de constituants particuliers de l’air. Ce dernier point est probablement intéressant à explorer. Un court épisode de photochimie est donc possible : on se trouve, sauf la saison, dans des circonstances un peu similaires à celles de l’épisode du 21 mars 2001 autour de l’Etang de Berre, traité plus loin.

Artefact ozone - Henin Beaumont - du 20 au 21 août 2001

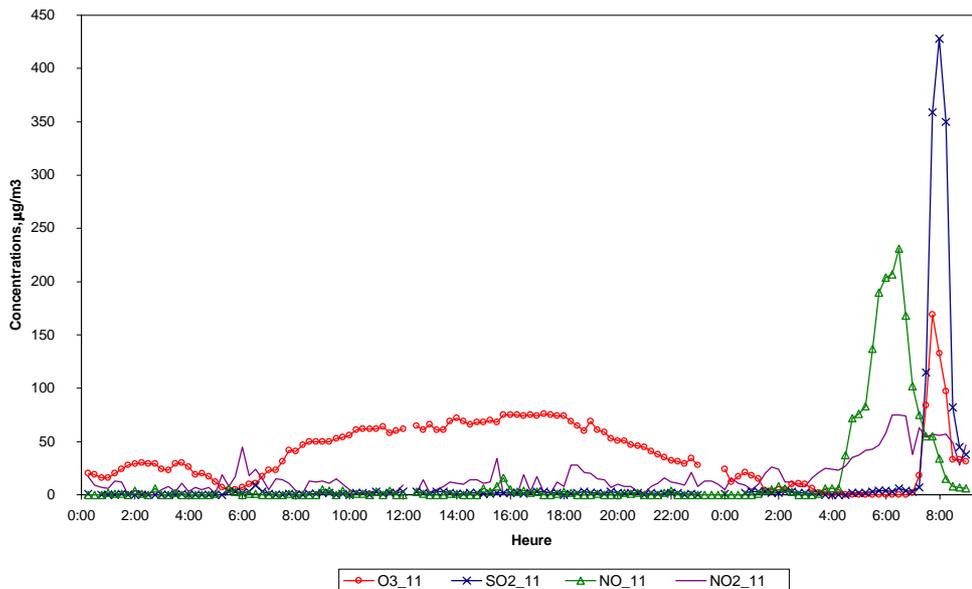


Figure 14 : Henin – Beaumont : concentrations en polluants les 24 heures précédant l’épisode



Figure 15 : conditions de vent à Henin Beaumont

5.6 EPISODE DU 21 MARS 2001 – SUD-EST DE LA FRANCE

Nous avons reçu des données concernant cet épisode de trois associations : Air Languedoc Roussillon (Muriel MESBAH), Airfobep (Sébastien MATHIOT), et Airmaraix (Dominique ROBIN). Un pic d’ozone très important s’est produit le 21 mars de 9 heures jusqu’à 18 heures, et a été reporté par plusieurs des analyseurs d’Airfobep (voir Figure 18). Des concentrations élevées, quoique dans une moindre mesure, ont également été observées, avec un certain retard : dans l’après-midi, sur Aix en Provence, mais également par au moins deux des analyseurs d’Air Languedoc Roussillon (voir Figure 26). L’implantation des stations d’Airfobep est reportée en Figure 16, celle des analyseurs d’ozone utilisés pour la modélisation par Airmaraix en Figure 17 et les stations d’Air LR en Figure 25. Airfobep nous ayant fourni l’ensemble des données quart-horaires du réseau pour les 20 et 21 mars, nous avons donc essayé de trouver des corrélations. L’analyse du phénomène n’est pas simple : on peut évoquer un cas de photochimie, mais on pourrait également penser à une intrusion d’ozone stratosphérique. Un fait est sûr : il ne peut s’agir d’un problème d’interférence compte-tenu du nombre d’analyseurs des trois réseaux qui ont vu ces fortes concentrations d’ozone, avec des valeurs similaires.

Nous donnons ci-après quelques éléments d’interprétation du phénomène :

- les figures des enregistrements de polluants classiques enregistrés par Airfobep, avec leurs maximum pour l’ozone et le NO,
- les enregistrements en ozone pour Air LR,
- des représentations d’ozone sur la région des Bouches du Rhône, issues de modélisation par krigeage, qui nous ont été fournies par Airmaraix, d’une part pour l’épisode du 21 mars, d’autre part pour des épisodes plus classiques de photochimie survenus en mai 2001.



Figure 16 : implantation des stations d’Airfobep (extrait du site web)

