

Détermination des Potentiels de formation d'ozone (PCOP) pour différentes espèces gazeuses à l'échelle de l'Europe de l'Ouest

Amélioration de l'indicateur de pollution photo-oxydante dans les Analyses de Cycle de Vie (ACV)



**DETERMINATION DES POTENTIELS DE FORMATION D'OZONE
(PCOP) POUR DIFFERENTES ESPECES GAZEUSES
A L'ECHELLE DE L'EUROPE DE L'OUEST**

**AMELIORATION DE L'INDICATEUR DE POLLUTION
PHOTO-OXYDANTE DANS LES ANALYSES DE CYCLE DE VIE (ACV)**

RAPPORT FINAL

janvier 2004

M. BEEKMANN - IPSL
E. LABOUZE - BIO Intelligence Service

Créée en 1989 à l'initiative du Ministère en charge de l'Environnement, l'association RECORD – REseau COopératif de Recherche sur les Déchets et l'Environnement – est le fruit d'une triple coopération entre industriels, pouvoirs publics et chercheurs. L'objectif principal de RECORD est le financement et la réalisation d'études et de recherches dans le domaine des déchets et des pollutions industrielles.

Les membres de ce réseau (groupes industriels et organismes publics) définissent collégalement des programmes d'études et de recherche adaptés à leurs besoins. Ces programmes sont ensuite confiés à des laboratoires publics ou privés.

Avertissement :

Les rapports ont été établis au vu des données scientifiques et techniques et d'un cadre réglementaire et normatif en vigueur à la date de l'édition des documents.

Ces documents comprennent des propositions ou des recommandations qui n'engagent que leurs auteurs. Sauf mention contraire, ils n'ont pas vocation à représenter l'avis des membres de RECORD.

- ✓ Pour toute reprise d'informations contenues dans ce document, l'utilisateur aura l'obligation de citer le rapport sous la référence :
RECORD, Détermination des Potentiels de formation d'ozone (PCOP) pour différentes espèces gazeuses à l'échelle de l'Europe de l'Ouest. Amélioration de l'indicateur de pollution photo-oxydante dans les Analyses de Cycle de Vie (ACV), 2004, 130 p, n°01-1007/1A.
- ✓ Ces travaux ont reçu le soutien de l'ADEME (Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie)
www.ademe.fr

Table des matières

Résumé	3
Abstract	5
1 Introduction	7
2 Théorie	9
2.1 Formation de Photo-Oxydants dans la Troposphère	9
2.1.1 La Photochimie de l’ozone dans la Troposphère	9
2.1.2 Régimes photochimiques COV et NO _x sensibles	11
2.2 Indicateurs de la Formation de Photo-Oxydants	14
2.2.1 Notions Classiques : RIs, PCOPs et POPs	14
2.2.2 Limites de la Notion de PCOP	15
3 Développements	17
3.1 Le Modèle CHIMERE-Continental	17
3.1.1 Domaine de Modélisation	18
3.1.2 Flux de Production et Perte	18
3.1.3 Données d’Entrée du Modèle	20
3.1.4 Résolution Numérique	22
3.2 Amélioration de la Notion de PCOP	24
3.2.1 Variables Pertinentes pour la Formation de Photo-Oxydants	24
3.2.2 Spatialisation de la Notion de PCOP	25
3.2.3 Facteurs Influençant les PCOPs	27
3.2.4 Mise en Oeuvre du Calcul des PCOPs	28
4 Etude Climatologique pour les Etés 1997 à 1999	31
4.1 Présentation des Périodes Estivales 1997 à 1999	31
4.1.1 Concentrations moyennes et pics	31
4.1.2 AOTs	32
4.2 Détermination des PCOPs pour les Périodes Estivales 1997 à 1999	33
4.2.1 Valeurs Moyennes des PCOPs sur l’Europe de l’Ouest	33
4.2.2 Interprétation des Résultats	39
4.2.3 Cartes de PCOPs sur l’Europe de l’Ouest	42
4.3 Comparaison avec d’Autres Etudes	51
4.4 Conclusions	54

5 – Etude de la PI2, O6 – 13 / 08 / 1998	57
5.1 – Simulation de Référence : 06 – 13/ 08/ 1998	57
5.2 – Simulations perturbées : calculs des PCOPs	59
5.3 – Sensibilité des PCOP au mécanisme chimique	67
5.4 – La question de la linéarité	70
5.5 – Conclusions	73
6 – Impacts sur les PCOPs d’une Réduction des émissions de Précurseurs sur l’Europe de l’Ouest	75
6.1 – Présentation du scénario 2010	76
6.2 – Impact sur les Concentrations de Photo-Oxydants d’une Réduction des Emissions sur l’Europe de l’Ouest	76
6.3 – Impact sur les PCOPs d’une Réduction des Emissions sur l’Europe de l’Ouest ..	80
6.4 – Conclusions	80
7 – Conclusion	83
ANNEXE – Le Mécanisme Chimique Melchior	89
Bibliographie de la partie 1	101
<u>Partie 2 – Volet ACV</u>	
1 – Rappel du contexte et de l’état de l’art	103
1.1 - L’ozone troposphérique	103
1.2 - Sur la formation de photo-oxydants	103
1.3 - État d’art dans les ACV	104
1.4 - Limitations usuelles du concept de PCOP utilisé dans les ACV et portée de cette étude	105
2 – Description du modèle	106
3 – Valeurs de PCOP pour 15 espèces gazeuses	106
4 - Discussion	109
4.1 – PCOP Climatologiques	109
4.2 – Pertinence environnementale des PCOP	110
4.3 – Dépendance des PCOP à l’égard du mécanisme chimique	110
4.4 – La dépendance de PCOP à l’égard les émissions locales de NOx et de COV (variabilité spatiale)	111
4.5 – Comparaison des valeurs de POCP avec des études précédentes	111
4.6 – Influence sur les résultats d’ACV	113
5 – Conclusion et perspectives	115
ANNEXE –Article soumis à Int. J. LCA	116

Résumé

La société BIO Intelligence Service a été chargée par l'association RE.CO.R.D. de mettre au point, pour l'Europe de l'ouest, des indicateurs de la catégorie d'impact "formation de photo-oxydants". Les indicateurs habituellement utilisés reposent sur la notion de PCOP (Potentiel de Création d'Ozone Photochimique), qui quantifie la contribution d'un composé gazeux - et plus spécifiquement les précurseurs de photo-oxydants que sont les composés organiques volatils (COVs) et les oxydes d'azote (NO_x) - à la formation d'ozone. Jusqu'ici, les calculs des PCOPs ont été menés sur des domaines et pour des périodes de temps limités.

Dans cette étude, on introduit plusieurs "nouveaux" PCOPs (associés à des variables-cibles), plus pertinents en ce qui concerne les impacts éventuels de l'ozone sur la santé humaine et sur l'environnement. L'estimation de ces quantités sur l'Europe de l'ouest, indépendamment des conditions environnementales particulières à une période donnée, nécessite l'utilisation d'un modèle numérique eulérien de chimie-transport, tel que le modèle CHIMERE-continental. On présente les développements nécessaires pour les calculs des PCOPs, qui ont été évalués pour une dizaine de COVs, CO et les NO_x .

On a calculé les PCOPs sous trois angles différents : tout d'abord, de façon climatologique pour trois étés ; pour une période courte ("POI2") de forte pollution photochimique ; pour l'été 1998, en appliquant un scénario de réduction des émissions de COVs et NO_x sur toute l'Europe (scénario 2010). Ceci nous permet d'évaluer des moyennes (spatio-temporelles) de PCOPs et des cartes de PCOPs moyennés temporellement.

On a établi un classement des COVs en terme de PCOP, qui est robuste, quelle que soit la variable-cible, que l'on considère les résultats climatologiques, la POI2, ou le scénario 2010. Ce classement peut être interprété à l'aide de différents critères, comme la réactivité des COVs ou localisation relative des émissions de COVs et de NO_x . Un tel classement n'existe pas pour les NO_x , dont le PCOP s'avère beaucoup plus dépendant de la variable-cible et des situations étudiées. De plus, un test effectué sur la POI2 met en évidence le fait que les PCOPs des NO_x sont extrêmement sensibles au mécanisme chimique mis en oeuvre pour leur calcul.

On a mis en évidence une forte variabilité spatiale des PCOPs et identifié deux régions de forte pollution photochimique comme étant également des régions de PCOPs élevés - en valeur absolue - pour la plupart des composés. Le reste de l'Eu-

rope de l'ouest, moins pollué, est associé à des valeurs plus faibles des PCOPs.

Les PCOPs climatologiques sont plus faibles que les valeurs de la littérature, mais les valeurs calculées pour la POI2 s'en rapprochent. Le classement des COVs obtenu dans cette étude est en accord avec celui que l'on trouve dans la littérature.

Enfin, dans l'optique de définir des indicateurs de formation de photo-oxydants, on a testé dans quelle mesure l'hypothèse de linéarité s'applique pour évaluer la production d'ozone en relation avec une variation des émissions de précurseurs. On obtient des valeurs limites au delà desquelles l'approximation linéaire n'est plus valable, et en deçà desquelles l'approche adoptée dans les Analyses de Cycles de Vie est légitime.

Mots-clés : formation de photo-oxydants, Potentiel de Création d'Ozone Photo-chimique (PCOP), composé organique volatil, oxydes d'azote, modèle eulérien de chimie-transport, test de sensibilité, linéarité, réduction des émissions

Abstract

BIO Intelligence Service has been charged by the Association RE.CO.R.D. to set up indicators for Western Europe related to the impact categorie “formation of photo-oxidants”. The indicators usually used are based on the notion of POCP (Photochemical Ozone Creation Potential), which quantifies how much a gaseous species - more specifically photooxidant precursors such as volatol organic compounds (VOCs) and nitrogen oxides (NO_x) - contributes to ozone formation. Up to now, PCOPs have been computed for limited domains and periods of time.

In the present study, “new” PCOPs (associated with target variables) are introduced, more relevant with respect to potential impacts of ozone on human health and environment. For the estimation of these quantities on Western Europe, independently of meteorological and emission conditions specific to a given period, a eulerien chemistry-transport numerical model is needed, such as CHIMERE-continental. Developments required for the computation of PCOPs are presented ; PCOPs have evaluated for ten VOCs, CO and NO_x .

The PCOPs have been computed following three different approaches : first, for three summer seasons, in a climatological way ; then, for a short period of time (“IOP2”) during which most of Western Europe was strongly polluted ; for summer 1998, applying a reduction scenario for VOCs and NO_x emissions at the european scale (scenario 2010). This enable us to compute (spatially and temporally) averaged PCOPs as well as maps of spatially averaged PCOPs.

Given these PCOPs, a ranking of the VOC species has been established, reliable whatever the target variable and the approach (climatological, IOP2 or scenario 2010) are. This ranking has been explained on the basis of several criteria, such as the VOC reactivity or relative localization of VOC and NO_x emissions. Such a ranking is not possible for NO_x , since their PCOP is much more dependent on the target variable and the approach. Moreover, according to a sensitivity test performed for IOP2, NO_x PCOPs are extremely sensitive to the model chemical mechanism.

PCOPs are highly variable in space ; two regions of strong photochemical pollution are also characterized by high - absolute - POCP values for most compounds. Rest of Western Europe, less polluted, is associated with lower PCOP values.

Climatological PCOP values are lower than values found in existing studies ; The values computed for IOP2 are closer to these values. The VOC ranking found in the

present study is in accordance with the one based on existing studies.

Finally, with the goal of defining indicators related to the formation of photo-oxidants in mind, it has been tested whether a linearity hypothesis can be applied in order to evaluate ozone production in relation with a variation of precursor emissions. Boundary values have been obtained beyond which the linear approximation is no more valid, and below which it is legitimate to follow a Life Cycle Analyse type of approach.

Keywords : formation of photo-oxidants, Photochemical Ozone Creation Potential (POCP), volatile organic compound, nitrogen oxides, eulerien chemistry-transport model, sensitivity test, linearity, emission reduction

Chapitre 1

Introduction

Dans le cadre des Analyses de Cycles de Vie, la société BIO Intelligence Service a été chargée de mettre au point, pour différentes échelles spatiales, des indicateurs de la catégorie d'impact "formation de photo-oxydants" plus fiables que ceux actuellement utilisés (voir l'étude RECORD no99-1004/1A, 2000).

En Europe, les indicateurs habituellement utilisés reposent sur la notion de PCOP (Potentiel de Création d'Ozone Photochimique ou POCP en anglais, pour Photochemical Ozone Creation Potential), qui permet de quantifier la contribution d'un composé gazeux à la formation d'ozone. Jusqu'ici, les calculs des PCOPs ont été menés pour des conditions environnementales (émissions et météorologie) particulières.

Le but de l'étude qui fait l'objet du présent rapport est double :

- il s'agit, d'une part, d'adapter la notion de PCOPs en évaluant des quantités qui soient pertinentes vis à vis des impacts éventuels de l'ozone sur la santé humaine et sur l'environnement ;
- d'autre part, on s'intéresse à estimer la valeur de ces PCOPs sur l'Europe de l'ouest, indépendamment des conditions environnementales particulières à une période donnée.

L'outil numérique indispensable à la réalisation du deuxième objectif est le modèle eulérien de chimie-transport CHIMERE-continental, qui permet de calculer rapidement et de façon réaliste l'évolution des concentrations de photo-oxydants sur l'Europe de l'ouest. La contrepartie de la "souplesse" d'utilisation et de la bonne couverture spatiale de ce modèle est la relative simplicité du mécanisme chimique, qui ne décrit la dégradation photochimique que pour un nombre limité d'espèces gazeuses.

La présente étude adopte donc une démarche originale, qui se veut complémentaire de celle utilisée dans les travaux existants sur le sujet : on vise à documenter la notion de PCOP pour quelques précurseurs de l'ozone (les oxydes d'azote et quelques composés organiques volatils), de façon exhaustive sur le plan des situations météoro-

rologiques et des conditions d'émissions rencontrées.

Dans le chapitre suivant (Chapitre 2), on développe les points théoriques utiles en relation avec la notion de PCOP ; on présente ensuite le modèle numérique et les développements effectués pour l'adapter au calcul des PCOPs (Chapitre 3).

La troisième partie (Chapitre 4) concerne l'estimation climatologique des PCOPs ; on présente les résultats obtenus sous différentes formes (moyennes spatio-temporelles, cartes de PCOPs, ...) et on les discute en relation avec les PCOPs de la littérature.

Une période particulièrement polluée fait l'objet d'une étude spécifique (Chapitre 5) : calcul des PCOPs sur cette période ; étude de sensibilité des PCOPs au mécanisme chimique mis en oeuvre dans le modèle et test de linéarité.

Enfin, on étudie dans le Chapitre 6 l'impact d'un scénario de réduction des émissions sur l'Europe de l'ouest des précurseurs de l'ozone sur les PCOPs.

Dans la dernière partie, on résume et on commente les résultats obtenus.

Unités utilisées dans ce rapport

1 ppm = 1 partie par million en volume = 1 molécule pour 10^6 molécules

1 ppb = 1 partie par milliard en volume = 1 molécule pour 10^9 molécules

$1 \mu\text{g}/\text{m}^3 = 10^{-6} \text{ g}/\text{cm}^3$

A 20°C et 1013 mb de pression, 1 ppb d'ozone équivaut à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Chapitre 2

Théorie

Dans cette première partie, on rappelle quelques points théoriques en relation avec la notion de PCOPs : comment se forment les photo-oxydants dans la troposphère, quels sont les facteurs qui influent de façon déterminante sur les niveaux d’ozone, la notion de régime de sensibilité. On rappelle également quelle est la notion “classique” de PCOP, avant de discuter sa pertinence dans le cadre de notre étude.

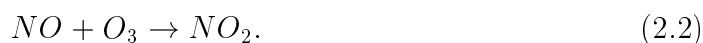
2.1 Formation de Photo-Oxydants dans la Troposphère

2.1.1 La Photochimie de l’ozone dans la Troposphère

Dans la troposphère, l’ozone se forme, en présence de rayonnement solaire (entre 280 et 430 nm), à partir d’une molécule de dioxyde d’azote :



La molécule NO ainsi créée réagit avec une molécule d’ozone pour redonner une molécule de NO_2 :



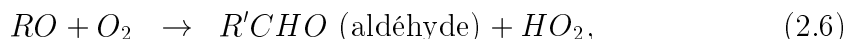
Dans la journée, loin des émissions de précurseurs, ces deux réactions sont en équilibre quasi-stationnaire, de sorte la relation suivante (dite de l’équilibre photochimique) existe entre NO, NO_2 et O_3 :

$$[O_3] = \frac{J[NO_2]}{k[NO]}, \quad (2.3)$$

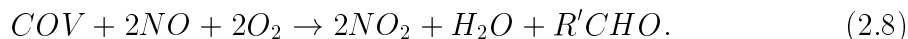
J désignant la constante de photolyse de NO_2 dans la réaction 2.1 et k la constante de vitesse de la réaction 2.2. Etant donnée la répartition des émissions de NO_x ¹ (principalement sous forme de NO), la relation 2.3 ne permet pas de rendre compte des fortes concentrations d’ozone observées, en particulier dans la troposphère polluée ; par conséquent, d’autres réactions chimiques se produisent.

¹ NO_x désigne l’ensemble des oxydes d’azote NO et NO_2 .

En ce qui concerne l’ozone, sa concentration ne peut augmenter que si la concentration de NO_2 augmente sans que 2.2 ait lieu. Ceci se produit à cause de l’oxydation de nombreux Composés Organiques Volatils (COVs) émis ², lors de laquelle des espèces capables d’oxyder NO en NO_2 sans consommer d’ozone sont créées, comme le montrent les réactions suivantes (Seinfeld, 1989, 1995) :

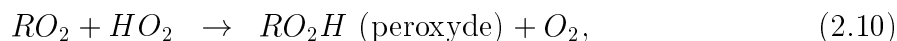
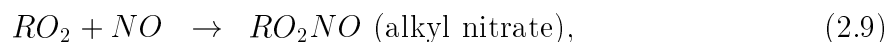


De plus, $\text{R}'\text{CHO}$ peut photolyser et produire des radicaux RO_2 . En bilan et sous réserve qu’il y ait une molécule OH pour réagir au départ avec COV , on a donc :



Du point de vue de l’ozone et du NO_2 , que l’on regroupe habituellement sous le nom d’ O_x , les étapes clé sont les réactions 2.5 et 2.7 d’oxydation de NO par les radicaux peroxydes RO_2 et HO_2 , qui produisent un NO_2 sans détruire d’ O_3 .

La réaction 2.5 est en compétition avec des réactions de perte des radicaux peroxydes, qui ne sont pas productives du point de vue des O_x :

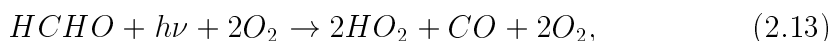


Le radical hydroxyl OH , au départ du processus de dégradation 2.4-2.7, est produit de trois manières différentes :

- La photolyse de l’ozone (entre 280 et 310 nm) produit un atome d’oxygène excité qui réagit rapidement avec une molécule d’eau et produit deux radicaux OH , soit en bilan :



- La photolyse (entre 280 et 360 nm) des aldéhydes produit des espèces qui conduisent rapidement à la formation de radicaux OH . Par exemple, pour le formaldéhyde HCHO , on a en bilan :



et des radicaux OH sont produits lors de la réaction 2.7.

- Enfin, la photolyse de l’acide nitreux HONO conduit également à la formation de OH :

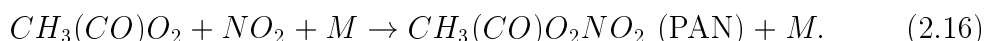


²Les COV regroupent plusieurs familles de composés organiques : les alcanes ; les alcènes ou oléfines (caractérisés par une double liaison C-C) ; les diènes ou dioléfines (deux double liaisons C-C) ; les aromatiques (qui ont une structure en anneau à six carbones) ; des composés oxygénés : les aldéhydes (de forme générique RCHO , où R représente une partie d’une molécule organique) et les cétones (de forme générique RCOR).

La perte principale de radicaux OH est la réaction avec NO_2 , qui concurrence la réaction 2.4 et donc la production d' O_x :



Enfin, un composé important dans la photochimie des O_x est le peroxyacétyl nitrate (PAN), produit lors de la réaction :



C'est une espèce "réservoir" pour les O_x : sa stabilité diminue fortement avec la température, de sorte qu'elle peut être formée dans un endroit riche en NO_x (comme une agglomération), transportée tant que la température est basse, et se dissocier loin de sa région de production lorsque la température augmente, libérant ainsi des précurseurs des O_x .

Les espèces chimiques impliquées dans la photochimie de l'ozone ont des temps de vie très différents : quelques millisecondes pour les espèces radicalaires, plusieurs heures pour les COV. En particulier, le temps de vie des COV est beaucoup plus élevé que celui des NO_x vis à vis des espèces radicalaires.

En résumé, la production photochimique d' O_x résulte de la photooxydation des COV, en présence de NO_x . La photooxydation d'un COV est une suite de réactions chimiques, initiée par un radical OH et dans laquelle les espèces radicalaires (i.e. OH, HO_2 et RO_2) se conservent : on parle de "propagation" des radicaux. La production photochimique d' O_x dépend donc de trois facteurs : COV, NO_x et radicaux, l'abondance de ces derniers dépendant elle-même de l'ensoleillement. Comme les radicaux se conservent au cours de la dégradation des COV, une faible concentration de radicaux peut suffire à initier la formation d' O_x , et l'ozone ainsi produit va lui-même augmenter la production de radicaux : il y a une rétroaction positive de la photochimie sur elle-même. Mais, d'autre part, des concentrations élevées de NO_x peuvent brider la photochimie, lorsque les pertes de radicaux - de type 2.9 ou 2.16 - deviennent prépondérantes sur la production : il y a alors une rétroaction négative de la photochimie sur elle-même, comme on va le voir plus en détail dans la suite.

La Figure 2.1 résume l'ensemble de ces mécanismes.

2.1.2 Régimes photochimiques COV et NO_x sensibles

Selon l'abondance relative des composés COV, NO_x et radicaux, certaines voies sont privilégiées par rapport à d'autres dans le mécanisme présenté précédemment. Ceci conduit à l'existence de deux états ou "régimes" photochimiques très différents que l'on peut décrire qualitativement de la façon suivante (Seinfeld, 1989, 1995) :

- Lorsque les COV sont en abondance par rapport aux NO_x , les radicaux OH réagissent préférentiellement avec les COV, la production d' O_x est favorisée.

l'ozone aux précurseurs est évidente et la limite entre les régimes est approximativement définie par $\text{COV}/\text{NO}_x = 7$ (en ppmC par ppm). Pour $\text{COV}/\text{NO}_x < 7$, on a bien une sensibilité négative du pic d'ozone aux NO_x et positive aux COV; pour $\text{COV}/\text{NO}_x > 7$, le pic d'ozone est presque insensible aux COV et a une sensibilité positive aux NO_x . Le pic d'ozone dépend également non-linéairement de la concentration de COV, le taux d'augmentation du pic étant d'autant plus faible que la concentration de COV est élevée.

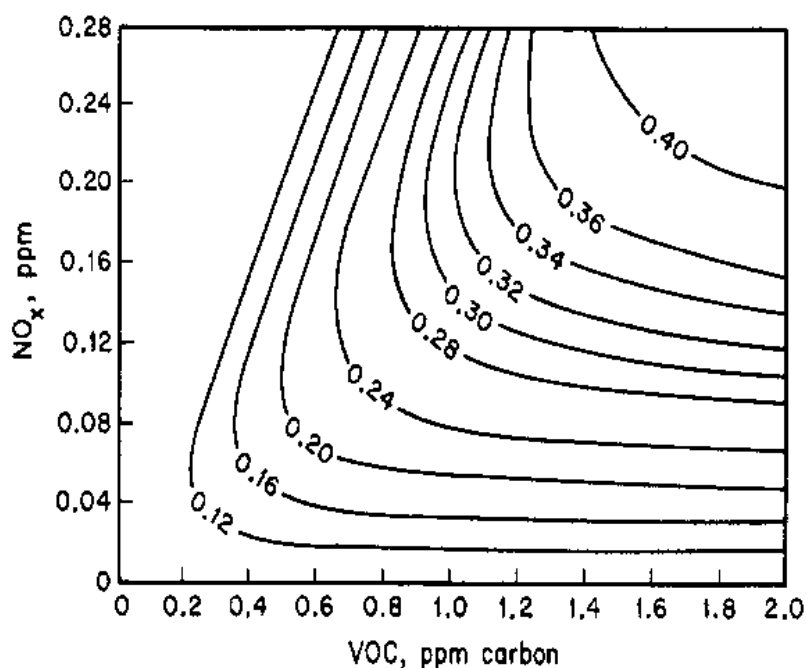


FIG. 2.2 – Pic d'O₃ (en ppm), calculé par le modèle EKMA en fonction des concentrations initiales de NO_x et COV (tiré de Seinfeld, 1989). Ce modèle, développé par l'Environmental Protection Agency américaine, est un modèle de boîte lagrangien qui simule la photochimie dans une colonne bien mélangée, dans laquelle ont lieu des émissions et de l'entraînement lorsque la couche de mélange se développe.

L'existence de ces régimes de sensibilité a pour conséquence une spatialisation de la réponse des concentrations d'ozone à une augmentation des émissions de COVs et de NO_x : les régions de fortes émissions anthropiques (riches en NO_x), typiquement les zones urbaines et péri-urbaines, sont d'avantage sensibles aux COVs que les zones rurales. Ces dernières sont pauvres en NO_x et les émissions de COVs biogéniques y sont importantes : dans ces zones, les concentrations d'ozone sont très sensibles aux émissions de NO_x. Comme on le verra, ceci est déterminant dans le cadre des PCOPs.

2.2 Indicateurs de la Formation de Photo-Oxydants

2.2.1 Notions Classiques : RIs, PCOPs et POPs

Plusieurs notions ont été développées pour quantifier la contribution d'un composé X à la formation de photo-oxydants (le plus souvent, l'ozone photochimique).

Pour un système donné - comme une "smog chamber" ou une agglomération que l'on étudie numériquement à l'aide d'un modèle photochimique (modèle de boîte), cette contribution est quantifiée en évaluant la variation de la concentration d'ozone consécutive à une variation donnée de la quantité du composé X présente dans le système. Ainsi, Carter (1994) a introduit le concept de "Réactivité Incrementale" (RI) d'un composé X, défini de la façon suivante :

$$RI(X) = \lim_{\Delta[X] \rightarrow 0} \frac{[O_3]_{[X]_0 + \Delta[X]} - [O_3]_{[X]_0}}{\Delta[X]}, \quad (2.17)$$

où $[X]_0$ désigne une concentration de référence du composé X.

Par ailleurs, pour des situations réalistes, les modèles numériques lagrangiens de chimie-transport permettent d'évaluer, de manière analogue, la contribution d'un composé spécifique à la formation de photo-oxydants (Derwent *et al.*, 1996, 1998; Derwent and Jenkin, 1991; Andersson-Skold and Holmberg, 2000); . Mathématiquement, le "Potentiel de Création d'Ozone Photochimique" (PCOP) d'un composé X émis dans l'atmosphère se calcule de la façon suivante :

$$PCOP(X) = \frac{\Delta O_3}{\Delta E(X)}. \quad (2.18)$$

Dans cette équation, le terme ΔO_3 (respectivement $\Delta E(X)$) désigne la variation de la concentration d'ozone (respectivement des émissions du composé X), intégrée le long de la trajectoire ou simplement en un point fixé de la trajectoire (i.e. à une échéance fixée).

Ces notions de RI et de PCOP ont été introduites notamment pour identifier les substances - en particulier les COVs - les plus importantes du point de vue de la formation de photo-oxydants et lutter efficacement contre les phénomènes de smog photochimique. Elles ne sont donc pertinentes que si elles permettent effectivement de comparer entre eux les différents composés qui jouent un rôle dans la formation de l'ozone photochimique. Pour cela, on normalise les quantités trouvées par rapport à un composé étalon - en général, l'éthène. Ainsi, le PCOP d'un composé X a pour expression :

$$PCOP(X) = \frac{\frac{\Delta O_3}{\Delta E(X)}}{\frac{\Delta O_3}{\Delta E(\text{éthène})}} \times 100. \quad (2.19)$$

A partir de ces deux notions, on peut définir des indicateurs de catégorie d'impact pour la formation de photo-oxydants (POP). A l'échelle locale (par exemple à

l'échelle d'une agglomération), on peut définir le POP par :

$$POP = \sum_i [X_i] \times RI(X_i), \quad (2.20)$$

tandis qu'à l'échelle régionale, l'indicateur a pour expression :

$$POP = \sum_i E(X_i) \times PCOP(X_i). \quad (2.21)$$

2.2.2 Limites de la Notion de POCP

Une limite commune aux notions de RI et de POCP est que l'échelle de réactivité obtenue n'a pas un caractère général : l'intensité des émissions de NO_x et de COV, les conditions météorologiques peuvent modifier complètement la photochimie d'un système. Ainsi, Carter (1994) a introduit en réalité trois RIs différentes, correspondant à différents mélanges (COVs, NO_x) :

- la Réactivité Incrémentale Maximale (RIM), i.e. la RI calculée pour la concentration de NO_x qui maximise la RI du mélange de COVs de référence ;
- la Réactivité Incrémentale du Maximum d'Ozone (RIMO), i.e. la RI calculée pour la concentration de NO_x qui maximise la concentration d'ozone produite par le mélange de COVs de référence ;
- la Réactivité Incrémentale d'Égal Bénéfice (RIEB), i.e. la RI calculée pour la concentration de NO_x pour laquelle le système a la même sensibilité aux NO_x et aux COVs.

Il faut donc développer une méthode d'estimation des PCOPs qui tienne compte des effets des conditions environnementales sur la formation de photo-oxydants.

Une autre limite aux notions de POCP / POP est que l'approche lagrangienne ne permet pas d'appréhender dans son "ensemble" à grande échelle - typiquement celle de l'Europe de l'Ouest - la contribution d'un composé à la formation de photo-oxydants. Il faut donc développer une notion analogue dans un cadre eulérien à cette échelle.

D'autre part, les photo-oxydants ont un impact à la fois sur la santé humaine, sur la végétation mais aussi à échelle globale (l'ozone est un gaz à effet de serre) ; le choix de ΔO_3 comme indicateur de la catégorie d'impact "formation de photo-oxydants" n'est pas forcément judicieux. On faut donc introduire différentes quantités permettant de mieux rendre compte de l'impact des photo-oxydants sur la santé humaine, sur la végétation et à l'échelle globale.

Enfin, les indicateurs de la catégorie d'impact "formation de photo-oxydants" (POP_{loc} et POP_{reg}) n'ont de sens que si une relation linéaire existe entre émissions / concentrations des composés émis dans le système et concentrations de photo-oxydants. Les formules 2.20 et 2.21 constituent une généralisation de formules qui sont vraies pour des variations infinitésimales des émissions et des concentrations (obtenues par exemple par différentiation de $[\text{O}_3] = f(E_1, E_2, \dots, E_n)$ par rapport aux

émissions E_i et avec $\frac{\partial O_3}{\partial E_i} = PCOP_i$. Lorsque les variations des émissions deviennent grandes, la variation des concentrations d’ozone n’est pas forcément donnée par le terme de droite de 2.20 et 2.21 : la concentration d’ozone n’est pas a priori une fonction linéaire des émissions de précurseurs.

Or, de nombreuses études ont montré que cette relation n’est justement pas linéaire et l’existence de régimes chimiques traduit cette non-linéarité : lorsque les émissions de NO_x augmentent, le système bascule d’un régime NO_x sensible (i.e. dans lequel les concentrations d’ozone augmentent avec les émissions de NO_x) à un régime COV sensible, dans lequel le contraire a lieu (i.e les concentrations d’ozone diminuent avec une augmentation des émissions de NO_x).

Dans le chapitre suivant, on revient sur chacune de ces limites en proposant, dans le cadre du modèle eulérien de chimie-transport CHIMERE-continentale, une “amélioration” de la notion de POCP.

Chapitre 3

Développements

La détermination des PCOPs à l'échelle de l'Europe de l'ouest nécessite l'utilisation d'un modèle numérique de chimie-transport à cette échelle ; par ailleurs, un modèle numérique est un outil puissant pour étudier l'influence des conditions environnementales sur les PCOPs. Nous avons donc, pour les besoins de cette étude, utilisé la version continentale du modèle eulérien de chimie-transport CHIMERE.

Dans un premier temps, nous décrivons brièvement les caractéristiques de ce modèle, avant de revenir sur les limites de la notion de PCOP, en présentant les améliorations et raffinements que l'on peut y apporter dans le cadre du modèle CHIMERE-continentale. Enfin, on présente de nouveaux développements concernant le code chimique, qui se sont avérés utiles dans le cadre de cette étude.

3.1 Le Modèle CHIMERE-Continental

Les articles de Schmidt *et al.* (2001) et Vautard *et al.* (2001) fournissent une documentation très complète du modèle CHIMERE-continentale, documentation qui est également disponible à l'adresse suivante :

<http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere/CONT200108/>.

Par conséquent, on rappelle maintenant rapidement les principales caractéristiques du modèle, en détaillant seulement la manière dont sont construites les données d'émissions (cf. paragraphes 3.1.2 et 3.1.3 ci-dessous).

