



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Etude des interférents sur la mesure de l'ozone

Rapport final

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de
l'Air

Convention 31/2001

I. ZDANEVITCH

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

Décembre 2002

Etude des interférents sur la mesure de l'ozone

Rapport final

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de
l'Air

DECEMBRE 2002

**PERSONNES AYANT PARTICIPE A L'ETUDE :
ISABELLE ZDANEVITCH – ALEXIS MOQUET**

Ce document comporte 40 pages (hors couverture et annexes).

	Rédaction	Vérification	Approbation
NOM	Isabelle ZDANEVITCH	Rémi PERRET	Martine RAMEL
Qualité	Ingénieur de l'Unité Qualité de l'Air	Responsable de l'Unité Qualité de l'Air	Responsable du LCSQA
Visa			

TABLE DES MATIERES

1. RÉSUMÉ	3
2. INTRODUCTION	4
3. ETAT DE L'ART	4
3.1 Guide de l'US EPA sur les événements exceptionnels.....	5
3.2 Caractérisation de cas d'intrusion d'ozone stratosphérique.....	7
3.3 Ozone formé par photochimie, sous le vent d'une zone d'émission de précurseurs (comme une zone industrielle).	8
3.4 Interférents potentiels.....	9
3.5 Conclusion de l'étude documentaire.....	14
4. ETUDE EN LABORATOIRE DE COV POTENTIELLEMENT INTERFERENTS	14
4.1 Réalisation des essais :.....	16
4.2 Résultats	16
4.3 Conclusion des essais en laboratoire :.....	17
5. ETUDES DE CAS SUR SITE	18
5.1 ATMO CHAMPAGNE – ARDENNE	18
5.2 AIR NORMAND – LE HAVRE	22
5.3 Pics de l'année 2002 au Havre	25
5.4 Récapitulatif des différents cas	28
5.5 Conclusions de l'étude des cas fournis par les AASQA :.....	36
6. GUIDE POUR L'INTERPRÉTATION DES PICS	36
7. CONCLUSION	39
8. RÉFÉRENCES	40

1. RESUME

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 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, pendant des durées brèves, de un quart d’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 US EPA 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’attribution¹ 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’apparition de pics d’ozone intenses et brefs peut être due à différents phénomènes :

- intrusion d’ozone stratosphérique ; nous avons rassemblé une littérature qui est abondante sur ce sujet,
- transport d’ozone formé ailleurs (sous forme de bouffée) ou photochimie locale très rapide,
- interférent (mercure, composés organiques, aérosols...).

L’étude des données fournies par les associations a permis dans de nombreux cas de retrouver la source probable du pic. Mais le traitement des cas ayant eu lieu après la survenue du phénomène, l’attribution des pics à cette source précise n’est malheureusement pas sûre à 100 %.

¹ **Attribution** : terme que nous utiliserons à propos d’un pic dont on a pu identifier la cause, par exemple présence attestée d’un interférent de type solvant ou mercure

2. INTRODUCTION

L'INERIS a été contacté au début de l'année 2000 par deux associations (Atmo Champagne Ardennes et Air Normand) qui ont eu, sur au moins une station à chaque fois, 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 avaient observé ce phénomène, et que d'un réseau à l'autre, ces pics n'étaient pas traités de la même manière : certains réseaux les invalidaient purement et simplement, alors que d'autres souhaitaient 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 et d'autres références sur le sujet,
- rassembler le maximum de données sur des cas réels fournis par les AASQA, de façon à mettre en évidence d'éventuelles récurrences,
- la mesure étant réalisée à l'aides 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 des essais en laboratoire des composés interférents les plus pertinents, afin de déterminer leurs coefficients de réponse.

L'ensemble de ces informations a conduit à l'élaboration d'un guide permettant aux AASQA de traiter ces pics atypiques.

3. ETAT DE L'ART

La bibliographie sur la survenue de concentrations élevées d'ozone dans la troposphère est abondante, mais il existe en réalité peu d'études qui traitent spécifiquement des événements exceptionnels et des pics très brefs. Un des documents les plus anciens est le guide de l'US EPA (1986), « Guideline on the identification and use of air quality data affected by exceptional events ». Ce guide est toujours appliqué.

3.1 GUIDE DE L'US EPA SUR LES EVENEMENTS EXCEPTIONNELS

Ce guide traite le problème d'événements particuliers en matière de polluants atmosphérique, détectés par les analyseurs en continu. Il n'est pas spécifique à l'ozone, mais a été complété par plusieurs autres études sur l'utilisation, l'implantation et les problèmes d'interférents, spécifiquement sur les analyseurs d'ozone (voir paragraphes suivants). Les Etats-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.

Le guide de l'US EPA a été élaboré à partir du souci des autorités fédérales, nationales et locales américaines 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 »).

Le problème traité par ce guide est la difficulté de respecter les normes américaines 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 spécifique 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 correspond à repérer les données par une marque particulière : il pourrait être intéressant de définir un terme équivalent adéquat en français. Le repérage de ces données permet de les examiner et de déterminer s'il y a lieu de les exclure de la stratégie de réglementation. L'« affectation » de ces données (donc leur repérage par un indice spécifique, et qui dépend de la nature de l'événement), est de la responsabilité des agences locales et nationales de surveillance de la qualité de l'air. Celles-ci 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 Etats-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 accident 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 aucun critère de référence n'ait pu être établi 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).

Dans ce guide, seule l'intrusion stratosphérique d'ozone étant retenue comme événement exceptionnel, cette « affectation » ne couvre pas tous les cas possibles de concentrations apparentes élevées indiquées par les analyseurs. En effet, au moins deux autres types de cas sont possibles :

- l'ozone peut être formé par photochimie, sous le vent d'une zone d'émission de précurseurs, soit localement (il s'agit alors de photochimie rapide), soit formé ailleurs et transporté par une masse d'air relativement stable,
- il peut s'agir d'un interférent, composé qui se comporte, au niveau de l'analyseur en continu, comme l'ozone.

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.

3.2 CARACTERISATION DE CAS D'INTRUSION D'OZONE STRATOSPHERIQUE

Ce phénomène apparaît au niveau d'un repli de la tropopause, lui-même associé au jet stream : courant d'air violent entre deux masses d'air, l'une chaude et l'autre froide (SORENSEN et al, 2001). Le repli de la tropopause se produit le long du jet stream, et l'intrusion de la stratosphère vers la troposphère commence au niveau de la convergence des masses d'air créant le jet stream : voir Figure 1. Ce phénomène est d'autant plus marqué que les gradients de températures entre masses d'air sont élevés. Il se produit donc plus fréquemment en hiver. Les recensements de ces intrusions montrent qu'elles se produisent très souvent : 195 cas ont été identifiés sans ambiguïtés, sur une période de 10 ans, au sommet du Zugspitze (Bavière) : ELBERN et al, 1997.

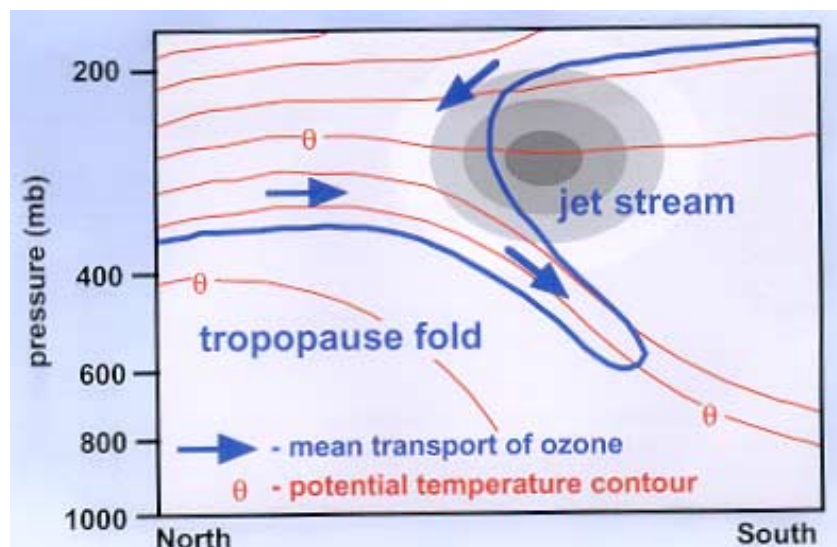


Figure 1 : schéma d'une intrusion stratosphérique (FAST et al, 1997)

L'intrusion d'air stratosphérique se caractérise donc par une humidité relative très faible (on peut dans certains cas descendre de 100 jusqu'à peine 20 % HR), bien que ce paramètre seul ne suffise pas à indiquer qu'il s'agit d'une intrusion stratosphérique. Il faut en même temps qu'il y ait une montée brutale, par exemple, de la concentration en ozone. L'air stratosphérique se caractérise par une grande stabilité ; dans la troposphère libre, il y a beaucoup moins de polluants susceptibles de dégrader l'ozone que dans les couches près du sol : la masse d'air en question peut ainsi présenter des concentrations en ozone stables sur plusieurs jours. D'autres paramètres météo (température, vitesse et direction des vents, stabilité des masses d'air...) apportent également des indices supplémentaires.

Ce phénomène est délicat à caractériser parce 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.

3.3 OZONE FORME PAR PHOTOCHEMIE, SOUS LE VENT D'UNE ZONE D'EMISSION DE PRECURSEURS (COMME UNE ZONE INDUSTRIELLE).

Normalement, l'origine d'une masse d'air à forte concentration en ozone peut être très éloignée du point de mesure, puisqu'il faut un certain temps : au minimum 4 heures, pour que les précurseurs donnent naissance à l'ozone. De plus, la réaction étant photochimique, il n'y a pas de création d'ozone la nuit, et il faut attendre d'avoir un rayonnement suffisant pour que la formation d'ozone démarre. D'où le postulat que l'on ne devrait pas rencontrer de pics d'ozone photochimique tard dans la nuit ou très tôt le matin. Cependant, la présence de précurseurs très réactifs à des niveaux élevés, associée à des conditions météorologiques particulières (faibles vents, donc pas de dispersion des précurseurs) peut conduire, dès que le rayonnement solaire est suffisant, à des concentrations très importantes en ozone. Ces précurseurs réactifs se trouveront en concentrations élevées principalement dans des zones fortement industrialisées, comme la région de Fos-Berre, la zone du Havre ou la région Nord (au voisinage de Henin-Beaumont par exemple). Ainsi, le pic d'ozone très important du 21 mars 2001 dans la région de Fos-Berre, dont on pouvait penser qu'il était dû à une intrusion stratosphérique (ZDANEVITCH, 2001), a pu être attribué à la présence de précurseurs réactifs (LASRY, 2002). De tels cas ont également été rapportés par Air Normand sur la zone du Havre- Notre Dame de Gravenchon : la montée en ozone est très rapide, mais puisqu'il s'agit d'une réaction photochimique, la descente en concentration est beaucoup plus lente, et on peut suivre cette décroissance lors du déplacement de la masse d'air, d'une station de mesure à une autre, en suivant la direction des vents.

Si 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 lors du pic d'ozone –NO₂ 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).

3.4 INTERFERENTS POTENTIELS

En-dehors des cas de transport d’ozone formé ailleurs, ou de photochimie rapide, les pics brefs et intenses peuvent être dus au passage d’un interférent sur l’analyseur. Plusieurs études ont été menées sous l’impulsion de l’US EPA pour étudier l’effet de ces interférents et de l’humidité, tant sur les analyseurs fonctionnant par chimiluminescence que par absorption UV.

3.4.1 Définition de l’interférence ; effets

Afin de définir quels seront les interférents potentiels, il faut reprendre le fonctionnement des analyseurs. Nous ne nous intéresserons qu’aux analyseurs UV, qui représentent la plus large diffusion en France. Ils sont également très utilisés aux Etats-Unis, d’où la publication par l’EPA d’une trame permettant aux opérateurs d’établir les procédures qualité pour l’utilisation de ces matériels (McELROY et al, 1997). 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 sans le traiter, à part une filtration (présence optionnelle d’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 MnO₂, 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 alternativement 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 (McELROY, 1997). 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 facile à expliquer, des problèmes 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 plus, les gouttelettes ou les particules peuvent être retenues par le scrubber. La survenue simultanée de ces deux comportements conduit donc à une interférence. Si les effets dus à l’humidité ont été étudiés, nous n’avons trouvé aucune référence qui traite le cas des aérosols. C’est pourquoi ce phénomène fait l’objet d’un projet LSCQA en 2003.

On peut également observer une interférence négative (diminution du signal dû à l’ozone) si l’élimination de l’ozone dans le canal « référence » est incomplète (le fonctionnement du scrubber est ainsi critique) ou s’il y a réaction entre l’ozone de l’air et d’autres composés, ou absorption de l’ozone, dans les tuyauteries, sur les filtres ou dans la chambre de mesure, ce qui a pour effet de diminuer le signal dû à l’ozone.