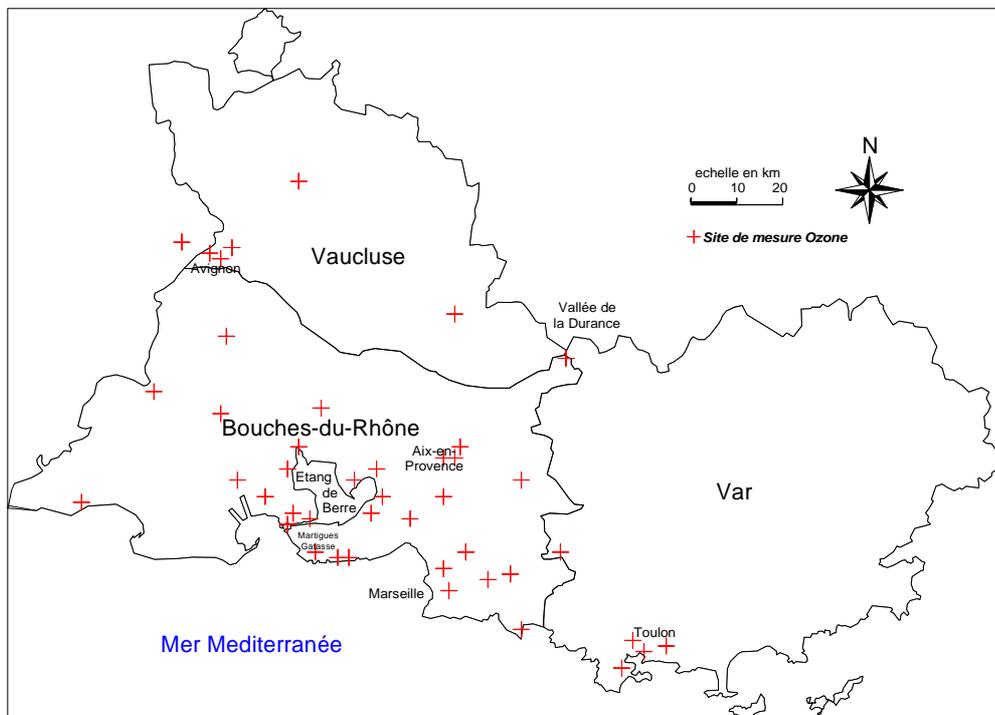


Figure 17 : implantation des analyseurs d’ozone sur les Bouches-du-Rhône

Lors de cet épisode, les concentrations en ozone ont atteint, voire dépassé $400 \mu\text{g}/\text{m}^3$, ce qui est énorme pour cette saison : voir Figure 18. De plus, par rapport à la veille, les pics étaient très pointus, ce qui n'est généralement pas le cas pour l'ozone photochimique, puisqu'il faut un certain temps pour que la réaction se déclenche, et pour qu'elle s'arrête lorsque le rayonnement solaire et/ou la concentration des précurseurs diminuent. Le rayonnement solaire n'a pas été très différent entre le 20 et le 21 mars. L'humidité relative au niveau du sol, plus basse dans la journée que la nuit, était un peu plus faible le 21 que le 20. Les autres polluants classiques relevés par Airfobep (oxydes d'azote : Figure 19, hydrocarbures : Figure 21, SO_2 : Figure 20) ne nous semblent pas présenter non plus des profils très différents le 20 et le 21 mars. L'humidité était un peu plus faible dans la journée du 21.

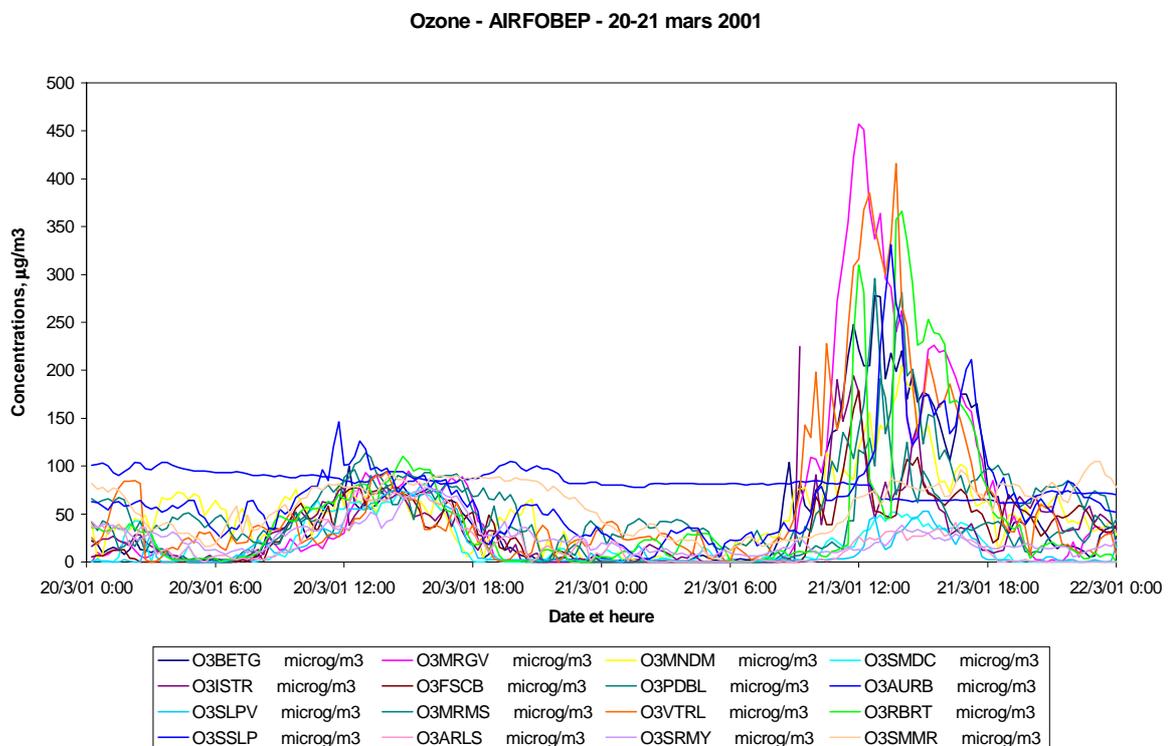


Figure 18 : Airfobep – 20 & 21 mars 2001 – ozone

L'ordre des maximum d'ozone est le suivant :

- Istre, à 9h15 : $225 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (il y a ensuite interruption dans les enregistrements)
- Vitrolles, à 10h00 : $198 \mu\text{g}/\text{m}^3$, et 10h30 : $228 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Marignane Ville, 12h00 : $457 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (maximum du jour)
- Vitrolles de nouveau : 12h15 : $385 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 13h45 : $416 \mu\text{g}/\text{m}^3$

suivis de Rognac Barjaquets, Port-de-Bouc, Berre-l'Etang, Sausset les Pins...