Comme tout modèle eulérien de chimie-transport, l'objet du modèle CHIMERE-continentale est de calculer, sur un domaine fixé, l'évolution temporelle des concentrations des espèces chimiques qui sont importantes pour la photochimie de la troposphère.

Plus formellement, en un point \mathbf{M} de la troposphère et un instant t , si on connaît les concentrations initiales et aux limites du domaine considéré, l'évolution des concentrations des espèces photochimiquement actives est donnée par le système d'équations aux dérivées partielles :

$$\frac{\partial C}{\partial t}(t, \mathbf{M}) = P(\mathcal{P}(t, \mathbf{M}), C) - L(\mathcal{P}(t, \mathbf{M}), C), \quad (3.1)$$

où C est le vecteur des concentrations, et P et L représentent les flux de production et perte des espèces chimiques dus aux émissions, à la chimie, à des processus physiques (dépôt sec) et dynamiques (transport, mélange). Le forçage atmosphérique apparaît dans les termes de production et perte (paramètres $\mathcal{P}(t, \mathbf{M})$, variables dans le temps et l'espace).

3.1.1 Domaine de Modélisation

Le domaine pris en compte dans CHIMERE-continental est compris entre -10° et 22° de longitude et 40.5° N et 56.5° N de latitude. La résolution en longitude et latitude est de 0.5° , de sorte que le modèle calcule sur une grille horizontale de $65 \times 33 = 2145$ points. La basse troposphère est décrite par 5 couches verticales, entre la surface et le niveau de pression 750 hPa (soit, qualitativement, entre 0 et 3000 m). Le nombre de total de points du modèle est donc $2145 \times 5 = 10725$.

3.1.2 Flux de Production et Perte

Advection

L'advection des espèces lentes est calculée en utilisant la PPM (pour "Piecewise Parabolic Method"), méthode d'évaluation plus précise qu'un simple schéma d'ordre un, utilisé pour les espèces très réactives. L'utilisation conjointe de ces deux méthodes permet l'évaluation rapide et précise du terme d'advection horizontale. Pour l'advection verticale, un schéma d'ordre un est utilisé pour toutes les espèces.

Les espèces suivantes sont advectées de l'extérieur du domaine : O_3 , NO_2 , CO , PAN, le méthane CH_4 , l'éthène C_2H_4 , l'éthane C_2H_6 , le propène C_3H_6 , le butane nC_4H_{10} , l'acétaldéhyde CH_3CHO , le formaldéhyde $HCHO$, l'acide nitrique HNO_3 et l'hydroperoxyde H_2O_2 . Les concentrations de ces espèces sont des données d'entrée du modèle (voir ci-dessous pour les valeurs). Le modèle ne prend pas en compte la diffusion horizontale.

Entrainement vertical et mélange turbulent vertical

Le terme de transport vertical est calculé pour équilibrer le bilan de conservation de la masse.

Le mélange selon la verticale, sous l'effet de la turbulence, est estimé en calculant un coefficient de diffusion turbulente $K(z)$, paramétrisé pour chaque niveau du modèle en fonction de la hauteur de la couche de mélange, estimée à partir des données météorologiques fournies en entrée au modèle :

$$K(Z_k) = \frac{(Z - Z_k)^2}{(Z - Z_s)^2} * (K_s + (Z - Z_s) \left(\frac{K_s}{Z_s} + \frac{2K_s}{Z - Z_s} \right)), \quad (3.2)$$

où Z désigne la hauteur de la couche de mélange, Z_s la hauteur de la couche de surface du modèle (i.e. la couche la plus basse), Z_k la hauteur de la k ème couche du modèle et K_s est le coefficient de mélange turbulent au sommet de la couche de surface, fixé à $20 \text{ m}^2/\text{s}$.

Dépôt sec

Le terme de dépôt sec est pris en compte dans la couche de surface du modèle, pour une quarantaine d'espèces. La vitesse de dépôt sec est paramétrisée en utilisant l'approche des résistances

Chimie

Le mécanisme chimique utilisé est MELCHIOR (Lattuati, 1997), développé à partir du mécanisme EMEP et qui décrit de manière réaliste la photochimie des O_x dans la troposphère, dans des conditions rurales ou polluées. Seule la chimie en phase gazeuse est prise en compte.

En fait, le mécanisme original comprend environ 300 réactions entre 80 espèces. Une version réduite en a été dérivée, comprenant environ 45 espèces gazeuses et 120 réactions (Derognat, 2002), qui sera utilisée dans cette étude pour les simulations longues (cf. Chapitre 4).

On renvoie à l'adresse suivante pour la liste complète des espèces chimiques, des réactions chimiques et des constantes de vitesse des réactions :

<http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere/CONT200108/model.html>

rubrique *chemical mechanism*

Nota Bene : le mécanisme MELCHIOR ne prend en compte qu'un nombre réduit de COVs, dits *COVs modèles*; chaque COV modèle a la chimie du COV qu'il représente : l'espèce ayant pour nom NC4H10 dans MELCHIOR a la chimie du *n*-butane de symbole chimique *n*-C₄H₁₀. Or, dans l'atmosphère réelle, un nombre très élevé de COVs sont présents. Ces COVs sont pris en compte dans le modèle *via* les émissions : les émissions d'un COV modèle donné sont la somme des émissions de toute une classe de COVs réels, de propriétés chimiques (structure, réactivité,...) comparables à celle du COV modèle; ainsi, les émissions de NC4H10 dans MELCHIOR sont la somme des émissions de *n*-C₄H₁₀, mais aussi des émissions de tous les alcanes possédant au moins trois atomes de carbone. Cet "artifice" permet de réduire sensiblement le nombre de COVs pris en compte dans le code chimique ¹, sous réserve que les émissions des COVs réels soient "bien" distribuées sur les émissions de COVs modèles (cf. paragraphe 3.1.3 ci-dessous).

Le tableau ci-dessous donne la correspondance entre COVs modèles et COVs

¹Ainsi, le Master Chemical Mechanism (MCM) de l'université de Leeds décrit la dégradation complète de 120 COVs dans la troposphère, soit 97 % des émissions massiques. La seule composante organique de MCM contient environ 7000 réactions et 2500 espèces chimiques.

réels :

Nom du composé dans MELCHIOR	Composés réels
CH4	Méthane CH ₄
C2H6	Ethane Acétylène
NC4H10	Propane C ₃ H ₆ Butanes dont le <i>n</i> -butane <i>n</i> -C ₄ H ₁₀ Alcanes supérieurs et aromatiques
C2H4	Ethène Haloalcènes
C3H6	Propène Autres alcènes
C5H8	Isoprène Terpène
OXYL	Alcanes supérieurs et aromatiques Benzène et halobenzènes Aromatiques Phénols et crésols Styrènes
HCHO	Formaldéhyde
CH3CHO	Autres aldéhydes
CH3COE	Cétones

Emissions

CHIMERE-continentale prend en compte des émissions anthropiques pour les espèces suivantes : NO, NO₂, CO, le dioxyde de soufre SO₂ et les COVs modèles suivants ² : CH₄, C₂H₆, NC₄H₁₀, C₂H₄, C₃H₆, OXYL, HCHO, CH₃CHO, CH₃COE.

En ce qui concerne les émissions biogéniques, l'alpha-pinène APINEN et l'isoprène C₅H₈ sont considérées.

3.1.3 Données d'Entrée du Modèle

Données météorologiques

Ce sont les analyses du Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme, disponibles sur dix niveaux verticaux entre 0 et 3000 m, et sur la même grille que celle du modèle. On commence par calculer la température potentielle virtuelle, dont le gradient vertical permet d'identifier zones stables et instables. Ensuite, on moyenne les données du CEPMMT dans chaque couche verticale du modèle, sauf pour la couche de surface, pour laquelle les données de surface du CEPMMT sont suffisantes.

²Les symboles utilisés correspondent aux noms des espèces dans MELCHIOR.

Emissions

La connaissance des émissions est bien sûr un point crucial dans le cadre de notre étude.

Dans le cadre du programme EMEP, des inventaires annuels d'émissions anthropiques sont disponibles pour 34 pays européens. Ces émissions sont données pour quatre types de polluants : NO_x , SO_2 , CO et les COVs *totaux* non méthaniques (COVNM_s). Pour chaque pays et chaque type de polluant, les émissions sont distribuées sur onze secteurs d'activité, conformément à la nomenclature SNAP (System of Nomenclature for Air Pollution). Le Tableau 3.4 donne la contribution de chaque secteur d'activité SNAP aux émissions de SO_2 , NO_x , COVNM_s et CO (source EMEP ; X désigne une source "majeure", i.e. qui contribue à au moins 10 % des émissions considérées).

Catégorie de source	SO_2	NO_x	COVNM _s	CO
1. Combustion in energy and transformation industries	X	X		
2. Non-industrial combustion plants				
3. Combustion in manufacturing industry	X			X
4. Production processes				
5. Extraction and distribution of fossil fuels and geothermal energy				
6. Solvent and other product use			X	
7. Road transport		X	X	X
8. Other mobile sources and machinery		X		
9. Waste treatment and disposal				
10. Agriculture				
11. Other sources and sinks			X	

Or le modèle requiert la donnée de profils temporels d'émissions pour chaque espèce-modèle émise. Par conséquent, tout un travail de traitement des données d'émissions des NO_x , SO_2 , CO et COVNM_s est nécessaire : "spéciation" en ce qui concerne les COVNM_s ; construction de profils temporels pour toutes les espèces-modèles.

Pour chaque pays et chaque secteur d'activité, les émissions totales annuelles de COVNM_s sont tout d'abord "éclatées" en 32 classes de COVs en utilisant des profils IER. Ensuite, ces 32 classes de COVs sont agrégées en dix COVs modèles représentés dans le mécanisme MELCHIOR, en utilisant la procédure de Middleton *et al.* (1990).

Enfin, la base de données GENEMIS (1994) permet de construire les variations mensuelles, journalières et horaires des émissions anthropiques des composés modèles émis.

Les émissions biogéniques d'isoprène et d'alpha-pinène sont estimées à partir d'une base de données de végétation (Stockholm Environment Institute land cover

data base) et les effets de la température et de l'ensoleillement sont paramétrisés.

A titre d'exemple, la Figure 3.1 contient les cartes des émissions du 6 août 1998, cumulées sur 24 heures, pour APINEN, C₂H₄ et les NO_x, telles qu'elles sont prises en compte dans le modèle. On note bien, sur ces cartes, les différences de répartition spatiale entre émissions biogéniques (APINEN) et émissions d'origine anthropique (C₂H₄ et NO_x).

Pour notre étude, nous avons utilisé les émissions de l'année 1998, pour la période courte d'août 1998, mais également pour les simulations climatologiques des étés 1997, 1998 et 1999. En effet, d'une part on peut considérer que les variations des émissions sont peu importantes sur ces trois années consécutives ; d'autre part, on s'intéresse principalement à l'effet de la variabilité météorologique sur la valeur des PCOPs.

Concentrations aux limites du domaine

Elles sont fixées pour chaque point de grille au bord du domaine de modélisation, en utilisant des valeurs climatologiques (moyennes mensuelles), disponibles pour chaque mois (sorties du modèle global de chimie-transport MOZART (Hauglustaine *et al.*, 1998)). Les données concernant l'ozone sont corrigées pour tenir compte des observations disponibles sur l'Europe.

Concentrations initiales

Dans notre étude, les concentrations initiales sont fixées en utilisant les sorties d'une simulation préliminaire de dix jours.

3.1.4 Résolution Numérique

Deux pas de temps différents sont utilisés pour actualiser les concentrations des espèces chimiques :

- Δt_1 fixe la fréquence de réactualisation (i.e. d'interpolation temporelle) des données météorologiques, de calcul de l'angle zénithal, des termes de mélange, de transport vertical et horizontal, des constantes de vitesse des réactions chimiques, des vitesses de dépôt.
- $\Delta t_2 \leq \Delta t_1$ fixe la fréquence de réactualisation des concentrations.

Le schéma numérique utilisé s'inspire du schéma TWOSTEP (Verwer and Simpson, 1991) :

$$C_{n+1} = \frac{4}{3}C_n - \frac{1}{3}C_{n-1} + \frac{2}{3}\Delta t_2(P(C_{n+1}) - L(C_{n+1})), \quad (3.5)$$

où P et L sont les flux de production et perte (cf l'équation 3.1), et C_m le vecteur des concentrations au m^{ième} pas de temps.

Le schéma 3.5 ci-dessus est un schéma implicite que l'on peut résoudre itérativement. Le nombre d'itérations N est un troisième paramètre du schéma numérique.

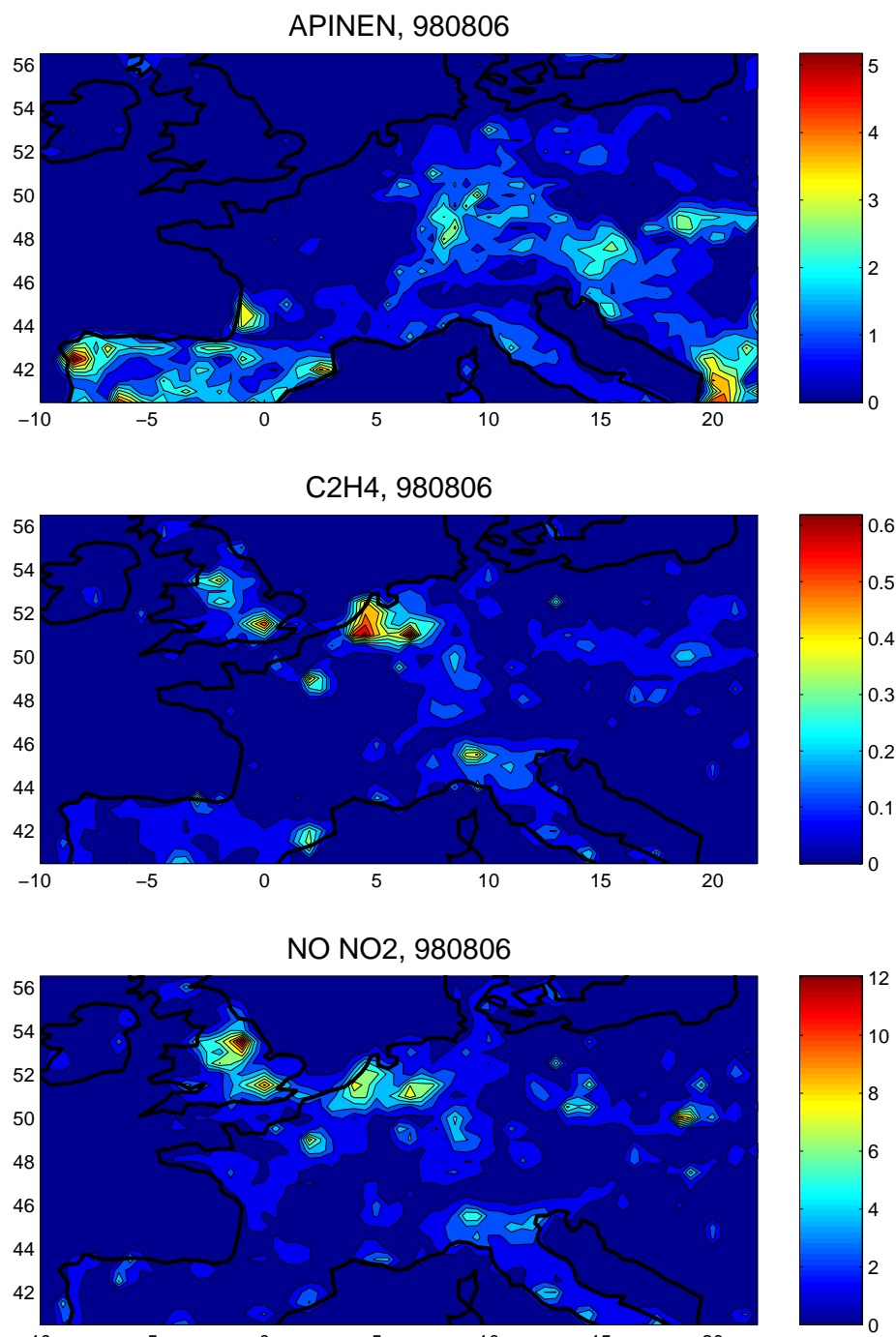


FIG. 3.1 – Emissions sur l'Europe de l'Ouest, cumulées sur 24 heures, le 06/08/1998, pour les composés APINEN, C2H4 et NO_x. Les émissions sont exprimées en pourcentage des émissions massiques totales (i.e. intégrées en temps et sur le domaine considéré) d'éthène C2H4.

On a donc un jeu de trois paramètres à fixer ($\Delta t_1, \Delta t_2, N$) dont dépend la précision des simulations effectuées.

Schmidt *et al.* (2001) ont testé la qualité de simulations du modèle CHIMERE-continentale par rapport à une simulation de référence, obtenue avec un schéma numérique de référence, intégré avec des pas de temps très courts $\Delta t_1 = \Delta t_2 = 60$ s et quatre itérations de Gauss-Seidel. Il a été montré que le jeu de paramètres suivant :

$$\Delta t_1 = \Delta t_2 = 300 \text{ s et } N = 2 \quad (3.6)$$

permet de simuler rapidement et précisément par rapport à la simulation de référence les concentrations de l’ozone, NO_2 et OH. Dans la suite, ce jeu de paramètres nous tiendra lieu de référence.

3.2 Amélioration de la Notion de PCOP

3.2.1 Variables Pertinentes pour la Formation de Photo-Oxydants

Dans le cadre de la Communauté Européenne, un programme d’action est mené par les états membres en matière de qualité de l’air. Ainsi, des valeurs cibles, devant être atteintes en 2010 et des objectifs à long terme ont été proposés, qui doivent permettre d’éviter les effets nocifs de l’ozone sur la santé humaine et l’environnement (Journal Officiel des Communautés Européennes, 29/2/2000) :

1. Valeur cible pour la protection de la santé humaine : la valeur moyenne la plus élevée sur huit heures pendant une journée, calculée à partir de moyennes horaires mobiles sur huit heures, ne doit pas dépasser $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ plus de vingt jours par année civile, en moyenne calculée sur trois ans.
2. Valeur cible pour la protection de la végétation : l’AOT40³, calculé à partir de valeurs entre mai et juillet, ne doit pas dépasser $17000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ h}$, en moyenne calculée sur cinq ans.
3. Objectif à long terme pour la protection de la santé humaine : la valeur moyenne la plus élevée sur huit heures pendant une année civile, calculée à partir de moyennes horaires mobiles sur huit heures, ne doit pas dépasser $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$.
4. Objectif à long terme pour la protection de la végétation : l’AOT40, calculé à partir de valeurs entre mai et juillet, ne doit pas dépasser $6000 \mu\text{g}/\text{m}^3 \text{ h}$.

La concentration d’ozone et le pic d’ozone⁴ sur une période et en un point donnés permettent bien sûr d’estimer la formation de photo-oxydants sur ce domaine. D’autre part, en s’appuyant sur les critères ci-dessus, on peut également retenir l’AOT40 et l’AOT60 pour quantifier l’impact de la formation de photo-oxydants sur l’environnement et la santé humaine. En effet, une version plus stricte des objectifs à long terme de la Communauté Européenne serait $\text{AOT60} = 0$ et $\text{AOT40} \leq 3000$ ppb h (AOT40 calculé pour des valeurs entre mai et juillet).

³AOTx signifie “Accumulated Ozone over a Threshold of x ppb” = cumul des différences entre les concentrations horaires d’ozone supérieures ou égales à x ppb et x ppb, calculé sur une période donnée, en utilisant les valeurs des concentrations entre 8h00 et 20h00.

⁴Dans tout ce rapport, le terme “pic d’ozone” fait référence au maximum journalier des concentrations moyennes horaires d’ozone.

D'autre part, le seuil d'information du public pour l'ozone est atteint lorsque la moyenne horaire de la concentration d'ozone dépasse $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (soit 90 ppb). L'AOT90 est donc également une variable intéressante pour quantifier l'impact de la formation de photo-oxydants sur la santé humaine.

En pratique, on s'intéresse à quantifier l'impact de la formation de photo-oxydants sur la santé humaine et l'environnement. Par conséquent, les variables pertinentes pour nous sont celles associées aux concentrations de surface de l'ozone. Dans la suite, sauf mention du contraire, les termes "pic d'ozone" et "AOTx" renvoient à des quantités associées aux concentrations d'ozone *de surface*.

En résumé, les variables pertinentes du point de vue de la formation de photo-oxydants sont :

- la concentration d'ozone ;
- le pic d'ozone (de surface) ;
- les quantités AOT40, AOT60 et AOT90, associées aux concentrations d'ozone (de surface).

3.2.2 Spatialisation de la Notion de PCOP

Par analogie avec la formule 2.18, on définit un PCOP pour le composé X par la formule suivante ⁵ :

$$PCOP_{moy}(X; t_n) = \frac{\sum_{i,j} \sum_{n'=1}^n \sum_k d[O_3](x_i, y_j, z_k, t_{n'}) h_k S_{i,j}}{\sum_{n'=1}^n \sum_{i,j} dE(X; x_i, y_j, t_{n'}) m(X) S_{i,j} \Delta t}, \quad (3.7)$$

où $d[O_3](x_i, y_j, z_k, t_{n'})$ désigne la variation de la concentration d'ozone (en nombre de molécules/cm³) au point (x_i, y_j, z_k) , à l'instant $t_{n'}$; h_k désigne l'épaisseur de la couche du modèle associée au point de grille (x_i, y_j, z_k) à l'instant $t_{n'}$; $S_{i,j}$ désigne la surface de la maille horizontale associée au point de grille (x_i, y_j, z_k) ; $dE(X; x_i, y_j, t_{n'})$ désigne la variation des émissions (en nombre de molécules/cm²/s) du composé X au point de la surface (x_i, y_j) et à l'instant $t_{n'}$; $m(X)$ désigne la masse molaire (en g/mole) du composé X et Δt désigne l'intervalle d'échantillonnage des données.

On intègre $d[O_3]$ sur toute l'épaisseur de la colonne d'atmosphère. En pratique, dans notre étude, les émissions seront perturbées sur l'ensemble du domaine, pour toute la période considérée. En un point donné, à un instant donné, la perturbation $d[O_3]$ ne résulte donc pas seulement de la perturbation locale des émissions mais bien de l'effet cumulé en temps et en espace de cette perturbation. C'est pourquoi dans la formule 3.7, on a divisé par la perturbation des émissions du composé X intégrée sur tout le domaine et sur un intervalle de temps $[t_1, t_n]$.

Dans la formule 3.7, on calcule donc *la variation moyenne, en temps (jusqu'à l'instant t_n) et en espace (sur tout le domaine d'intérêt), de la concentration d'ozone, ramenée à la variation moyenne, en temps (jusqu'à l'instant t_n) et en espace (sur tout le domaine d'intérêt), des émissions du composé X.*

⁵On donne la version discrète des formules, qui sont celles utilisées effectivement pour calculer les PCOPs.

Avec les unités spécifiées ci-dessus, $PCOP_{moy}(X; t_n)$ défini par 3.7 est en nombre de moles par gramme de composé X.

On peut “spatialiser” cette quantité, en définissant un PCOP local pour le composé X par la formule suivante :

$$PCOP_{loc}(X; x_i, y_j, t_n) = \frac{\sum_{n'=1}^n \sum_k d[O_3](x_i, y_j, z_k, t_{n'}) h_k}{\sum_{n'=1}^n \sum_{i', j'} dE(X; x_{i'}, y_{j'}, t_{n'}) m(X) S_{i', j'} \Delta t} S_{i, j}. \quad (3.8)$$

$PCOP_{loc}(X; t_n)$ défini par 3.8 désigne la *variation moyenne, en temps (jusqu'à l'instant t_n), de la concentration d'ozone au point (x_i, y_j) , ramenée à la variation moyenne, en temps (jusqu'à l'instant t_n) et en espace (sur tout le domaine d'intérêt), des émissions du composé X.*

De façon analogue, on définit, pour chaque composé X émis, des PCOPs moyens et locaux, associés à AOTx et au pic d'ozone ⁶ :

$$PCOP_{moy, VAR}(X; t_n) = \frac{\sum_{i, j} \sum_{n'=1}^n dVAR(x_i, y_j, z_s, t_{n'}) h_s S_{i, j}}{\sum_{n'=1}^n \sum_{i, j} dE(X; x_i, y_j, t_{n'}) m(X) S_{i, j} \Delta t} \quad (3.9)$$

et

$$PCOP_{loc, VAR}(X; x_i, y_j, t_n) = \frac{\sum_{n'=1}^n dVAR(x_i, y_j, t_{n'}) h_s}{\sum_{n'=1}^n \sum_{i', j'} dE(X; x_{i'}, y_{j'}, t_{n'}) m(X) S_{i', j'} \Delta t} S_{i, j}. \quad (3.10)$$

où h_s désigne la hauteur de la couche de surface et $dVAR(x_i, y_j, t_{n'})$ désigne la variation d'AOTx ou du pic d'ozone au point (x_i, y_j) à l'instant $t_{n'}$. Comme on s'intéresse à ces quantités uniquement dans la couche de surface, dVAR est intégrée cette fois uniquement temporellement et horizontalement dans 3.9.

Pour chaque PCOP - moyen ou local - on définit un PCOP relatif en normalisant par rapport à l'éthène, ce que l'on spécifiera en notant par exemple pour le PCOP moyen $PCOP_{moy}(X, C2H4; t)$.

En résumé, on s'intéressera donc dans cette étude aux PCOPs suivants (on donne les notations utilisées - de manière abrégée lorsqu'il n'y a pas d'ambiguïté) :

- PCOPs associés aux concentrations d'ozone, moyens et locaux :
 - absolus : $PCOP_{moy}(X; t)$ et $PCOP_{loc}(X; x, y, z, t)$;
 - relatifs : $PCOP_{moy}(X, C2H4; t)$ et $PCOP_{loc}(X, C2H4; x, y, z, t)$;
- PCOPs associés à AOT40, AOT60 et AOT90, moyens et locaux :
 - absolus : $PCOP_{moy, AOTx}(X; t)$ et $PCOP_{loc, AOTx}(X; x, y, t)$;
 - relatifs : $PCOP_{moy, AOTx}(X, C2H4; t)$ et $PCOP_{loc, AOTx}(X, C2H4; x, y, t)$;
- PCOPs associés au pic d'ozone (de surface), moyens et locaux :
 - absolus : $PCOP_{moy, pic}(X; t)$ et $PCOP_{loc, pic}(X; x, y, t)$;
 - relatifs : $PCOP_{moy, pic}(X, C2H4; t)$ et $PCOP_{loc, pic}(X, C2H4; x, y, t)$.

⁶Comme précédemment, le terme “pic d'ozone” fait référence au maximum journalier des concentrations moyennes horaires d'ozone, défini en chaque point du domaine d'intérêt. On a donc une carte de pics d'ozone par jour.

3.2.3 Facteurs Influençant les PCOPs

Les points théoriques que l'on a mentionnés dans les Sections 2.1 et 2.1.2 nous permettent d'avoir une idée *a priori* des facteurs qui vont influencer les PCOPs des NO_x et des COVs et de l'allure de ces PCOPs sur le domaine étudié.

Le PCOP d'un COV donné dépend avant tout de son rendement en ozone, c'est-à-dire du nombre maximal de molécules d'ozone formées par molécule de COV. Pour évaluer ce rendement, on peut supposer que tous les radicaux HO_2 et RO_2 créés au cours de l'oxydation du COV par OH réagissent avec NO pour former une molécule NO_2 , puis une molécule d'ozone.

Cependant, certains COVs produisent des PANs : une partie des radicaux RO_2 formés réagissent avec NO_2 et sont perdus aux dépens de l'ozone. Par conséquent, *le PCOP d'un COV diminue avec l'efficacité de celui-ci à former des PANs.*

L'intensité relative des émissions de NO_x et de COVs influence fortement la valeur du PCOP de ces composés (cf Section 2.1.2).

Des émissions de NO_x élevées ont un effet adverse sur la photochimie : soit que l'on ait une titration de l'ozone par NO (régime NO_x saturé), soit que l'on ait une inhibition de la photochimie (régime COV limité ou COV sensible), si la formation de HNO_3 par la réaction $\text{OH} + \text{NO}_2$ est importante ou encore celle de PANs. Par conséquent, dans ces conditions, les PCOPs des COVs sont élevés alors que ceux des NO_x sont faiblement positifs voire négatifs.

Lorsque les émissions de NO_x sont faibles, la photochimie est dans un régime NO_x limité ou NO_x sensible, et les PCOPs des COVs sont faibles, car ce sont les NO_x qui sont limitants pour la formation d'ozone.

En fait, plus que l'intensité relative des émissions de NO_x et de COVs, c'est la *réactivité des émissions de COVs par rapport à OH* (i.e. la capacité des COVs à former des radicaux RO_2 et HO_2) qui détermine le régime photochimique existant au sein d'une masse d'air (et donc l'ordre de grandeur des PCOPs).

Dans le cadre de notre étude, l'estimation des PCOPs est compliquée par le fait que l'on a une spatialisation des émissions de COVs et de NO_x : ces composés se trouvent en abondance pas nécessairement aux mêmes endroits. Aux points du domaine où les émissions sont bien "colocalisées" (par exemple, autour des agglomérations), on retombe dans le cadre de la discussion précédente : le PCOP d'un COV dépend de son rendement en ozone, du rapport COV/NO_x et de sa réactivité par rapport à OH.

Mais, les NO_x sont beaucoup plus réactifs que la plupart des COVs : même lorsque les émissions de COVs et de NO_x sont bien "colocalisées", le mélange NO_x - COVs a tendance à s'appauvrir en NO_x relativement aux COVs au cours du temps - ou, ce qui revient au même, au fur et à mesure que la masse d'air s'éloigne de la région de fortes émissions ; la photochimie au sein de cette masse d'air évolue d'une photochimie NO_x saturée à un régime photochimique COV limité (ou COV sensible) et finalement à un régime NO_x limité (ou NO_x sensible). Dans ce cas, les PCOPs des COVs sont d'autant plus élevés que ceux-ci sont réactifs.

Enfin, pour les COVs qui produisent des PANs, la réaction inverse de la réaction 2.16 peut avoir lieu loin de la région de production des PANs, conduisant à des niveaux élevés de NO_2 et donc d’ozone, et donc à des PCOPs élevés pour ces composés. De même pour NO_2 , à distance des régions de production des PANs.

L’introduction des différentes variables-cibles permet de filtrer spatio-temporellement les PCOPs : lorsqu’on considère AOT90, on ne prend en compte que des conditions polluées, souvent associées à une photochimie COV sensible : régions de fortes émissions anthropiques (mais pas trop) et conditions météorologiques favorables à la formation d’ozone. On doit donc s’attendre à des PCOPs élevés pour les COVs et plus faible pour les NO_x (voire négatif si l’on est dans un régime photochimique NO_x saturé). Avec AOT60, on se place dans des conditions un peu moins polluées, sous le vent des régions de fortes émissions anthropiques, par exemple, qui sont associées à des conditions COV à NO_x sensibles. Avec AOT40, on se restreint soit à des conditions propres soit au contraire à des conditions NO_x saturées. Enfin, les PCOPs associés aux concentrations moyennes d’ozone concernent tout le domaine, en moyenne NO_x sensible.

3.2.4 Mise en Oeuvre du Calcul des PCOPs

En pratique, les PCOPs étant donnés par des taux d’accroissement, leur calcul à l’aide du modèle CHIMERE-continental nécessite une simulation de référence obtenue avec les valeurs “standards” des émissions de NO_x et de COVs ; pour chaque PCOP, une simulation perturbée, i.e. pour laquelle on remplace les émissions $E(X)$ d’un composé X par $E(X)+dE(X)$.

Tout d’abord, le choix de la perturbation $dE(X)$ doit être discuté : on a le choix d’attribuer une perturbation absolue identique pour tous les NO_x et COVs et tous les points de grille, ce qui est fait habituellement dans la littérature - ou une perturbation relative identique. Nous avons opté pour cette dernière possibilité, car dans la réalité, un surcroît d’émissions doit se répartir de cette manière (i.e. proportionnellement aux émissions existantes), de sorte que l’on a :

$$\frac{dE(X; x, y, t)}{E(X; x, y, t)} = \epsilon, \quad (3.11)$$

et :

$$\sum_{n'=1}^n \sum_{i', j'} dE(X; x_{i'}, y_{j'}, t_{n'}) dS_{i', j'} \Delta t = \epsilon E_{\text{tot}}(X; t_1, t_n), \quad (3.12)$$

où $E_{\text{tot}}(X; t_1, t_n)$ désigne le cumul des émissions du composé X sur tout le domaine et sur l’intervalle de temps $[t_1, t_n]$. La perturbation considérée être suffisamment grande pour avoir un effet sur les concentrations simulées par CHIMERE-continental ; elle doit être suffisamment faible pour que l’on puisse approcher $\text{PCOP}(X)$ par le taux d’accroissement associé à cette perturbation.