3.4.2 Effets de l’humidité

D’après Mc ELROY (1997), en règle générale les analyseurs d’ozone récents présentent peu de variation du signal avec l’humidité, même lorsqu’il y a condensation dans les lignes. La vapeur d’eau ne peut avoir d’effet que dans des conditions particulières :

- condensation dans différentes parties de l’analyseur (y compris au niveau du scrubber),
- condensation d’eau sur des micro-rayures des fenêtres optiques de la chambre de mesure,
- intervalle de temps pour que les deux canaux de mesure présentent la même humidité relative,
- transitoires lors de variations rapides d’humidité relative.

La condensation peut avoir lieu préférentiellement lors de la mesure de l’échantillon, et non de la référence (air « zéro »), ce qui induit une interférence positive.

De fortes valeurs d’humidité relatives peuvent également affecter le passage à travers le scrubber de gaz absorbant à 254 nm, comme les composés aromatiques.

Pour éviter ces problèmes, Mc ELROY recommande de garder l’intérieur de l’analyseur et les lignes de prélèvement à une température supérieure au point de rosée, qui peut excéder 25 °C en cas d’après-midi d’été chaude et humide, en bord de mer (ce cas a effectivement été rencontré par Qualitair). Il faut également éviter que l’air froid des climatiseurs arrive directement sur l’analyseur ou sur les lignes, et vérifier fréquemment qu’il n’y a pas de condensation dans ces lignes, surtout lorsque le point de rosée est élevé. Aux Etats-Unis, la mise en route automatique –et cyclique- des climatiseurs a ainsi été mise en évidence par des variations cycliques du signal associées (MADDY, 1999).

3.4.3 Mercure

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 : il semble que le mercure soit retenu par le scrubber en MnO₂. 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 µg/m³ de mercure, varie de 130 à 230 µg/m³ selon les concentrations en mercure et le modèle d’analyseur, (GODET, 1995).

3.4.4 Composés organiques absorbants dans l'UV

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.

On trouve dans la littérature des données sur l'absorption d'un certain nombre de composés ou groupements fonctionnels dans la région autour des 250 nm (LAGESSON et al, 2000). 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.

Néanmoins, la transformation de ces composés au sein de l'analyseur peut donner naissance à d'autres produits qui eux, sont retenus par le scrubber et causeront une interférence. Donc, 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 la bande étroite de la lampe à mercure, par rapport au spectre d'absorption classique de ces composés, généralement établi sur la phase liquide.

Pour éviter ces problèmes d'interférents, comme il est quasiment impossible de se débarrasser de ces produits (les aromatiques par exemple) sans affecter la concentration en ozone, Mc ELROY (EPA, 1997) recommande de ne pas placer ces analyseurs UV près de sources potentielles, comme :

- des usines produisant des asphaltes, les opérations d'asphaltage, les usines chimiques et sources similaires,
- les grands parkings et les larges surface asphaltées qui peuvent relarguer des aromatiques par temps très chaud,
- les sources locales fortement motorisées, les stations services, réservoirs d'hydrocarbures, aéroports, tunnels etc, ainsi que les zones à fort trafic,
- les zones fortement urbanisées où les concentrations en toluène peuvent être élevées,
- les zones d'épandage d'herbicides et de pesticides dont les solvants sont des aromatiques.

Pour ces cas, Mc ELROY recommande d'utiliser plutôt un analyseur non-UV (chimiluminescence ou DOAS...)

3.4.5 Nouveaux types de scrubber

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. L'utilisation de scrubbers chauffés améliore le problème des cycles provenant du déclenchement de la régulation de la climatisation de l'abri de l'analyseur (MADDY, 1999).

Un rapport de l'US EPA (1999) donne les résultats d'une étude concernant un éventuel empoisonnement par l'H₂S, et toujours de possibles interférences dues à certains COV et au mercure, sur des analyseurs à scrubbers chauffés. Les essais et modèles étaient les suivants :

- 1) **Empoisonnement par l'H₂S** : deux analyseurs, un API (scrubber en métal chauffé) et un HORIBA modèle APOA 360 (laine d'argent chauffée), analyseur qui présentait les meilleurs résultats lors de l'étude de MADDY, mais non encore commercialisés lors de ces essais. Ces deux appareils ont été exposés à une concentration en H₂S de 1 ppmv pendant 16 jours, ce qui correspond à 5 ppbv pendant 8,5 ans. Aucune baisse sur l'élimination totale d'ozone (servant à réaliser l'air « zéro ») n'a été décelée, et ce pour des concentrations en ozone de 100, 200, 500 et 1000 ppbv : il n'y a aucun effet d'empoisonnement décelable.
- 2) **Interférence par les COV et le mercure** : 4 analyseurs : TEI 49 à scrubber MnO₂, DASIBI 1008 PC UV (métal chauffé), BENDIX (chimiluminescence), et HORIBA APOA 360. Les variations de la réponse en ozone ont été exprimées par rapport au signal de l'analyseur par chimiluminescence, très stable sur l'ensemble de ces essais.
 - Expositions simultanées de 8 h à de l'ozone (75 ppbv) et de l'o-crésol (25 ppbv) : très peu de variation (au plus, de 4 %, sur l'analyseur à scrubber MnO₂)
 - Expositions, dans les mêmes conditions, à de l'ozone et de l'o-nitrotoluène (24 ppbv), avec des taux d'humidité variables (25 et 75 % HR). A faible HR, sur l'analyseur TEI il y a apparition d'un transitoire sur une heure : le signal augmente de 50 %, puis descend et se stabilise à la valeur 75 ppbv. Ce phénomène se produit en sens inverse lors de l'arrêt de la génération de l'interfèrent : pendant une heure, l'analyseur indique un signal d'ozone réduit de 50 %, puis remonte pour se stabiliser à 75 ppbv. L'analyseur à métal chauffé (DASIBI) montre un petit effet : augmentation du signal de l'ordre de 10 %, mais sur toute la durée de l'exposition, et redescend bien à 75 ppbv d'ozone dès l'arrêt de l'exposition à l'interfèrent. L'analyseur HORIBA reste stable à 75-76 ppbv tout le long de l'essai. A forte humidité relative, l'effet est beaucoup plus limité, puisqu'il est au maximum de 5 % (transitoire du TEI), et inférieur à 3 % sur les autres analyseurs.
 - Expositions simultanées de 8 h à de l'ozone (75 ppbv) et du mercure (0,04 ppbv) : l'effet d'interférence positive est cette fois, nettement plus marqué pour les deux analyseurs à métal chauffé, puisqu'il est de l'ordre de 25 à 50 % tout au long de l'exposition au mercure, en faible comme en forte humidité, alors que pour le scrubber MnO₂ il est limité à 6 % à 75 % HR, et de 9 à 16 % à 25 % HR.

En conclusion, les nouveaux analyseurs UV à scrubber en métal chauffé se comportent mieux que les analyseurs classiques vis-à-vis de l'humidité et des COV, mais sont nettement moins bons en présence de mercure, probablement à cause de l'affinité du mercure pour les métaux nobles : il disparaît donc de la voie « zéro », ce qui induit une interférence positive.

Parmi les analyseurs disponibles en France et équipant les stations de mesure des AASQA, à notre connaissance, les modèles O3 41M d'ENVIRONNEMENT SA et 49C de THERMOENVIRONMENTAL – MEGATEC, ont un scrubber classique en MnO₂. En revanche, le nouveau modèle de SERES : OZ 2000, a un scrubber en métal chauffé.

3.4.6 Etudes sur analyseurs d'ozone, de COV absorbant à 254 nm

Parmi les composés qui donnent une interférence forte, KLEINDIEST et al (1997) ont étudié ceux indiqués dans le Tableau 1. Le signal en équivalent ozone est fonction de l'absorbance (déterminée expérimentalement par KLEIDIENST), et de la rétention du composé par le scrubber. Plus l'absorbance est élevée, et proche, voire supérieure à celle de l'ozone, en même temps que le composé sera retenu par le scrubber, plus le signal équivalent en ozone sera fort. Par exemple, l'absorbance du styrène étant 1,13 fois celle de l'ozone, et le styrène étant complètement retenu ou détruit au niveau du scrubber, le signal équivalent en ozone sera de 113 %, c'est-à-dire que la présence dans l'air de 100 ppbv de styrène donnera un affichage « ozone » de 113 ppbv. KLEINDIEST et al citent des polluants normalement présents en concentrations assez élevées à l'air ambiant, qui ne présentent pas d'interférence notable, mais dont les produits de réaction (par photo-oxydation notamment) peuvent eux être des interférents. 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.

Composé	Absorbance (L/mol•cm)	% retenu par le scrubber	Signal en équivalent ozone, %
Ozone	3200	100	100
Benzène	93,3	0	0
Toluène	137	0	0
o-, m-, p-xylène	140-200	0	0
1,2,4-triméthylbenzène	162	0	0
Styrène	3600	100	113
2,5-diméthylstyrène	4710	100	147
Naphtalène	3700	100	116
Benzaldéhyde	230	<10	<1
o-crésol	599	98	18,7
2,4-diméthylphénol	587	100	18,3
2-nitrotoluène	2590	97	78,4
2-methyl-4-nitrophénol	4440	100	139

Tableau 1 : signal en équivalent ozone pour différents COV (KLEINDIEST et al, 1997)

3.4.7 Paramètres déterminant l'interférence

Le phénomène d'interférence 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 :

- poussières fines qui passent à travers le filtre à l'entrée de l'analyseur d'ozone,
- un composé organique volatil absorbant dans l'UV, soit adsorbé sur les poussières et qui est libéré dans la chambre de mesure (cas cité par une chargée d'étude de Bourgogne), ou qui peut se trouver en même temps présent dans l'air sous forme gazeuse et particulaire (comme les HAP), soit qui est détruit ou transformé au niveau du scrubber.

Dans le cas d'un pic simultané sur un analyseur de « dioxyde de soufre », il peut s'agir d'un composé organique volatil, qui semble être interférent à la fois des analyseurs d'ozone et des analyseurs de SO₂, comme les solvants des peintures (cas cité par Air Normand).

3.5 CONCLUSION DE L'ETUDE DOCUMENTAIRE

On voit donc que les sources possibles d'artefacts sur la mesure de l'ozone sont nombreuses et complexes, et que l'attribution des valeurs relevées à l'une ou l'autre des différentes causes nécessite d'avoir des informations détaillées, tant en ce qui concerne le nombre d'analyseurs d'ozone ayant indiqué un pic atypique, que la météorologie (direction et vitesse du vent, ensoleillement, températures, humidité relative, pluies) et que les autres polluants, sur un laps de temps assez long avant le phénomène : au moins les 24 heures précédentes. Il convient 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. L'étude de l'ensemble de ces informations doit permettre de remonter, avec de bonnes chances, à l'origine du phénomène.

4. ETUDE EN LABORATOIRE DE COV POTENTIELLEMENT INTERFERENTS

Rappelons qu'un composé, pour être un interférent sur un analyseur d'ozone par spectrométrie UV, doit :

- absorber le rayonnement UV au moins autant que l'ozone à la longueur d'onde des analyseurs, ce qui dépend de la section efficace de la molécule par rapport à celle de l'ozone,
- être détruits par le scrubber qui fournit l'appareil en air de référence,

- et être susceptibles de se trouver dans l’air ambiant à des concentrations suffisantes pour être détectés par les analyseurs.

Le second point ne peut être déterminé que par des essais. En revanche, la section efficace de composés organiques peut être trouvée dans la littérature. Nous avons accès à deux types d’informations : la section efficace de la molécule, qui donne une idée de son absorption dans l’UV à la longueur d’onde considérée, trouvée dans les banques de données d’absorption UV, et l’absorbance réelle mesurée dans la chambre de l’analyseur (donnée par KLEIDIENST et al., 1997) : voir Tableau 2.

Composé	Section efficace, $\text{cm}^2/\text{molecule}$	Absorbance selon Kleindienst et al, $\text{l/mol}\cdot\text{cm}$	% retenu par le scrubber, selon Kleindienst et al
Ozone	$1,2 \cdot 10^{-17}$	3200	100
Phenol	$1,3 \cdot 10^{-17}$	--	--
Benzaldehyde	$2,7 \cdot 10^{-17}$	230	<10
O-Cresol	$1,6 \cdot 10^{-17}$	599	98
Styrene	--	3600	100
Toluene	$0,6 \cdot 10^{-18}$	137	0
Xylenes	$0,8 \cdot 10^{-18}$	120-200	0
M-Cresol	$1,2 \cdot 10^{-18}$	--	--

Tableau 2 : sections efficaces et absorbances de divers composés organiques

Pour l’ozone, à 253,7 nm et à 20 °C, la section efficace est de l’ordre de $1,2 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{molécule}$.