On voit que le phénomène a donc concerné toute la zone autour de l'Etang de Berre, sauf l'extrême nord, et qu'il est resté très localisé. Les analyseurs situés plus au nord (Salon de Provence notamment) n'ont pas vu ce phénomène.

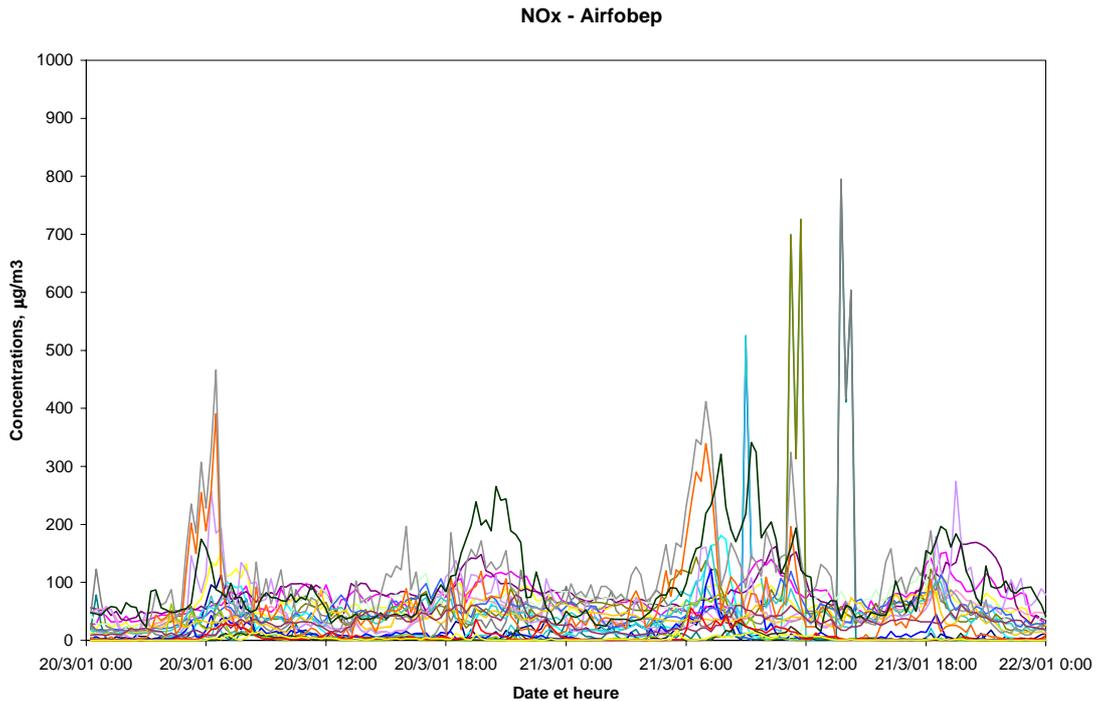


Figure 19 : Airfobep – 20 & 21mars 2001 – oxydes d’azote

Station	Heure du max	Concentration en NO, µg/m ³
Port de Bouc EDF	7h00	339
Salon de Provence	7h45	273
	9h15	284
Istre	9h00	507
Martigues Ile	11h15	700
	11h30	318
	11h45	716
Martigues ND des Marins	13h45	791
	14h00	411
	14h15	597

Tableau 1 : maxima en NO autour de l’Etang de Berre – 21 mars 2001

Remarque : les maximum en NO se sont produits plus au sud encore que l’ozone, les pics correspondant aux valeurs les plus élevées sont très brefs (une demi-heure) et sont survenus quasiment en même temps que le maximum en ozone : si un phénomène de photochimie est en cause, il a dû être particulièrement rapide.