Pour le jeu de paramètres de référence ($\Delta t_1 = 300s, \Delta t_2 = 300s, N = 2$), nous avons effectué des tests pour savoir quelle perturbation adopter pour le calcul des

PCOPs. On trouve des valeurs stables pour les taux d'accroissement pour $\epsilon = 10^{-3}$, soit une perturbation relative des émissions de 0.1 %, appliquée uniformément en temps et en espace.

Nous avons mené une étude préliminaire pour tester quel jeu de paramètres $(\Delta t_1, \Delta t_2, N)$ allait être utilisé dans la suite de l'étude (sachant que le calcul de douze PCOPs requiert treize simulations du modèle CHIMERE-continentale, il est important d'optimiser le temps de calcul). Pour cela, on a effectué des simulations de cinq jours, du 01/08/1998, 00h00 au 05/08/1998, 23h00 avec six jeux de paramètres différents :

Référence de la simulation	Δt_1	Δt_2	N
12 - 1 - 2	300s	300s	2
12 - 1 - 1	300s	300s	1
6 - 1 - 2	600s	600s	2
6 - 1 - 1	600s	600s	1
6 - 2 - 2	600s	300s	2
6 - 2 - 1	600s	300s	1

(3.13)

Pour chaque jeu de paramètres, nous avons comparé d'une part les concentrations de O_3 , NO_2 , OH , PAN , $HCHO$, HNO_3 et H_2O_2 , d'autre part, les PCOPs de C_2H_4 , C_3H_6 , C_5H_8 , $HCHO$ et NO_x (calculés avec $\epsilon = 10^{-3}$) avec ceux obtenus dans la simulation de référence 12-1-2. On a comparé les champs en chaque point de grille pour chaque heure de la simulation (soit 1297725 points) et les pics européens journaliers (soit 5 pics). Il s'avère que le jeu de paramètres $(\Delta t_1 = 300s, \Delta t_2 = 300s, N = 1)$ permet un calcul relativement rapide et précis des champs de polluants : l'écart maximum avec la simulation 12-1-2 est inférieur à 10 % pour toutes les espèces, sauf $HCHO$ et HNO_3 , pour lesquelles il est de l'ordre de 20 % ; pour les PCOPs, l'écart maximum est inférieur à 2 %. Dans toute la suite, ce jeu de paramètres a été utilisé.

Chapitre 4

Etude Climatologique pour les Etés 1997 à 1999

On s'intéresse à déterminer, pour chacune des douze espèces émises prises en compte dans CHIMERE-continental, la valeur des PCOPs sur l'Europe de l'ouest, de manière climatologique pour les étés 1997 à 1999. A travers cette étude, on cherche à obtenir un classement des espèces étudiées en terme de production d'ozone, qui soit indépendant d'une situation météorologique donnée. Par conséquent, dans la suite, on considère que les émissions ne varient pas d'un été à l'autre : en entrée du modèle, les émissions sont celles de l'année 1998. On commence par présenter les cartes d'ozone sur la période (simulations de référence). On présente ensuite les PCOPs moyens, ainsi que des cartes de PCOPs sur le domaine de modélisation.

Nota Bene : Dans la suite, le terme "moyenne" fait référence à différentes notions :

- moyenne spatio-temporelle,
- moyenne spatiale, variable dans le temps,
- moyenne temporelle, définie en chaque point du domaine.

De plus, on calcule les moyennes temporelles pour les trois périodes estivales 1997 à 1999 d'une part ; pour chaque été, d'autre part. Dans toute la suite, pour chacune des quantités discutées, on présente les résultats par ordre de raffinement croissant (i.e. celui adopté dans la liste ci-dessus), en explicitant en début de paragraphe à quelle notion de moyenne on fait référence.

4.1 Présentation des Périodes Estivales 1997 à 1999

4.1.1 Concentrations moyennes et pics

Dans la Figure 4.1, on a représenté la moyenne temporelle pour les trois étés du pic d'ozone sur le domaine de calcul. Notons que les cartes de concentrations moyennes d'ozone diffèrent peu des cartes de pics moyens d'ozone : on retrouve les mêmes structures, seuls les valeurs extrêmes varient.

On observe une très grande variabilité spatiale du pic moyen d'ozone : les valeurs les plus élevées sont atteintes dans le nord de l'Italie, avec deux "branches" de forts pics de part et d'autre de la péninsule italienne, les valeurs les plus faibles sont

atteintes sur l'Europe du nord-ouest ; les valeurs extrêmes atteintes varient sur la période, avec les valeurs les plus élevées atteintes pour l'été 1999 (de l'ordre de 110 ppb). On observe de faibles valeurs pour le pic moyen d'ozone dans le nord de l'Europe (Belgique / Pays-Bas et centre de l'Angleterre), à proximité de grands centres industriels ou de zones de fortes émissions.

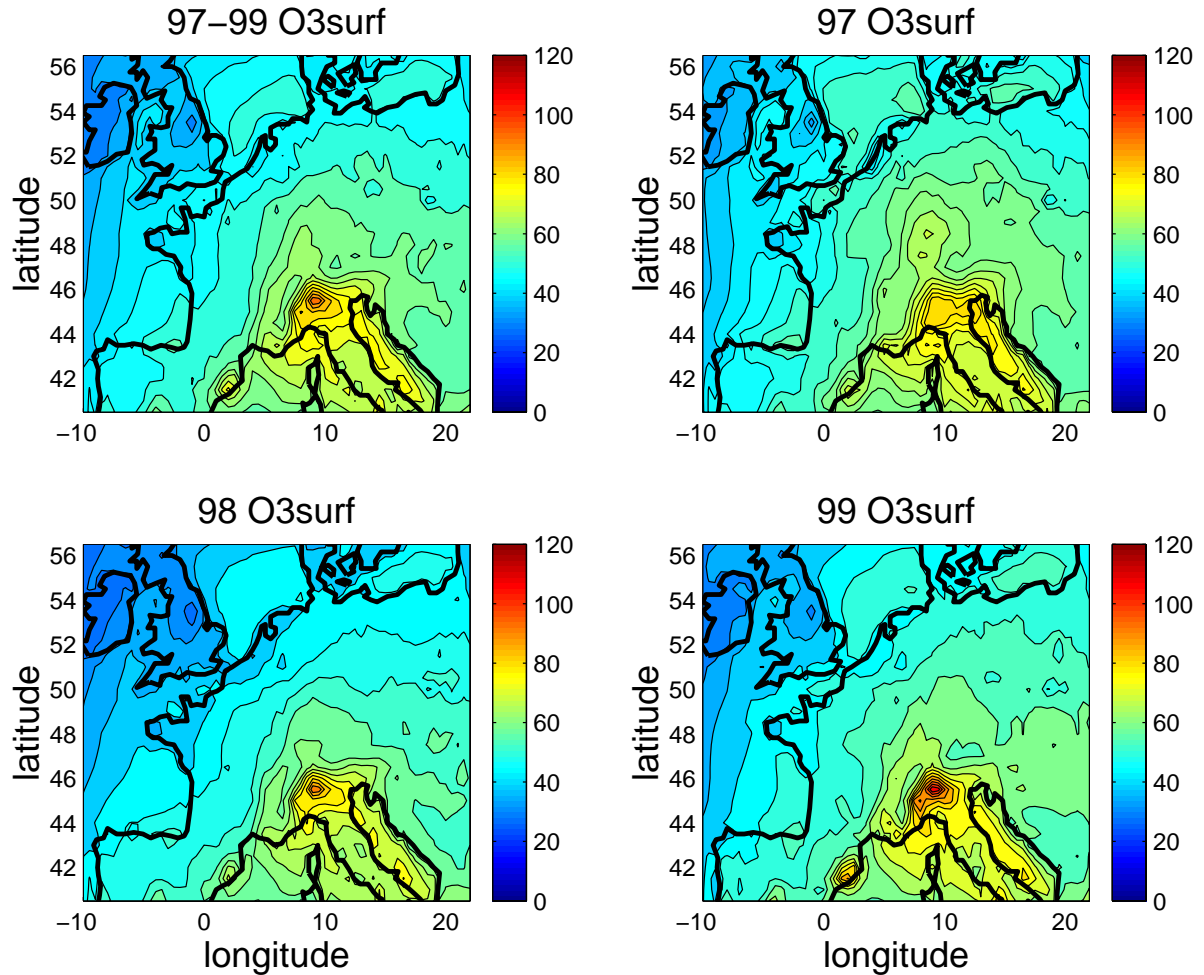


FIG. 4.1 – Pic d'ozone moyen (en ppb) dans la couche de surface du modèle CHIMERE-continental pour les étés 1997, 1998 et 1999, et pour les trois étés (figure en haut à gauche).

4.1.2 AOTs

Pour chaque période estivale 1997, 1998 et 1999, on a calculé les quantités AOT40, AOT60 et AOT90. En moyenne sur ces trois étés et sur le domaine considéré, AOT40 (resp. AOT60, AOT90) s'élève à un peu plus de 15000 ppb.h (resp. 3000 ppb.h, 148 ppb.h), ce qui est bien supérieur à la valeur cible de 8500 ppb.h fixée par la Communauté Européenne pour la protection de la végétation (cf. Section 3.2). Cet AOT40 moyen varie entre 13500 ppb.h pour 1998 et 17500 ppb.h pour 1997.

On doit bien sûr s'attendre à une très grande variabilité spatiale des quantités AOT40, AOT60 et AOT90. Dans la Figure 4.2, on a représenté l'AOT40 moyen pour les trois étés sur le domaine de calcul : les valeurs les plus élevées sont localisées sur l'Europe du sud-est, les plus faibles sur l'Europe du nord-ouest ; on observe un pic d'AOT40 dans le nord de l'Italie, avec deux "branches" de forts AOT40 de part et d'autre de la péninsule italienne ; les valeurs extrêmes d'AOT40 varient sur la période (un peu plus de 50000 ppb.h en 1997 à environ 75000 ppb.h en 1999) ainsi que l'extension vers le nord-ouest de l'Europe des régions de forts AOT40.

On retrouve ces caractéristiques pour AOT60 et AOT90 (cf. Figures 4.3 et 4.4), avec des domaines de forts AOT de plus en plus réduits ; deux régions sont exposées de façon marquée à des concentrations d'ozone supérieures à 90 ppb : l'Europe du nord-ouest (nord de la France, Bénélux et ouest de l'Allemagne) et au sud, une région allant de Barcelone à Milan, en passant par la Côte d'Azur.

Rappelons que seules les variables météorologiques sont différentes d'un été à l'autre ; par conséquent, les différences observées entre les trois étés sont liées uniquement à la variabilité des conditions météorologiques.

4.2 Détermination des PCOPs pour les Périodes Estivales 1997 à 1999

Comme on l'a expliqué dans le chapitre précédent, on a effectué, pour chaque été et chacune des douze espèces émises prises en compte dans CHIMERE-continental, une simulation perturbée, dans laquelle les émissions sont modifiées uniformément - à chaque instant et en tout point - d'un facteur ϵ . On a également effectué une simulation supplémentaire dans laquelle les émissions de tous les COVs (i.e. APINEN, C2H4, C2H6, C3H6, C5H8, CH3CHO, CH3COE, CO, HCHO, NC4H10 et OXYL, que l'on notera dans la suite TOTCOV) sont perturbées. On présente maintenant les PCOPs calculés à partir de ces simulations et on discute les résultats trouvés. Dans toute la suite, les PCOPs sont normalisés par rapport aux PCOPs de l'éthène C2H4.

4.2.1 Valeurs Moyennes des PCOPs sur l'Europe de l'Ouest Moyennes spatio-temporelles

La Figure 4.5 ci-dessous contient les moyennes spatio-temporelles des PCOPs des composés émis pris en compte dans CHIMERE-continental, calculées pour les trois périodes estivales et pour chaque été, pour chacune des variables-cibles définies dans la Section 3.2.

En moyenne sur les trois périodes estivales, quelle que soit la variable-cible considérée, toutes les espèces considérées ont un PCOP positif.

Les COVs étudiés se classent, par ordre de PCOP croissant, de la manière suivante : CO, C2H6, APINEN, CH3CHO, CH3COE, NC4H10, C5H8, HCHO, OXYL, C3H6 et C2H4. Ce classement est valable quelle que soit la variable-cible considérée.

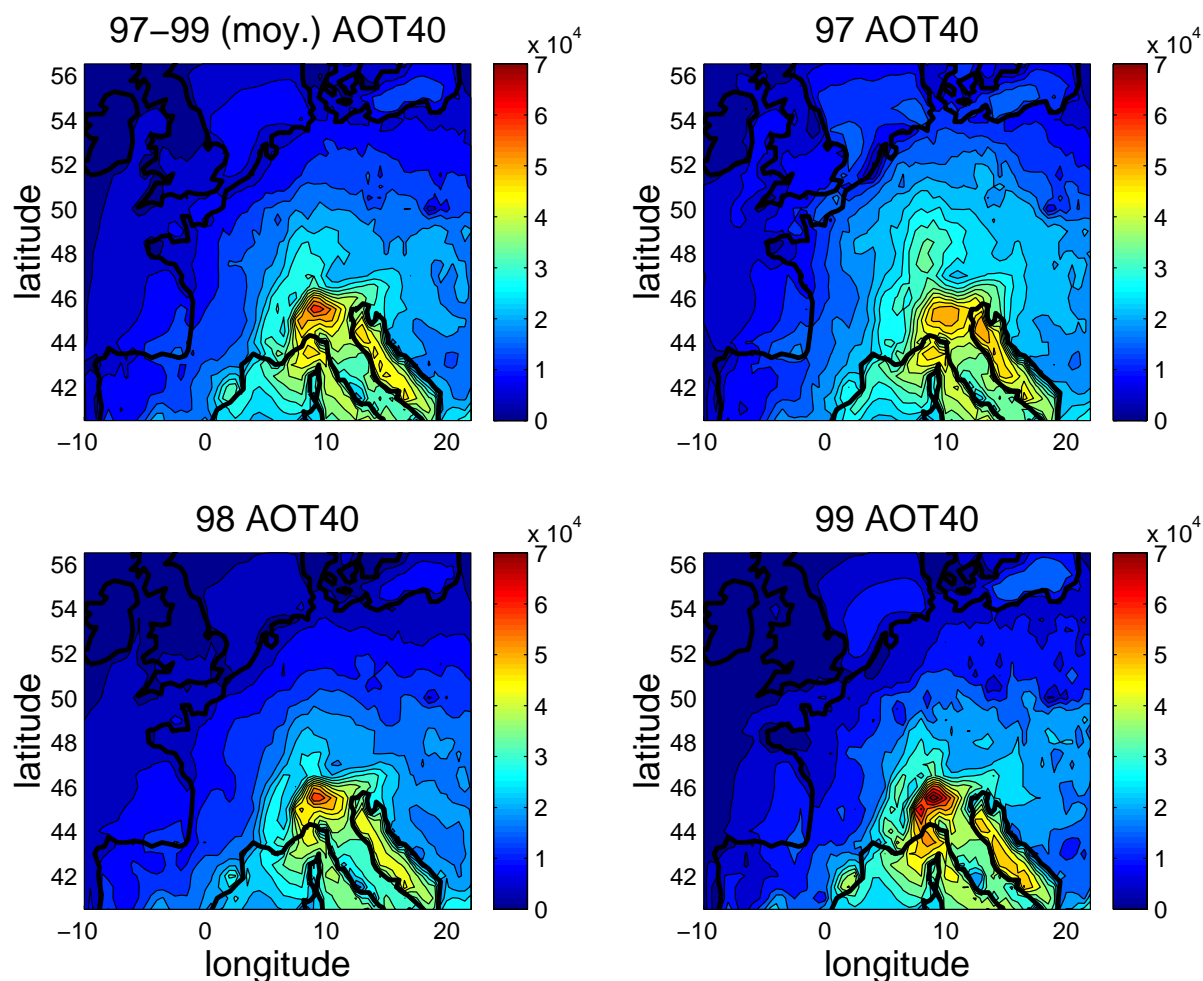


FIG. 4.2 – AOT40 moyen (en ppb.h) calculé à partir des simulations CHIMERE-continentale pour les étés 1997, 1998 et 1999, et pour les trois étés (figure en haut à gauche).

Par conséquent, *la notion de PCOP est robuste pour ce qui est du classement relatif des COVs du point de vue de la production d’ozone photochimique.*

On peut de manière simplificatrice établir quatre catégories de COVs :

- COVs de PCOP “très faible” (inférieur à 5) ;
- COVs de PCOP “faible” (entre 5 et 25) ;
- COVs de PCOP “moyen” (entre 25 et 65) ;
- COVs de PCOP “élevé” : (supérieur à 65).

L’appartenance de tel COV à telle ou telle catégorie dépend de la variable-cible considérée : par exemple, du point de vue des concentrations moyennes d’ozone, OXYL et HCHO ont des PCOPs “moyens” (resp. 44 et 41) ; si l’on considère la variable-cible AOT90, OXYL a un PCOP “élevé” (68) tandis que le PCOP de HCHO (45) reste “moyen”.

En ce qui concerne les NO_x , leur classement en terme de PCOP varie beaucoup selon la variable-cible considérée : ils sont presque aussi réactifs que l’éthène du point de vue de la concentration moyenne d’ozone, mais à peine plus que le butane

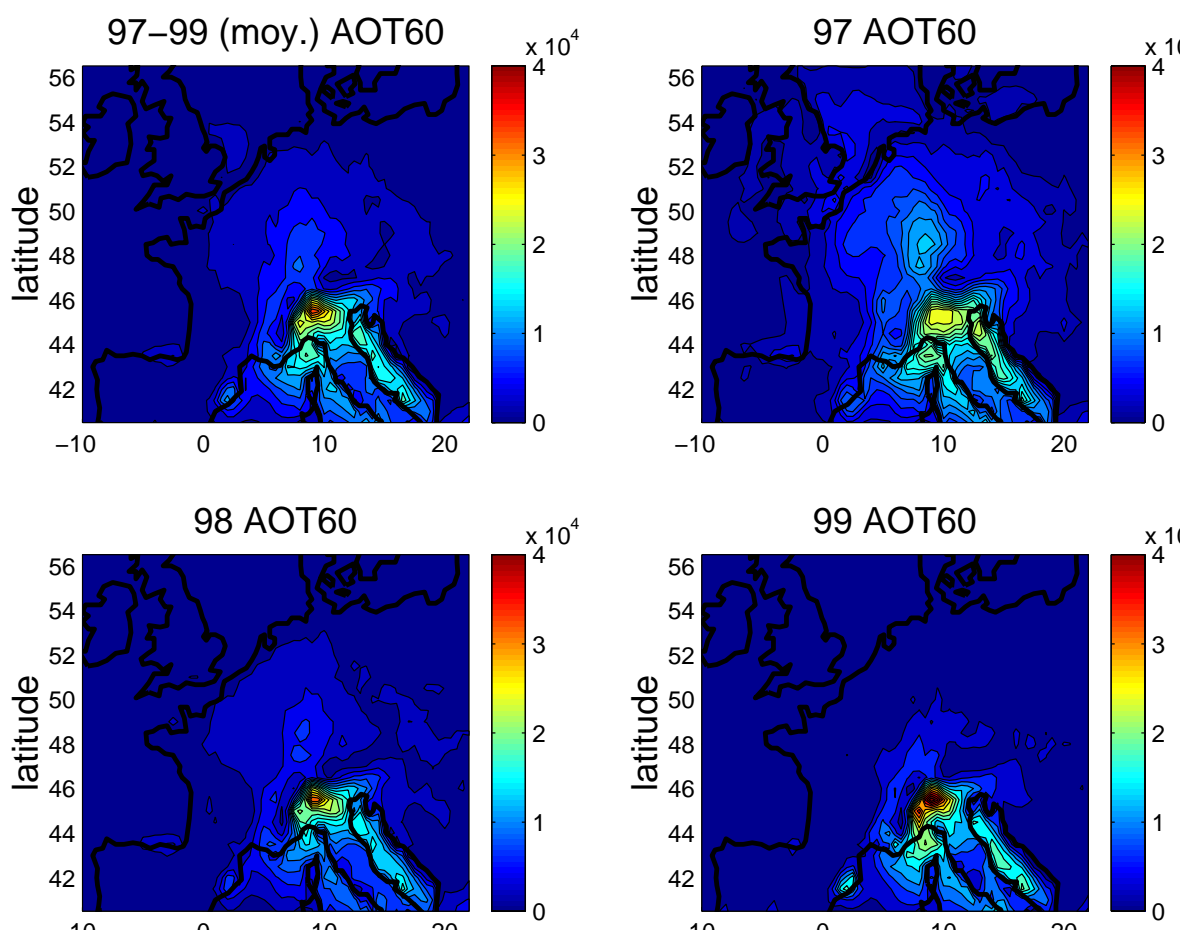


FIG. 4.3 – Même chose qu’en Figure 4.2, pour AOT60.

NC4H10 si l’on considère la quantité AOT90. Leur PCOP varie beaucoup en fonction de la variable-cible considérée : de 27 pour AOT90 (PCOP presque “faible”) à 95 pour la concentration moyenne d’ozone (PCOP “élevé”).

La Figure 4.5 met également en évidence un comportement différent des espèces relativement aux variables-cibles : pour la plupart des COVs (i.e. APINEN, C2H6, C3H6, CH3CHO, CH3COE, NC4H10 et OXYL), on a :

$$\begin{aligned} \text{POCP}_{\text{moy}}(\text{X}, \text{C2H4}) &\leq \text{POCP}_{\text{moy}, \text{pic}}(\text{X}, \text{C2H4}) \approx \text{POCP}_{\text{moy}, \text{AOT40}}(\text{X}, \text{C2H4}) \leq \\ &\leq \text{POCP}_{\text{moy}, \text{AOT60}}(\text{X}, \text{C2H4}) \leq \text{POCP}_{\text{moy}, \text{AOT90}}(\text{X}, \text{C2H4}). \end{aligned}$$

Ces relations signifient que, en moyenne spatio-temporelle, et *relativement aux émissions d’éthène*, la concentration d’ozone est moins sensible aux émissions du composé X que le pic d’ozone, qui est moins sensible que la quantité AOT60, elle-même moins sensible que la quantité AOT90. Autrement dit, en moyenne spatio-temporelle, et relativement aux émissions d’éthène, une augmentation des émissions du composé X a plus d’impact sur la quantité AOT90 que sur AOT60, que sur le pic d’ozone, que sur la concentration d’ozone.

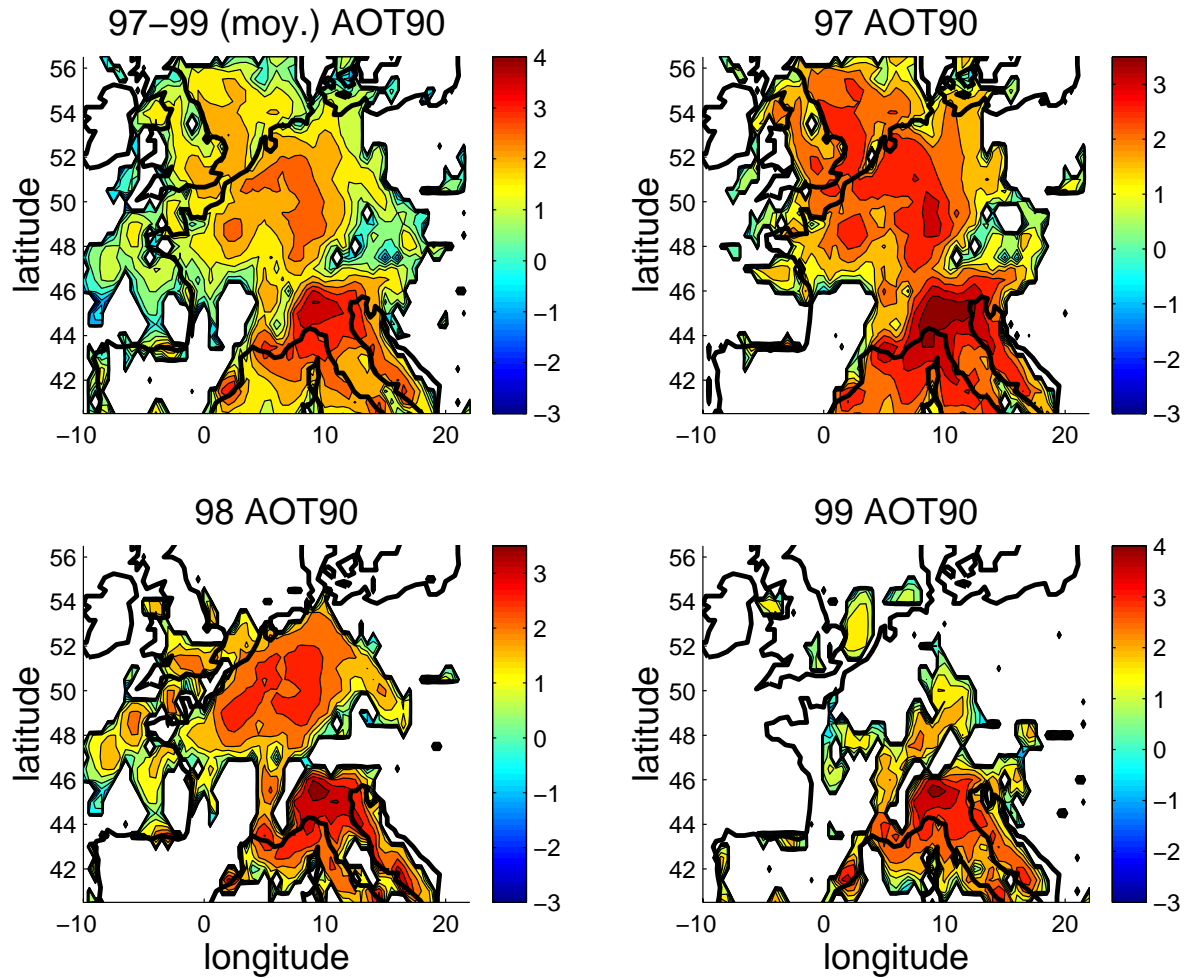


FIG. 4.4 – Même chose qu'en Figure 4.2, pour AOT90. Attention, l'échelle utilisée est logarithmique.

Ce n'est pas le cas pour les espèces suivantes :

– CO :

$$\begin{aligned} \text{POCP}_{\text{moy,pic}}(\text{CO},\text{C2H4}) &\leq \text{POCP}_{\text{moy}}(\text{CO},\text{C2H4}) \leq \\ &\leq \text{POCP}_{\text{moy,AOT60}}(\text{CO},\text{C2H4}) \leq \text{POCP}_{\text{moy,AOT90}}(\text{CO},\text{C2H4}). \end{aligned}$$

– HCHO :

$$\begin{aligned} \text{POCP}_{\text{moy,AOT60}}(\text{HCHO},\text{C2H4}) &\leq \text{POCP}_{\text{moy}}(\text{HCHO},\text{C2H4}) \leq \\ &\leq \text{POCP}_{\text{moy,pic}}(\text{HCHO},\text{C2H4}) \leq \text{POCP}_{\text{moy,AOT90}}(\text{HCHO},\text{C2H4}). \end{aligned}$$

– C5H8 :

$$\begin{aligned} \text{POCP}_{\text{moy}}(\text{C5H8},\text{C2H4}) &\leq \text{POCP}_{\text{moy,pic}}(\text{C5H8},\text{C2H4}) \leq \\ &\leq \text{POCP}_{\text{moy,AOT90}}(\text{C5H8},\text{C2H4}) \leq \text{POCP}_{\text{moy,AOT60}}(\text{C5H8},\text{C2H4}). \end{aligned}$$

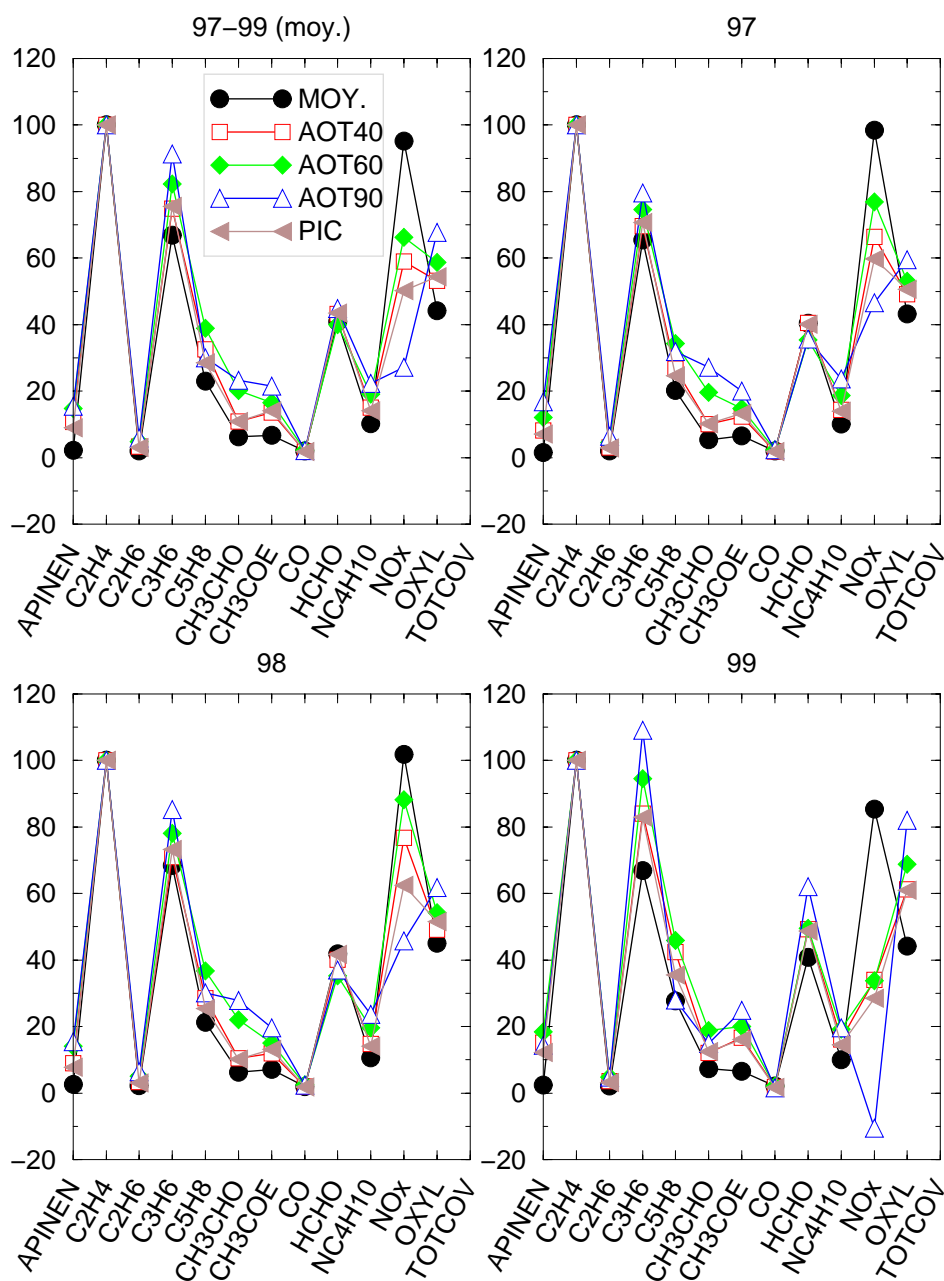


FIG. 4.5 – Moyennes spatio-temporelles des PCOPs sur l'Europe de l'ouest pour les trois périodes estivales 1997, 1998 et 1999 et pour chaque été. On a représenté les PCOPs pour chaque variable cible : concentration moyenne d'ozone (cercles), AOT40 (carrés), AOT60 (losanges), aot90 (triangles vers le haut) et pic (triangles vers la gauche).

– NO_x :

$$\begin{aligned} \text{POCP}_{\text{moy,AOT90}}(\text{NO}_x, \text{C2H4}) &\leq \text{POCP}_{\text{moy,pic}}(\text{NO}_x, \text{C2H4}) \leq \\ &\leq \text{POCP}_{\text{moy,AOT60}}(\text{NO}_x, \text{C2H4}) \leq \text{POCP}_{\text{moy}}(\text{NO}_x, \text{C2H4}). \end{aligned}$$

La Figure 4.5 permet de comparer les résultats obtenus pour les trois étés 1997 à 1999, avec ceux obtenus pour chaque été. Pour la plupart des espèces, on n'a pas différence majeure, ce qui montre que nos valeurs "climatologiques" sont bien significatives. Ce n'est pas le cas pour les PCOPs des espèces suivantes : C₃H₆, CH₃CHO, HCHO, NO_x et OXYL, pour lesquelles on observe, pour l'été 1999, une très grande dispersion et des valeurs très différentes des valeurs climatologiques. En particulier, les PCOPs de CH₃CHO associés à AOT60 et AOT90 sont plus faibles en 1999 que les valeurs climatologiques ; le PCOP des NO_x associé à AOT90 est négatif, alors qu'il est de l'ordre de 20 en moyenne sur les trois étés. On voit donc bien la nécessité d'avoir plusieurs années pour le calcul de PCOPs climatologiques ; on peut se demander si trois étés sont suffisants pour calculer des valeurs climatologiques des NO_x.

Evolution temporelle des PCOPs moyens

A titre d'exemple, l'évolution temporelle des moyennes spatiales sur l'Europe de l'ouest des PCOPs associés à la concentration moyenne d'ozone est représentée pour l'été 1998, pour les différentes espèces gazeuses, dans la Figure 4.6.