A cette même longueur d’onde et température, certains composés présentent une section efficace du même ordre de grandeur et sont donc susceptibles de donner une forte interférence sur la mesure de l’ozone par les analyseurs UV. Il s’agit du benzaldéhyde, du phénol et de l’ortho-crésol. Nous n’avons pas trouvé la section efficace du styrène, mais l’absorbance selon KLEINDIENST et sa destruction au niveau du scrubber en fait un interférent fort. Nous l’avons donc ajouté à notre liste. Il est à noter que nous voyons des différences entre les sections efficaces et les absorbances mesurées par Kleindienst. Nous devons donc procéder aux essais pour vérifier l’éventuelle interférence de ces produits.

Les composés cités comme faibles interférents par KLEINDIENST, et qui présentent des sections efficaces de l’ordre de $10^{-18} \text{ cm}^2/\text{molécule}$, ne seront pas étudiés (même si certains ont déjà été utilisés lors des évaluations d’analyseurs par l’INERIS), tels le toluène, les xylènes ou le m-crésol. D’autres composés seraient intéressants à étudier mais la difficulté réside dans le manque de données sur les sections efficaces de ces molécules.

Enfin, certains interférents cités par l'étude de KLEINDIENST ne seront pas étudiés à cause de leur difficulté de mise en œuvre : composés solides à température ambiante, et peu solubles dans les solvants utilisables pour la génération (eau, alcools..). Il s'agit de composés comme l'anthracène ou le 2,5-diméthyl-styrène.

L'INERIS ayant réalisé les évaluations des analyseurs d'ozone à l'air ambiant, et possédant par ailleurs des moyens de génération d'atmosphères contrôlées en ozone et en COV variés, nous avons donc réalisé cette année une étude des COV qui nous paraissaient particulièrement pertinents et qui étaient possibles à générer (MOQUET, 2002).

4.1 REALISATION DES ESSAIS :

Nous avons utilisé un analyseur Environnement SA O3 41M, ancienne génération, appartenant au laboratoire, et calibré avec un générateur-photomètre de référence TEI 49PS étalonné au LNE. Pour la génération d'ozone, nous avons utilisé un générateur-dilueur Environnement SA MGC 101, qui servait également à diluer le flux de COV de façon à envoyer sur l'analyseur des concentrations d'environ 100 ppbv, tant en ozone qu'en interférent. Les COV étaient générés en continu à partir de solutions, grâce au pilote générateur d'atmosphères contrôlées de l'INERIS (voir en annexe 1). Ce pilote permet d'atteindre des concentrations de quelques ppmv (gamme des mg/m³) dans de l'air ambiant brut. La veine gazeuse était diluée au niveau du MGC 101 par de l'air de zéro, donc purifié et séché. L'humidité relative au niveau de l'analyseur n'a pas été mesurée, mais compte-tenu du taux de dilution elle ne devait pas dépasser 10 à 20 %. Nous avons procédé à des expositions par répétitions de cycles de 20 minutes, comme lors des évaluations, de façon à obtenir **n** réponses indépendantes (**n** étant ≥ 10). Nous avons procédé à des expositions, d'abord à de l'ozone seul, puis à un mélange du composé interférent et de l'ozone, et enfin au composé seul. Le styrène et le benzaldéhyde étant liquides à température ambiante, l'injection s'est fait directement dans le pilote à partir de solutions pures. Le phénol a été injecté à partir d'une solution saturée dans l'eau, et l'ortho-crésol à partir d'une solution saturée dans l'éthanol (solvant non détectable à 254 nm). Le calcul de la concentration générée au niveau du pilote a tenu compte de cette dilution primaire.

4.2 RESULTATS

Les résultats sont résumés en Tableau 3.

Composé	Benzaldéhyde	Styrène	Phénol	o-Crésol
Signal dans 84 ppbv d'ozone seul, ppbv	84	84	84	84
Signal dans le mélange (ozone 84+ interférent 95*), ppbv	89,3	95,3	96,6	91,6
Différence = signal dû à l'interférent, en équivalent ozone, ppbv	5,3	11,3	12,6	7,6
Signal équivalent, en ppbv/ppbv d'interférent	0,056	0,12	0,13	0,08
Interférence, en équivalent ozone, %	5,6	12	13	8
Signal dans 95 ppbv d'interférent seul, équivalent ozone, ppbv	0,5	3,5	6,2	0,7

Tableau 3 : résultat des essais d'interférents (12 à 15 cycles de 20 minutes)

**Remarque : concentrations obtenues : ozone, 84 ppbv, interférents, 95 ppbv.*

4.3 CONCLUSION DES ESSAIS EN LABORATOIRE :

Aucun des composés testés ne présente une interférence forte sur cet analyseur, contrairement aux résultats déjà publiés sur un analyseur du même type, avec un scrubber en MnO₂ non chauffé, donc du même genre que celui mis en œuvre dans notre appareil. Il se peut que les composés étudiés ne soient pas détruits au niveau du scrubber, ce qui expliquerait leur présence dans les deux flux gazeux (dont l'air utilisé comme référence) au niveau de la chambre de mesure UV. La différence de signal entre les composés seuls et en présence d'ozone vient probablement de la réaction entre ces composés et l'ozone, créant ainsi des produits qui eux interfèrent plus sur la mesure de l'ozone, en accord avec la littérature. Mais en tout état de cause, l'interférence avec les composés étudiés à des concentrations d'environ 100 ppbv ne saurait expliquer les pics parfois très élevés (de l'ordre de 400 à 500 µg/m³) observés sur le terrain. Soit le phénomène d'interférence est dû à d'autres composés, que nous n'avons pu étudier du fait de leur difficulté de mise en œuvre, ou s'il s'agit du genre de composés étudiés ici, les concentrations à l'air ambiant dans la zone autour de l'analyseur doivent être considérables (supérieures à la ppmv).

5. ETUDES DE CAS SUR SITE

Suite à notre enquête sur la survenue de ces phénomènes, nous avons reçu en 2000-2001 des cas documentés par plusieurs AASQA. Nous avons également reçu des données sur quelques pics inexplicables en 2002. Début 2002, nous sommes allés rencontrer les deux associations qui nous avaient signalé les cas depuis le plus longtemps, et pour lesquelles les phénomènes s'étaient produits plusieurs fois. Il s'agit d'Atmo Champagne Ardenne (trois cas à Reims et à Troyes) et d'Air Normand, où plusieurs phénomènes se sont produits sur diverses stations du Havre. Pour chacun des sites, nous rappellerons brièvement les cas, et nous donnerons le résultat de l'enquête sur le terrain. Cet examen permet d'établir une hypothèse sur l'origine du phénomène. Nous donnerons ensuite un tableau récapitulatif de l'ensemble des cas cités, avec les principales indications qui ont permis d'établir des hypothèses quand aux sources probables.

5.1 ATMO CHAMPAGNE – ARDENNE

Nous avons rencontré fin février 2002, Eve Chretien et Estelle Prevost, avec qui nous avons étudié les différents cas de la région.

Il s'est produit deux cas à Reims : sur la station de Val de Murigny les 31 janvier et 1^{er} février 2000, et à Tinquieux le 9 novembre 2001. Dans les deux cas, il y a également eu un pic très bref et intense en particules (TEOM). La Figure 2 montre l'emplacement de ces deux stations et des principales industries ou émetteurs potentiels avoisinants.

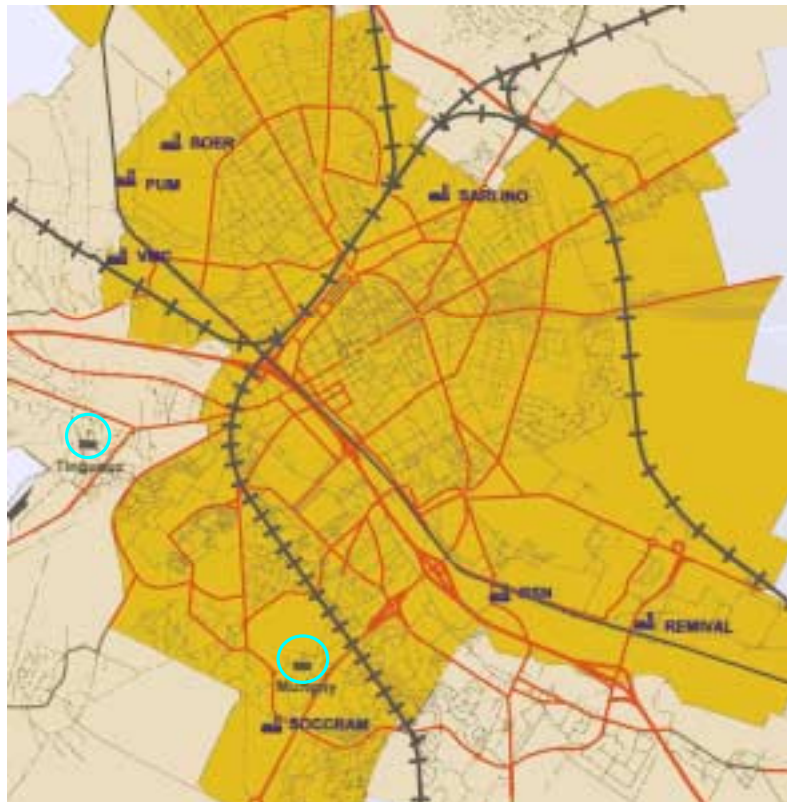


Figure 2 : plan de Reims ; les deux stations visitées sont repérées : Murigny et Tinquieux

1) Val de Murigny :

Deux pics se sont produits les 31 janvier vers 16 H TU, et le 1^{er} février 2000 vers 14 H, simultanément avec un fort pic de particules (voir Figure 3).

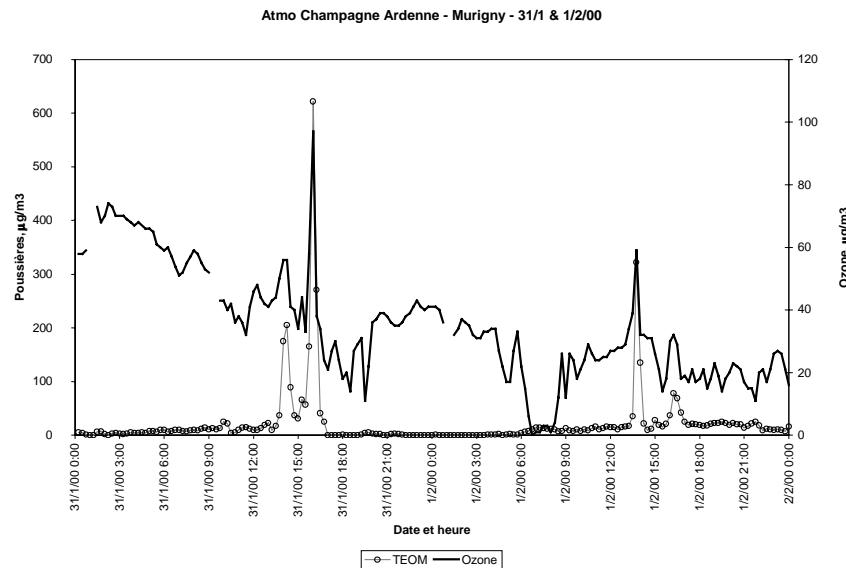


Figure 3 : pics d’ozone et de particules à Murigny (janvier- février 2000)

Le vent, assez faible (≤ 1 m/sec) était orienté au S-SW. Le seul candidat pour l’émission de particules est la centrale de chauffage urbain, la SOCCRAM, qui est très proche de la station, mais qui se trouve sur une petite butte par rapport à la station, et dont la cheminée est très haute (de l’ordre de 50 m). Nous avons également pensé à l’incinérateur du centre hospitalier voisin, mais qui n’est pas situé dans la bonne direction, et qui se trouve beaucoup plus loin de la station. La seule hypothèse vraisemblable est l’émission massive de particules provenant de la chaufferie (dégazage ? problème ponctuel de combustion ?) lié à un phénomène climatique particulier, qui aurait rabattu la masse d’air vers la station, ce qui peut être compatible avec les très faibles vitesses de vent lors du phénomène. La période également : milieu d’hiver, est compatible avec une émission de la centrale de chauffage urbain. Ces pics ne sont donc vraisemblablement pas dus à de l’ozone, d’autant qu’il n’y a pas de pic évident de précurseurs ces jours-là, mais plus certainement à un interférent, de type particules. On ne peut exclure non plus la présence de composés pouvant se trouver à la fois sous forme particulaire et gazeuse, comme certains HAP, dont l’étude documentaire a montré qu’ils pouvaient absorber dans l’UV, et qui sont émis par les procédés de combustion, même si nos essais en laboratoire d’interférents potentiels ne révèlent pas une interférence aussi forte que la littérature pouvait le laisser supposer.