AIRFOBEP - 20 & 21 mars 2001

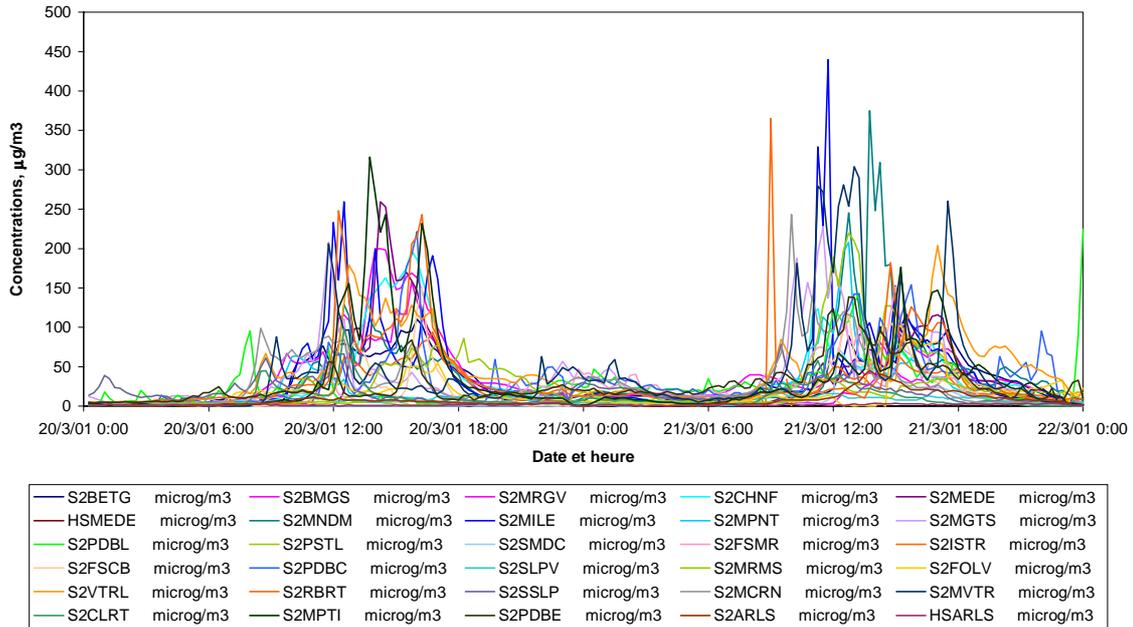


Figure 20 : concentrations en SO2 - Airfobep

Hydrocarbures - Airfobep

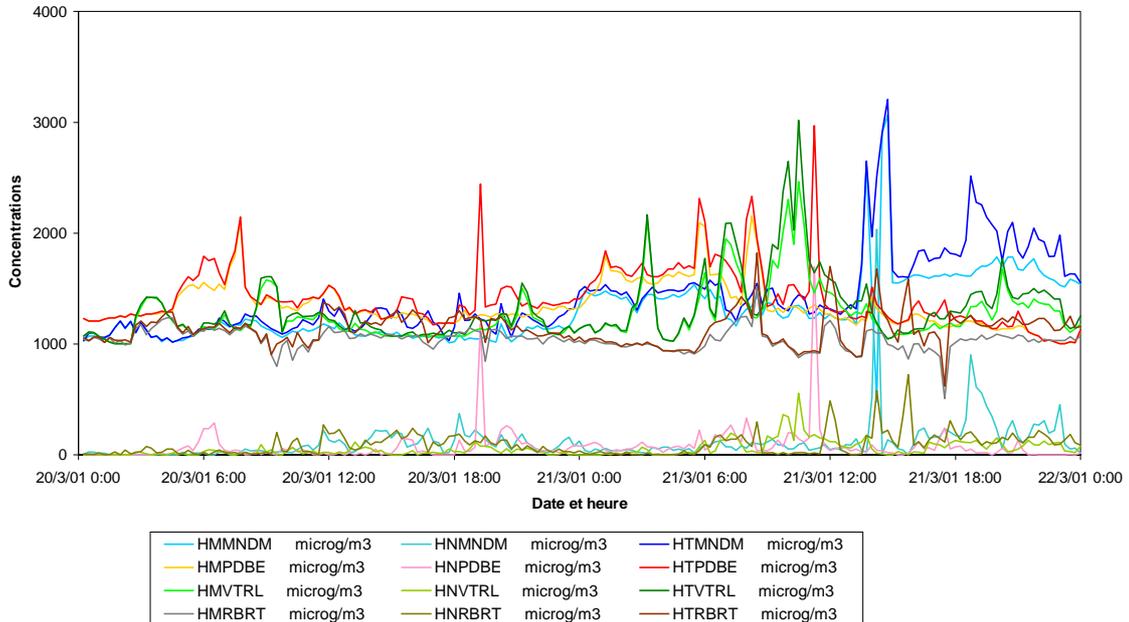


Figure 21 : hydrocarbures - Airfobep

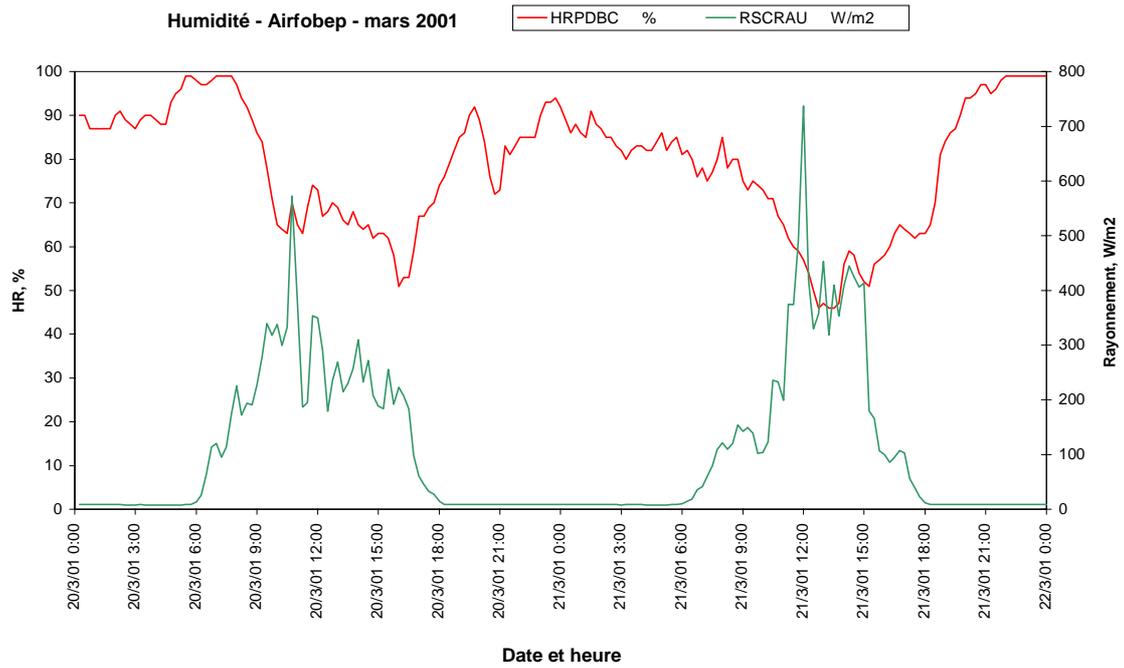


Figure 22 : humidité et rayonnement (Airfobep) lors de l'épisode du 21 mars 2001

L'humidité était un peu plus faible dans la journée du 21 mars que la veille, et le rayonnement solaire un peu plus élevé, mais sur une durée plus courte. Est-ce suffisant pour déclencher la photochimie, malgré les vitesses rapides rencontrées dans cet environnement particulier (liées à des précurseurs très réactifs : voir la note des associations de PACA en annexe C) ? C'est pourquoi, en première hypothèse, nous avons pensé à une intrusion d'ozone stratosphérique. Des arguments en faveur de chaque hypothèse sont donnés en Tableau 2. Ils permettront peut-être d'affiner l'interprétation, et de corrélérer ce cas à d'autres.