Au delà d'une zone de fortes variations des PCOPs, tous les COVs ont un PCOP stable (CO, HCHO) ou croissant ; le PCOP des NO_x varie fortement en début de période et se stabilise ensuite à des valeurs proches de 100. Ce comportement très instable en début de période est lié à la manière dont sont calculés les PCOPs : ils font intervenir des quantités cumulées, il faut donc un certain nombre d'itérations pour converger vers des valeurs limites.

Le classement des composés en terme de PCOPs varie peu au cours du temps ; on retrouve donc approximativement le même classement que celui pour les moyennes spatio-temporelles : on peut ranger les COVs en quatre classes selon leur PCOP :

- très faible : CO, C₂H₆, APINEN ;
- faible : CH₃CHO, CH₃COE et NC₄H₁₀ ;
- moyen : C₅H₈ ;
- élevé : HCHO, OXYL, C₃H₆, C₂H₄.

Certains COVs ont un PCOP *négatif* en début de période : c'est le cas pour APINEN et CH₃CHO. Le fait qu'on n'observe des valeurs négatives des PCOPs de ces composés uniquement en début de période est lié à la définition même que l'on a choisie pour les PCOPs, qui fait intervenir des variations de concentrations d'ozone *cumulées en temps et en espace* ; par conséquent, comme l'effet dominant d'une augmentation des émissions de COVs est en général une augmentation des concentrations d'ozone, cet effet l'emporte sur des effets plus limités dans le temps et l'espace. *Les PCOPs moyens tels qu'ils sont définis dans cette étude nous renseignent sur les effets cumulés en temps et en espace sur les concentrations d'ozone d'une variation des émissions des espèces gazeuses considérées.*

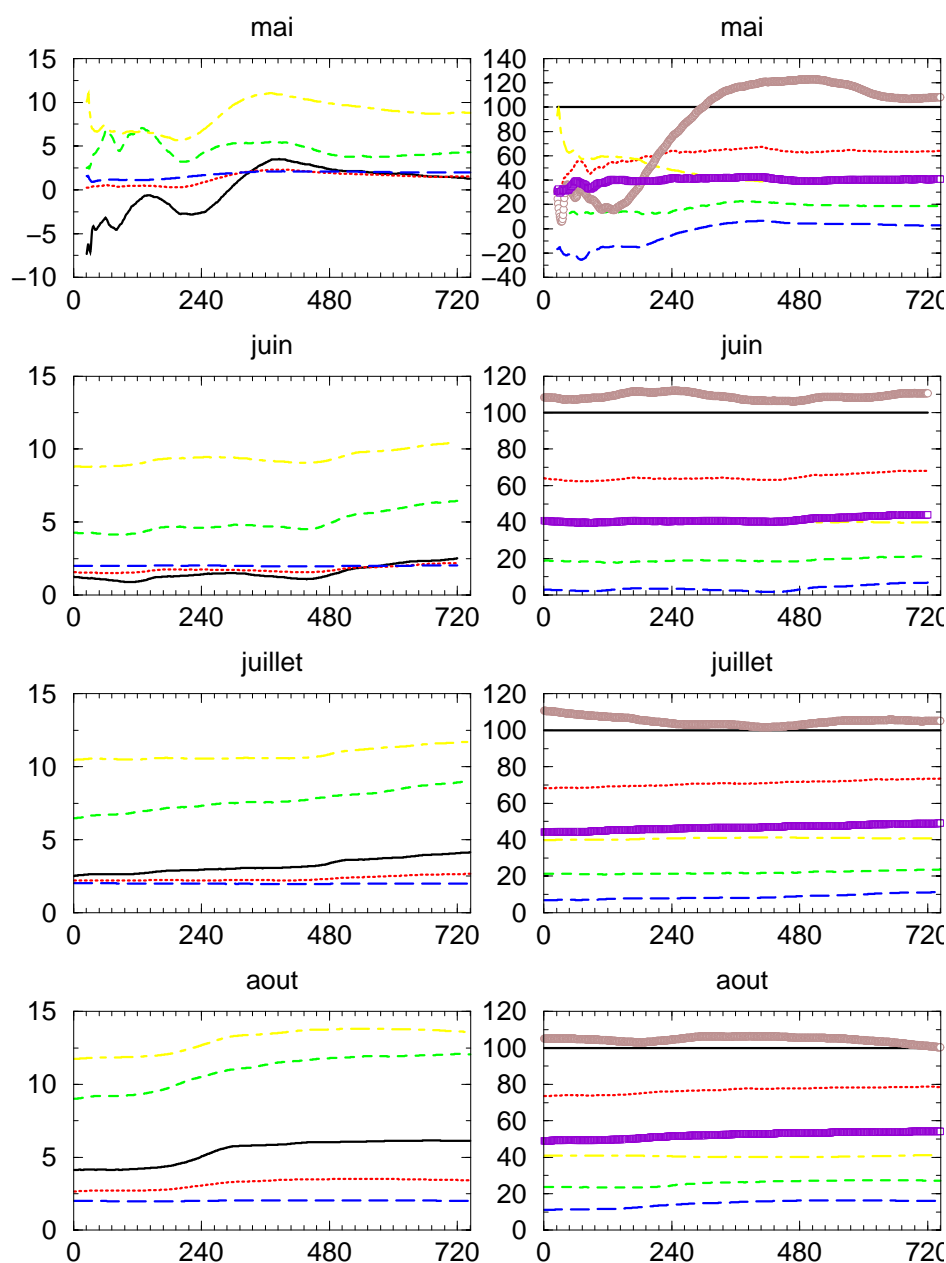


FIG. 4.6 – Evolution temporelle des PCOPs moyens sur l'Europe de l'ouest pour l'été 1998. A gauche, les espèces de faibles PCOPs : APINEN (en noir), C_2H_6 (en rouge), CH_3COE (en vert), CO (en bleu), NC_4H_{10} (en jaune) ; à droite, les espèces de PCOPs plus élevés : C_2H_4 (en noir), C_3H_6 (en rouge), C_5H_8 (en vert), CH_3CHO (en bleu), $HCHO$ (en jaune), les NO_x (cercles marrons) et $OXYL$ (carrés violets).

4.2.2 Interprétation des Résultats

On a déjà évoqué (cf. Chapitre 3, Paragraphe 3.2.3) les facteurs qui influencent les PCOPs : la réactivité des COVs par rapport à OH, l'efficacité de la production d'ozone par molécule de composé, et l'intensité relative des émissions de COVs et NO_x . On va voir maintenant dans quelle mesure ces facteurs permettent d'interpréter

ter les résultats trouvés dans le cadre de notre étude.

Réactivité des composés par rapport à OH

Dans la Figure 4.7, on a représenté les PCOPs moyens en fonction de la constante de vitesse de la réaction $COV + OH$ (calculée à $T=298K$), pour tous les COVs étudiés. Cette figure n'est que partiellement en accord avec le classement des COVs en terme de $PCOP_{moy}$. Les différences de réactivités entre COVs permettent d'expliquer les différences obtenues pour les PCOPs de C_2H_6 , C_3H_6 , CH_3COE , CO , $HCHO$, NC_4H_{10} et $OXYL$. Pour les autres composés ($APINEN$, C_2H_4 , C_5H_8 et CH_3CHO), les valeurs trouvées pour les PCOPs ne sont pas en accord avec la réactivité de ces COVs.

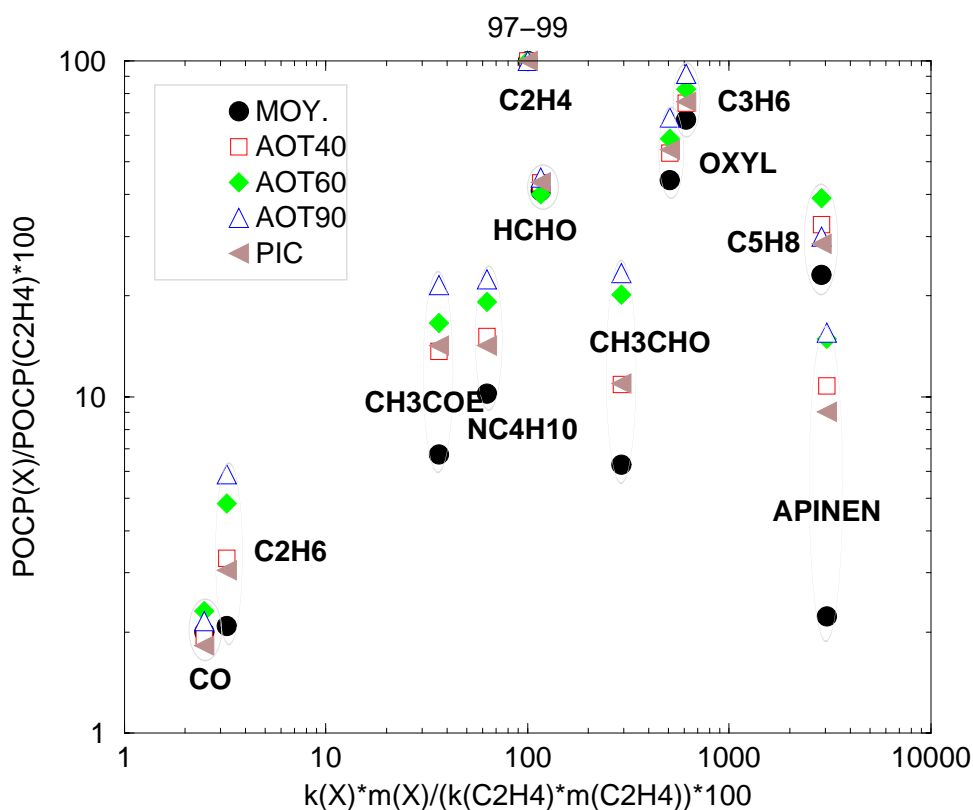


FIG. 4.7 – PCOPs moyens en fonction de la constante de vitesse de la réaction $COV + OH$ calculée à $T=298K$. Toutes les quantités sont normalisées par rapport à C_2H_4 .

Par exemple, les composés $APINEN$ et C_5H_8 sont les plus réactifs vis à vis de OH , alors que leurs PCOPs sont faible ($APINEN$) et moyen (C_5H_8). On verra que ceci est lié au fait que ce sont des COVs biogéniques, fortement émis loin des zones d'émissions anthropiques, donc loin des émissions de NO_x . Par conséquent, les radicaux peroxydes formés par dégradation d' $APINEN$ et de C_5H_8 "rencontrent" moins de NO_x pour former de l'ozone que des COVs d'origine anthropique.

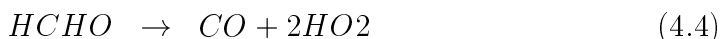
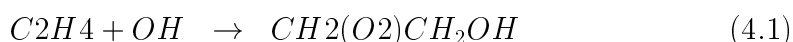
De plus, $APINEN$ est un précurseur de CH_3CHO , lui-même précurseur de radicaux CH_3COO qui réagissent avec NO_2 pour former du PAN. Ceci explique cer-

tainement en partie le fait que les PCOPs de APINEN et de CH₃CHO soient très faibles, car les NO_x - souvent limitants pour la formation d'ozone - sont alors stockés sous forme de PAN.

Le composé C₂H₄ a le plus fort PCOP, mais sa réactivité est très moyenne, comparable à celle de HCHO. Ce composé n'est pas un précurseur de PAN, ce qui peut expliquer la valeur élevée de son PCOP. Le rendement en ozone de C₂H₄ relativement à celui de HCHO permet peut-être aussi d'expliquer cette différence de PCOPs entre ces deux composés.

Efficacité de la production d'ozone

Pour estimer le rendement maximal en ozone de C₂H₄ (cf. Chapitre 3, Paragraphe 3.2.3), regardons quelle est la chaîne d'oxydation de ce composé dans le mécanisme chimique MELCHIOR :



Le monoxyde de carbone peut être considéré ensuite comme une espèce non réactive car il est très lentement oxydé. En prenant une concentration moyenne de radicaux OH de 10⁶ molécules par cm³, un angle zénithal moyen de 45°, on trouve qu'environ 13 % des molécules de HCHO réagissent avec OH et produisent un radical HO₂ (réaction 4.3), 34 % photolysent et produisent deux radicaux HO₂ (réaction 4.4) et 53 % photolysent sans produire de radicaux HO₂ (réaction 4.5); par conséquent, lorsque l'oxydation de l'éthène se produit à plein régime (ce qui est le cas près des sources de NO_x), une molécule d'éthène peut produire $1 + 1 + 2 \times 0.8 = 3.6$ molécules d'ozone, soit $3.6/m(C_2H_4) = 0.13$ mole d'ozone par gramme de C₂H₄.

Par comparaison, lorsque l'oxydation de HCHO se produit à plein régime, une molécule de HCHO peut produire 0.8 molécules d'ozone, soit $0.8/m(HCHO) = 0.03$ mole d'ozone par gramme de HCHO, soit encore 23 % du rendement de C₂H₄. Ce résultat permet d'expliquer qualitativement la différence entre les PCOPs de C₂H₄ et de HCHO.

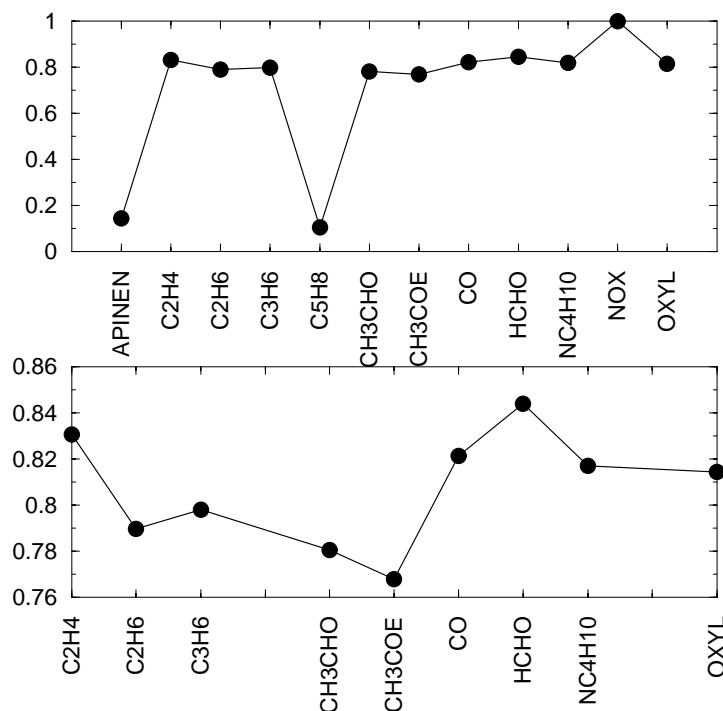
Les rendements maximums en ozone des COVs deviennent difficiles à estimer pour des composés à plus longue chaîne carbonnée, à cause de la multiplicité des espèces secondaires produites lors de l'oxydation. De plus, les PCOPs dépendent non seulement des caractéristiques chimiques de chaque composé mais aussi de la répartition des émissions de COVs et NO_x.

Colocalisation des émissions de COVs et de NO_x

Dans la Figure 4.2.2, on a représenté le coefficient de corrélation linéaire entre les émissions de COVs et de NO_x.

Deux composés se détachent de l'ensemble : APINEN et C₅H₈, pour lesquelles les coefficients de corrélation sont faibles - comme on s'y attend étant donné que ce

sont des composés biogéniques alors que les NO_x sont d'origine anthropique, et au vu de la Figure 3.1.



Les PCOPs sont donc fortement dépendants de la répartition relative des émissions de NO_x et de COVs : les PCOPs moyens ne sont pas représentatifs des PCOPs locaux, ce qui nous amène à l'étude des cartes de PCOPs sur l'Europe de l'ouest.

4.2.3 Cartes de PCOPs sur l'Europe de l'Ouest

On a tracé dans les Figures 4.8 à 4.14 les cartes de PCOPs ¹ des NO_x et des COVs C_2H_6 , C_2H_4 , CH_3CHO , CH_3COE , APINEN et C_5H_8 .

Nota Bene :

- Pour une variable-cible donnée et un composé X, les PCOPs en chaque point du domaine sont exprimés en pourcentage du PCOP de C_2H_4 moyenné spatialement. Etant données les formules 3.7 et 3.8, on a, à chaque instant t (et a fortiori pour les moyennes temporelles) :

$$PCOP_{loc.}(X, \text{C}_2\text{H}_4; x, y, t) = \frac{PCOP_{loc.}(X; x, y, t)}{PCOP_{moy.}(\text{C}_2\text{H}_4; t)} \times 100. \quad (4.6)$$

Cette normalisation permet de comparer plus facilement les valeurs des PCOPs des différents composés pour une variable-cible donnée.

- La relation entre moyenne spatiale des PCOPs locaux $\overline{PCOP_{loc.}(X, \text{C}_2\text{H}_4; x, y, t)}$ et le PCOP moyen $PCOP_{moy.}(X, \text{C}_2\text{H}_4; t)$ est la suivante :

$$N_x \cdot N_y \cdot \overline{PCOP_{loc.}(X, \text{C}_2\text{H}_4; x, y, t)} = PCOP_{moy.}(X, \text{C}_2\text{H}_4; t), \quad (4.7)$$

¹Il s'agit de moyennes temporelles.

où $N_x.N_y$ désigne le nombre de points du domaine.

- Dans les figures, les échelles utilisées diffèrent d'une variable-cible à l'autre et d'un composé à l'autre. Mais pour un composé donné, on a utilisé la même échelle pour les PCOPs associés à AOT40, AOT60 et au pic d'ozone.
- Pour la variable-cible AOT90, pour certains composés, un grand nombre de points du domaine sont caractérisés par un PCOP nul : soit que des concentrations d'ozone supérieures à 90 ppb n'aient jamais été simulées en ces points ; soit que les composés considérés n'aient pas d'effet sur la concentration d'ozone en ces points.

Pour les composés dont le PCOP associé à AOT90 est positif ou nul sur tout le domaine, on représente des contours entre les valeurs extrêmes atteintes par le PCOP. Pour les autres composés (APINEN, CH₃CHO, CH₃COE et NO_x), le PCOP associé à AOT90 change de signe sur le domaine ; on a alors tracé deux cartes : une correspondant aux valeurs positives du PCOP associé à AOT90, une autre correspondant à l'opposé des valeurs négatives. Pour toutes les cartes de PCOP associé à AOT90, les échelles sont logarithmiques.

Des structures horizontales, différentes d'un composé à l'autre, se dégagent de manière évidente et sont à rapprocher de la structure horizontale des émissions et - par conséquent - des cartes des quantités AOT40, AOT60 et AOT90. On peut "découper" l'Europe de l'ouest en grandes régions de caractéristiques différentes en terme de PCOPs : deux régions sont associées à des valeurs élevées (positives ou négatives) des PCOPs : Région 1 correspondant à l'Allemagne du nord-ouest / Bénélux / sud de l'Angleterre d'une part, Région 2 correspondant à l'Italie d'autre part. Ce sont les zones les plus polluées d'Europe de l'Ouest en ce qui concerne l'ozone (cf. le début de ce chapitre). Le reste de l'Europe, moins pollué, est associée à des valeurs plus faibles des PCOPs, au moins dans le cas des composés d'origine anthropique. On discute plus en détail dans la suite la structure des cartes de PCOPs pour chaque composé.

NO_x

Pour le PCOP associé à la concentration moyenne d'ozone, on observe une structure dipolaire avec des PCOPs élevés et négatifs autour de la région 1, positifs autour de la Région 2. La région de PCOPs plus faibles au nord de Milan correspond aux Alpes, région de faibles émissions. Dans la région 1, une augmentation des émissions de NO_x conduit à une diminution des concentrations d'ozone, par titration de l'ozone ou par inhibition du cycle photochimique. Dès lors que l'on s'éloigne des sources d'émissions, les PCOPs redeviennent positifs car on passe d'une photochimie COV limitée à une photochimie NO_x limitée (cf. Chapitre 2). Les PCOPs sont positifs autour de la Région 2, certainement en relation avec des conditions météorologiques plus favorables à la formation d'ozone (ensoleillement, température, émissions biogéniques plus fortes).

On retrouve ces caractéristiques pour les autres variables-cibles : Région 1 caractérisée par des PCOPs négatifs ; Région 2 caractérisée par des PCOPs positifs, à

l'exception d'un point de grille correspondant à l'agglomération milanaise. La zone de PCOPs négatifs n'est significative que pour les PCOPs associés au pic d'ozone et à AOT40 (respectivement 17 et 14 % du domaine). Sur pratiquement tout le domaine, la quantité AOT90 est positivement sensible à une augmentation des émissions de NO_x .

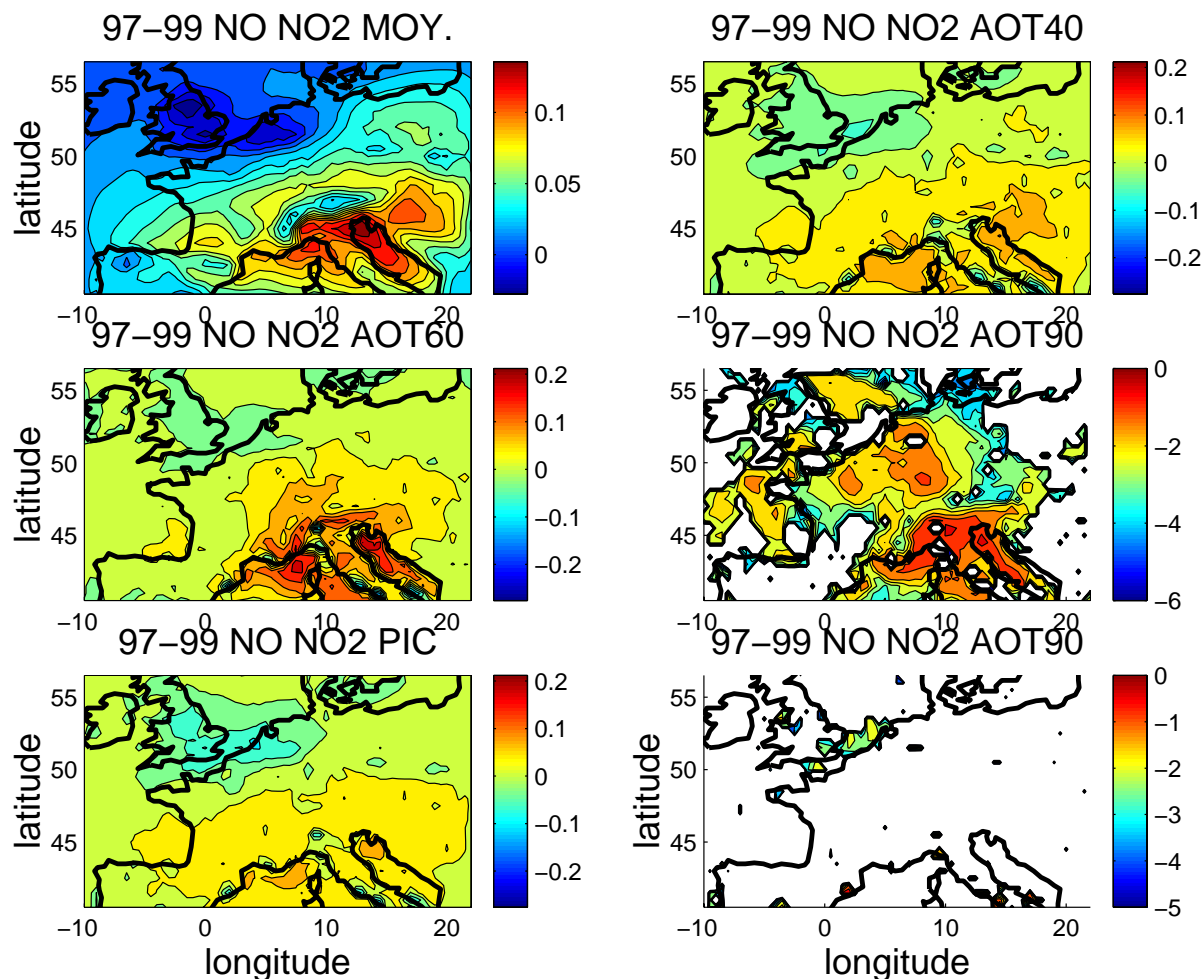


FIG. 4.8 – Cartes des PCOPs des NO_x sur l'Europe de l'ouest, calculés à partir des simulations CHIMERE-continental pour les étés 1997, 1998 et 1999. On a représenté le PCOP associé à la concentration moyenne d'ozone (MOY.), aux quantités AOT40, AOT60, AOT90 (parties positive et négative, voir le texte) et au pic d'ozone (PIC). Pour chaque variable-cible, il s'agit des PCOPs relatifs (i.e. exprimés en % de $\text{PCOP}_{\text{moy}}(\text{C}_2\text{H}_4)$). Pour les figures concernant AOT90, les échelles sont logarithmiques.

C₂H₄

Pour toutes les variables-cibles, les PCOPs sont positifs. Pour le PCOP associé aux concentrations moyennes d'ozone, on observe une structure dipolaire, avec des PCOPs élevés dans les régions 1 et 2. Les PCOPs sont plus élevés dans la Région

2. Pour les autres variables-cibles, on n'observe plus qu'un pôle de forts PCOPs, autour de la Région 2, car les AOTs et le pic d'ozone sont faibles dans la Région 1.

C2H6

On observe le même genre de structure que pour C2H4. On a une plus grande extension géographique de la zone d'influence de C2H6 car c'est un composé moins réactif que C2H4; en particulier, deux branches de PCOPs élevés existent de part et d'autre de la péninsule italienne.

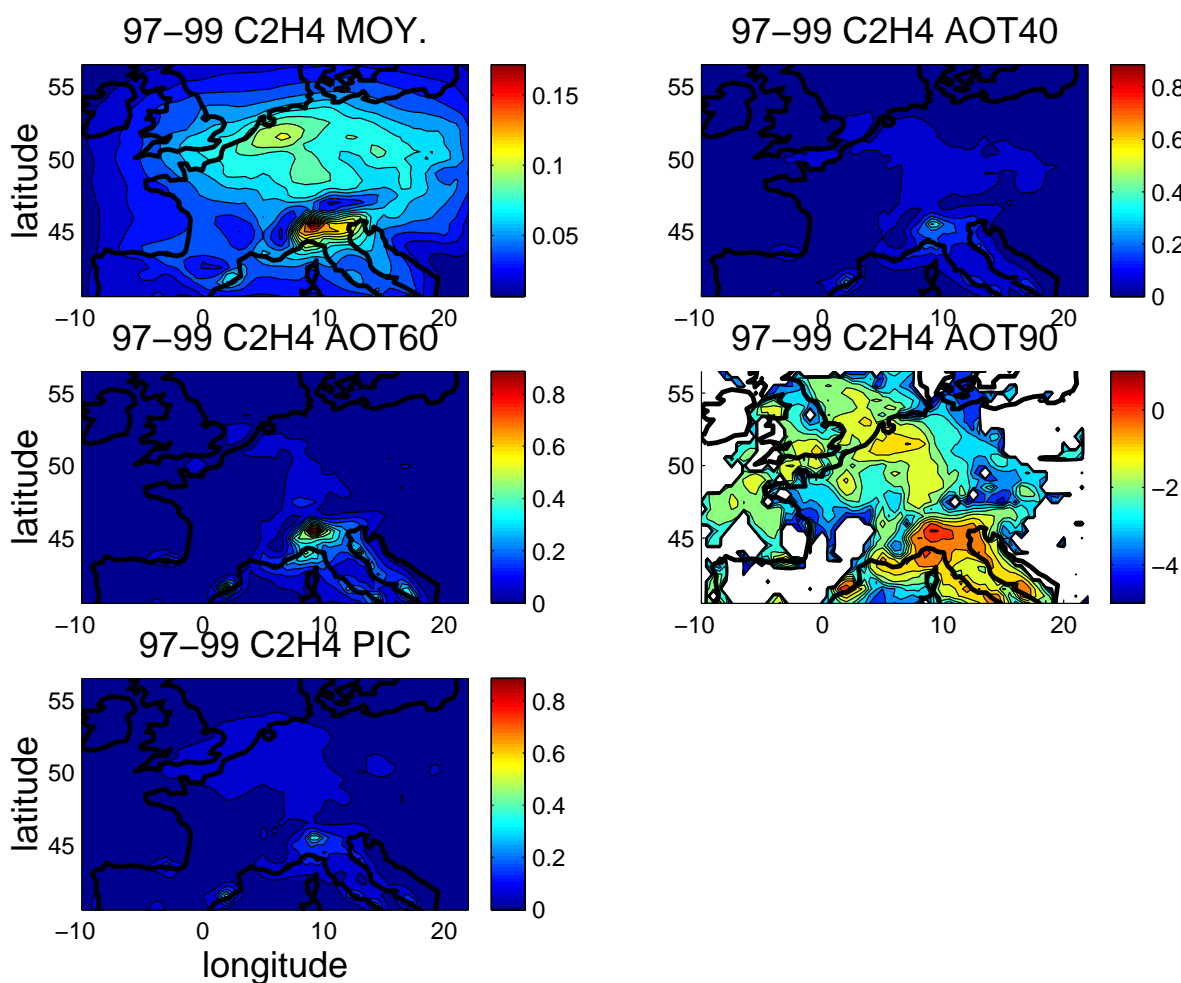


FIG. 4.9 – Même chose qu'en Figure 4.8, pour C2H4.

CH3CHO

Le PCOP associé à la concentration moyenne d'ozone possède une structure tripolaire avec des PCOPs élevés et positifs dans la Région 1 et au sud de la Région 2, et des PCOPs élevés et négatifs en Espagne et Nord de l'Italie. Dans la Région 1, COV limitée, le PCOP est fortement positif : la formation d'ozone par dégradation de CH3CHO l'emporte sur la formation de PAN. Dans la Région 2, immédiatement

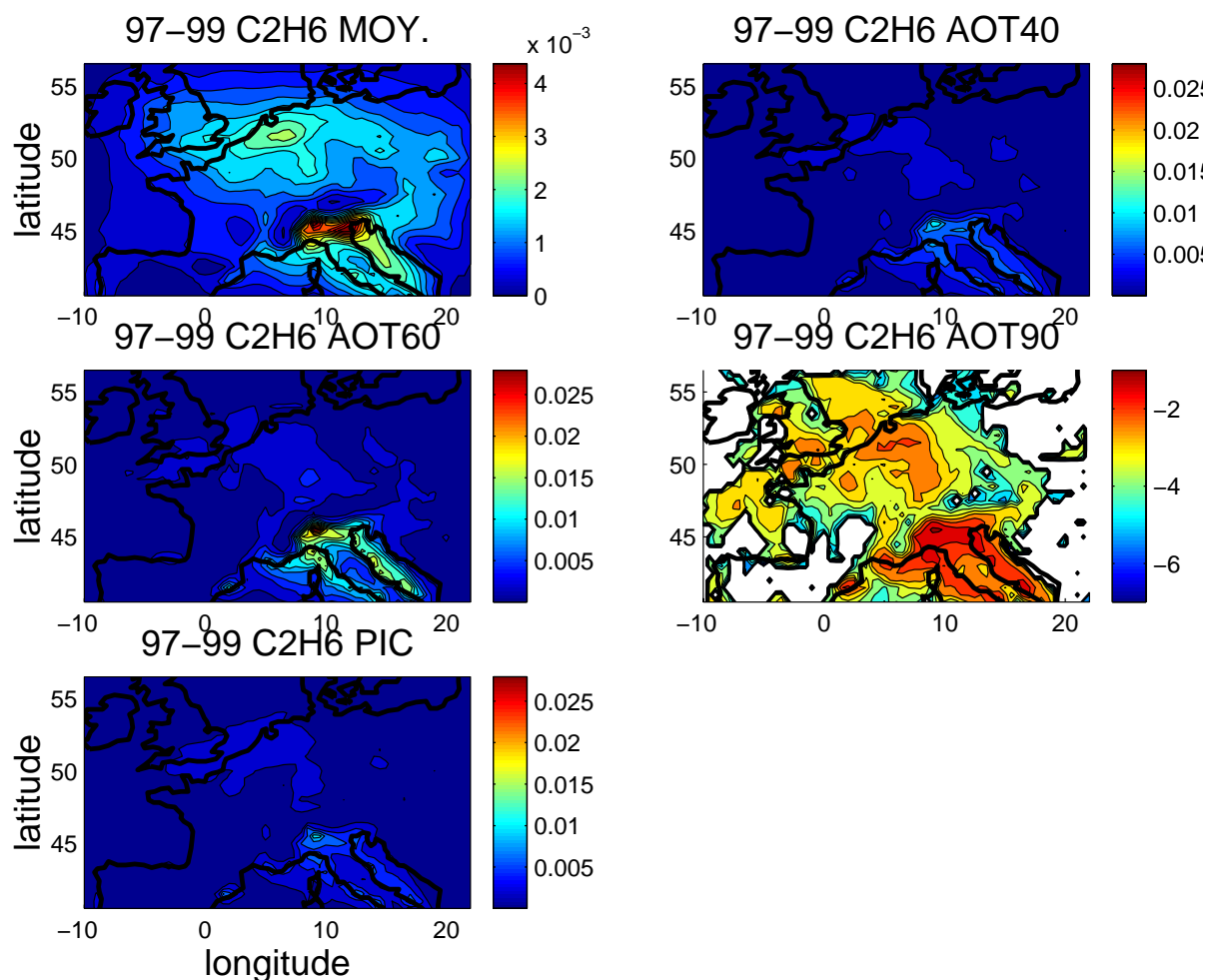


FIG. 4.10 – Même chose qu'en Figure 4.8, pour C₂H₆.