2) Tinqueux

Un pic s’est produit le 9 novembre 2001 vers 16h30 TU, là aussi simultanément à un pic de particules (TEOM) : voir Figure 4. Les oxydes d’azote ont également commencé à monter à ce moment (NO : maximum à $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ à 18 h, NO₂ : maximum à $90 \mu\text{g}/\text{m}^3$ également vers 18 h TU).

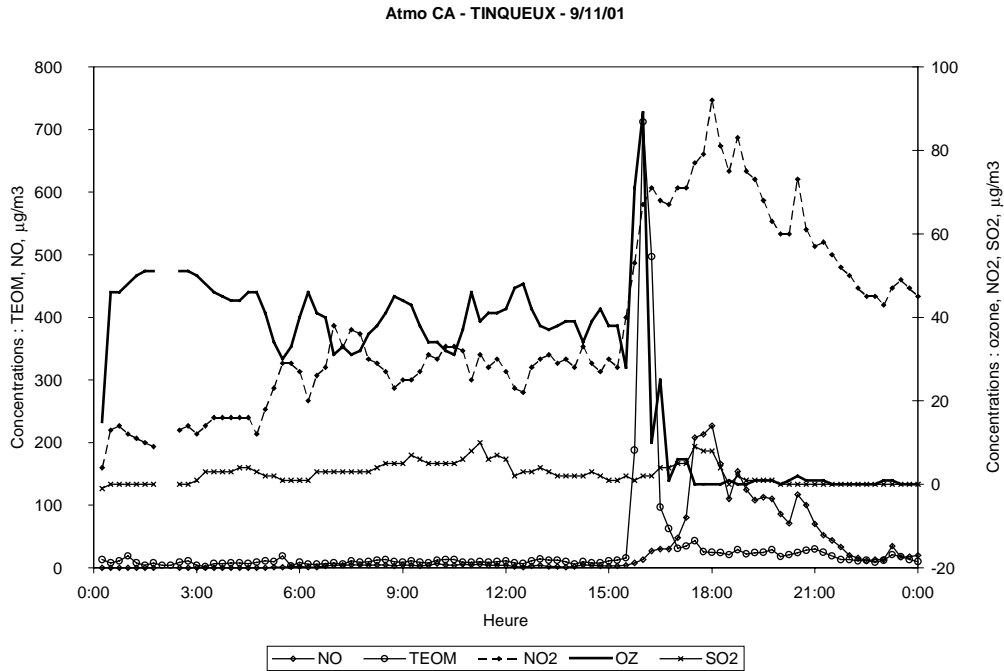


Figure 4 : pics d’ozone, TEOM, NOx le 9 novembre 01 à Tinqueux

Pendant cette journée, le vent était orienté au N-NE, faiblissant de 6 à 7 m/s le matin, à 2-3 m/s vers 16 h. On voit que le vent était donc notablement plus fort que lors du phénomène à Murigny. Les oxydes d’azote pourraient être liés à l’heure de pointe du soir, mais il n’y a pas de phénomène équivalent le matin (il faut noter tout de même que le vent était beaucoup plus fort le matin : de l’ordre de 10 m/s). On peut donc penser être là aussi, en présence d’un phénomène d’interférence, dû à la présence de particules, voire de COV, et d’autres polluants émis par un procédé de combustion. La direction du vent donne comme candidats émetteurs, les industries PUM, VMC et BOEHRINGER. VMC est une verrerie, et sur place deux sites au moins ont des cheminées importantes. Il semble donc bien que le phénomène ne soit pas dû à la présence d’ozone mais d’un interférent, probablement des particules.

3) Troyes – station de Sainte Savine

Comme pour Reims, nous avons travaillé sur carte afin de tenter une interprétation. Les localisations sont données en Figure 5. Un « pic d’ozone » a eu lieu le 1^{er} mai 2001 vers 18h TU, là encore simultanément avec un fort pic de particules (le signal du TEOM indiquant près de 700 µg/m³) et dans une moindre mesure, du NO₂ (60 µg/m³) : voir Figure 6.

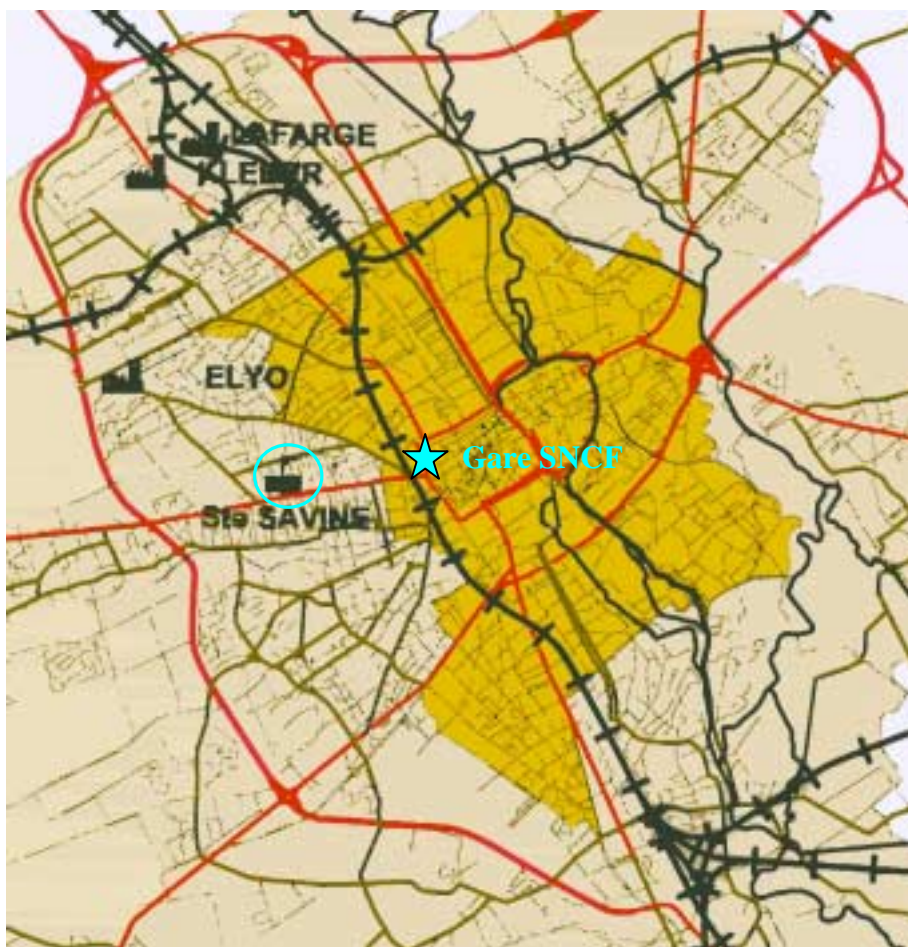


Figure 5 : plan de Troyes. La station et la gare SNCF sont repérées

Lors du phénomène, le vent était assez faible (de 1 à 3 m/s), orienté presque à l'est (80 degrés), donc la station dans ces conditions se trouve directement sous le vent du centre-ville. Il n'y a pas d'industrie importante dans cette direction, ni de trafic automobile très soutenu, d'autant que le phénomène a eu lieu un 1^{er} mai. Ce jour était en 2001 un mardi, et beaucoup de gens ont dû faire le pont. Le seul émetteur possible dans cette direction est la gare SNCF, très importante puisqu'il y a un nœud de communications ferroviaires. On peut penser qu'en cette fin de week-end prolongé, la SNCF a pu mettre en service davantage de trains que d'habitude, et donc peut-être certains matériels roulants, dont des michelines diesel, plus polluantes que ce qui se passe en trafic normal. Aucun pic ne s'étant produit sur les analyseurs de autres stations, il s'agit manifestement d'un phénomène très localisé. La présence des polluants particules et NO₂ fait là encore penser à un phénomène de combustion proche de la station. Une autre cause qu'un trafic de trains accru, ne pourrait être qu'un incendie, un feu de véhicule... Il aurait fallu pouvoir contacter la SNCF, les pompiers dans les quelques jours qui ont suivi le phénomène pour confirmer ou infirmer ces hypothèses. Mais néanmoins, dans ce cas encore, on peut suspecter un phénomène d'interférence lié à la présence de particules.

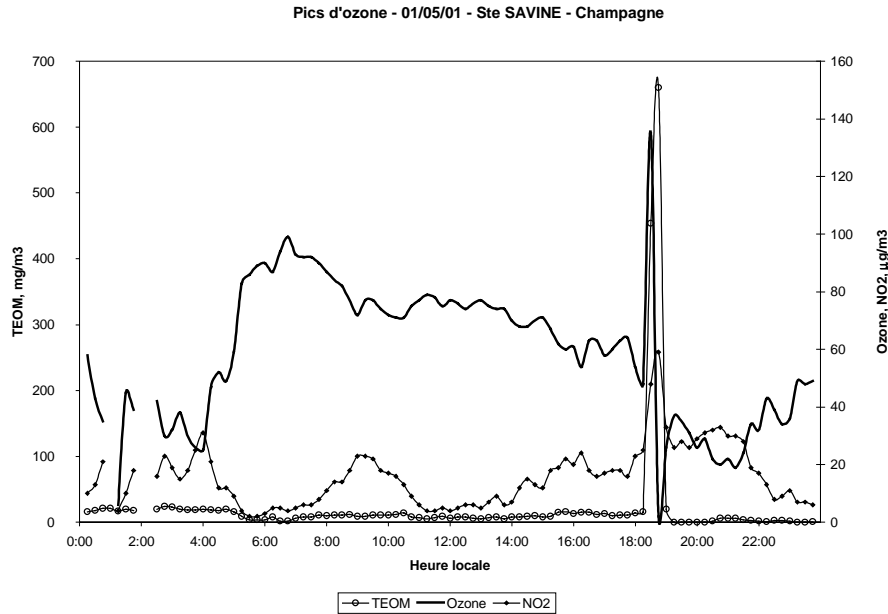


Figure 6 : pic d’ozone à Troyes

5.2 AIR NORMAND – LE HAVRE

Des « pics d’ozone » sont apparus plusieurs fois entre le 9 septembre et le 9 décembre 1999, sur les stations du Havre (voir la carte en Figure 7 et le détail en Figure 8). Par la suite, d’autres phénomènes se sont produits sur cette région, en mai et décembre 2000, en mai 2001, en janvier et mars 2002. Nous avons rencontré Anne François, chargée d’études à l’Alpa (Air Normand – Le Havre).

Un phénomène particulier s’est également produit à la station de St Romain de Colbosc en septembre 2001 ; ce « pic » a été identifié : il s’agissait de mercure répandu dans le caniveau, à quelques mètres de la prise d’air de la station. Le rapport d’Anne François détaillant ce cas est cité dans le rapport INERIS de fin 2001. Nous ne reviendrons pas sur la description de l’incident, mais les techniciens du Havre nous ont dit avoir relevé encore de nombreux pics fantômes au printemps, et au moins jusqu’en mai 2002 : voir un exemple dans les pics de 2002.