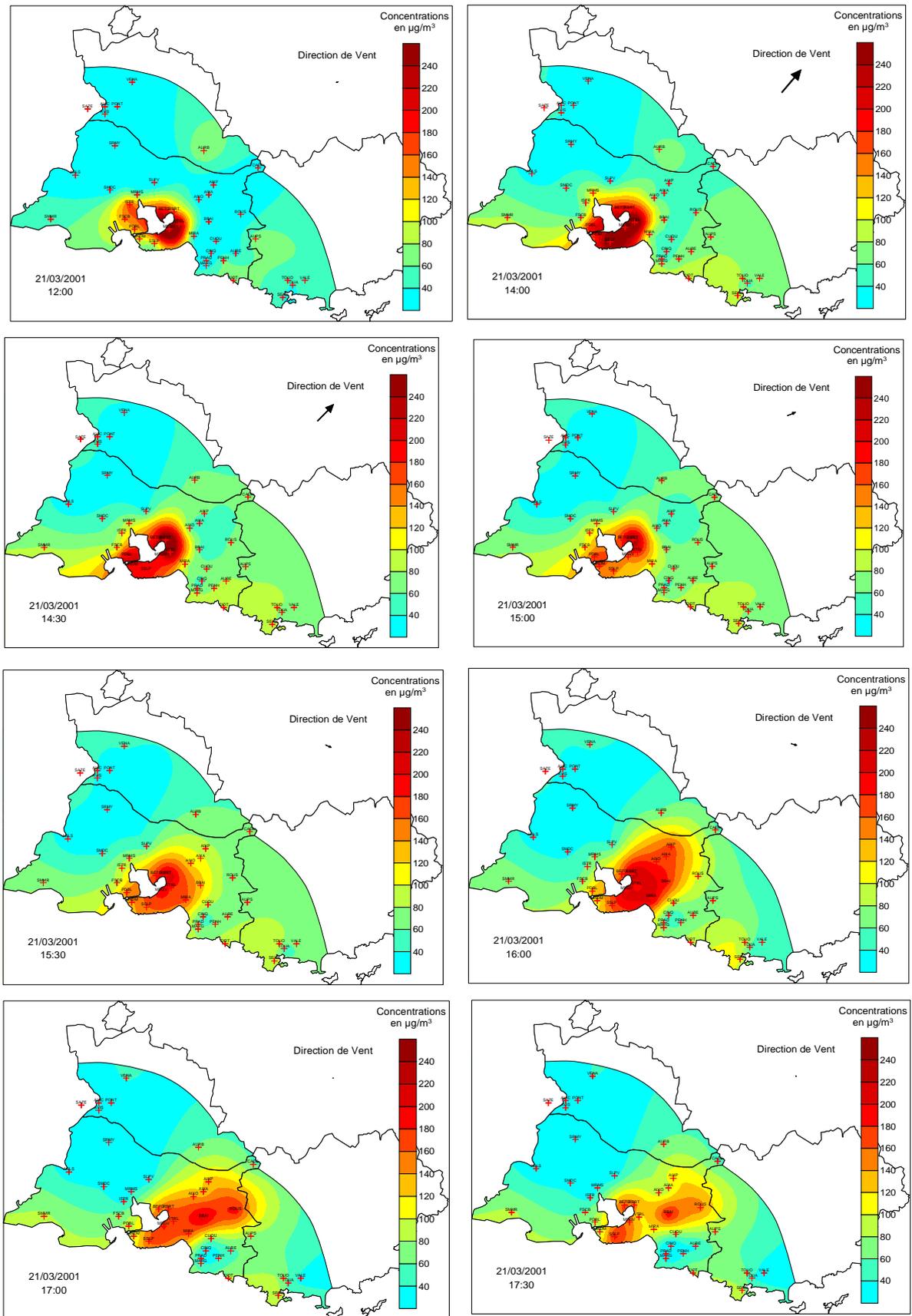


Figure 23 : modélisation de l'épisode du 21 mars (fourni par Airmaraix)