à proximité des sources d'émissions, il y a formation de PAN au détriment de l'ozone, et le PCOP est négatif. Lors qu'on s'éloigne des sources d'émissions, la photochimie devient d'avantage NO_x limitée et le PCOP positif; le PAN produit à proximité des sources de fortes émissions se dissocie pour former de l'ozone, ce qui explique les valeurs élevées et positives des PCOPs le long de la péninsule italienne. On retrouve ces caractéristiques pour les autres variables-cibles.

La zone de PCOPs négatifs est significative pour les PCOPs associés à la concentration moyenne d'ozone, à AOT60 et au pic d'ozone (respectivement 19, 14 et 15 % du domaine). Sur pratiquement tout le domaine, la quantité AOT90 est positivement sensible à une augmentation des émissions de CH₃CHO, mais il existe une zone assez étendue autour de l'agglomération milanaise dans laquelle AOT90 augmente avec une diminution des émissions de CH₃CHO (i.e. le PCOP de CH₃CHO associé à AOT90 est négatif).

CH₃COE

Pour le PCOP associé à la concentration moyenne d'ozone, on retrouve des valeurs élevées et positives dans la Région 1. En revanche, on n'observe plus de très fortes valeurs (positives ou négatives) dans la Région 2. En effet, comme CH₃CHO, CH₃COE forme des radicaux CH₃COO et donc du PAN, mais plus lentement que CH₃CHO, on a donc un effet atténué sur l'ozone.

La zone de PCOPs négatifs est significative pour les PCOPs associés à la concentration moyenne d'ozone (respectivement 20 % du domaine). De même que pour CH₃CHO, sur pratiquement tout le domaine, AOT90 est positivement sensible à une augmentation des émissions de CH₃COE, et il existe une zone assez étendue autour de l'agglomération milanaise dans laquelle le PCOP associé à AOT90 augmente avec une diminution des émissions de CH₃COE.

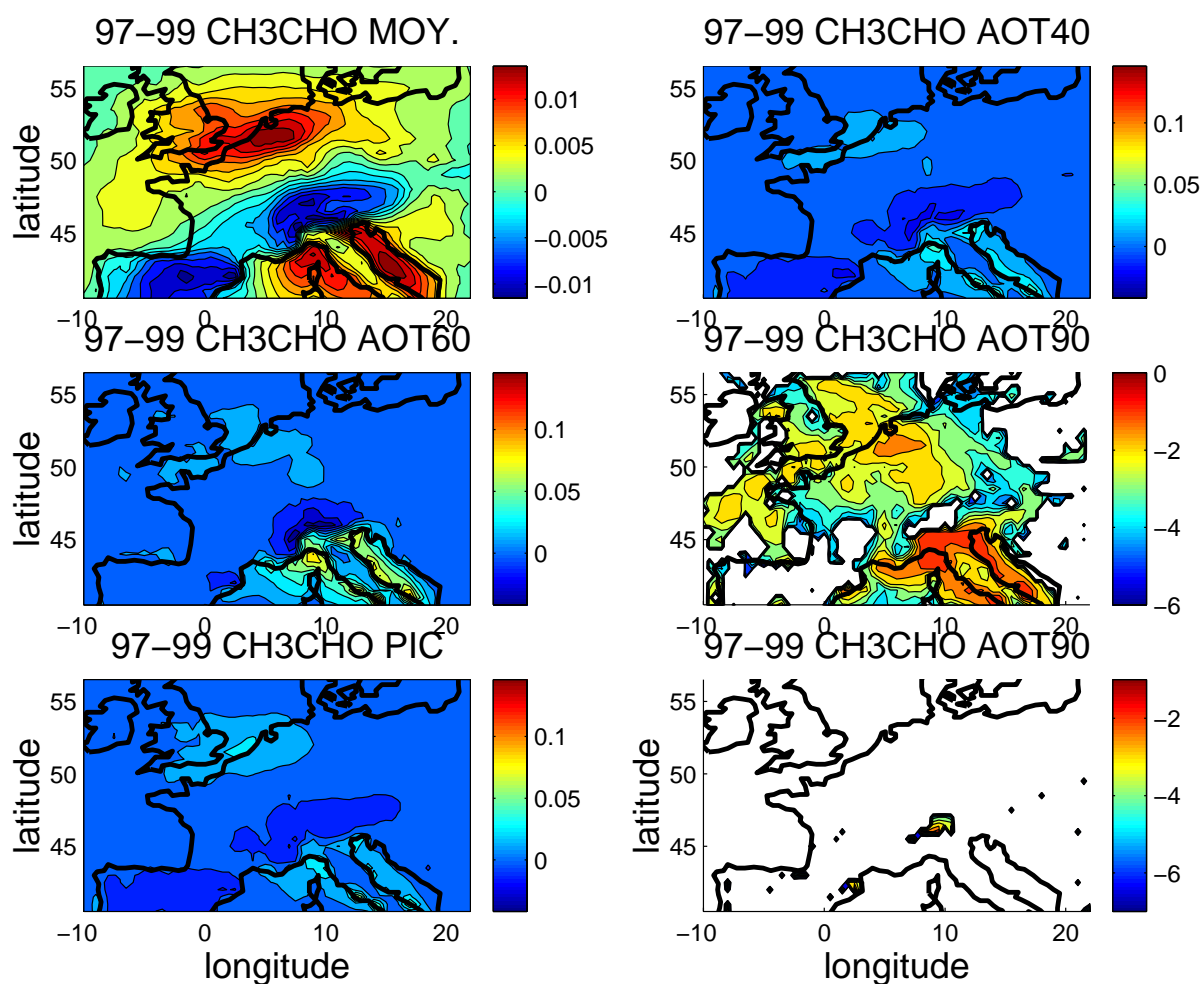


FIG. 4.11 – Même chose qu'en Figure 4.8, pour CH₃CHO.

APINEN

Pour le PCOP associé à la concentration moyenne d'ozone, on a une structure tripolaire avec des PCOPs élevés et positifs autour des régions 1 et 2, et des PCOPs

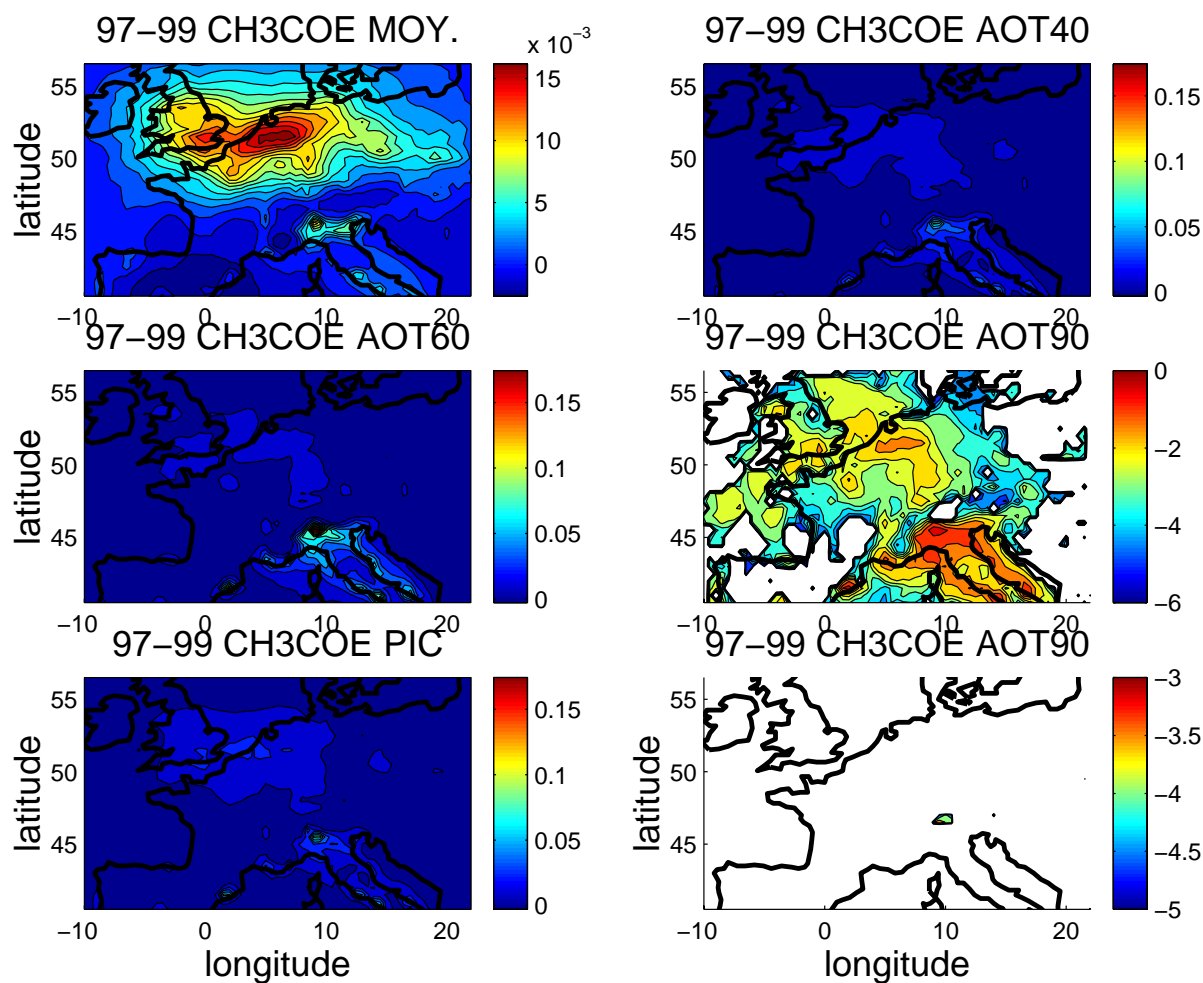


FIG. 4.12 – Même chose qu'en Figure 4.8, pour CH3COE.

élevés et négatifs dans la région 3. Sur les régions 1 et 2, une augmentation des émissions de APINEN conduit à une augmentation des concentrations d'ozone. Dans la région 3 dans laquelle ont lieu de fortes émissions d'APINEN (en particulier, Europe du sud-est), la réaction $O_3 + APINEN$ détruit de l'ozone.

C'est ce qu'on voit également sur la carte des PCOPs associés à AOT90 : dans les régions les plus polluées, l'effet d'une augmentation des émissions de APINEN conduit à une augmentation de la concentration d'ozone. En revanche, les PCOPs négatifs sont associés à des concentrations plus faibles de l'ozone, et ne sont pas visibles sur la carte des PCOPs associés à AOT90.

La zone de PCOPs négatifs n'est significative que pour les PCOPs associés à la concentration moyenne d'ozone (25 % du domaine). En particulier, sur pratiquement tout le domaine, la quantité AOT90 est positivement sensible à une augmentation des émissions d'APINEN.

C5H8

Il existe une structure dipolaire avec des PCOPs élevés dans les régions 1 et 2, quelle que soit la variable-cible. Les valeurs des PCOPs sont plus élevées dans la Région 2. On observe aussi des valeurs élevées sur la Côte d'Azur. Pour aucune variable-cible, il n'existe de zone significative de PCOPs négatifs.

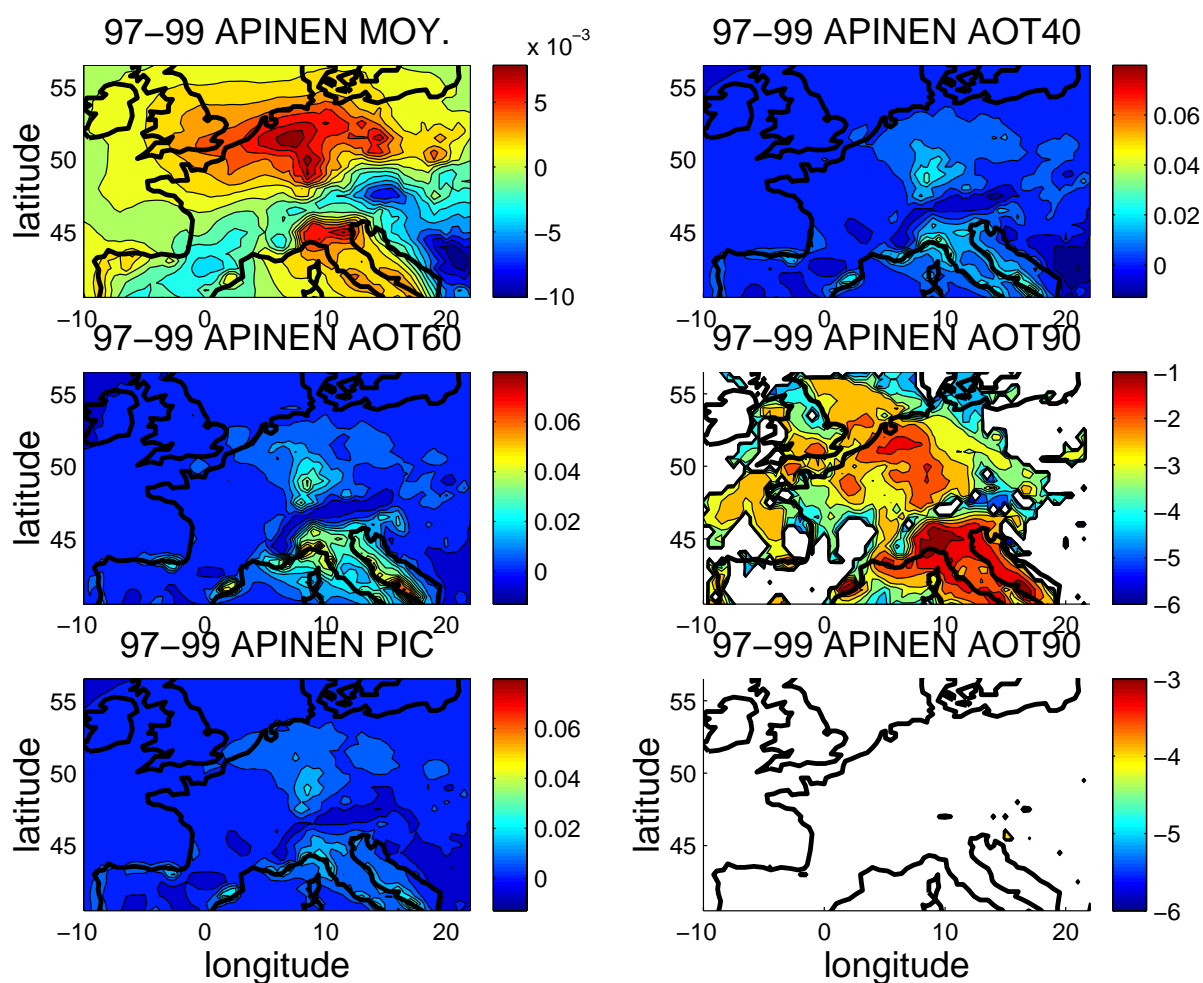


FIG. 4.13 – Même chose qu'en Figure 4.8, pour APINEN.

Valeurs maximales sur l'Europe de l'ouest des PCOPs

On a représenté, dans la Figure 4.15, pour chaque variable-cible, le maximum sur l'Europe de l'ouest des moyennes temporelles des PCOPs pour les étés 1997 à 1999. Notons que ce maximum ne se situe pas au même endroit du domaine pour toutes les espèces.

Quelle que soit la variable-cible considérée, on retrouve pour les COVs le même classement que celui obtenu pour les PCOPs moyens : les PCOPs maximums de

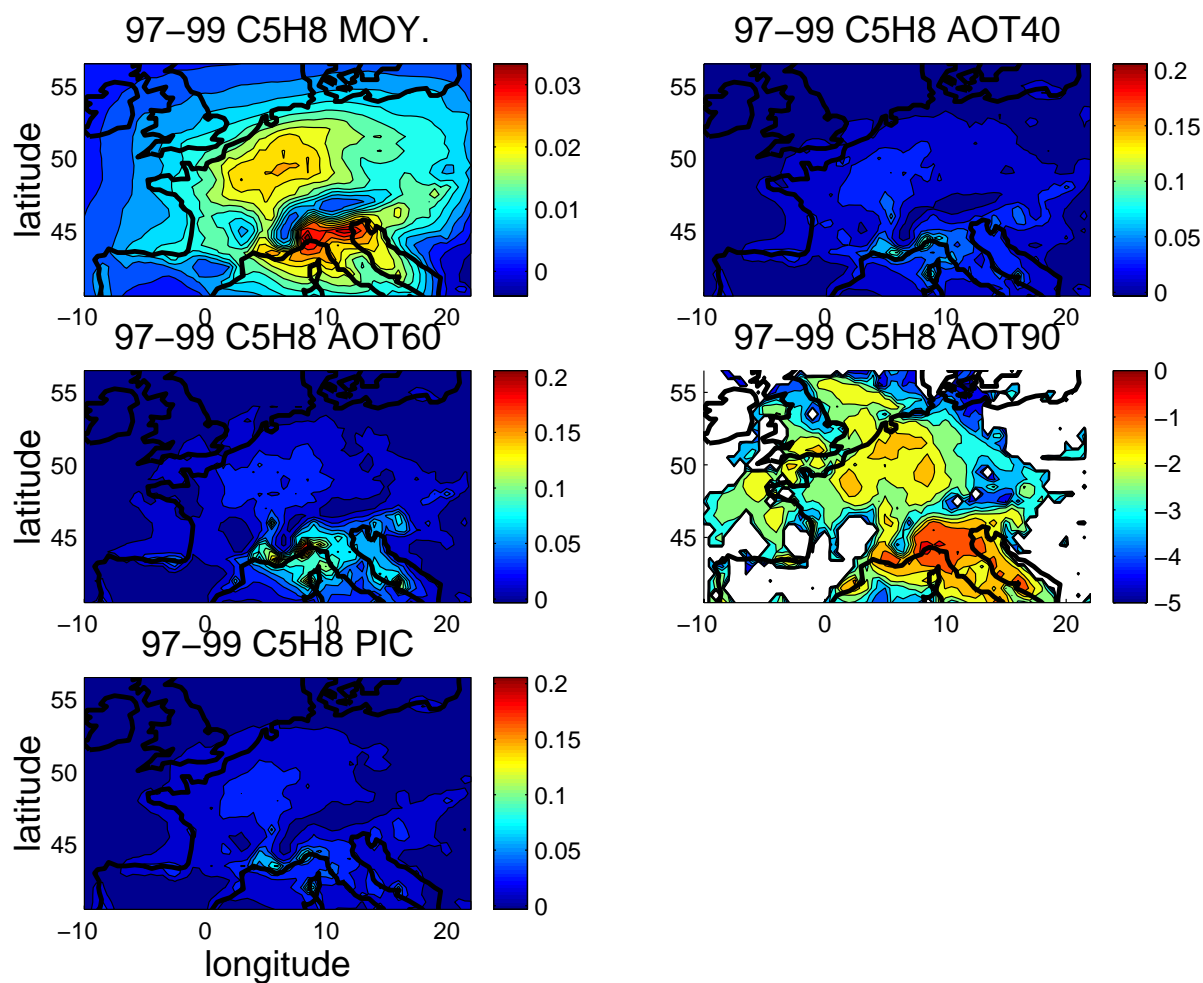


FIG. 4.14 – Même chose qu'en Figure 4.8, pour C₅H₈.

CO, C₂H₆ et APINEN sont faibles ; ceux de C₅H₈, CH₃CHO, CH₃COE et NC₄H₁₀ plus élevés ; enfin, C₂H₄, C₃H₆, HCHO et OXYL ont les PCOPs maximums les plus élevés. De nouveau, la place des NO_x dans ce classement fluctue avec la variable-cible considérée.

Corrélations spatiales entre PCOPs

On a vu au Chapitre 2 qu'il existe des similitudes dans les voies de dégradation (dégradation initiée par OH, O₃, NO₃ ...) des COVs émis. D'autre part, les émissions des composés COVs et NO_x sont corrélées dans le temps et l'espace. Par conséquent, il doit exister de grandes similitudes dans les champs de PCOPs des composés émis. Pour tester la cohérence spatiale des PCOPs des différents composés, on a calculé, en moyenne sur les trois périodes estivales, les coefficients de corrélation linéaire des

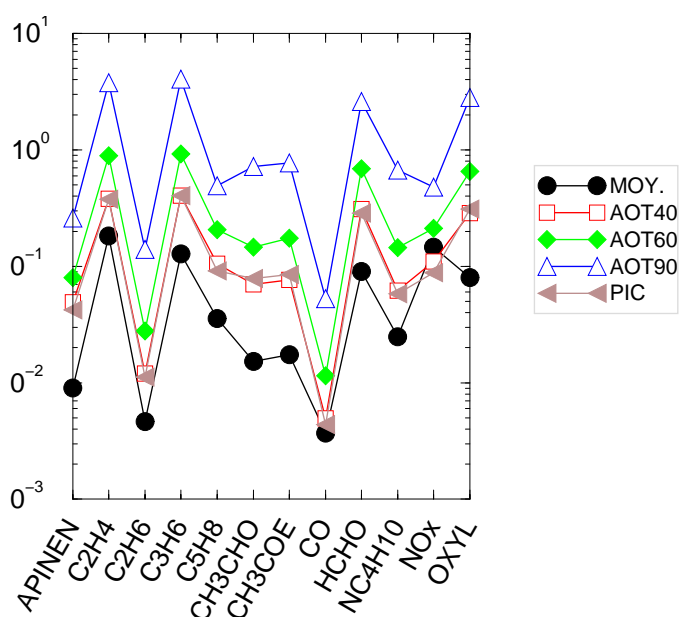


FIG. 4.15 – Maximum sur l'Europe de l'ouest des moyennes temporelles des PCOPs pour les étés 1997 à 1999, pour chaque variable-cible : concentration moyenne d'ozone (cercles), AOT40 (carrés), AOT60 (losanges), AOT90 (triangles vers le haut) et pic (triangles vers la gauche).

PCOPs - locaux - associés à chaque variable-cible ². C'est ce qui est représenté dans la Figure 4.16, pour C2H4 et les NO_x seulement.

La corrélation entre le PCOP associé au pic d'ozone des NO_x et celui de tous les COVs sauf C5H8 et CO est négative : - 57 % pour CH3COE, - 51 % pour OXYL contre +12 % pour C5H8 et + 5 % pour CO. Toujours pour les NO_x, la plus forte corrélation entre PCOPs est obtenue pour le PCOP de CO associé à la concentration moyenne d'ozone : + 66 %. On voit donc que la corrélation des PCOPs des NO_x avec ceux des COVs est faible, quelle que soit la variable-cible.

En revanche, les PCOPs de C2H4, C3H6, HCHO et OXYL sont fortement corrélés (corrélations supérieures à 84 %), ainsi que ceux de C2H6, CO et NC4H10 (corrélations supérieures à 80 %). Par conséquent, les cartes de PCOPs des espèces C2H4 et C2H6 nous renseignent également sur la structure des PCOPs de C3H6, HCHO, et OXYL (respectivement CO et NC4H10).

4.3 Comparaison avec d'Autres Etudes

Un certain nombre d'études ont porté dans le passé sur la détermination des PCOPs à l'aide de modèles numériques de chimie-transport. Dans ces études, les PCOPs ont été déterminés pour des conditions particulières, qu'il s'agisse de la si-

²Pour les PCOPs associés à la concentration moyenne d'ozone, on a calculé la corrélation entre PCOPs à 16 h.

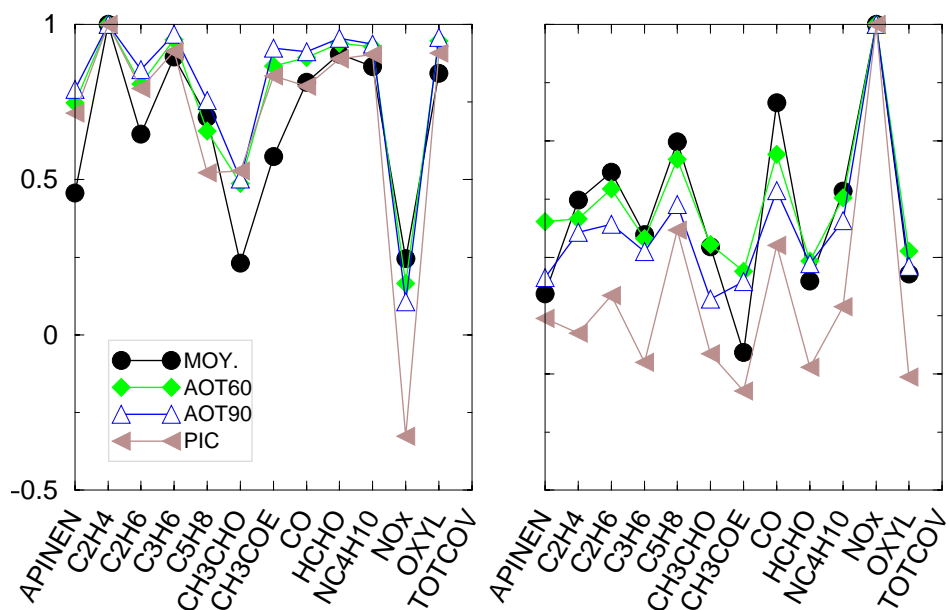


FIG. 4.16 – Coefficients de corrélation linéaire associés aux PCOPs de C2H4 (à gauche) et des NO_x (à droite) pour les étés 1997 à 1999. Les coefficients de corrélation sont calculés pour chaque variable-cible : concentration moyenne d’ozone (cercles), AOT60 (losanges), AOT90 (triangles vers le haut) et pic (triangles vers la gauche).

tuation météorologique ou des niveaux d’émission.

Ainsi, Derwent et Jenkin (1991) ont utilisé un modèle lagrangien de photochimie, avec un seul niveau selon la verticale, pour évaluer les PCOPs le long de trajectoires européennes : une trajectoire d’une journée sous le vent de l’agglomération londonienne selon la direction est-ouest ; une trajectoire est-ouest de cinq jours à travers FRG, la Belgique, le Royaume-Uni et l’Irlande, typique de conditions anticycloniques favorables à la production d’ozone photochimique à l’échelle régionale ; une trajectoire de cinq jours vers le nord-est à travers la France, les Pays-Bas, FRG, le Danemark et la Suède. Les PCOPs ont été également évalués le long de la deuxième trajectoire dans deux autres travaux (Derwent et Jenkin, 1996 et 1998), pour des mécanismes chimiques de plus en plus complets : d’environ 400 espèces (dont 69 COVs) et 700 réactions (1991), à 500 espèces (95 COVs) et 1000 réactions (1996), pour finir avec le Master Chemical Mechanism qui prend en compte 2400 espèces dont 120 COVs et plus de 7000 réactions (1998). Andersson-Skold et Holmberg (2000) ont aussi utilisé un modèle lagrangien et le mécanisme photochimique IVL pour calculer les PCOPs le long de deux trajectoires : une de 36 h sous le vent de Londres ; une autre de 96 h associée à des niveaux d’ozone de fond typique de l’Europe.

Le Tableau 4.3 regroupe l’ensemble des résultats obtenus : dans les cinq premières colonnes, les PCOPs calculés dans les cinq cas d’études présentés ci-dessus ; dans la dernière colonne, les PCOPs calculés précédemment.

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)			
C2H4	100	100	100	100	100	100	100	100	100
C2H6	8	14	12	3	6	2 3 5 6			
C3H6	103	108	112	139	90	67	76	82	91
C5H8	-	118	109	-	-	23	29	39	30
CH3CHO	53	65	64	68	56	6	11	20	23
CH3COE	42	51	37	49	44	7	14	17	22
CO	-	3	-	-	-	2 2 2 2			
HCHO	42	55	52	115	53	41	44	40	45
NC4H10	41	60	35	16	32	10	14	19	22
OXYL	67	83	105	67	75	44	54	59	68

TAB. 4.1 – (1) Derwent and Jenkin, 1991. Moyenne sur les trois trajectoires; (2) Derwent *et al.*, 1996. Moyenne sur cinq jours; (3) Derwent *et al.*, 1998. Moyenne sur cinq jours; (4) Andersson-Skold and Holmberg, 2000. Londres (moy. 36h); (5) Andersson-Skold and Holmberg, 2000. European background (moy. 96h); (6) PCOP moyen associé à la concentration moyenne d’ozone, au pic d’ozone, à AOT60 et AOT90.

D’une manière générale, les PCOPs climatologiques calculés précédemment sont plus faibles que ceux obtenus dans les études passées. On a vu précédemment qu’il existe une grande variabilité spatiale des PCOPs sur l’Europe de l’ouest, ce qui rend difficile la comparaison de nos valeurs climatologiques avec des valeurs obtenues pour des trajectoires particulières - situées par exemple dans des régions de fortes émissions anthropiques - et pour des situations météorologiques optimales pour la formation d’ozone.

Or, les cartes de PCOPs montrent que les PCOPs de toutes les espèces sont plus élevés - en valeur absolue - dans une région recouvrant le nord de la France, le sud-est de l’Angleterre, l’Allemagne du nord-ouest et Bénélux, région qu’ont justement traversé les différentes trajectoires étudiées par les auteurs mentionnés. Les PCOPs associés à AOT90, quantité caractéristique de conditions polluées, sont également plus élevés mais restent faibles par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature.

Les PCOPs de l’isoprène sont très faibles par rapport aux valeurs trouvées dans la littérature, même lorsqu’on considère la variable-cible AOT90 : les émissions d’isoprène - composé très réactif - étant mal corrélées avec celles de NO_x , une augmentation de ces émissions a donc peu d’impact sur les concentrations extrêmes d’ozone.

Au delà de ces différences quantitatives, un point important est le bon accord qui existe entre le classement obtenu précédemment et le classement tiré de la littérature : CO très faible; C2H6, NC4H10, CH3CHO, CH3COE faibles; HCHO, C3H6, OXYL moyens à élevés.

4.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons déterminé, en moyenne sur trois périodes estivales et pour l'Europe de l'ouest, les PCOPs des COVs émis, pris en compte dans le modèle CHIMERE-continentale (APINEN, C2H4, C2H6, C3H6, C5H8, CH3CHO, CH3COE, CO, HCHO, NC4H10 et OXYL) et les PCOPs des NO_x. Les PCOPs calculés sont associés aux variables-cibles suivantes : concentration moyenne d'ozone, AOT40, AOT60, AOT90 et pic d'ozone. Tous les PCOPs sont exprimés en pourcentage des PCOPs d'un composé de référence, l'éthène C2H4.

On a identifié quatre classes de COVs :

- COVs de PCOPs "très faibles" ($5 \leq$) : CO, C2H6, APINEN ;
- COVs de PCOPs "faibles" (5-25) : CH3CHO, CH3COE, NC4H10 ;
- COVs de PCOPs "moyens" (25-65) : C5H8, HCHO ;
- COVs de PCOPs "élevés" (≥ 65) : C2H4, C3H6, OXYL.

Ce classement est valable quelle que soit la variable-cible : *la notion de PCOP est robuste pour ce qui est du classement relatif des COVs du point de vue de la production d'ozone photochimique*. Le PCOP d'un COV donné peut néanmoins fluctuer de manière significative selon la variable-cible que l'on considère.

Pour ce qui est des NO_x, leur PCOP et leur place dans le classement en terme de production d'ozone photochimique fluctuent énormément en fonction de la variable-cible considérée.

A la lumière des résultats obtenus année par année, on peut considérer que les valeurs obtenues pour les PCOPs sont significatives, et parler effectivement de *PCOPs climatologiques*. Ce n'est pas le cas pour les espèces suivantes : C3H6, CH3CHO, HCHO, NO_x et OXYL.

On a identifié deux grandes régions, correspondant aux zones les plus polluées d'Europe de l'ouest :

- Région 1 : Allemagne du nord-ouest / Bénélux / sud de l'Angleterre ;
- Région 2 : Italie.

A proximité de ces régions, on observe les valeurs extrêmes des PCOPs ; les PCOPs des COVs sont positifs ; en revanche, en ce qui concerne les NO_x, les PCOPs dans la Région 1 sont négatifs, tandis que la Région 2 est caractérisée par des PCOPs positifs.

Le reste de l'Europe, moins pollué en moyenne, est associé à des valeurs plus faibles des PCOPs, au moins dans le cas des composés d'origine anthropique.

Les PCOPs calculés dans cette étude sont plus faibles que ceux obtenus dans la littérature. Ceci s'explique en partie par le fait que l'on a calculé des PCOPs moyens alors que, dans les études passées, les PCOPs sont déterminés pour des conditions

optimales pour la formation d'ozone. Il existe un bon accord en ce qui concerne le classement des COVs en terme de PCOPs entre cette étude et les études existantes.

Chapitre 5

Etude de la POI2, 06 - 13/08/1998

On s'intéresse maintenant à une période estivale courte de neuf jours (dite "POI2"), du 6 août au 13 août 1998, durant laquelle de très fortes concentrations d'ozone, pouvant être supérieures à 120 ppb, ont été observées sur l'Europe de l'ouest. Le but est de comparer les PCOPs climatologiques des douze espèces émises prises en compte dans CHIMERE-continentale aux PCOPs sur cette période particulière.