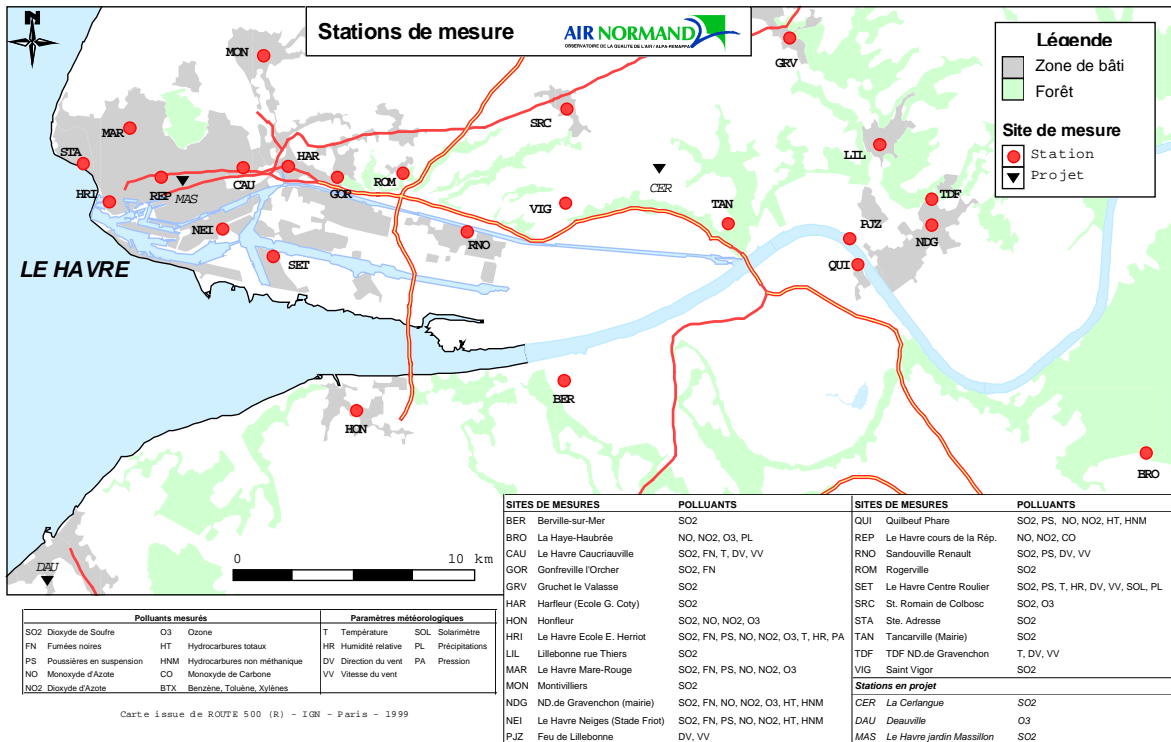


Figure 7 : implantation générale des stations de l'ALPA

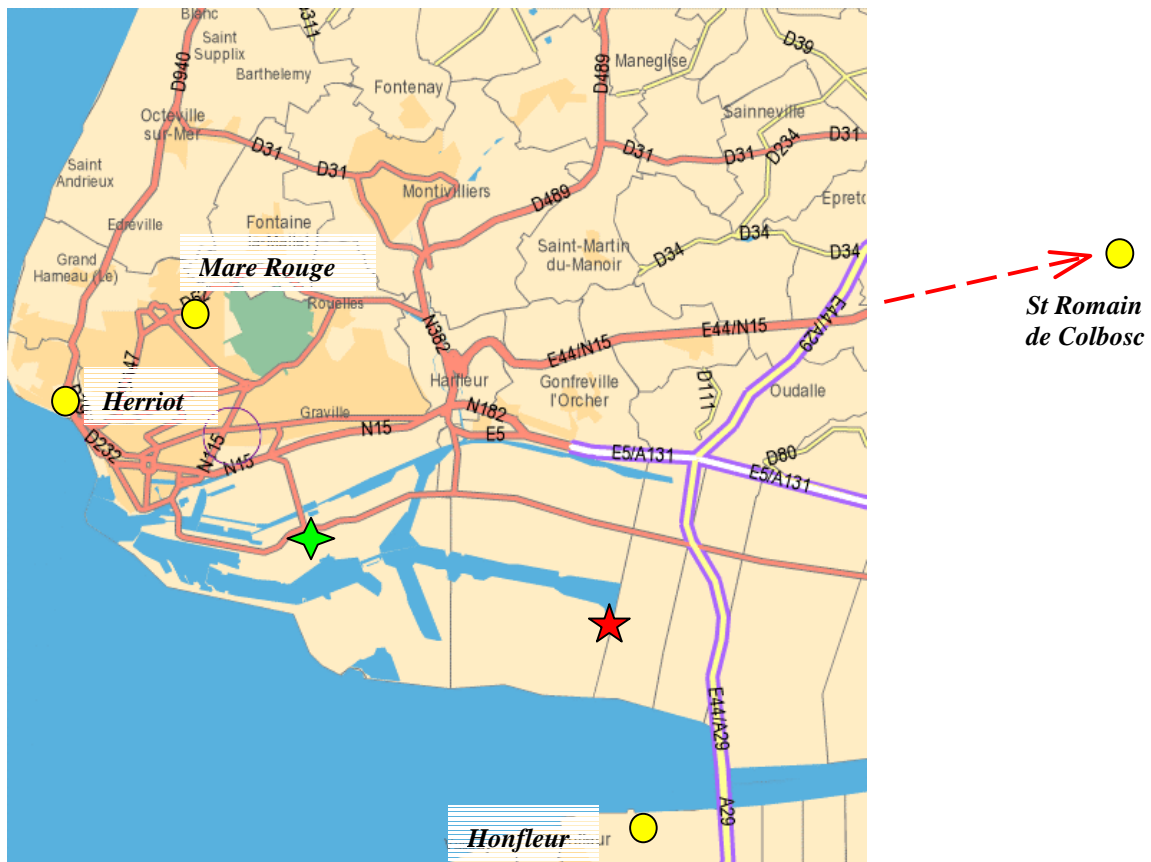


Figure 8 : détail du Havre et de sa région ; les stations ozone (●), l'entreprise Citron (★) et l'incinérateur (◆) sont indiqués

En ce qui concerne la période de fin 1999, les pics réguliers apparaissant selon la direction du vent, soit sur les stations de ville d’Herriot et Mare Rouge, soit à St Romain, soit à Honfleur, paraissent liés à une émission provenant de la zone industrielle de l’estuaire. Les pics ont pu être rapprochés de campagnes de fonctionnement d’une nouvelle implantation sur le site d’une usine de retraitement de piles au mercure. Cette entreprise, Citron (voir sur la carte) est située à l’emplacement d’une ancienne usine d’engrais azotés. Le traitement a lieu par campagnes, et les dates de celles-ci (indiquées par la DRIRE du Havre) correspondaient aux fortes concentrations enregistrées sur les analyseurs d’ozone entre septembre et décembre 1999. Depuis, à la connaissance de la DRIRE, il n’y a pas eu d’autre campagne de traitement de ce type. Néanmoins certains phénomènes isolés, en mai et décembre 2000, puis en janvier et mars 2001, d’après les directions du vent, proviennent d’émissions de la zone de l’estuaire, qu’il s’agisse de l’entreprise Citron, ou de l’ensemble de raffineries de Gonfreville l’Orcher. Il s’agit donc très probablement d’un phénomène d’interférence. Cependant, il est difficile de conclure s’il s’agit de mercure ou des composés organiques : certains pics d’ozone étant associés à des fortes teneurs en SO₂ sur les mêmes stations, on peut se demander si l’émission peut être reliée à l’entreprise Citron ou si les polluants viennent de la raffinerie.

Un autre type de pic atypique se produit parfois : Air Normand nous a ainsi cité un cas à partir de ND de Gravenchon (près d’une zone fortement industrielle donc) et qui s’est déplacé ensuite vers d’autres stations : voir l’exemple en Figure 9). Il s’agit certainement ici d’un pic de photochimie rapide tel celui relevé en mars 2001 autour de la zone de FOS-BERRE (LASRY, 2002).

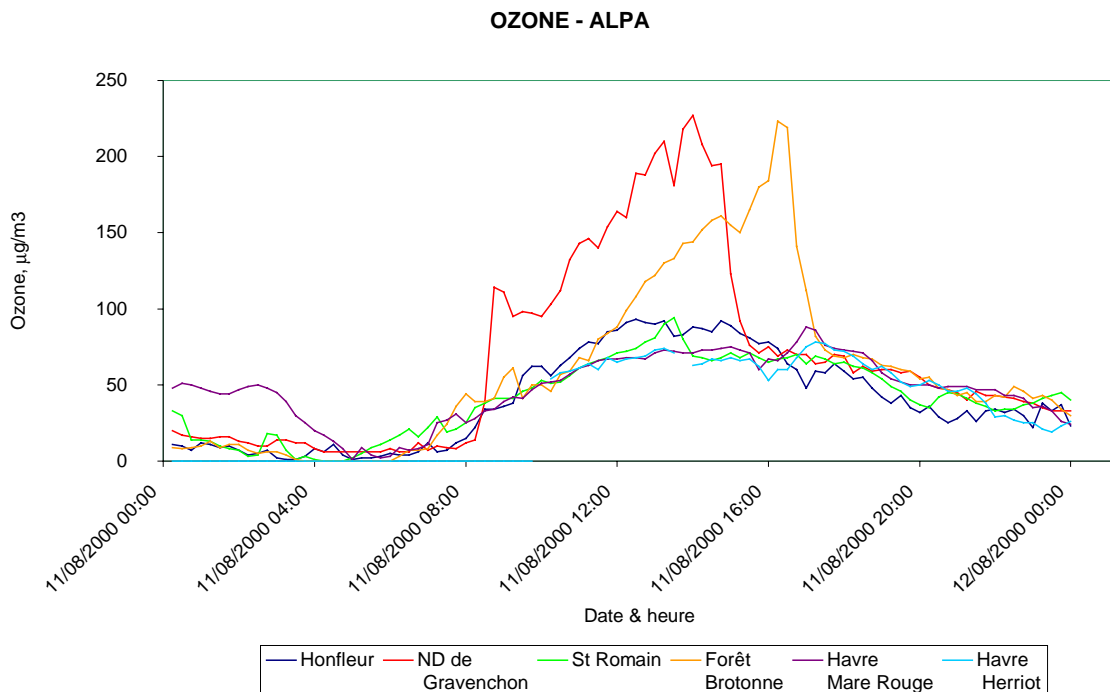


Figure 9 : pic d’ozone (probablement photochimique) à partir de ND de Gravenchon

5.3 PICS DE L'ANNEE 2002 AU HAVRE

5.3.1 28 janvier

Description du phénomène : on constate d'abord des « pics négatifs » par rapport aux valeurs relevées par les autres analyseurs de la zone, puis un pic assez bref et intense, positif (de l'ordre de 60 à 80 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ au-dessus de la moyenne), en fin de journée, alors qu'il faisait nuit depuis plusieurs heures. On peut raisonnablement attribuer ce pic à un phénomène d'interférence, soit à cause des émissions industrielles de la zone de Gonfreville et de l'estuaire (hypothèse compatible avec la direction du vent), soit au problème du mercure répandu dans la rue à St Romain en septembre 2001.

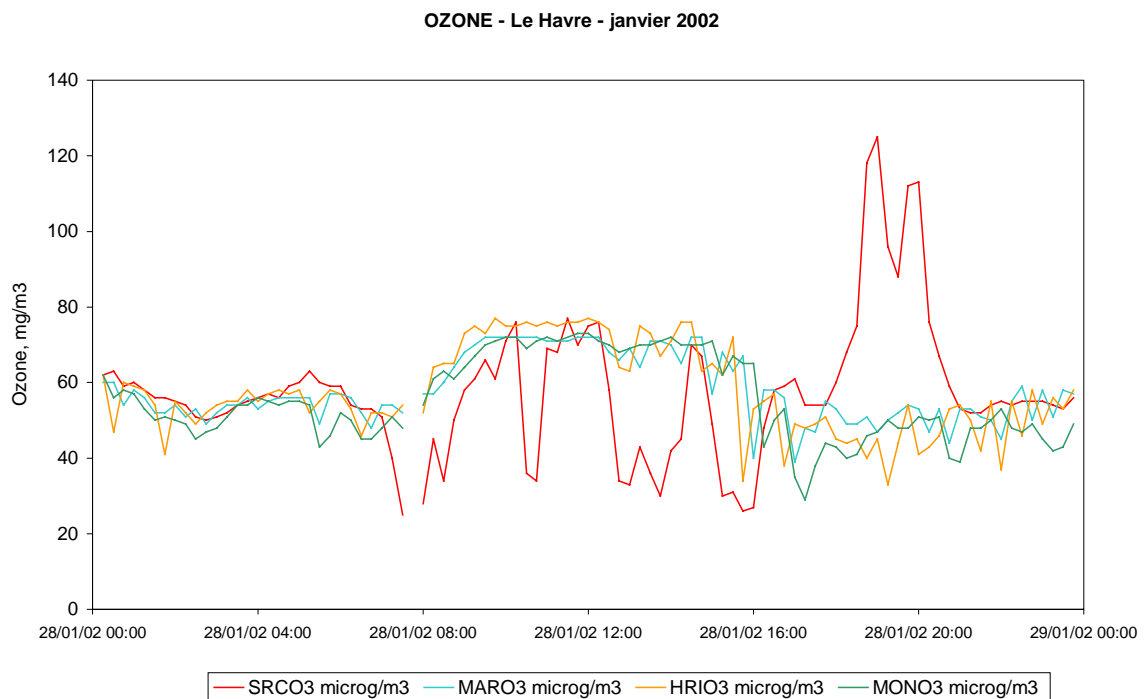


Figure 10 : pic du 28 janvier 2002 à St Romain (Le Havre) – heures TU

Direction du vent : SW (220 degrés), fort à Caudeville (5 à 6 m.s), plus faible à Sandouville (RNO) mais cette station est au niveau de la Seine, alors que St Romain est sur le plateau.

5.3.2 30 mars

Description du phénomène : le pic s'est produit uniquement sur l'analyseur de la station Mare Rouge, avant 6 h du matin (TU, soit 7 h en heure locale). La forme du pic, bref et intense (plus de 400 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), en même temps que l'heure à laquelle il s'est produit, indiquent qu'il s'agit presque certainement d'un phénomène d'interférence. La station était alors sous le vent de la zone industrielle de Gonfreville et de l'estuaire. On peut suspecter aussi bien du mercure (entreprise Citron, incinérateur) que des COV, mais ces derniers

devraient se trouver en concentrations très élevées pour donner un signal en équivalent ozone aussi important.