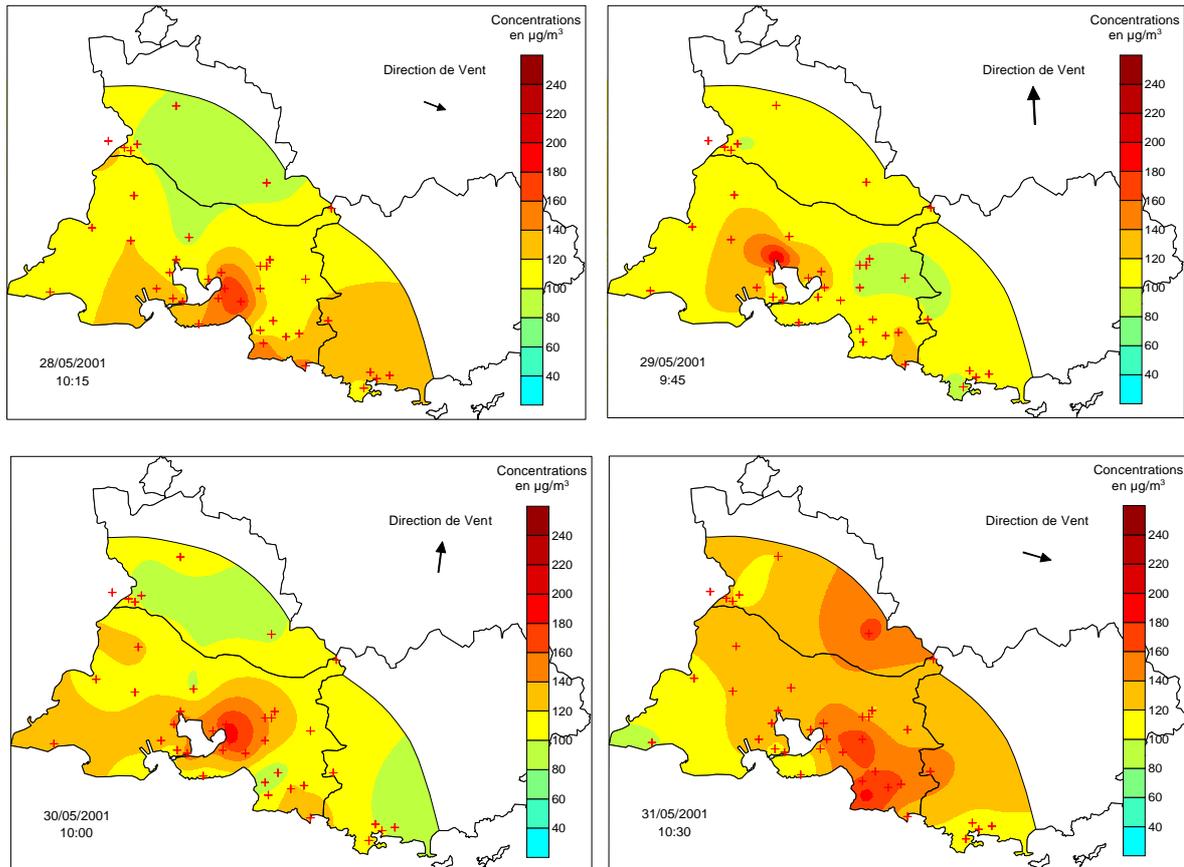


Figure 24 : démarrage d'épisodes d'ozone – 28 au 31 mai 2001 (aimablement fourni par Airmaraix)

Episode photochimique	Intrusion d'ozone
<p>Pour : Présence d'émissaires importants dans la région Pics (très pointus) d'hydrocarbures et de NOx avant et après le maximum en ozone</p>	<p>Pour : Période de l'année (printemps) Précurseurs classiques (COV, NOx) et conditions météo. peu différents par rapport à la veille Humidité relative au sol un peu plus faible que la veille (air strato ?)</p>
<p>Contre : Forme du pic (très pointu : montée et descente rapide) Temps couvert (rayonnement solaire peu différent de la veille, de l'ordre de 200 W/m²) Démarrage du phénomène très tôt le matin Pas de transport vers les alentours malgré le vent à 14 h</p>	<p>Contre : Phénomène très localisé, et au-dessus de l'étang de Berre (émissaires) Phénomène localisé au niveau de la mer (altitude 0) Couche d'air inférieure à 1 km bien stratifiée (selon Airmaraix)</p>

Tableau 2 : recensement des arguments en faveur des deux hypothèses

Allure de l'épisode à AIR LANGUEDOC ROUSSILLON :

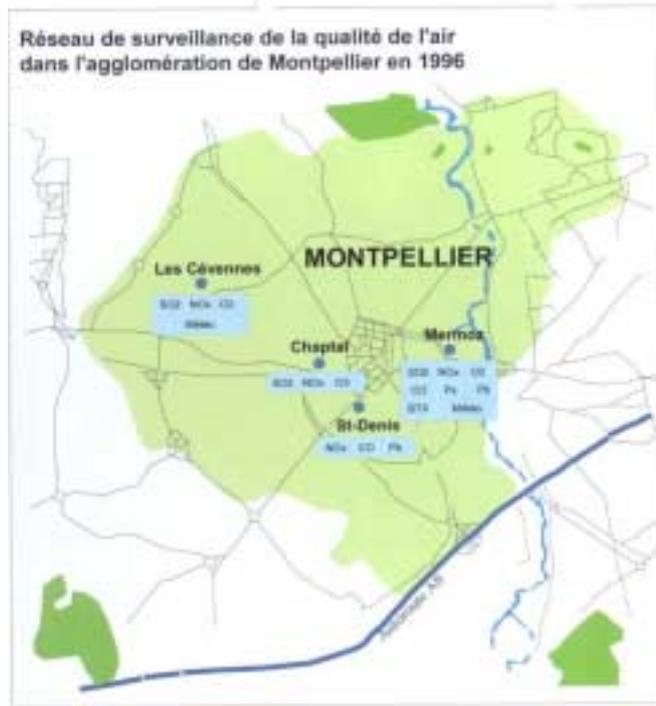


Figure 25 : implantation des stations de Montpellier (1996)