On commence par présenter la simulation de référence de la période (Section 5.1), les PCOPs moyens calculés pour cette période, ainsi que des cartes de PCOPs sur le domaine de modélisation (Section 5.2). On présente ensuite (Section 5.3) une étude de sensibilité des résultats au mécanisme chimique utilisé. Enfin, on teste dans quelles limites une hypothèse de linéarité entre quantité d'ozone produite et émissions de précurseurs est acceptable (Section 5.4).

5.1 Simulation de Référence : 06 - 13/08/1998

5.1.1 Présentation de la Période

A partir du 7 août, après une période dominée par une circulation zonale, une situation de blocage se met en place sur l'Europe de l'Ouest, associée à des vents faibles, de direction variable, et de très fortes températures.

A titre d'exemple, dans la Figure 5.1, on a tracé les profils verticaux de vent, analysés par le CEPMMT, pour la période du 6 au 12 août 1998 et le point de grille correspondant à Paris. Le vent s'affaiblit et sa direction s'inverse progressivement (6 et 7 août). Du 7 au 9 août, le vent dans les basses couches est d'est. A partir du 8, le vent commence à tourner en altitude ; le 10 août, la direction du vent dans toute la couche limite s'oriente à l'ouest en milieu de journée. Le 11 août, en surface, la direction du vent est incertaine. Le 12 août, la circulation dominante est de nouveau plus intense et d'ouest.

Ces conditions anticycloniques sont très favorables à la formation de photoxydants : le fort rayonnement solaire et les températures favorisent les réactions chimiques et photochimiques ; la dispersion des polluants est faible ; les masses d'air stagnent sur des régions de fortes émissions et les survolent plusieurs fois (phénomène de "recirculation" des masses d'air) : la dégradation des précurseurs de l'ozone est pleinement développée.

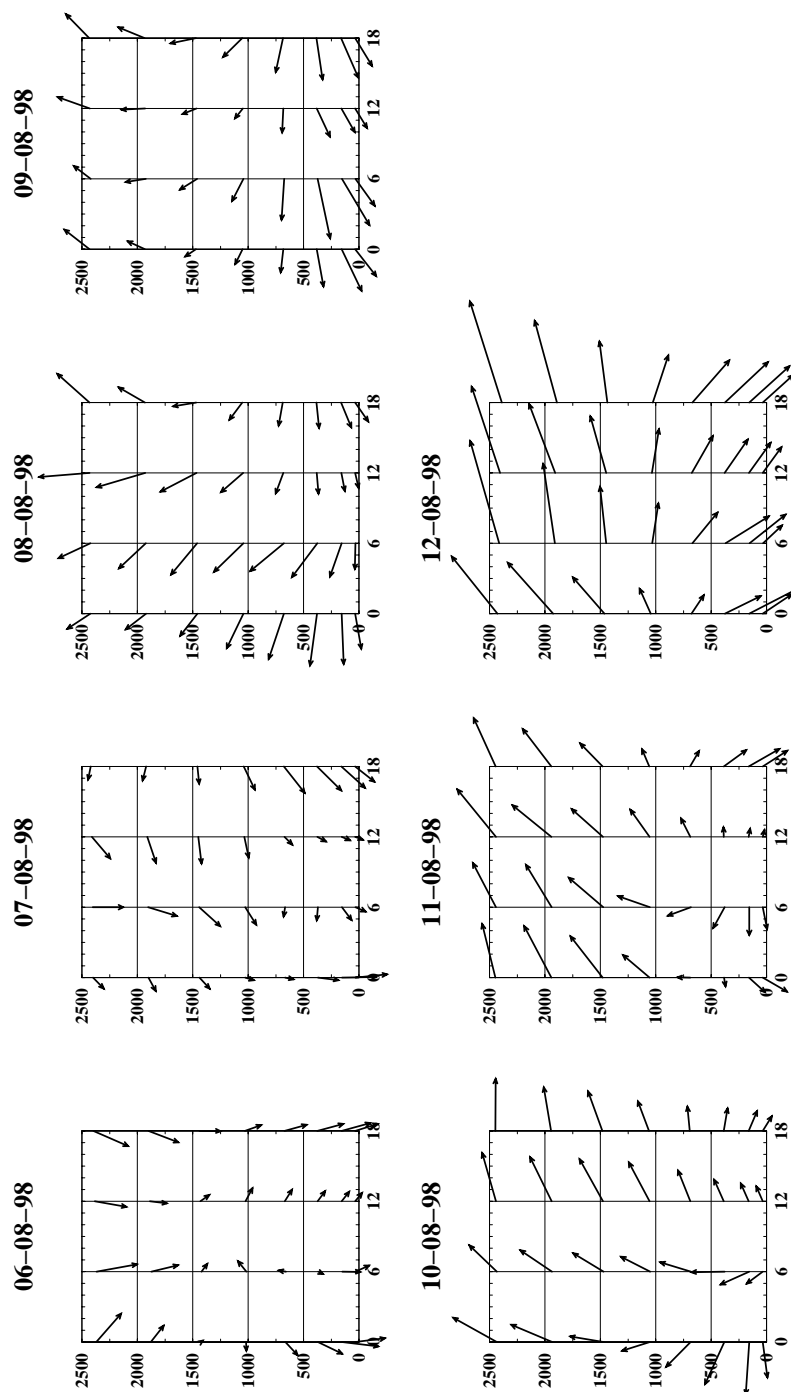


FIG. 5.1 – Profils verticaux de vent, analysés par le CEPMMT, du 6 au 12 août 1998. En abscisse, le temps est indiqué en heures TU ; en ordonnée, les niveaux du modèle du CEPMMT sont en mètres. L'intensité du vent est donnée qualitativement par la taille des vecteurs, sachant que le 9 août 1998, à 06 heures, le vent à 700 mètres est d'environ 5.0 m/s.

5.1.2 Simulation des Concentrations de Photo-Oxydants

Pour cette période du 06/08/1998, 00 h au 13/08/1998, 23 h, la qualité des simulations des concentrations de photo-oxydants par le modèle CHIMERE-continental

sur l'Europe de l'ouest a été évaluée en suivant la méthodologie décrite dans Schmidt *et al.* (2001) : les simulations des maxima journaliers des moyennes horaires des concentrations d'ozone et de certains précurseurs de l'ozone (NO_2 et éthène) ont été comparés aux observations disponibles pour une centaine de sites de mesures de surface ¹. En moyenne sur toutes les sites de mesure, le biais (concentrations simulées - mesurées) est de 1.5 ppb, l'erreur quadratique moyenne de 11 ppb et 84 % des écarts absolus sont inférieurs à 15 ppb. L'étude de Schmidt *et al.* (2001) a été réalisée avec un mécanisme chimique réduit par rapport à celui utilisé dans le travail présenté dans ce rapport et la cohérence de ces deux mécanismes a été testée.

Dans les Figures 5.2 et 5.3, on a tracé les pics des concentrations d'ozone dans la couche de surface du modèle, pour chaque jour de la période (ces cartes de pics d'ozone diffèrent peu des cartes à 16h00). On voit bien la mise en place d'un épisode de pollution sur l'Europe de l'ouest, avec une augmentation des concentrations de fond et le développement de panaches sous le vent des régions de fortes émissions anthropiques.

5.2 Simulations Perturbées : Calculs des PCOPs

De la même manière que dans le chapitre précédent, on a effectué, pour chacune des douze espèces émises prises en compte dans CHIMERE-continental, une simulation perturbée (les émissions sont modifiées uniformément - à chaque instant et en tout point - d'un facteur ϵ). On présente les PCOPs calculés à partir de ces simulations et on discute les résultats trouvés (comme on s'intéresse ici à un épisode pollué, on ne présente pas de résultats concernant AOT40).

5.2.1 Valeurs Moyennes des PCOPs sur l'Europe de l'Ouest

Moyennes spatio-temporelles

Dans la Figure 5.4, on a représenté les valeurs moyennes des PCOPs calculés pour la POI2, normalisés par rapport à l'éthène, pour chacune des espèces émises et pour chacune des variables-cibles. On a également tracé les différences relatives entre les PCOPs moyens calculés pour la POI2 et les valeurs climatologiques.

A l'exception de HCHO, CO et des NO_x , on obtient, pour toutes espèces et toutes les variables-cibles, des PCOPs plus élevés pour la POI2 que les valeurs climatologiques. En particulier, les PCOPs de CH₃CHO sont tous plus de deux fois plus élevés pour la POI2 que les valeurs climatologiques. Il en est de même pour les PCOPs associés à la concentration moyenne d'ozone de APINEN, C₂H₆, CH₃COE.

Pour HCHO, les PCOPs pour la POI2 sont (jusqu'à 25 % pour les PCOPs associés aux AOTs) plus faibles que les PCOPs climatologiques.

Pour les NO_x , pour la POI2, les PCOPs associés au pic et à la concentration moyenne d'ozone sont de 25 à 50 % plus faibles que les valeurs climatologiques. En revanche, le PCOP associé à AOT60 est de plus de 25 % plus élevé que la valeur climatologique. Le PCOP associé à AOT90 est plus de deux fois plus élevé que les

¹Les observations nous été fournies par H. Schmidt.

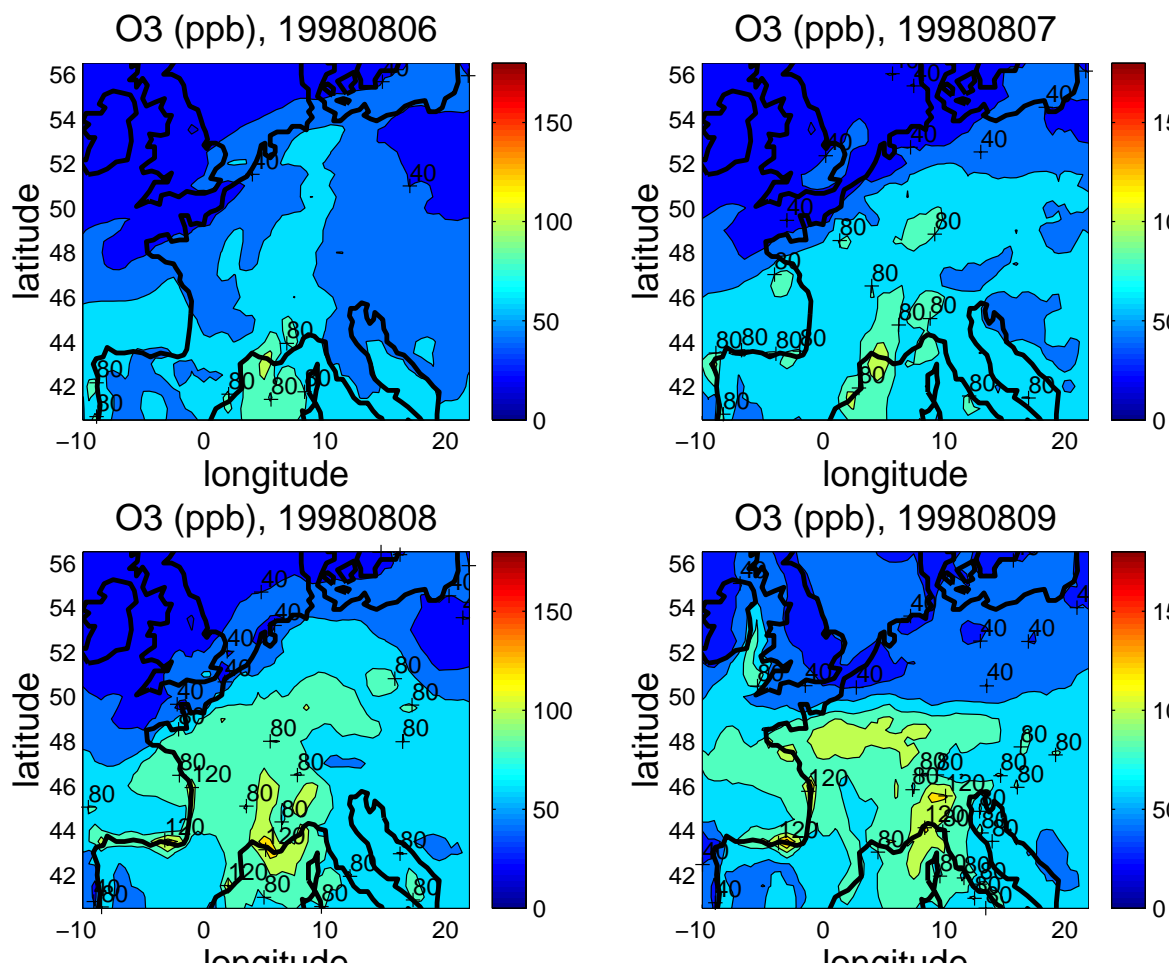


FIG. 5.2 – Pics d’ozone en ppb, calculées par le modèle CHIMERE-continental, du 06/08/1998 au 09/08/1998.

valeurs climatologiques.

En moyenne spatio-temporelle, l’Europe de l’ouest est donc moins NO_x sensible pour la POI2 qu’elle ne l’est en général (i.e. climatologiquement). Mais si l’on ne regarde que les régions les plus polluées, celles-ci sont, en moyenne spatio-temporelle, beaucoup plus NO_x sensibles qu’elles ne le sont en général.

Le classement établi précédemment reste approximativement valable pour les COVs. On a, par ordre de PCOP croissant : tout d’abord, les espèces de PCOPs les plus faibles : CO, C_2H_6 et APINEN ; ensuite, CH_3CHO , CH_3COE , C_5H_8 , HCHO et NC_4H_{10} possèdent des PCOPs plus élevés ; enfin, OXYL, C_3H_6 et C_2H_4 ont les PCOPs les plus élevés. Ce classement est qualitativement valable quelle que soit la variable-cible considérée.

De même que dans l’étude climatologique, le classement des NO_x en terme de

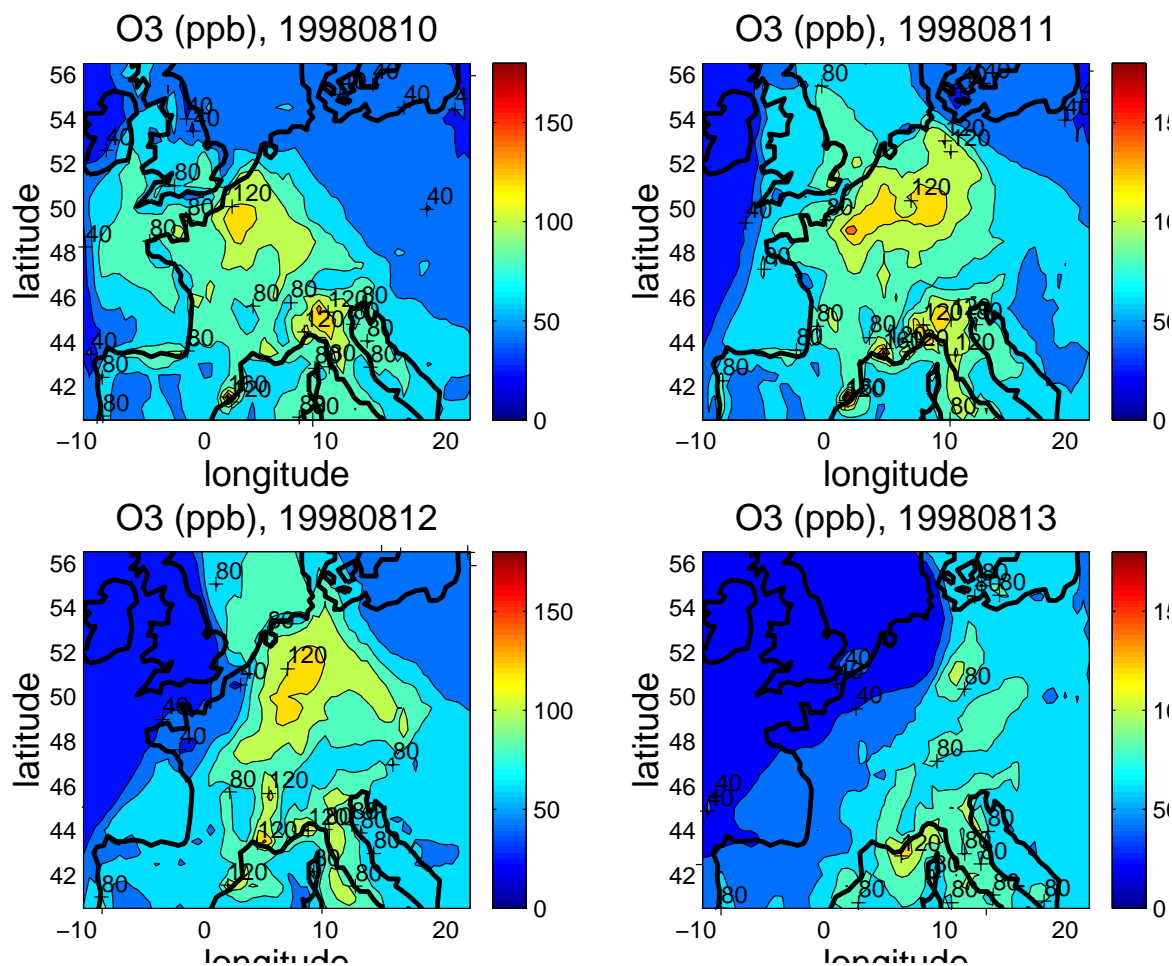


FIG. 5.3 – Pics d’ozone en ppb, calculées par le modèle CHIMERE-continental, du 10/08/1998 au 13/08/1998.

PCOP varie selon la variable-cible considérée : ils sont presque aussi réactifs que C3H6 du point de vue de la concentration moyenne d’ozone, sont plus réactifs que OXYL du point de vue des AOTs, mais très peu réactifs du point de vue du pic d’ozone. Ici encore, leur PCOP varie beaucoup en fonction de la variable-cible considérée : de 30 (PCOP “faible”) pour le PCOP associé au pic d’ozone à plus de 80 pour les AOTs et 65 pour la concentration moyenne d’ozone (valeurs que l’on peut qualifier d’“élevées”).

Evolution temporelle des PCOPs moyens

L’évolution temporelle des moyennes spatiales sur l’Europe de l’ouest des PCOPs des différentes espèces gazeuses est représentée, pour la POI2, dans les Figures 5.5 à 5.8.

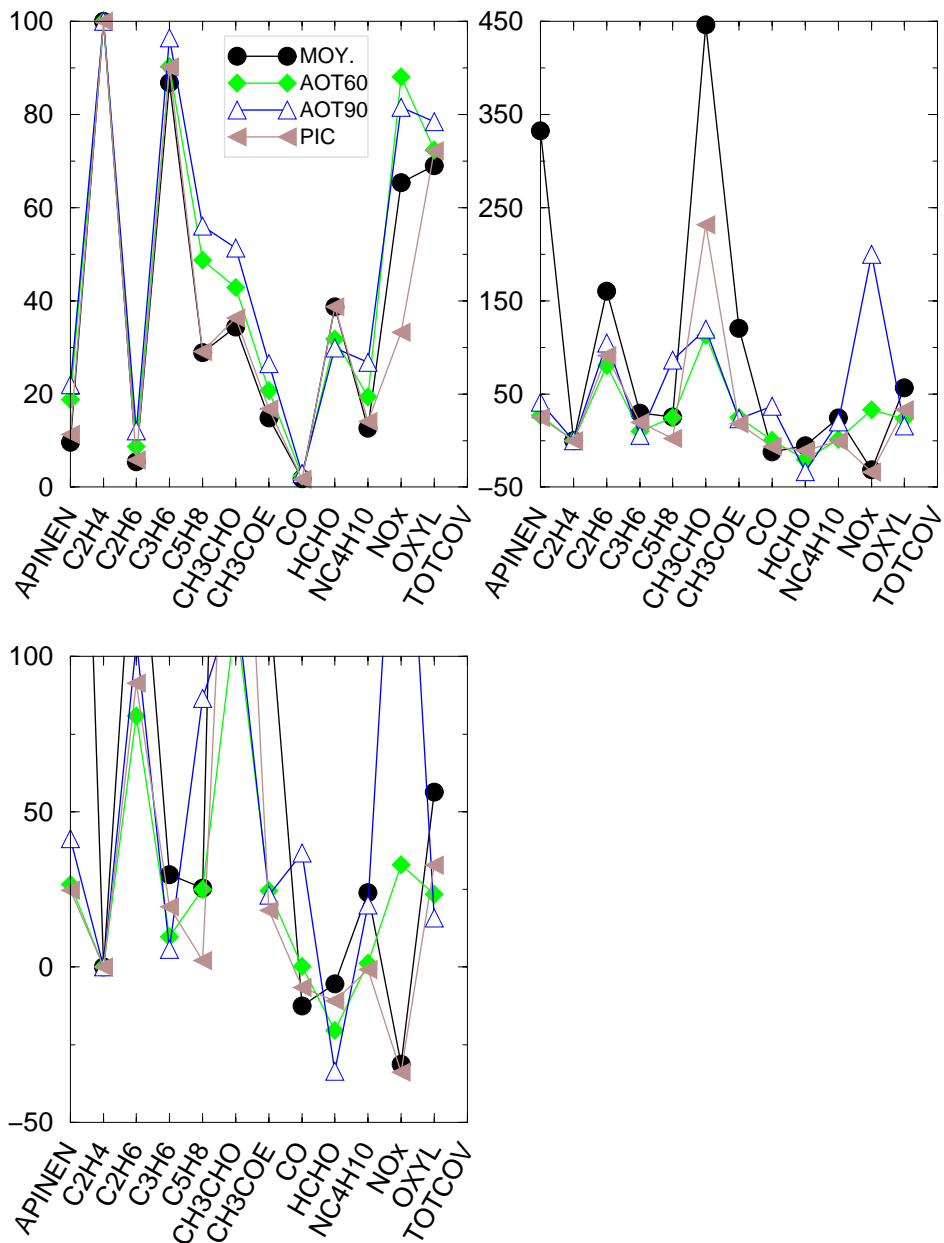


FIG. 5.4 – Moyennes spatio-temporelles des PCOPs sur l'Europe de l'ouest, du 06/08/1998 au 13/08/1998. Pour chaque espèce et chaque variable-cible, on a représenté, en haut à gauche, les PCOPs moyens calculés pour la POI2; en haut à droite et en bas à gauche, les différences relatives (en %) entre les PCOPs moyens calculés pour la POI2 et les valeurs climatologiques. La figure en bas est en zoom de la figure en haut à droite.

A l'exception du formaldéhyde HCHO, le PCOP associé à la concentration moyenne d'ozone augmente entre les 6 et 13 août pour toutes les espèces. Pour toutes les espèces, on observe une modification de l'évolution du PCOP associé à la concentration moyenne d'ozone à partir du 10 août 1998, ce qui traduit certainement l'effet des conditions météorologiques, particulièrement stagnantes, sur la

photochimie.

Le classement des espèces émises en terme de PCOP varie peu sur la période considérée : pour les espèces de “très faibles” à “faibles” PCOPs (CO, C2H6, APINEN, CH3COE et NC4H10), seuls CH3COE et NC4H10 voient leur efficacité relative modifiée : les 6, le PCOP de NC4H10 est supérieur à celui de CH3COE ; le contraire est vrai à partir du 7 août. Les espèces de PCOPs “moyens” (HCHO, CH3CHO et C5H8) voient aussi leur classement fluctuer. Enfin, sur toute la période, on a $PCOP_{moy}(C2H4, C2H4) \geq PCOP_{moy}(C3H6, C2H4) \geq PCOP_{moy}(OXYL, C2H4)$. Le PCOP de NO_x fluctue énormément sur la période considérée, de l’ordre de 60 % le 6 août à 90 % le 10.

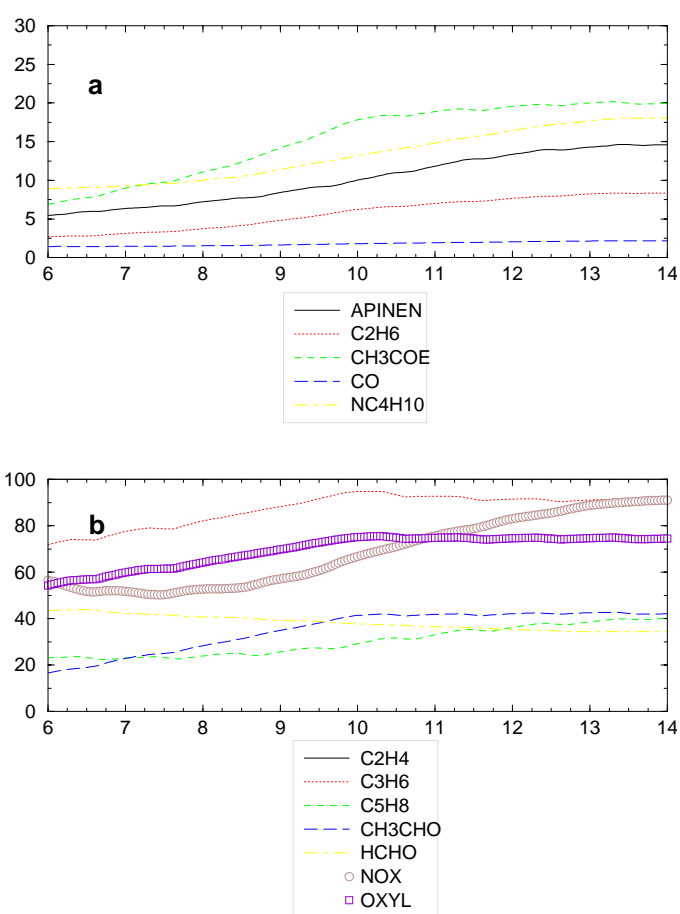


FIG. 5.5 – Evolution temporelle des PCOPs moyens associés à la concentration moyenne d’ozone du 06/08/1998 au 13/08/1998. Le code couleur utilisé est le même que précédemment, avec les espèces gazeuses de faible (resp. fort) PCOP en haut (resp. en bas).

Pour pratiquement toutes les COVs (APINEN, C2H6, C3H6, C5H8, CH3CHO, CH3COE, NC4H10 et OXYL) à l’exception de CO et HCHO, on a, pour les PCOPs relatifs :

$$POCP_{moy}(X, C2H4) \leq POCP_{moy, AOT60}(X, C2H4) \leq POCP_{moy, AOT90}(X, C2H4).$$

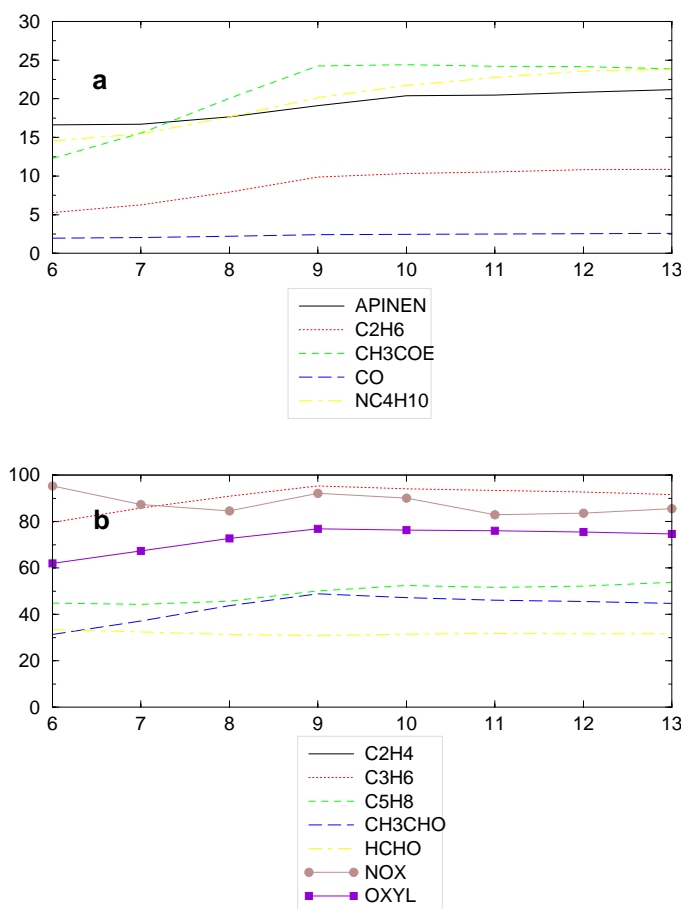


FIG. 5.6 – Même chose qu'en Figure 5.5, pour les PCOPs moyens associés à AOT60.

En effet, $PCOP(C_2H_4)$ garde à peu près sa valeur (car C_2H_4 est assez réactif), tandis que le PCOP des COVs moins réactifs est augmenté. Pour CO, le PCOP relatif est inchangé, quel que soit la manière dont on le calcule. Pour HCHO, on a bien

$$PCOP_{moy}(HCHO, C_2H_4) \geq PCOP_{moy, AOT60}(HCHO, C_2H_4) \geq PCOP_{moy, AOT90}(HCHO, C_2H_4).$$

Pour les NO_x , le PCOP relatif associé à AOT60 est d'abord supérieur au PCOP moyen relatif, puis inférieur à partir du 11 août 1998 en milieu de journée ; le PCOP relatif associé à AOT90 est d'abord supérieur au PCOP moyen relatif (6 au 8 août), puis plus élevé (9 et 10 août) et enfin inférieur à partir du 11 août 1998 en milieu de journée. Ces différences traduisent le fait qu'il existe dans le domaine considéré, à un instant donné, des régions très différentes du point de vue des régimes de sensibilité ; d'autre part, le régime de sensibilité d'une même région évolue au cours de la période considérée.

En ce qui concerne les PCOP relatifs associés au pic d'ozone, on a qualitativement peu de différences avec la Figure 5.5, sauf pour les NO_x : le PCOP relatif des NO_x , associé au pic d'ozone, $PCOP_{moy, pic}(NO_x, C_2H_4)$ est beaucoup plus faible que

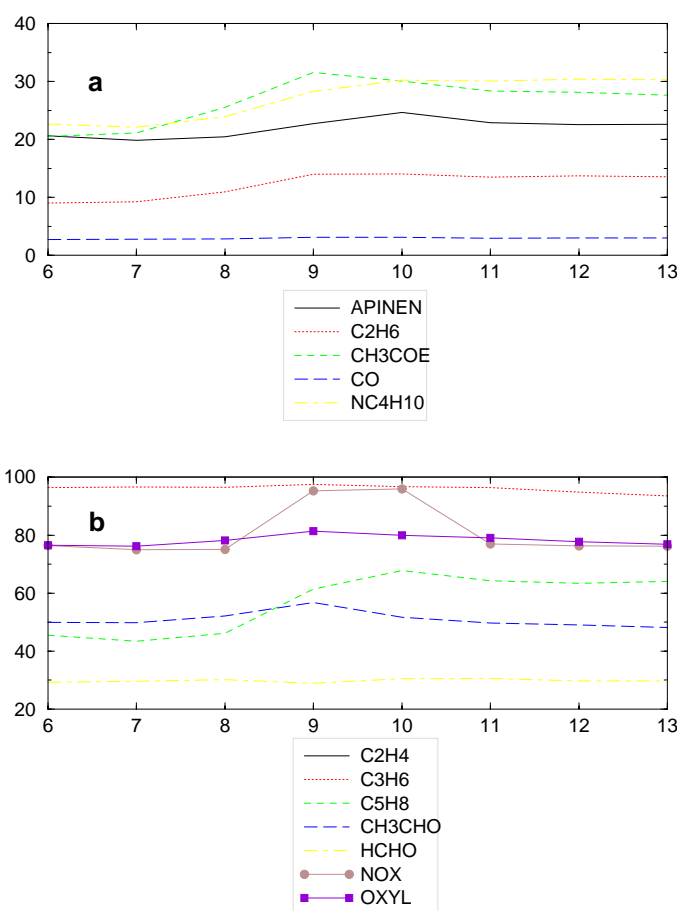


FIG. 5.7 – Même chose qu'en Figure 5.5, pour les PCOPs moyens associés à AOT90.

les PCOPs calculés précédemment.

Quel que soit le PCOP considéré, le classement des COVs est à peu près le même. On retrouve quatre grands groupes de COVs : C2H6 et CO ont de très faibles PCOPs ; APINEN, CH3COE et NC4H10 ont de faibles PCOPs ; C5H8, CH3CHO et HCHO ont des PCOPs moyens ; C2H4, C3H6, OXYL ont les PCOPs les plus élevés. En revanche, le PCOP des NO_x est très variable selon la manière dont il est calculé : élevé dans le cas de $PCOP_{moy}(NO_x, C2H4)$ ($\geq 50\%$), $PCOP_{moy, AOT60}(NO_x, C2H4)$ ($\geq 80\%$) et $PCOP_{moy, AOT90}(NO_x, C2H4)$ ($\geq 75\%$), il est beaucoup plus faible lorsqu'on le calcule par rapport au pic d'ozone ($\leq 45\%$).