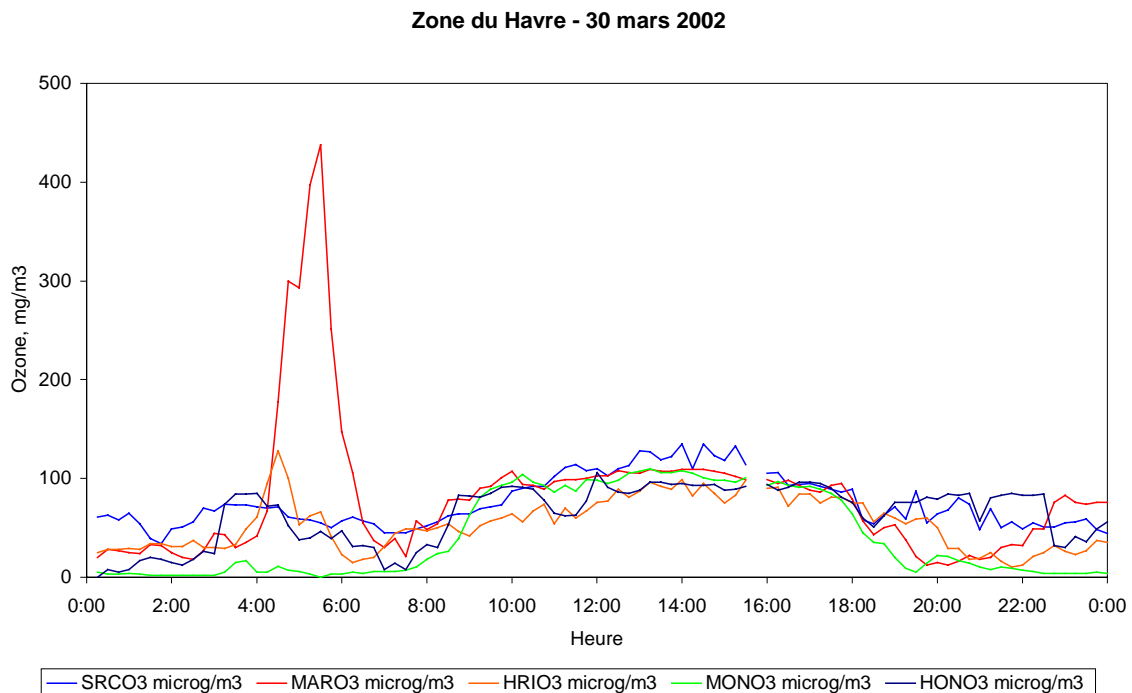


Figure 11 : pic du 30 mars 2002 à la station Mare Rouge (Le Havre) – heures TU

5.3.3 Mise en évidence des interférences par le mercure

Afin d'identifier les problèmes liés à la présence de mercure, Air Normand prend déjà plusieurs mesures :

- le déploiement d'un analyseur en continu de mercure (de type Tekran, qui avait été évalué à l'INERIS) a permis d'ores et déjà d'identifier certains pics (rapport de Mme A. François, réf. E 02_10, sur des mesures réalisées dans les locaux de l'ALPA, 142 Bd de Strasbourg au Havre : voir Figure 12),
- suite à l'étude menée par l'INERIS et différentes AASQA dont Air Normand en 2002 (ZDANEVITCH, 2002), des microcapteurs d'ozone seront réinstallés en parallèle avec des analyseurs sur 3 sites ; ils pourront apporter des informations complémentaires, car ni le mercure, ni les hydrocarbures à basses concentrations (quelques $\mu\text{g}/\text{m}^3$) ne devraient être des interférents sur la mesure par les semi-conducteurs.

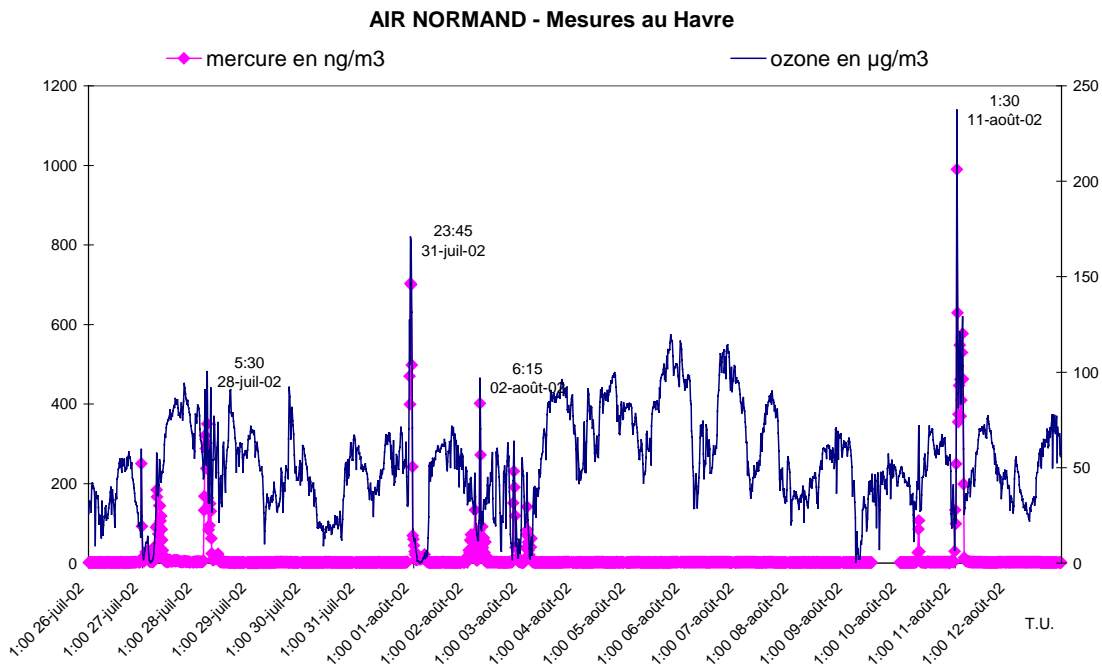


Figure 12 : mesures d'ozone et de mercure au centre du Havre (locaux de l'Alpa)

5.4 RECAPITULATIF DES DIFFERENTS CAS

N. B. : l'âge de l'analyseur, le type de scrubber et la dernière maintenance n'ont pas été communiqués par les AASQA

ATMO CHAMPAGNE ARDENNES								
Station, date	Analyseur	Durée du pic, heure, concentration	Pic sur un autre analyseur O3 ?	Pic d'autre(s) polluants ? Concentrat°	Météo : vitesse, dir° vent	HR	Autres infos, observations	Hypothèse d'attribution
REIMS, Val de Murigny 31/1/2000, 1/2/2000	Environnement SA O3 41M	< 1 h chaque fois 16 H, 97 µg/m ³ 14 H, 59 µg/m ³	NON	OUI : PM10 622 µg/m ³ 322 µg/m ³	Le 31/1 : W, 5 m/s, 10°C Le 1 / 2 : S-SW, 4 m/s, 9°C	??? Temps couvert, anticyclonique	Gelées du 25 au 28 janvier (-8°C)	Au moins pour le 1 ^{er} février, la station était directement sous le vent de la centrale thermique SOCCRAM : poussières fines (+ HAP ?)
REIMS, Tinquieux 9/11/2001	Environnement SA O3 41M	1 h en tout – 16 HTU 89 µg/m ³	NON	OUI : PM10 712 µg/m ³	5 m/s tombant à 2 m/s, N-NE			Station sous le vent de diverse industries : Boeringher, PUM, VMC... émettrices de COV et particules. Interfèrent : particules fines
TROYES, Ste Savine Mardi 01/05/2001	Environnement SA O3 41M	½ heure : 18H30, 135 µg/m ³	NON	OUI : PM10, 660 µg/m ³ et NO2, 59 µg/m ³	1 à 2 m/s, plein est	???	fin de week-end prolongé (4 jours)	Pas d'industrie dans cette direction, mais gare SNCF : trafic ferroviaire exceptionnel ou autre événement (incendie...) Interfèrent : particules (+HAP ?)

AIR NORMAND						
Station, date	Durée du pic, heure, concentration	Pic sur un autre analyseur O3 ?	Pic d'autre(s) polluants ? Concentrat°	Météo : vitesse, dir° vent	Autres infos, observations	Hypothèse d'attribution
Diverses stations du Havre : Herriot, Mare Rouge, St Romain, Honfleur... de septembre à décembre 1999	Une quinzaine de pics recensés, concentrations de 100 (minimum) à 487 µg/m ³ (maximum)	NON (1 analyseur à la fois, selon direction du vent), mais le pic peut être vu successivement par plusieurs analyseurs ozone	Souvent SO2 avant ou après le pic ozone, et fortes valeurs NOx également : émission industrielles	Direction de vent variable => différents analyseurs concernés	Pics liés à des campagnes de retraitement de piles de l'entreprise CITRON (information de la DRIRE à Air Normand)	Interférent : mercure
ND de Gravenchon le 11 août 2000 (voir Figure 9)	7-8 heures, de 10 h à 17 h (heure locale) ; 50 à 150 µg/m ³ au-dessus de la normale	OUI : Brotonne (décalé, et concentrations moindres)	NON	D'abord Sud à S-SW (1m/s) puis W-NW : influence de la zone industrielle sur station NDG, puis transport vers Brotonne	A part un démarrage rapide vers 8h TU (10 h locales), les concentrations monent assez lentement : typique de la photochimie	Ozone : photochimie rapide (émissions industrielles de précurseurs réactifs)
St Romain de Colbosc, le 28 janvier 02 (voir Figure 10)	2 h, de 18 à 20 h TU, 125 µg/m ³	NON	NON	SW, assez soutenu à Caudeville (5-6 m/s)	Forts pics, d'abord négatifs, puis positif	Interférence (possible liée au mercure répandu en septembre 2001)
LE HAVRE, Mare Rouge, le 30 mars 2002 (voir Figure 11)	1 h vers 5 h TU, 438 µg/m ³	NON	NON	E-SE, plutôt faible (1-2 m/s)	Station sous le vent de toute la zone de Gonfreville l'Orcher et de l'estuaire (dont Citron et l'incinérateur)	Interférent : mercure (plus probable) ou COV ?

AIR LANGUEDOC ROUSSILLON								
Station, date	Analyseur	Durée du pic, heure, concentration	Pic sur un autre analyseur O3 ?	Pic d'autre(s) polluants ? Concentrat°	Météo : vitesse, dir° vent	HR	Autres infos, observations	Hypothèse d'attribution
Ensemble des stations de MONTPELLIER, 21-22 avril 1996	Non renseigné	Niveaux très élevés plusieurs nuits de suite (de 100 à 130 µg/m ³)	OUI	Fichiers fournis par AirLR (mais non traités faute de temps)	E-SE toute la durée de l'épisode (venant de la Méditerranée)	Temps couvert lors de l'épisode, puis fortes pluies	Eruption de l'ETNA (Sicile) à cette période	Soit : Ozone stratosphérique (intrusion au-dessus de la Méditerranée) Interférent dû à l'éruption de l'ETNA (particules ?)
MONTPELLIER, Mermoz, le 4 septembre 1996	2 analyseurs dans la station : Evt SA O3 41M et Megatec 49	4h le matin (de 8 à 12 h TU, max 427 µg/m ³ (valeur identique sur les 2 appareils)	NON (y compris station mobile à proximité)	NON	NW, très faible : 0,5 m/s	Température et rayonnement solaire élevés	Station arrêtée en 1997	Phénomène d'interférence , soit local, soit dégazage des lignes de prélèvement ou d'une surface proche (bulle d'ozone quasi exclue)
MONTPELLIER, ensemble des stations, le 21 mars 2001	Montée très rapide, et non profil photochimique arrondi (mais valeurs peu supérieures à la normale) : il s'agit du phénomène mis en évidence sur la zone Fos-Berre (voir Airfobep) et qui s'est manifestée jusque sur les stations d'AIR L-R => il s'agissait bien d'ozone, créé ailleurs (transport)							

QUALITAIR								
Station, date	Analyseur	Durée du pic, heure, concentration	Pic sur un autre analyseur O3 ?	Pic d'autre(s) polluants ? Concentrat°	Météo : vitesse, dir° vent	HR	Autres infos, observations	Hypothèse d'attribution
NICE, Cessole, (urbaine de fond), 03/01/2001	Environnement SA O3 41M	1H30 : vers 14-15H 519 µg/m ³	NON	NON	NR	NR	Nettoyage de « tags » sur un bâtiment proche de la station	Interférent : COV (mais solvant impossible à identifier)
BLAUSASC (rurale), 20/11/1996, 24/11/1996	Environnement SA O3 41M	1h à 9 H TU le 20 : 303 µg/m ³ 4h le 24 : 352 µg/m ³	NON	NON	Température : 11°C le 20, 8°C le 24	Fortes pluies	Vérification d'analyseur : OK	Hypothèse : condensation dans la chambre de mesure