Ozone- AIR L R - 20 et 21 mars 2001

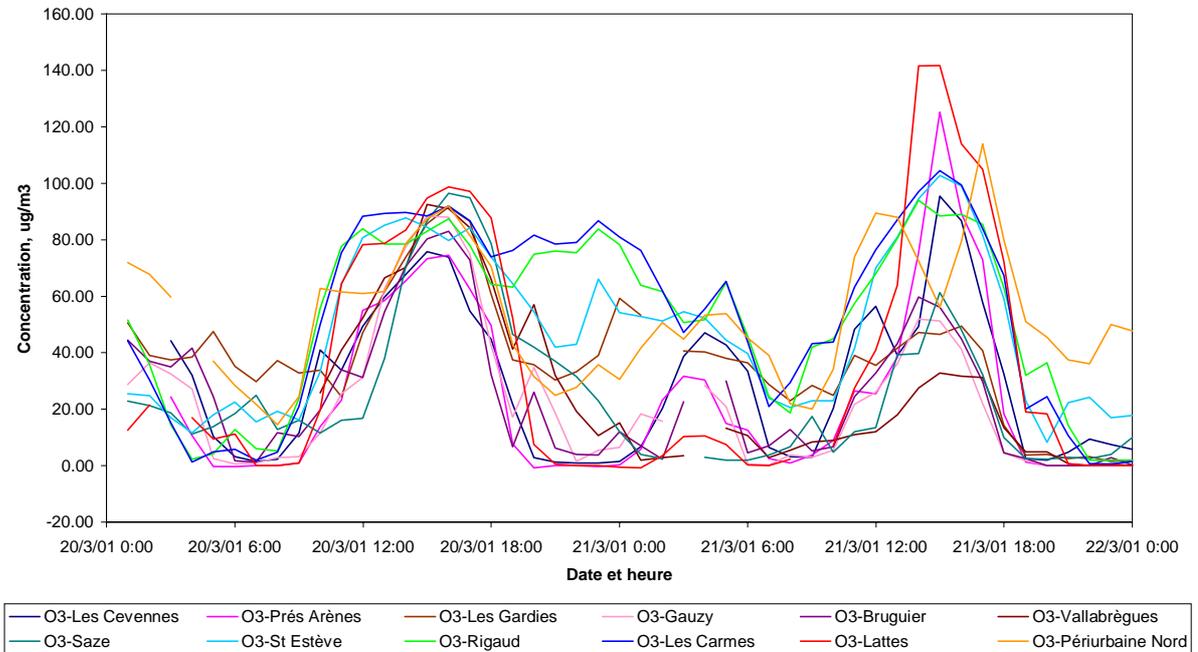


Figure 26 : Air L-R, 20 & 21 mars 2001 : ozone

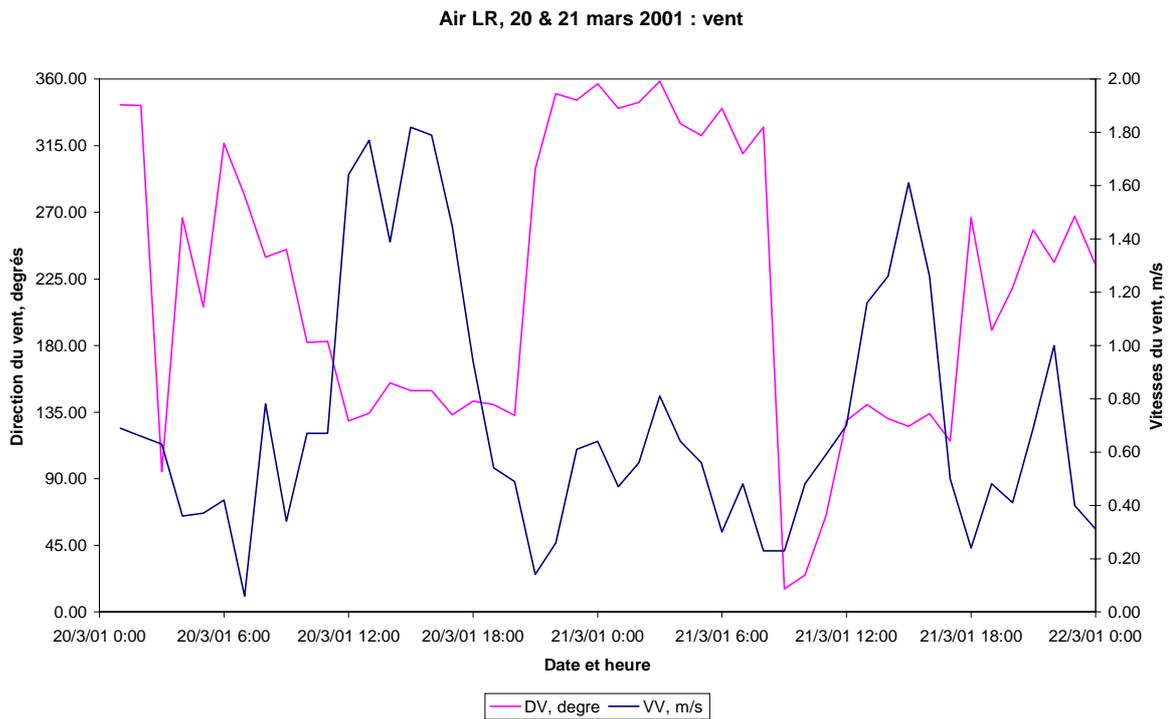


Figure 27 : direction et vitesse du vent à Montpellier le 21 mars 2001

Sur les analyseurs d’Air LR les concentrations relevées sont plus faibles, cependant la forme du pic, très différente de celle de l’ozone photochimique de la veille, montre qu’il devrait s’agir du même phénomène que sur les stations d’AIRFOBEP : voir Figure 26. Le matin, avant les pics correspondant à ce phénomène, le vent était orienté au N-E puis à l’est, et relativement soutenu. Néanmoins, si on regarde la Figure 23, le nuage d’ozone a eu tendance à se déplacer dans l’après-midi vers le Nord-Est, donnant des valeurs élevées à Aix-en-Provence, qui est à l’opposé des stations d’Air LR. Il n’est donc pas évident que les quelques valeurs anormales en ozone à Air LR viennent du nuage créé autour de l’Etang de Berre. Cependant un phénomène météo particulier aurait pu lui, concerné toute la région, aurait pu créer ces épisodes semblables.