5.2.2 Cartes de PCOPs sur l'Europe de l'Ouest

On a représenté dans les Figures 5.9 à 5.12 les cartes de PCOPs, pour tous les composés émis pris en compte dans CHIMERE-continental, pour le 6 août 1998 et le 11 août 1998. Le 6 août 1998 correspond à des conditions peu polluées, tandis que des records de pollution photochimique ont été observés le 11 août 1998. Pour comparer plus facilement les différentes espèces, pour chaque composé, le PCOP local est exprimé en pourcentage du PCOP de C2H4 moyenné spatialement, à la même date.

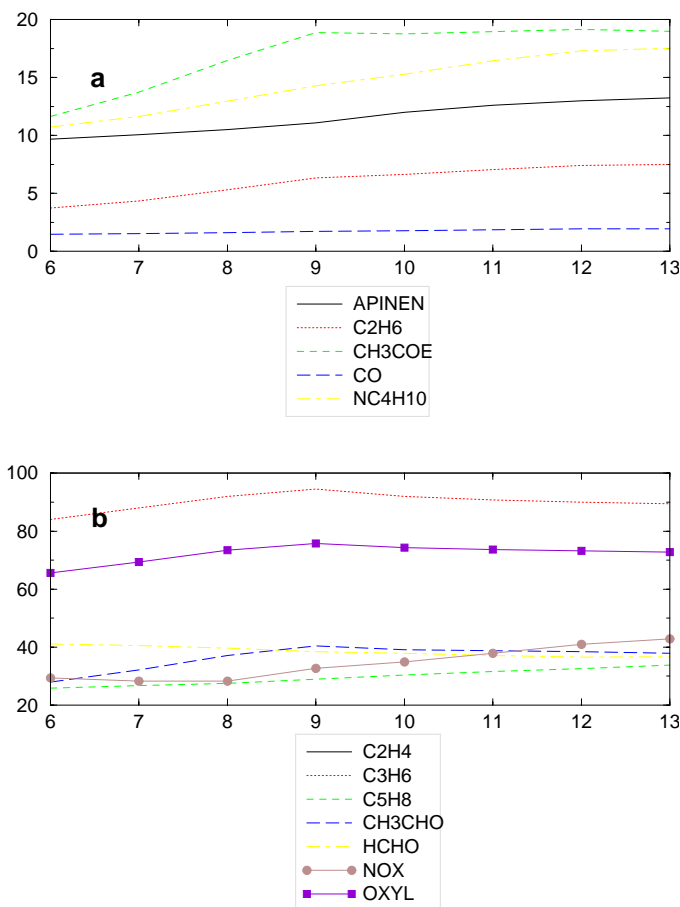


FIG. 5.8 – Même chose qu’en Figure 5.5, pour les PCOPs moyens associés au pic d’ozone.

Les échelles sur ces figures sont différentes d’un composé à l’autre et également d’un jour à l’autre.

Des structures horizontales se dégagent de manière évidente pour ces deux jours, qui sont bien sûr à rapprocher de la structure horizontale des émissions et de la localisation des régimes de sensibilité. On observe une “diffusion” de ces structures du 6 au 11 août.

On a vu précédemment que les PCOPs moyens étaient positifs tous les jours de la période, pour tous les composés ; ce n’est plus le cas pour toutes les régions du domaine de simulation : les composés APINEN, C5H8, CH3CHO, CH3COE et les NO_x ont dans certaines régions des PCOPs négatifs. En particulier, alors que le PCOP moyen de l’APINEN est faible, on voit dans ces figures que ce composé possède un PCOP fortement positif dans certaines régions (sud de l’Allemagne, Italie) et fortement négatif dans d’autres (Croatie, sud-est de l’Europe). De même, le PCOP moyen des NO_x est positif, alors qu’il existe en gros deux grandes régions : le nord de l’Europe de PCOP(NO_x) négatif, le sud, de PCOP(NO_x) positif.

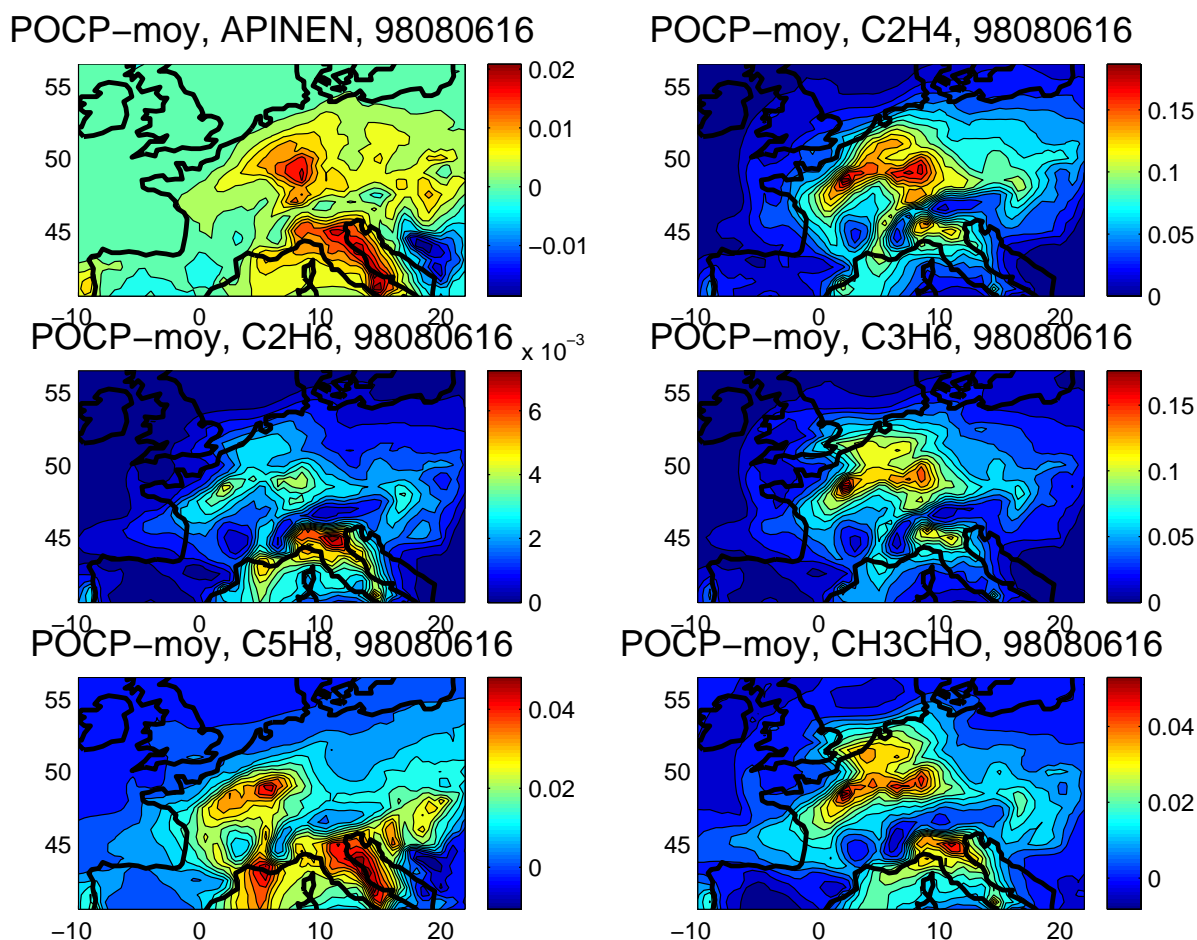


FIG. 5.9 – $PCOP_{loc}(X)$ sur l'Europe de l'ouest, calculés à partir de simulations du modèle CHIMERE-continental, le 06/08/1998, 16h00, pour les composés APINEN, C2H4, C2H6, C3H6, C5H8 et CH3CHO. Les PCOPs sont exprimés en pourcentage de $PCOP_{moy}(C2H4)$ à la même date.

5.3 Sensibilité des PCOPs au Mécanisme Chimique

On a présenté dans le chapitre précédent, Section 4.3, les résultats de trois études (Derwent et Jenkin, 1991, 1996 et 1998) qui avaient pour objet l'évaluation des PCOPs le long d'une trajectoire typique de conditions anticycloniques favorables à la production d'ozone photochimique à grande échelle en Europe de l'ouest. La différence entre ces trois études porte uniquement sur le mécanisme chimique mis en oeuvre, de plus en plus complet. Or, le Tableau 4.3 (colonnes (2) et (3)) montre bien qu'il existe de grandes différences entre les PCOPs, selon le mécanisme chimique utilisé (cf. par exemple les espèces NC4H10, OXYL, CH3COE).

Le but de ce paragraphe est d'estimer la sensibilité des PCOPs - calculés à partir de simulations de CHIMERE-continental - au mécanisme chimique mis en oeuvre. Dans le chapitre précédent, le mécanisme chimique utilisé est la version réduite du mécanisme complet MELCHIOR, qui comprend environ 45 espèces gazeuses et 120

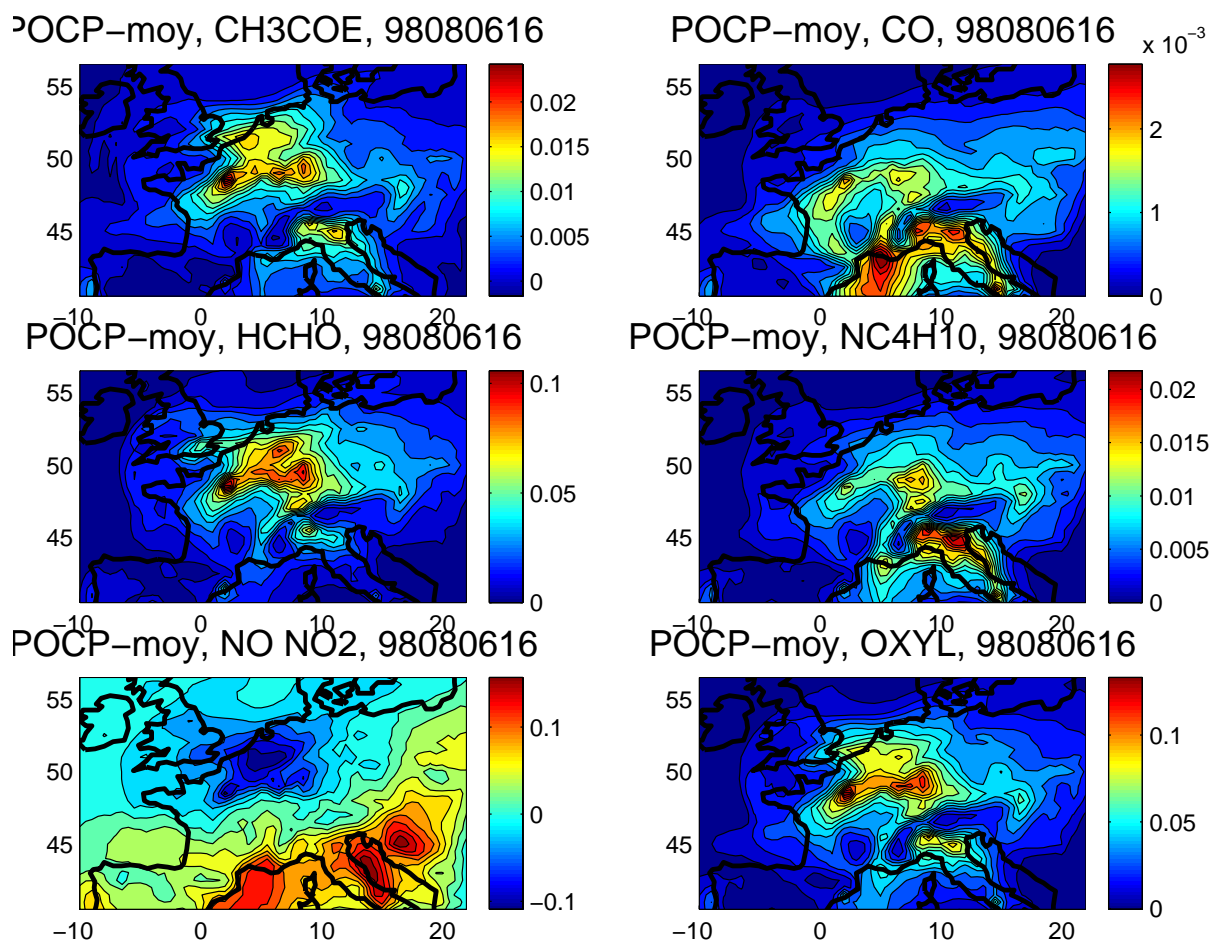


FIG. 5.10 – Même chose qu'en Figure 5.9, pour les composés CH_3COE , CO , HCHO , NC_4H_{10} , NO_x , OXYL .

réactions (contre 300 réactions et 80 espèces pour la version complète). Pour la POI2, on a effectué le calcul des PCOPs en utilisant les deux versions de MELCHIOR.

Dans la Figure 5.13, on a représenté les valeurs moyennes pour la POI2 des PCOPs calculés avec la version réduite de MELCHIOR, ainsi que les différences entre les PCOPs moyens calculés avec le mécanisme MELCHIOR réduit et ceux calculés avec le mécanisme MELCHIOR complet.

On observe des différences importantes entre les PCOPs, mais *pas de différence systématique*. À l'origine de ces différences, on trouve le fait que le mécanisme réduit réalise une bonne approximation du mécanisme complet dans des conditions relativement polluées (Derognat, 2002). En effet, la construction du mécanisme réduit repose sur le principe que, lors de l'oxydation d'un COV, il y a production de radicaux mais on suppose également qu'il y a production des espèces secondaires carbonylées, qui sont en réalité produites lors de l'oxydation de NO en NO_2 (i.e. en conditions relativement polluées). Par conséquent, on surestime loin des régions riches en NO_x la production de ces espèces secondaires, elles-mêmes à l'origine de la

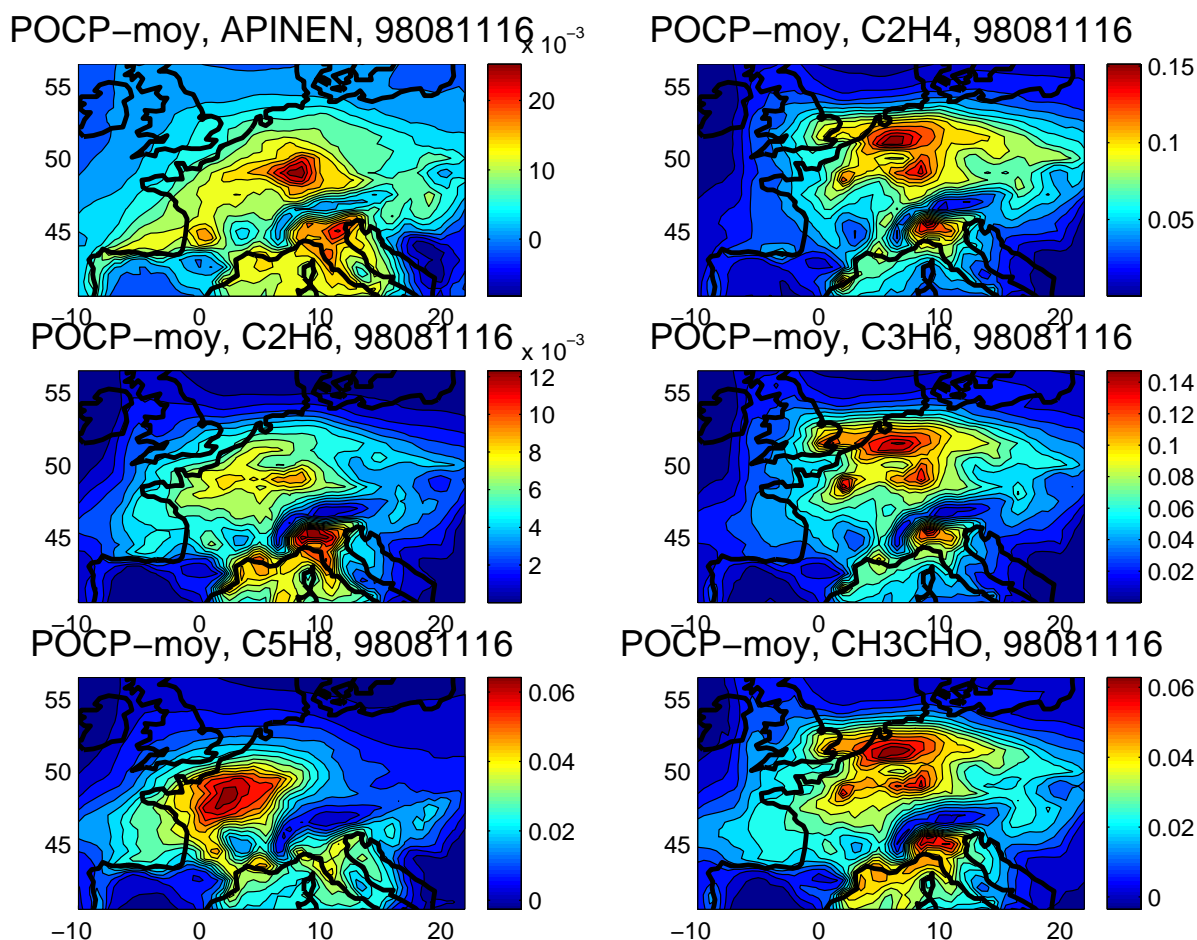


FIG. 5.11 – Même chose qu'en Figure 5.9, le 11/08/1998, 16h00.

formation de radicaux et donc d'ozone.

A l'exception de C3H6, C5H8, CH3COE, de NC4H10 et des NO_x, la différence entre les PCOPs calculés avec la version réduite et ceux calculés avec la version complète de MELCHIOR est faible; Pour C3H6, la différence relative entre PCOPs est *inférieure en valeur absolue à 20 %*. Pour C5H8, CH3COE, de NC4H10, la différence relative est importante (de l'ordre de +40 %), mais ce sont des composés de PCOPs faibles à moyens, par conséquent la variation induite par un mécanisme chimique plutôt qu'un autre n'est pas déterminante en terme de classement.

En revanche pour les NO_x, la différence relative atteint +60 % pour le PCOP associé au pic.

Pour la variable-cible AOT90, la différence relative entre les PCOPs calculés avec la version réduite et ceux calculés avec la version complète de MELCHIOR est inférieure en valeur absolue à 20 % pour tous les composés. Les résultats obtenus pour les PCOPs associés à AOT90 sont donc relativement robustes vis à vis du mécanisme chimique.

Les PCOPs de APINEN, C2H6 et de C5H8 sont systématiquement plus faibles avec le mécanisme réduit qu'avec le mécanisme complet. Les PCOPs de C3H6,

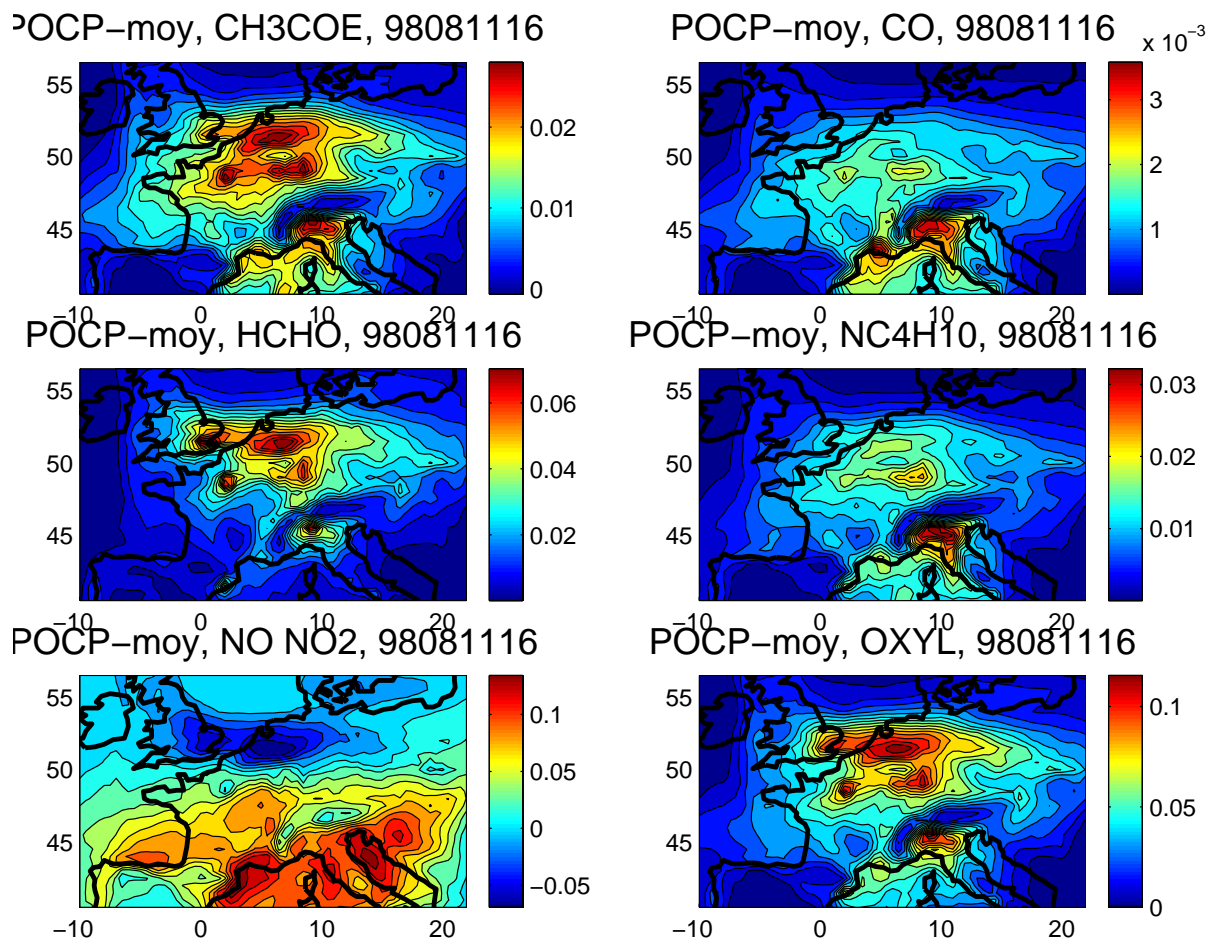


FIG. 5.12 – Même chose qu'en Figure 5.10, le 11/08/1998, 16h00.

CH₃COE, HCHO et de NC₄H₁₀ sont eux systématiquement plus élevés avec le mécanisme réduit qu'avec le mécanisme complet.

Le classement établi précédemment reste approximativement valable pour les COVs. On a, par ordre de PCOP croissant : tout d'abord, les espèces de PCOPs les plus faibles : CO, C₂H₆ et APINEN ; ensuite, CH₃CHO, CH₃COE, HCHO et NC₄H₁₀ possèdent des PCOPs plus élevés ; enfin, OXYL, C₃H₆ et C₂H₄ ont les PCOPs les plus élevés. Ce classement est qualitativement valable quelle que soit la variable-cible considérée. Le classement des NO_x en terme de PCOP varie encore selon la variable-cible considérée.

5.4 La Question de la Linéarité

On a vu dans le Paragraphe 2.2.1 que les PCOPs sont utilisés pour calculer les indicateurs de la catégorie d'impact "formation de photo-oxydants", POP_{loc} et POP_{reg} , donnés par les Formules 2.20 et 2.21. Comme on l'a déjà dit, lorsque les variations des émissions deviennent grandes, la variation des concentrations d'ozone

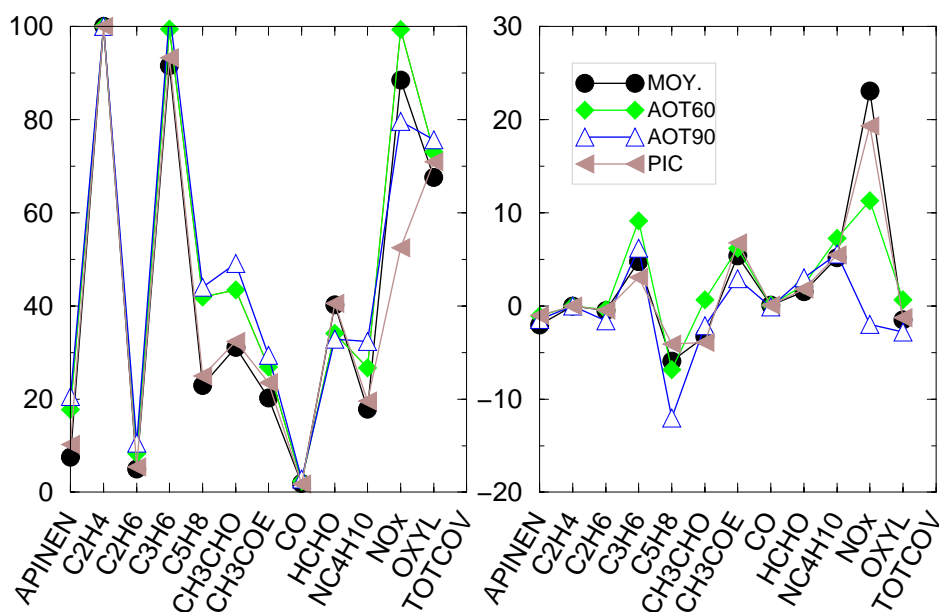


FIG. 5.13 – Moyennes spatio-temporelles des PCOPs sur l'Europe de l'ouest, du 06/08/1998 au 13/08/1998. Pour chaque espèce et chaque variable-cible, on a représenté, à gauche, les PCOPs moyens calculés pour la POI2 avec le mécanisme MELCHIOR réduit ; à droite, les différences entre les PCOPs moyens calculés avec le mécanisme MELCHIOR réduit et ceux calculés avec le mécanisme MELCHIOR complet.

n'est pas forcément donnée par le terme de droite de 2.20 et 2.21 : la concentration d'ozone n'est pas a priori une fonction linéaire des émissions de précurseurs.

On a vérifié dans quelle mesure cette dernière assertion est vraie, i.e. jusqu'à quelle variation des émissions de précurseurs l'approximation linéaire de la variation de la concentration d'ozone est acceptable. Pour cela, on a procédé comme précédemment : pour la période du 6 au 13 août 1998, on a effectué des simulations perturbées en augmentant tour à tour les émissions de C2H4, C3H6, C5H8, HCHO et NO_x, d'un pourcentage x uniformément sur tout le domaine et sur toute la période. Le facteur x varie entre 0.01 et 500 %. Il s'agit alors de comparer, pour chacun de ces composés, les quantités suivantes : $\Delta E \times PCOP_{moy}$ ² d'une part, et ΔO_3 d'autre part. C'est ce qui est représenté dans la Figure 5.14 (à des facteurs multiplicatifs près). Graphiquement, on voit clairement que l'approximation linéaire est bonne pour les composés C2H4 et HCHO, pour toutes les variations relatives des émissions de ces composés ; légèrement fautive pour les composés C3H6 et C5H8 et complètement erronée pour les NO_x lorsque la variation relative des émissions devient grande.

Dans le Tableau 5.1, on a reporté, pour chaque composé X, la quantité $\Delta_X =$

²Il s'agit du PCOP calculé sur toute la période.

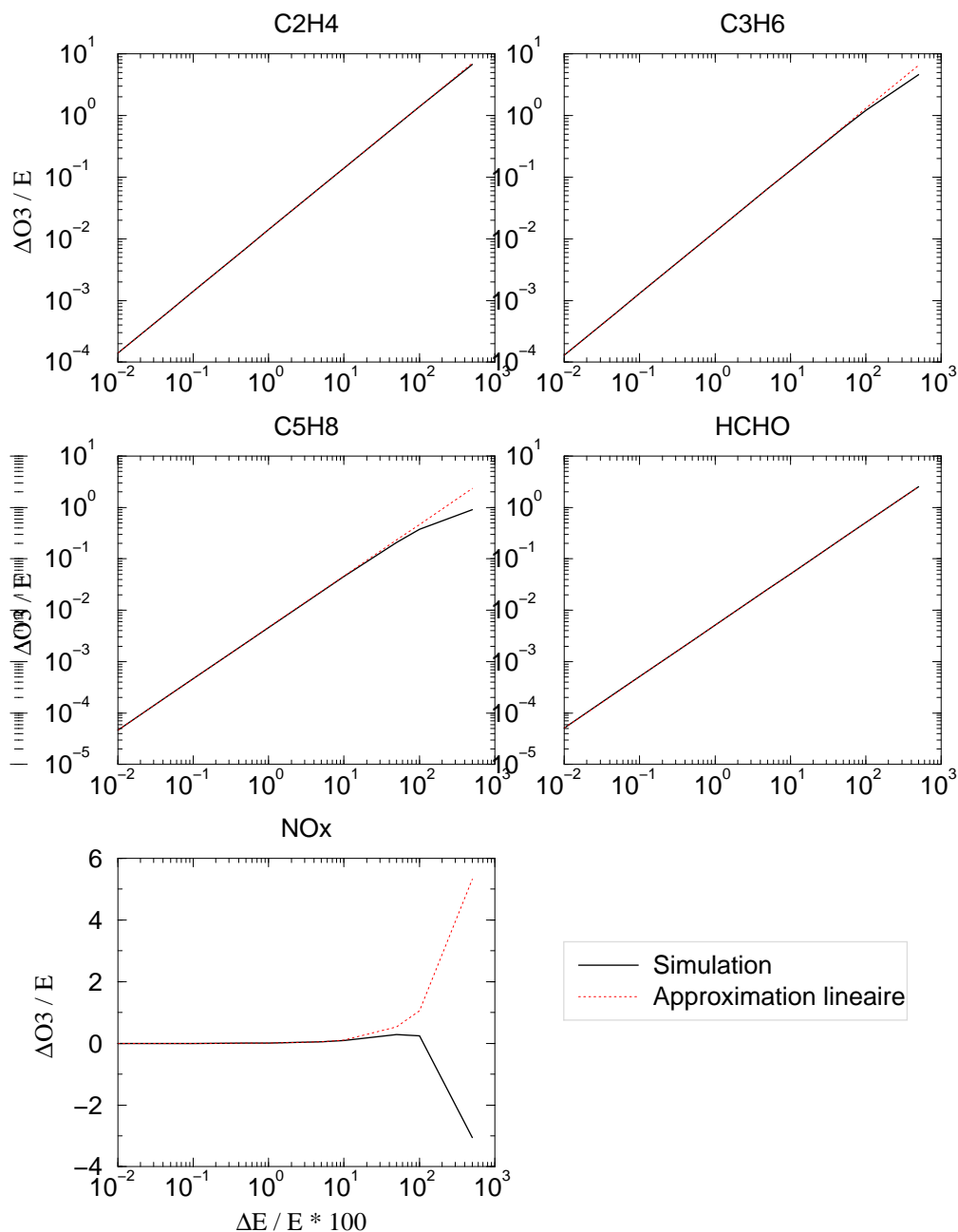


FIG. 5.14 – $\frac{\Delta O_3}{E(X)}$ en fonction du pourcentage de variation des émissions de X, pour X = C2H4, C3H6, C5H8, HCHO et NO_x : pour la courbe noire, ΔO_3 est estimé à l'aide de simulations (cas perturbé - cas de référence) ; en rouge, ΔO_3 est estimé à l'aide d'une approximation linéaire.

$(\Delta E(X) \times PCOP_{moy}(X) - \Delta O_3) / \Delta O_3 \times 100$. (i.e. l'erreur relative de l'approximation linéaire par rapport à la variation réelle de la concentration d'ozone) en fonction du pourcentage d'augmentation des émissions. Le symbole * indique que ΔO_3 est négatif. On constate que, pour tous les composés sauf l'isoprène et les NO_x, pour des perturbations des émissions jusqu'à 100 % (et jusqu'à 500 % dans le cas de

C₂H₄ et HCHO), on a un bon accord entre la variation d’ozone et l’approximation linéaire. Pour l’isoprène, pour une perturbation des émissions de l’ordre de 50 % (resp. 100, 500 %), on a un écart de 12 % (resp. 24, 159 %) entre l’ozone et l’approximation linéaire. Pour les NO_x, pour une perturbation des émissions de l’ordre de 10 % (resp. 50, 100 %), on a un écart de 13 % (resp. 88, 345 %) entre l’ozone et l’approximation linéaire. On obtient une estimation complètement erronée lorsqu’on augmente encore d’avantage les émissions de NO_x (de 500 %) : l’approximation linéaire prédit une augmentation de la concentration moyenne d’ozone, alors qu’en réalité celle-ci diminue. Pour les COVs autres que C₂H₄ et HCHO, lorsque le facteur d’augmentation des émissions devient très grand (500 %) on observe également un écart important entre la variation d’ozone réelle et l’approximation linéaire qui en est faite.

% d’augmentation des émissions	$\Delta_{C_2H_4}$	$\Delta_{C_3H_6}$	$\Delta_{C_5H_8}$	Δ_{HCHO}	Δ_{NO_x}
0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
1.0	0.0	0.0	0.2	-0.1	1.1
5.0	0.0	0.3	1.1	-0.1	6.0
10.	0.1	0.7	2.3	-0.1	12.6
50.	0.4	3.6	11.8	0.0	87.6
100.	0.8	7.4	24.5	0.2	345.0
500.	4.2	41.3	159.4	1.4	-274.1*

Par conséquent, on peut dire que les POPs définis par les formules 2.20 et 2.21 fournissent de bons indicateurs de la catégorie d’impact “formation de photooxydants” à condition que :

1. les émissions de COVS soient modérément perturbées (i.e. perturbations inférieures à 50 %) ;
2. les émissions de NO_x soient très peu perturbées (i.e. perturbations inférieures à 10 %).