ORAMIP							
Station, date	Analyseur	Durée du pic, heure, concentration	Pic sur un autre analyseur O3 ?	Pic d'autre(s) polluants ? Concentrat°	Météo : vitesse, dir° vent	Autres infos, observations	Hypothèse d'attribution
TOULOUSE, Mazades (urbaine fond), le 15/02/2001	Envt SA, O3 41M (Mazades), TEI 49C (Balma)	Moins de 2 H Max 15h à Mazades : 1281 µg/m ³ , à 16h45 à Balma, 510 µg/m ³	Phénomène détecté par 4 des 6 analyseurs de l'agglo. toulousaine	NON	N-w à N, < 1 m/s, peu nuageux, température : 5 °C	Remarque INERIS : légère anti-corrélation avec NO2...	Compte-tenu des rétrotrajectives, ORAMIP pense à un panache d'un interférent : mercure ? Bulle d'ozone non exclue (NO2)

AREMA Lille Métropole							
Station, date	Analyseur	Durée du pic, heure, concentration	Pic sur un autre analyseur O3 ?	Pic d'autre(s) polluants ? Concentrat°	Météo : vitesse, dir° vent	Autres infos, observations	Hypothèse d'attribution
SALOME, le 26/02/01	Envt SA O3 41M	1 h en tout, à 15H30 102 µg/m ³	NON	OUI : NO2, 149 µg/m ³ , NO 40 µg/m ³	Non renseigné		Probablement interférence (pas d'anti-corrélation avec NOx) mais quel polluant est à la fois interférent sur O3 et NOx ?
TOURCOING le 18/01/2001	MEGATEC-Thermo	¼ h en ozone à 14 H, 42 µg/m ³	NON	OUI : TEOM, 190 µg/m ³	N-NW, ≤ 1 m/s	Pas de variation de comportement sur les NOx	Interférent : particules fines

ASP A							
Station, date	Analyseur	Durée du pic, heure, concentration	Pic sur un autre analyseur O3 ?	Pic d'autre(s) polluants ? Concentrat°	Météo : vitesse, dir° vent, etc.	Autres infos, observations	Hypothèse d'attribution
SCHILTIGHEIM Nord, le 7/03/2000	Non renseigné	¼ heure à 1h30 TU, 9 µg/m ³ (0 avant et après le pic)	NON a priori	OUI : PS 70 µg/m ³	Non renseigné	Un autre phénomène sur un analyseur de NOx, en février 2000, cité	Probablement phénomène d' interférence lié à des particules , mais peu marqué.

AIRFOBEP							
Station, date	Analyseur	Durée du pic, heure, concentration	Pic sur un autre analyseur O3 ?	Pic d'autre(s) polluants ? Concentrat°	Météo : vitesse, dir° vent	Autres infos, observations	Hypothèse d'attribution
Ensemble des stations autour de l'Etang de Berre, 21/03/2001	Plusieurs analyseurs : type, modèle pas en cause	5 à 6 heures, très intense (jusqu'à 450 µg/m ³ à Vitrolles et Marignane Ville)	Nombreux analyseurs Airfobep et Airmaraix	Pic d'hydrocarbures à Vitrolles juste avant (3000 µg/m ³)	Très peu de vent juste avant et lors de l'épisode, pas de mélange, conditions de photochimie rapide sans dilution. Transport plus tard dans la journée.	Phénomène étudié en détail par F. Lasry, au LISA (rapport 2002)	1) Il s'agissait bien d'ozone 2) L'intrusion stratosphérique, évoquée, a pu être écartée par l'étude de différents paramètres : cas de photochimie rapide liée à l'émission de précurseurs très réactifs (zone industrielle de Fos-Berre) + météo particulière

AIRMARAIX							
Station, date	Analyseur	Durée du pic, heure, concentration	Pic sur un autre analyseur O3 ?	Pic d'autre(s) polluants ? Concentrat°	Météo : vitesse, dir° vent, température, HR	Autres infos, observations	Hypothèse d'attribution
AVIGNON, Venaissin, les 11/12/13 déc 2000	NR	¼ h vers midi, 135 µg/m ³	Non renseigné	Non renseigné	NE à SE, moyenne 4 m/s Température jusqu'à 15 °C, HR 80 %	Pas de source industrielle notable	Attribution difficile : peut-être photochimie rapide ? (montées très rapides sur les 3 jours)

AREMARTOIS							
Station, date	Analyseur	Durée du pic, heure, concentration	Pic sur un autre analys. O3 ?	Pic d'autre(s) polluants ? Concentrat°	Météo : vitesse, dir° vent	HR	Hypothèse d'attribution
HENIN BEAUMONT, le 21 août 2001	Envt SA O341M	1 h, à 7h45 TU (9h45 heure locale), maximum 169 µg/m ³	NON	Forte concentration en NO avant le pic d'ozone, mais qui chute lors du phénomène, et en SO2 juste après le pic d'ozone,	Vent W-SW avant l'épisode, presque nul lors de l'épisode	Forte humidité en fin de nuit (brouillard observé à Senlis vers 8-9H locales)	Au vu des autres cas (Air Normand et Airfobep), possibilité de photochimie rapide liée à des émissions industrielles, en fin de nuit, de précurseurs réactifs Ozone possible bien qu'un interférent de type COV ne soit pas complètement exclu (concentrations en autres polluants) De toutes façons phénomène probablement lié à une émission industrielle

MADININAIR								
Station, date	Analyseur	Durée du pic, heure, concentration	Pic sur un autre analyseur O3 ?	Pic d'autre(s) polluants ? Concentrat°	Météo : vitesse, dir° vent	HR, température	Autres infos, observations	Hypothèse d'attribution
FORT DE FRANCE, le 24 octobre 2001	SERES OZ2000G	1h30 à 10h TU, maximum 165 µg/m ³	NON	NON	SE, environ 2 m/s	Pluie la nuit précédente, soleil le jour même avec 72 à 85%HR, température élevée normale (28 à 30 °C)	Brume de sable la veille. Ce phénomène n'est apparu qu'une fois en 1 an et 3 mois de mesures	La présence de brumes de sables pourrait faire penser à une interférence de type particules ; cas difficile à attribuer (une intrusion stratosphérique devrait être mise en évidence par HR faible notamment)

ASCOPARG							
Station, date	Analyseur	Durée du pic, heure, concentration	Pic sur un autre analyseur O3 ?	Pic d'autre(s) polluants ? Concentrat°	Météo : vitesse, dir° vent	Autres infos, observations	Hypothèse d'attribution
GRENOBLE, Champ sur Drac, périurbaine 14/06/2002	Environnement SA O3 41M	1H à 8H TU, 206 µg/m ³	NON	OUI : NO2, max à 60 µg/m ³	Sud, faible (1 m/s) le matin, nord et plus fort (3 m/s) l'ap-midi. Températures élevées : 21 le matin, 28 à 31°C l'ap-midi Inversion thermique	Pas de corrélations avec autres sites, ni anti-corrélation NOx Industries proches (dont chimie du chlore)	Interférent : mercure (mesuré une fois à 100 ng/m ³ , soit 10 à 20 µg/m ³ en ozone) ou COV, ou autre composé d'origine industrielle ?

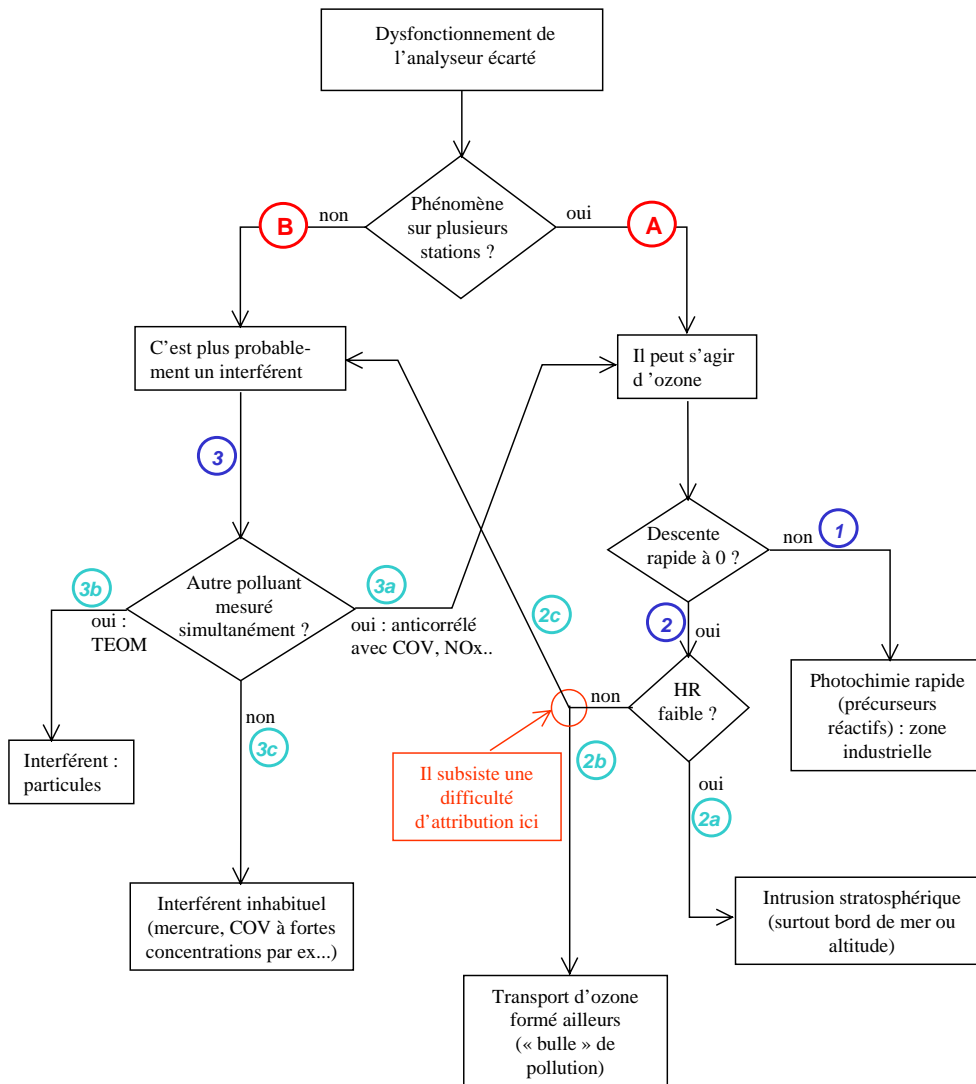
5.5 CONCLUSIONS DE L'ETUDE DES CAS FOURNIS PAR LES AASQA :

Dans la majorité des cas, les pics atypiques semblent liés à un problème d'interférence. Contrairement au seul cas reconnu par l'EPA comme événement exceptionnel pour la mesure de l'ozone, et bien que ce type de phénomène soit abondamment référencé dans la littérature, la présence d'ozone stratosphérique ne semble pas être souvent l'origine des valeurs élevées. Le pic correspond parfois bien à de l'ozone, mais il s'agit en général d'ozone formé par photochimie inhabituelle (rapide, ou qui se produit alors que les conditions de rayonnement ne semblent pas favorables), et la zone concernée est toujours fortement industrialisée (cas d'Air Normand – Le Havre, Airfobep-Airmaraix, Aremartois...).

En ce qui concerne les interférents, à part le problème de mercure, identifié plusieurs fois au Havre, la cause principale semble être, comme le pense le Pr G. TOUPANCE, la présence de particules (avec éventuellement des composés organiques volatils ou semi-volatils associés, mais dont la présence n'est pas certaine). En règle générale, compte-tenu des fortes valeurs en équivalent ozone, si l'interférence était due à des composés organiques, leur concentration dans l'air ambiant devrait être très élevée, plutôt dans la gamme de quelques à plusieurs dizaines de mg/m^3 . Pour le mercure, les concentrations ambiantes doivent être de l'ordre du $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (alors que les teneurs habituelles sont de quelques ng/m^3). Les valeurs de particules relevées simultanément aux pics atypiques d'ozone sont également très élevées, de plusieurs centaines de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à plus du mg/m^3 . Ce phénomène nous paraît donc mériter une étude plus approfondie, ce qui a été proposé pour le programme 2003 du LCSQA.