Poursuite de l’étude du cas du 21 mars 2001 :

Nous essaierons de pousser l’interprétation plus loin, entre autres en travaillant station par station sur les différents polluants, en essayant de compléter les données météo (y compris par des profils verticaux s’ils sont accessibles), et enfin en essayant de corréler cet épisode à d’autres cas. Il fait d’ailleurs l’objet d’études de la part d’autres organismes, notamment le LISA, dont nous nous rapprocherons.

5.7 AUTRES CAS

Un certain nombre de fichiers sont toujours en cours d'étude : en particulier, plusieurs autres phénomènes au Havre, également deux exemples de pics (ozone + NO₂) ou (ozone + particules) à AREMA Lille Métropole (Isabelle SAGNIER) et plusieurs cas en décembre 2000 – janvier 2001 à AIRMARAIX (F. LEVAUDEL, D. ROBIN).

Air LR nous a également fourni les fichiers de plusieurs pics élevés relevés sur une station de Montpellier en 1996, qui a été fermée depuis. Un des cas, en avril, pourrait également correspondre à une intrusion d'ozone stratosphérique. L'autre, en fin d'été, sur les deux analyseurs (des deux types : Environnement SA et TEI) placés dans la station, serait dû soit à un interférent, soit à un problème sur la ligne de prélèvement (désorption de la ligne ou du mur voisin). Ces cas ne seront pas détaillés ici mais seront repris dans le recensement général qui est en cours.

Le dépouillement de tous ces cas (pour lesquels nous aurons parfois besoin de données supplémentaires) donnera lieu à l'établissement d'un tableau général de synthèse qui devrait permettre de trouver un certain nombre de corrélations. Nous solliciterons à nouveau les associations pour valider avec elles les hypothèses d'attribution, et pensons essayer de programmer une journée d'échange sur cette étude dans le courant du premier semestre 2002.

6. CONCLUSION - PERSPECTIVES

Nous avons pu déterminer plusieurs pistes permettant d'attribuer les concentrations élevées d'ozone inexplicables. Ces concentrations sont souvent liées à des valeurs élevées d'autres polluants. Le caractère systématique de ces associations de polluants devrait permettre de caractériser certains cas. L'intrusion d'ozone stratosphérique est également assez caractéristique et compte-tenu de l'abondante littérature sur le sujet, devrait pouvoir être repérée assez facilement même si tous les paramètres utiles (dont la météo d'altitude) ne sont pas toujours accessibles. De même, la présence d'interférents est parfois bien déterminée. Il reste cependant un certain nombre de cas qui résistent à l'examen a posteriori, et parmi ceux-ci il en restera qui ne trouveront pas d'explication. Si cependant on peut attribuer une grande partie des phénomènes, on sera en mesure de mieux définir pourquoi on invalide ces données de mesure, et on pourra parfois rechercher l'autre polluant (lorsqu'il s'agit d'un interférent notamment). La poursuite de la bibliographie menée en parallèle avec les études de cas servira de base à la rédaction d'un guide (du type de celui publié par l'EPA, mais spécifique à l'ozone) qui devrait aider les associations à caractériser ces phénomènes.

7. REFERENCES

- ¹ **Guideline on the identification and use of air quality data affected by exceptional events.** EPA-450/4-86-007, July 1986
- ² **Determination of ozone by ultraviolet analysis.** A new method for Volume II, Ambient Air Specific Methods, Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems. Final draft, May 1997 (remarque : la version définitive n'est toujours pas accessible sur Internet)
- ³ **Guideline on ozone monitoring site selection.** EPA-454/R-98-002, August 1998
- ⁴ **Laboratory study to explore potential interferences to Air Quality monitors.** EPA-454/C-00-002, December 1999
- ⁵ **GODET Y. :** « Evaluation d'un analyseur d'ozone par absorption UV ». Rapports INERIS-LCSQA, ref. 737/95 (Environnement SA O3 41M) et 740/95 (ThermoEnvironmental Instrument 49C), 1995
- ⁶ **KLEINDIENST, HUDGENS, SMITH, McELROY, BUFALINI :** « Comparison of chemi-luminescence and UV ozone monitor responses in the presence of humidity and photochemical pollutants ». J. Air Waste Manage. Assoc., vol 43, pp 213-222, 1993
- ⁷ **KLEINDIENST, McIVER, OLLISON :** « A study of interferences in ambient ozone monitors ». A&WMA meeting in Research Triangle Park, pp 215-225, mai-97
- ⁸ **MADDY :** « Evaluating a heated metal scrubber's effectiveness in preventing ozone monitor's anomalous behavior during hot and humid ambient sampling ». A&WMA 92th annual meeting, June 99, St LOUIS, paper 99-451 (11 p.), 1999
- ⁹ **LAGESSON, LAGESSON-ANDRASKO , ANDRASKO, BACO :** « Identification of compounds and specific functional groups in the wavelength region 168-330 nm using gas chromatography with UV detection ». J. Chromatography A, vol 867, pp 187-206, 2000.