6. GUIDE POUR L'INTERPRETATION DES PICS

Compte-tenu des informations apportées par le traitement des différents cas, nous avons pu tirer un schéma de réflexion pour l'attribution des pics. Il est représenté ci-dessous :



Les différents paramètres à prendre en compte pour l’attribution de ces phénomènes sont les suivants : les premières questions à se poser sont, d’abord bien évidemment, sur un éventuel dysfonctionnement de l’analyseur, puis celui-ci écarté, sur le nombre d’analyseurs (ozone et autres polluants) concernés par le phénomène à ce moment-là.

[A] Le phénomène se produit sur plusieurs stations : il s’agit plus probablement d’ozone, que d’une interférence, car en général la présence d’un interférent est liée à une source ponctuelle, alors que la présence d’ozone (polluant secondaire) est un phénomène plus large sur le plan géographique.

- 1) Si la montée de la concentration en ozone sur ce genre de phénomène est toujours rapide, par rapport à la photochimie classique, le retour à la « normale » est-il rapide, alors que les conditions météo n’ont pas ou peu changé ? Si non, il s’agit alors très probablement d’ozone créé localement par photochimie rapide, puisqu’il faut ensuite éliminer cette pollution par les voies classiques (dégradation et/ou dépôt).

- 2) Si la montée et la descente sont très rapides (d'un quart d'heure à une heure) il ne s'agit pas d'ozone formé sur place ; il faut regarder d'autres paramètres pour vérifier la présence d'ozone :
- 2a si le taux d'humidité relative, pendant l'épisode, est plus faible à la fois qu'en-dehors du pic, et que la normale, on peut suspecter la présence d'ozone stratosphérique. Cette origine est confirmée par un rapport (ozone/HR) élevé - mais qui peut aussi être lié à une masse d'air continentale polluée, et par un rapport (CO/ozone) < 1.
 - 2b un rapport [CO/ozone] > 2 est représentatif d'une masse d'air continentale polluée (LASRY, 2002).
 - 2c enfin dans ce dernier cas, des valeurs apparentes élevées en ozone peuvent également ne pas être dues à de l'ozone, mais à un interférent (mercure ou COV spécifiques). Ce dernier cas paraît cependant rare, car les concentrations en interférents devraient être élevées, et ce sur une zone géographique assez large. Des COV devraient être mis en évidence par une mesure de COVT, ou mieux, par une mesure spécifique du type analyse chromatographique, mais le phénomène durant en général de 1 à 2h, il est peu probable, à moins d'avoir une analyse en continu de COV sur la zone, de mettre le composé en évidence... C'est la même difficulté en ce qui concerne le mercure ! (voir par exemple le cas cité par ORAMIP ou AREMAROIS à Henin Beaumont...).

[B] Le phénomène ne se produit que sur une station ; il s'agit alors probablement d'un interférent. Y-a-t-il un phénomène particulier simultanément sur un autre analyseur de la station ?

- 3a Le « pic » d'ozone correspond à une diminution des COV ou des NO_x (en particulier NO₂) : il peut alors s'agir d'ozone créé localement, et on retourne vers la branche traitée en [A].
- 3b On relève simultanément des valeurs élevées sur un TEOM : on peut alors suspecter une interférence de type particules (d'où le projet d'étude LCSQA 2003)
- 3c On ne relève aucune corrélation ; il peut alors s'agir d'un interférent de type mercure ou COV, très probablement d'origine industrielle.

Remarques :

- Il est difficile de trancher entre les causes 3b et 3c s'il n'y a aucune mesure de particules, COV ou mercure,
- L'interférence de type 3b ou 3c peut également avoir une origine autre qu'industrielle, par exemple un incendie, une éruption volcanique (mais celle-ci pourrait occasionner des valeurs en ozone élevées sur une zone géographique assez large, donc sur plusieurs stations), un épandage accidentel de mercure comme à St Romain de Colbosc près du Havre....

7. CONCLUSION

Au cours des deux ans de cette étude, nous avons rassemblé des informations sur un assez grand nombre de pics inexplicables d'ozone qui se sont produits sur toutes les régions de France. Le nombre de causes possibles qui expliquent ces pics atypiques sur les analyseurs d'ozone est relativement limité. Pour avoir une bonne chance d'attribution de ces pics, il est important de traiter les cas si possible pas trop longtemps après la survenue des phénomènes.

Il est nécessaire de disposer du maximum de renseignements accessibles, d'une part sur les caractéristiques de la zone : topographie, industries, urbanisation..., et d'autre part, sur la période du phénomène et les quelques heures qui le précèdent :

- la météorologie : vitesse et direction du vent, humidité relative, température, ensoleillement,
- les autres polluants mesurés sur la station, mais également sur une zone plus large, afin d'établir les éventuelles corrélations ou anti-corrélations,
- des phénomènes exceptionnels tels les incendies, les vents de sable, les éruptions volcaniques, des situations particulières de trafic automobile ou ferroviaire (vacances, conditions météorologiques, week-end prolongés...).

Grâce à ces renseignements, on peut avoir une chance raisonnable d'attribuer les pics exceptionnels. Des nombreux exemples que nous avons recensés, il faut remarquer que la source semble souvent être d'origine industrielle et ponctuelle : accident et/ou émissions plus ou moins maîtrisées, associés à des conditions météorologiques particulières. La difficulté est qu'en général, il n'y a pas suffisamment de données permettant d'identifier l'origine exacte du phénomène.

Le cas d'intrusion stratosphérique, qui est seul considéré par l'US EPA comme phénomène exceptionnel permettant d'invalider, ou au moins de ne pas considérer les concentrations en ozone pour les moyennes légales, est peu fréquent sur les cas que nous avons traités. Il ne peut être mis en évidence qu'avec un relevé météorologique assez complet, le mieux étant des profils verticaux de vents voire d'ozone.

On semble rencontrer plus fréquemment la survenue rapide de fortes concentrations d'ozone, créé par photochimie exceptionnelle, notamment près des zones fortement industrialisées, lors d'émissions massives de précurseurs avec des masses d'air assez stables.

Le phénomène d'interférence semble cependant, au moins sur les cas que nous avons traités, le plus fréquent, la cause probable en étant, soit des particules fines, soit du mercure ou des COV spécifiques, mais toujours en forte concentration.

On voit ainsi que l'invalidation de ces données, surtout lorsque le phénomène est très bref, est raisonnable, mais il conviendrait au moins d'effectuer une étude rapide pour tenter d'attribuer le pic et de rechercher l'éventuel émetteur industriel, surtout si le phénomène se reproduit.

8. REFERENCES

ELBERN H., KOWOL J., SLADOVIC R., EBEL A. (1997) : « Deep stratospheric intrusions : a statistical assessment with model guided analyses ». *Atmosph. Envir.*, vol 31 n° 19, pp. 3207-3226

EPA (1986) : « Guideline on the identification and use of air quality data affected by exceptional events ». US EPA-450/4-86-007, July 1986

EPA (1998) : « Guideline on ozone monitoring site selection ». EPA-454/R-98-002, August 1998

EPA (1999) : « Laboratory study to explore potential interferences to Air Quality monitors ». EPA-454/C-00-002, December 1999

FAST J. D., BIAN X., BERKOWITZ C. M., CHAPMAN E. G. (1997) : « The influence of stratospheric intrusions of ozone on surface concentrations ». ACP annual Science Meeting, Feb 1997 (présentation sur le site www.atmos.anl.gov/ACP/Fast.pdf)

GODET Y. (1995) : « 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

KLEINDIENST, McIVER, OLLISON (1997) : « A study of interferences in ambient ozone monitors ». A&WMA meeting in Research Triangle Park, pp 215-225, mai 1997

LAGESSON, LAGESSON-ANDRASKO, ANDRASKO, BACO (2000) : « Identification of compounds and specific functional groups in the wavelength region 168-330 nm using gas chromatography with UV detection ». *Jal Chromatography A*, vol 867, pp 187-206

LASRY F. (2002) : « Etude d'un pic de pollution par modélisation eulerienne tridimensionnelle sur le site de Berre-Marseille ». Rapport de stage de DEA, Universités Paris 7, Paris 12, Paris 6, Chambéry et Grenoble : Chimie de la pollution atmosphérique et physique de l'environnement (stage effectué au LISA, 2001-2002)

McELROY F., MIKEL D., NEES M. (1997) : « 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)

MADDY (1999) : « 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.)

MOQUET A. (2002) : « Les interférents sur la mesure d'ozone par les analyseurs UV ». Rapport de stage, Maîtrise de chimie-physique, Université PARIS 7 – Denis Diderot, 24 pp.

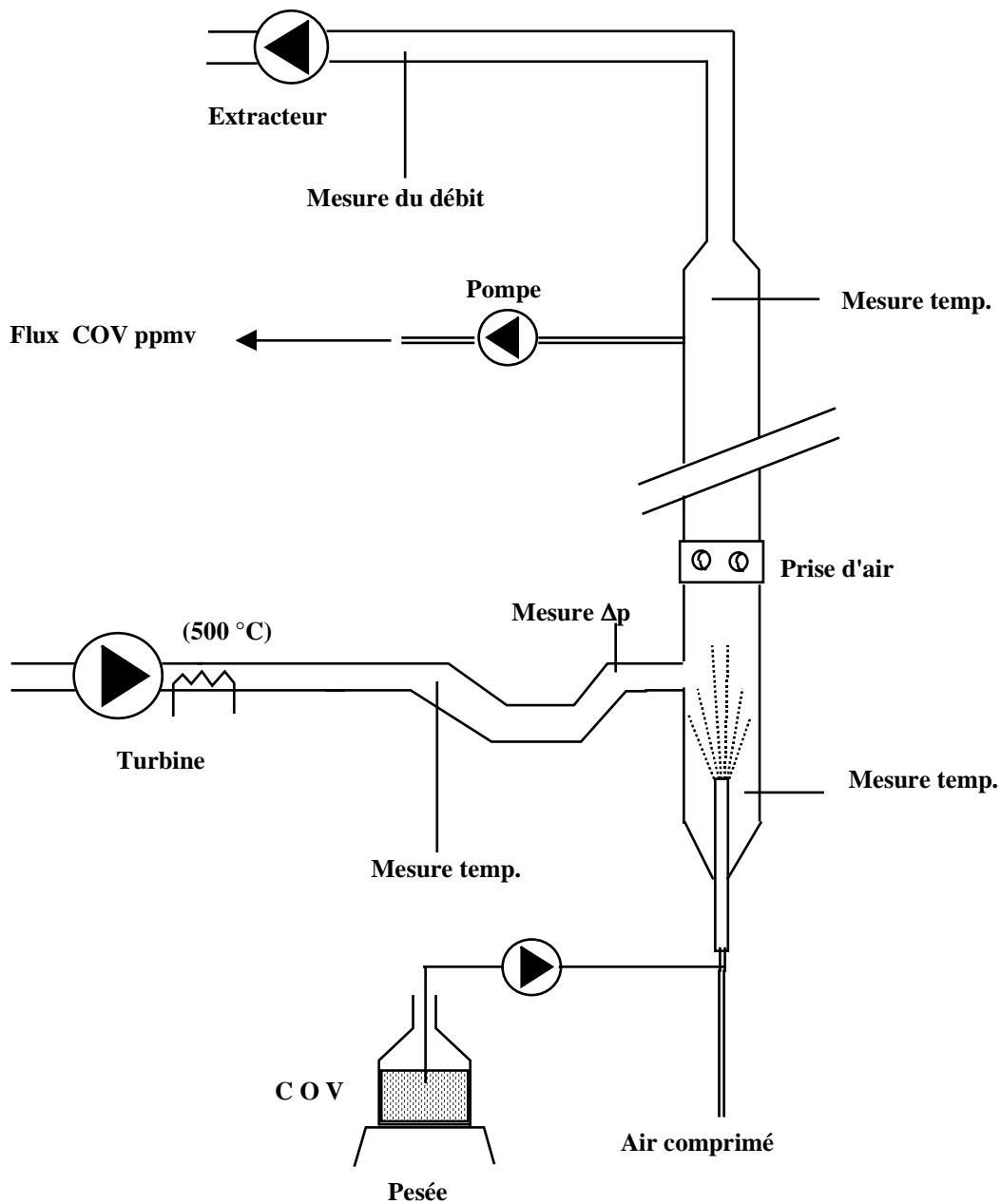
SØRENSEN J. H., NIELSEN N. W. (2001) : « Intrusion of stratospheric ozone to the free troposphere through tropopause folds – a case study ». *Phys. Chem. Earth B*, vol. 26, pp. 801-806

ZDANEVITCH I. (2001) : « Etude d'épisodes inexplicés d'ozone ». Rapport LCSQA-INERIS, convention 41/2000, 36 pp.

ZDANEVITCH I (2002) : « Utilisation de microcapteurs ». Rapport LCSQA-INERIS, convention 31/2001, parution en cours.

ANNEXE

Pilote générateur de COV



PILOTE GENERATEUR D'ATMOSPHERES CONTROLEES