5.5 Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à une période estivale de neuf jours (dite “POI2”), du 6 août au 13 août 1998, pendant laquelle des conditions anti-cycloniques, très favorables à la production d’ozone photochimique, se sont établies sur toute l’Europe de l’ouest.

Pour cette période particulière, nous avons déterminé de la même manière que dans le chapitre précédent, les PCOPs des COVs émis, pris en compte dans le modèle CHIMERE-continentale (APINEN, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₅H₈, CH₃CHO, CH₃COE, CO, HCHO, NC₄H₁₀ et OXYL) et les PCOPs des NO_x, pour les variables-cibles suivantes : concentration moyenne d’ozone, AOT40, AOT60, AOT90 et pic d’ozone.

Tous les PCOPs sont exprimés en pourcentage des PCOPs d'un composé de référence, l'éthène C₂H₄.

Les PCOPs calculés pour la POI2 sont très différents des valeurs climatologiques : pour la plupart des COVs, on obtient des valeurs plus élevées pour la POI2 que les valeurs climatologiques. Cette différence est même très importante pour certains composés (plus de 100 %). Pour les NO_x, les PCOPs associés au pic et à la concentration moyenne d'ozone calculés pour la POI2 sont plus faibles que les PCOPs climatologiques. En revanche, les PCOPs associés à AOT60 et surtout AOT90 sont plus élevés que les valeurs climatologiques.

Ces différences sont la conséquence de la situation météorologique particulière en place sur l'Europe de l'ouest pendant la période étudiée. En moyenne, l'Europe de l'ouest est moins NO_x sensible pendant la POI2 qu'elle ne l'est en général. Mais si l'on considère que les régions les plus polluées, elles sont beaucoup plus NO_x sensibles pendant la POI2 qu'elles ne le sont en général.

Pour les COVs, le classement en terme de PCOP établi précédemment reste approximativement valable, quelle que soit la variable-cible considérée. En revanche, de même que dans l'étude climatologique, le PCOP des NO_x et leur place dans le classement des espèces en terme de PCOP fluctuent beaucoup selon la variable-cible considérée.

Les PCOPs calculés pour la POI2, quoique toujours plus faibles que les PCOPs obtenus dans les études passées, sont en bien meilleur accord avec ceux-ci. En effet, les conditions météorologiques qui prévalaient pendant la POI2 se rapprochent des conditions pour lesquelles les PCOPs ont été étudiés dans la littérature.

On a étudié la sensibilité de la notion de PCOP au mécanisme chimique utilisé dans CHIMERE-continental, en calculant les PCOPs pour le mécanisme MELCHIOR dans ses versions complète et réduite. Il n'existe pas de différence systématique entre les PCOPs calculés avec les deux mécanismes. Pour la plupart des composés et des variables-cibles, la différence relative entre les PCOPs est inférieure à 20 %, mais elle atteint des valeurs élevées pour certains composés, en particulier pour les NO_x. Il paraît plus judicieux pour ces composés d'utiliser le mécanisme chimique complet.

Le classement des COVs en terme de PCOPs ne dépend pas, en revanche, du mécanisme chimique mis en oeuvre.

Enfin, on a testé l'hypothèse de linéarité concernant la relation entre concentrations d'ozone et émissions de précurseurs. Cette hypothèse est satisfaisante pour des perturbations modérées (i.e. inférieures à 50 %) des émissions de COVs et de faibles perturbations (i.e. inférieures à 10 %) des émissions de NO_x. Au delà de ces limites, l'hypothèse de linéarité est complètement erronée.

Chapitre 6

Impact sur les PCOPs d'une Réduction des Emissions de Précurseurs sur l'Europe de l'Ouest

Le premier accord international sur la pollution atmosphérique transfrontière (Convention de Genève en 1979) avait pour objectif de combattre les pluies acides en agissant sur les rejets de SO_2 à grande échelle. Mais, au fil des ans, de nouveaux problèmes environnementaux et / ou sanitaires ont été identifiés, conduisant à la définition d'un certain nombre de protocoles, par lesquels les pays signataires s'engagent à contrôler à un horizon fixé leurs émissions de tel ou tel polluant.

En particulier, en ce qui concerne la pollution photo-oxydante, les protocoles de Sofia (1988), de Genève (1991) et de Goteborg (1999) dit "multi-polluants, multi-effets"¹, ont conduit à fixer des plafonds d'émissions de NO_x et de COVs par pays, devant être atteints à l'horizon 2010. Pour l'Europe dans son ensemble (soit 36 pays), par rapport à l'année 1990, ces plafonds d'émissions correspondent à une réduction de 36 % pour les NO_x et de 37 % pour les COVs, l'effort de réduction variant selon les pays.

Or, les PCOPs des espèces gazeuses NO_x et COVs dépendent, nous l'avons vu (cf. Chapitre 2), des concentrations de ces espèces, et donc des niveaux d'émissions. Par conséquent, on peut se demander quel serait l'impact sur les PCOPs d'une réduction des émissions de NO_x et de COVs sur l'Europe de l'ouest. C'est ce que nous allons étudier dans ce chapitre, en considérant le scénario fixé par le Protocole de Goteborg. Dans un premier temps, on décrit ce scénario (dit "scénario 2010") ; on présente et on commente ensuite les variations des concentrations d'ozone induites par les modifications des émissions et les PCOPs correspondants à ce scénario. Dans la suite, la simulation de l'été 1998 avec les émissions inchangées est appelée "cas de base".

¹Il s'agit d'une approche prenant en compte le fait que les trois problèmes que sont l'acidification, l'eutrophisation et la formation d'ozone troposphérique sont liées ; il s'agit donc de les combattre de façon "synergique".

6.1 Présentation du Scénario 2010

Le Tableau 6.1 ci-dessous contient pour chacun des pays de notre domaine d'étude les plafonds d'émissions des NO_x , COVs et SO_2 et les pourcentages de réduction que constituent ces plafonds par rapport aux émissions utilisées jusqu'ici dans notre étude (émissions 1998). Les plafonds d'émissions sont exprimés en kilotonnes.

Pays	NO_x (kT)	Réduction (% / à 98)	COVs (kT)	Réduction (% / à 98)	SO_2 (kT)	Réduction (% / à 98)
Autriche	107.	-37.	159.	-33.	39.	-17.
Belgique	181.	-42.	144.	-48.	106.	-50.
Danemark	127.	-45.	85.	-37.	55.	-29.
France	860.	-46.	1100.	-41.	400.	-50.
Allemagne	1081.	-37.	995.	-42.	550.	-39.
Hongrie	198.	-2.	137.	-3.	550.	-7.
Irlande	65.	-47.	55.	-52.	42.	-76.
Italie	1000.	-37.	1159.	-34.	500.	-52.
Luxembourg	11.	-35.	9.	-31.	4.	0.
Pays-Bas	266.	-37.	191.	-36.	50.	-53.
Pologne	879.	-11.	800.	10.	1397.	-26.
Espagne	847.	-29.	669.	-73.	774.	-48.
Suisse	79.	-24.	144.	-17.	26.	-7.
Royaume-Uni	1181.	-32.	1200.	-37.	625.	-60.
Rep. Tchèque	286.	-31.	220.	-18.	283.	-36.
Slovaquie	130.	0.	140.	61.	110.	-39.
Slovenie	45.	-30.	40.	-5.	27.	-78.
Croatie	87.	14.	90.	14.	70.	-22.

Pour le scénario 2010 décrit précédemment, nous avons calculé les PCOPs des NO_x et des COVs pour l'été 1998 : le modèle CHIMERE-continental est forcé par les conditions météorologiques de l'année 1998 et par les émissions 1998, *pondérées pays par pays des facteurs donnés dans le Tableau 6.1*. Nous avons au préalable calculé les concentrations de photo-oxydants sur l'Europe de l'ouest associés à ces nouvelles émissions.

6.2 Impact sur les Concentrations de Photo-Oxydants d'une Réduction des Emissions sur l'Europe de l'Ouest

6.2.1 Concentrations moyennes et pics

Dans la Figure 6.1, on a représenté la moyenne temporelle pour le scénario 2010 du pic d'ozone.

On retrouve le même genre de structure que celle observée dans la Figure 4.1 pour le cas de base : les valeurs les plus élevées sont atteintes dans le nord de l'Italie, avec deux “branches” de forts pics de part et d'autre de la péninsule italienne ; les valeurs les plus faibles sont atteintes sur l'Europe du nord-ouest ; les valeurs extrêmes atteintes pour le scénario 2010 sont plus faible que pour le cas de base : de l'ordre de 80 ppb contre 95 ppb. On observe encore de faibles valeurs pour le pic moyen d'ozone dans le centre de l'Angleterre.

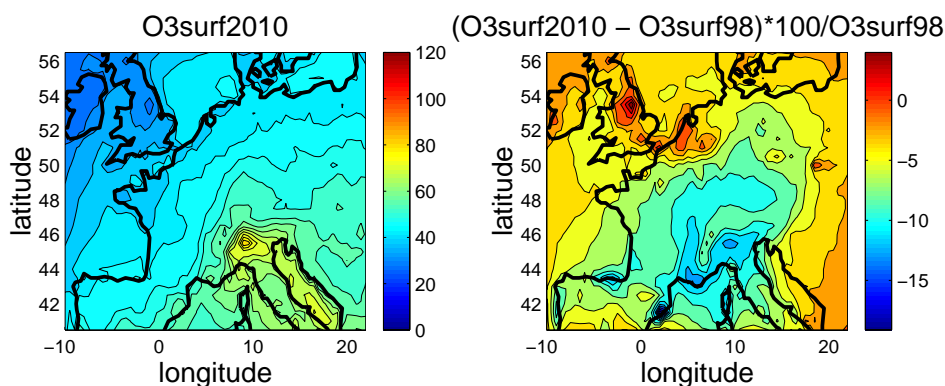


FIG. 6.1 – Pic d’ozone moyen (en ppb) dans la couche de surface du modèle pour le scénario 2010 (figure de gauche) et différence relative avec le cas de base (figure de droite).

L’impact sur le pic moyen d’ozone du scénario 2010 est représenté de façon plus lisible dans la Figure 6.1 (figure de droite). La modification des émissions suivant le scénario 2010 entraîne sur pratiquement tout le domaine (i.e. sur 98 % du domaine) une diminution du pic d’ozone par rapport au cas de base. Sur environ 56 % du domaine, la diminution du pic moyen d’ozone imputable au scénario 2010 est inférieure à 5 %. Cette diminution est la plus élevée (jusqu’à 15 %) pour les régions au sud de l’Europe (nord de l’Espagne, Italie du nord, Cote d’Azur), en particulier à proximité des agglomérations (Barcelone, Marseille, Milan...). Pour quelques points, le scénario 2010 entraîne une augmentation du pic d’ozone moyen : centre de l’Angleterre, Belgique et un point en Pologne.

6.2.2 AOTs

On a calculé les quantités AOT40, AOT60 et AOT90 pour le scénario 2010.

En moyenne, AOT40 (resp. AOT60, AOT90) s’élève à environ 10700 ppb.h (resp. 1300 ppb.h, 19 ppb.h) contre 13500 ppb.h (resp. 2500 ppb.h, 95 ppb.h) pour le cas de base. AOT40 reste toujours supérieur à la valeur cible de 8500 ppb.h fixée par la Communauté Européenne pour la protection de la végétation (cf. Section 3.2).

Dans la Figure 6.2, on a représenté l’AOT40 moyen pour le scénario 2010. On retrouve le même genre de structure que celle observée dans la Figure 4.2 pour le cas de base : les valeurs les plus élevées toujours sont localisées sur l’Europe du sud-est, les plus faibles sur l’Europe du nord-ouest ; on observe un pic d’AOT40

dans le nord de l'Italie, avec deux "branches" de forts AOT40 de part et d'autre de la péninsule italienne ; on a une diminution des valeurs extremes d'AOT40 : elles atteignent environ 49000 ppb.h pour le scénario 2010 contre 61000 ppb.h pour le cas de base.

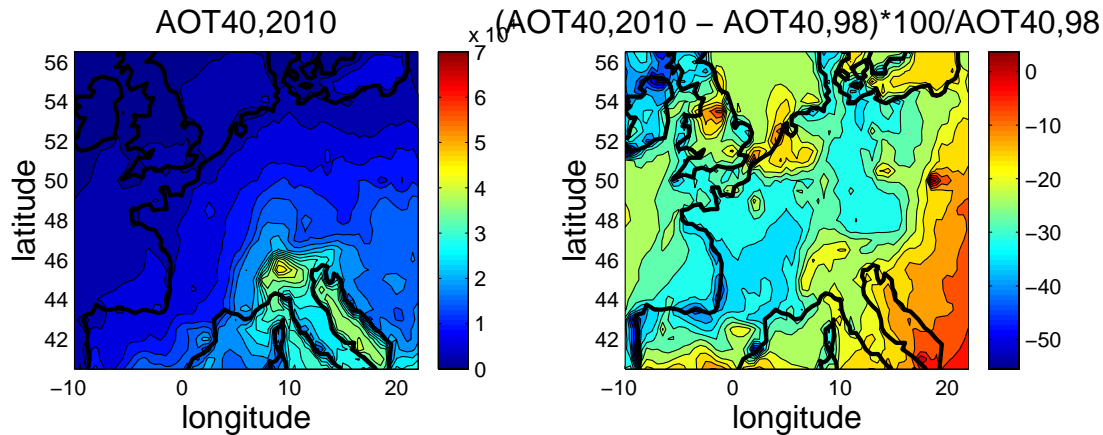


FIG. 6.2 – AOT40 moyen (en ppb.h) calculé pour le scénario 2010 (figure de gauche) et différence relative avec le cas de base (figure de droite).

L'impact sur la quantité AOT40 du scénario 2010 est représenté également dans la Figure 6.2 (figure de droite). La modification des émissions entraîne sur pratiquement tout le domaine une diminution de AOT40 par rapport au cas de base, supérieure à 25 % (respectivement 10 et 5 %) sur 43 % du domaine (respectivement 93 et 98 %). Cette diminution est de l'ordre de 20-25 % pour les régions du centre de l'Angleterre, Belgique et Nord de l'Italie, et plus élevée dans des régions moins polluées. Pour quelques points, le scénario 2010 entraîne une augmentation de AOT40, d'environ 8% en Pologne.

On retrouve ces caractéristiques pour AOT60 et AOT90 (cf. Figures 6.3 et 6.4), avec des valeurs extrêmes plus faibles pour le scénario 2010 (environ 22000 ppb.h pour AOT60, 2600 ppb.h pour AOT90) que pour le cas de base (33500 ppb.h pour AOT60 et 8200 ppb.h pour AOT90). On observe un rétrécissement notable de la zone géographique touchée par des concentrations supérieures à 90 ppb (cf. Figure 6.4, figure de gauche).

La modification des émissions entraîne sur pratiquement tout le domaine une diminution de AOT60 par rapport au cas de base, supérieure à 80 % (respectivement 50, 25 et 5 %) sur 11 % du domaine affecté par des concentrations supérieures à 60 ppb (respectivement 62, 92 et 99 %). Cette diminution est de l'ordre de 40 % pour la Belgique et le Nord de l'Italie, et plus élevée dans des régions moins polluées. Le scénario 2010 entraîne une augmentation de AOT60, d'environ 20% en Pologne.

Pour AOT90, plus de la moitié du domaine affecté par des concentrations supérieures à 90 ppb dans le cas de base ne le sont plus lorsqu'on considère le scénario 2010. De plus, on observe une diminution de AOT90 par rapport au cas de base, supérieure à 80 % (respectivement 50 et 25 %) sur 86 % du domaine affecté par des concentrations supérieures à 90 ppb (respectivement 98.5 et plus de 99 %). Cette

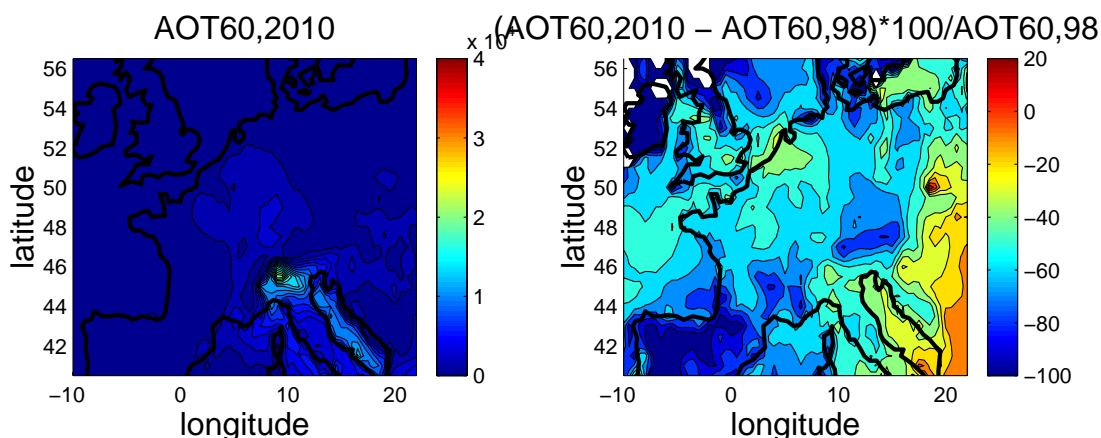


FIG. 6.3 – Même chose qu'en Figure 6.2, pour AOT60.

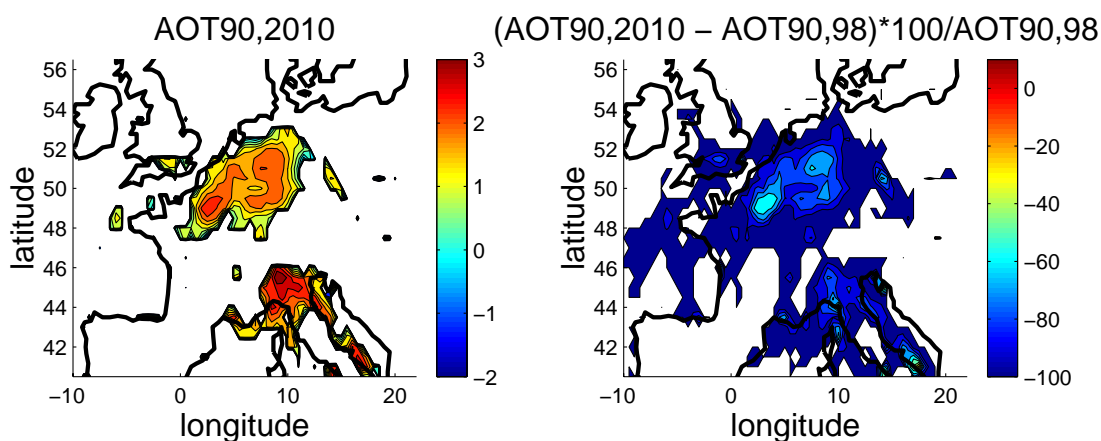


FIG. 6.4 – Même chose qu'en Figure 6.2, pour AOT90. Attention, l'échelle utilisée dans la figure de gauche est logarithmique.

diminution est de l'ordre de 50 % pour la Belgique et le Nord de la France et de l'Allemagne, et plus élevée ailleurs.

En conclusion, l'impact du scénario 2010 est une diminution de toutes les variables-cibles sur pratiquement tout le domaine. Cet impact est plus modéré sur les régions les plus polluées (en particulier augmentation du pic d'ozone) ; il est d'autant plus fort que l'on considère des indicateurs associés à de fortes concentrations. Quelques points du domaine voient tous les indicateurs augmenter lorsqu'on applique le scénario 2010 (en particulier en Pologne, pour laquelle le scénario 2010 autorise une augmentation de 10 % des émissions de COVs).

6.3 Impact sur les PCOPs d'une Réduction des Emissions sur l'Europe de l'Ouest

6.3.1 Valeurs Moyennes des PCOPs sur l'Europe de l'Ouest

La Figure 6.5 ci-dessous contient les moyennes spatio-temporelles des PCOPs des composés émis calculés pour le scénario 2010 et pour le cas de base, pour chacune des variables-cibles, ainsi que les différences relatives entre les PCOPs moyens calculés pour le scénario 2010 et ceux calculés pour le cas de base.

La modification des émissions de NO_x , COVs et SO_2 selon le scénario 2010 entraîne une *baisse du PCOP de tous les COVs, pour toutes les variables-cibles*. CO voit son PCOP augmenter faiblement (de 3 à 6 %) pour toutes les variables-cibles sauf AOT90. Deux COVs ont un comportement particulier : le PCOP de APINEN et CH_3CHO associé à la concentration moyenne d'ozone diminue de plus de 100 % : de positifs (respectivement 3 et 6), ces PCOPs deviennent donc négatifs (respectivement -2 et -2).

En revanche, on observe une *augmentation du PCOP des NO_x* , pour toutes les variables-cibles sauf AOT90. Cette augmentation est respectivement de +60 %, +63 %, +35 % et +73 % pour le PCOP associé à la concentration moyenne d'ozone, AOT40, AOT60 et le pic d'ozone. En effet, loin des sources de fortes émissions, la diminution des émissions de NO_x dans le scénario 2010 renforce encore le caractère NO_x limité de la photochimie. D'autant plus que les temps de vie dans l'atmosphère des COVs sont plus longs que celui des NO_x : on a un enrichissement relatif en COVs du mélange (COVs, NO_x) ; la photochimie devient donc encore plus NO_x limitée. Dans les régions plus polluées, la photochimie est COV limitée ; la diminution conjointe des émissions de NO_x et de COVs renforce encore le caractère COV limité de ces régions, d'où une diminution - faible (-6 %) - du PCOP associé à AOT90.

En ce qui concerne le classement des COVs en terme de PCOPs, on obtient le même que dans les chapitres précédent, exception faite de CH_3CHO et CH_3COE . En revanche, les NO_x constituent l'espèce la plus réactive dans le scénario 2010 - sauf pour le PCOP associé à AOT90.

L'interprétation de ces résultats concernant les PCOPs moyennés spatialement, nécessite une étude plus fine, concernant notamment la répartition spatiale des impacts du scénario 2010 sur les PCOPs.

6.4 Conclusions

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'impact qu'aurait une réduction des émissions de précurseurs à l'échelle de l'Europe de l'ouest sur les PCOPs des COVs étudiés jusqu'ici (APINEN, C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , C_5H_8 , CH_3CHO , CH_3COE , CO, HCHO, NC_4H_{10} et OXYL) et les PCOPs des NO_x , pour les variables-cibles introduites au Chapitre 3 (concentration moyenne d'ozone, AOT40, AOT60, AOT90 et pic d'ozone). Tous les PCOPs sont exprimés en pourcentage des PCOPs d'un composé de référence, l'éthène C_2H_4 .

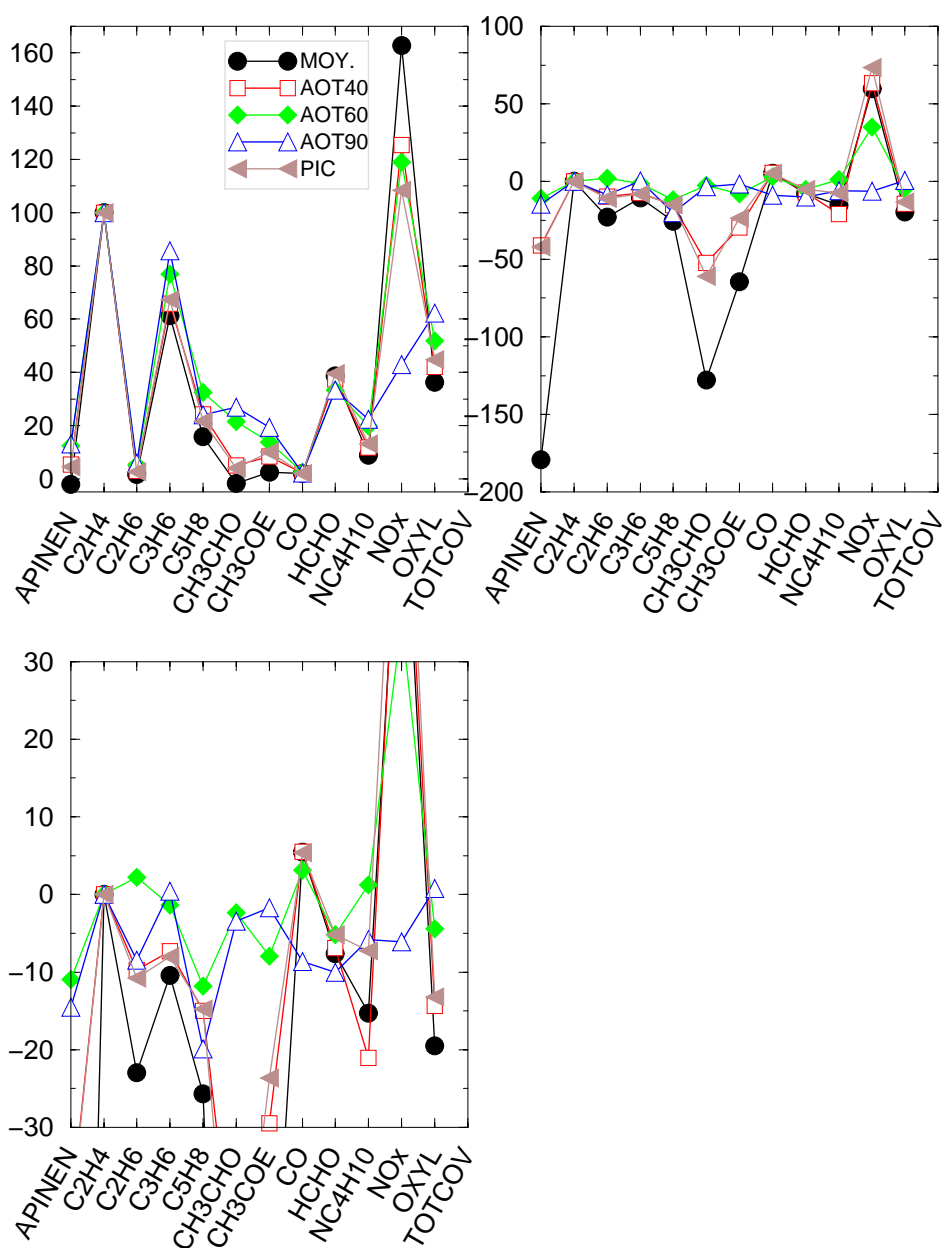


FIG. 6.5 – Moyennes spatio-temporelles des PCOPs sur l'Europe de l'ouest, pour le scénario 2010. Pour chaque espèce et chaque variable-cible, on a représenté, en haut à gauche, les PCOPs moyens calculés pour le scénario 2010 ; en haut à droite et en bas à gauche, les différences relatives (en %) entre les PCOPs moyens calculés pour le scénario 2010 et ceux calculés pour le cas de base. La figure en bas est en zoom de la figure en haut à droite.

En effet, en ce qui concerne la pollution photo-oxydante, le protocole de Göteborg (1999) fixe des plafonds d'émissions de NO_x et de COVs par pays en Europe, devant être atteints à l'horizon 2010. Pour toute l'Europe, par rapport à l'année 1990, cela correspond à une réduction de 36 % pour les NO_x et de 37 % pour les

COVs, cette réduction étant modulée par pays.

Pour l'été 1998, nous avons déterminé les PCOPs des COVs et des NO_x , en appliquant aux émissions de NO_x , COVs et SO_2 les pourcentages de réduction imposés par le Protocole de Goteborg (scénario 2010).

Le scénario 2010 a pour effet de diminuer toutes les variables-cibles sur pratiquement tout le domaine. Cet impact est plus modéré sur les régions les plus polluées (pour lesquelles on observe une augmentation du pic d'ozone) ; il est d'autant plus fort que l'on considère des indicateurs associés à de fortes concentrations.

Quelques points du domaine voient tous les indicateurs augmenter lorsqu'on applique le scénario 2010 (en particulier en Pologne). Ce phénomène est dû au fait que le scénario 2010, pour un certain nombre de pays (par exemple, Pologne, Slovaquie et Croatie), autorise une augmentation des émissions de NO_x et / ou de COVs.

Le scénario 2010 a pour effet de diminuer le PCOP de tous les COVs, pour toutes les variables-cibles ; ceci est en accord avec le fait mis en évidence au Chapitre 4 que les PCOPs des COVs sont plus faibles dans les régions moins polluées. En revanche, on observe une augmentation du PCOP des NO_x , pour toutes les variables-cibles sauf AOT90. Ceci traduit l'évolution de la photochimie moyenne sur l'Europe vers un régime photochimique d'avantage NO_x sensible sous l'effet du scénario 2010 ; dans les régions plus polluées, le caractère COV sensible de la photochimie est renforcé.

Le classement des COVs en terme de PCOPs reste qualitativement le même que précédemment, exception faite de CH_3CHO et CH_3COE . Les NO_x constituent l'espèce la plus réactive dans le scénario 2010 - sauf pour le PCOP associé à AOT90.

Chapitre 7

Conclusion

La notion d'indicateur d'impact a été développée dans le cadre des Analyses de Cycles de Vie, pour quantifier l'impact d'une filière industrielle sur une catégorie d'impact donnée (toxicologie, écotoxicologie, formation de photo-oxydants...).

L'association RE.CO.R.D. a chargé la société BIO Intelligence Service et l'Institut Pierre-Simon Laplace (IPSL) de mener une étude en deux volets, dont le but est mettre au point, pour différentes échelles spatiales, des indicateurs de la catégorie d'impact "formation de photo-oxydants" plus fiables que ceux actuellement utilisés. Le présent document est le rapport final du volet de l'étude mené par l'IPSL.

En Europe, les indicateurs utilisés pour caractériser la formation de photo-oxydants reposent habituellement sur la notion de PCOP (Potentiel de Création d'Ozone Photochimique ou POCP en anglais, pour Photochemical Ozone Creation Potential), qui quantifie la contribution d'un composé gazeux à la formation d'ozone. Les composés gazeux à l'origine de la formation d'ozone photochimique à l'échelle régionale sont de deux types : les COVs et les NO_x . Ce sont par ailleurs des espèces chimiques émises en grandes quantités par l'homme.

Un certain nombre de travaux ont été menés dans le passé sur les PCOPs ; Jusqu'ici, les PCOPs ont été évalués pour des conditions environnementales (émissions et météorologie) particulières.

Le but de l'étude qui fait l'objet du présent rapport est double :

- il s'agit, d'une part, d'adapter la notion de PCOP en évaluant des quantités qui soient pertinentes vis à vis des impacts éventuels de l'ozone sur la santé humaine et sur l'environnement ;
- d'autre part, on s'intéresse à estimer la valeur climatologique de ces PCOPs sur l'Europe de l'ouest, c'est-à-dire indépendamment des conditions environnementales particulières à une période donnée.

En rapport avec le premier point, on a défini un certain nombre de variables-cibles pertinentes pour caractériser la formation de photo-oxydants et leurs impacts

éventuels :

- concentration d'ozone moyenne ;
- pic d'ozone ;
- AOT40 ;
- AOT60 ;
- AOT90.

Pour ce qui est du deuxième point, il est nécessaire d'utiliser un outil numérique ; nous avons mis en oeuvre le modèle de chimie-transport CHIMERE-continental, dont les caractéristiques sont adaptées aux buts définis précédemment : il s'agit d'un modèle eulérien, qui permet de calculer les champs de photo-oxydants à l'échelle européenne.

Dans la première phase de ce travail, l'outil de simulation a été adapté au calcul des PCOPs. Un ensemble d'outils de traitement des sorties informatiques a été développé, allant du calcul des PCOPs pour les différentes variables-cibles, à leur visualisation sous différents formats (séries temporelles, cartes...).

L'évaluation des PCOPs sur l'Europe de l'ouest a été effectuée sous trois angles différents.

- Tout d'abord, les valeurs estivales des PCOPs ont été estimées, de façon climatologique, par le biais de simulations sur trois étés. Ceci requiert de faibles temps de calcul, ce qui est rendu possible grâce à l'utilisation du mécanisme chimique MELCHIOR dans sa version simplifiée.
- Ensuite, les PCOPs ont été calculés pour une période estivale de quelques jours (dite "POI2"), du 6 au 11 août 1998, caractérisée par une forte pollution photochimique sur l'Europe de l'ouest. Sur cette période courte, il a été possible d'utiliser la version complète du mécanisme chimique MELCHIOR.
- Enfin, on s'est intéressé à l'impact d'un scénario de réduction des émissions de COVs et de NO_x sur les PCOPs. Le scénario envisagé correspond à une réduction de 36 % des émissions de NO_x et de 37 % des émissions de COVs sur l'Europe ; ces valeurs sont celles fixées par le Protocole de Goteborg.

Nous avons établi un classement des COVs en terme de PCOPs moyens sur l'Europe de l'ouest. Ce classement est robuste, dans le sens où il reste qualitativement valable pour les trois situations étudiées. Il reste également le même quelle que soit la variable-cible que l'on considère.

Par ordre de PCOPs croissants, on trouve trois catégories de COVs :

- de faible PCOPs : CO, C₂H₆, APINEN ;
- de PCOPs faibles à moyens : CH₃CHO, CH₃COE, HCHO, NC₄H₁₀ ;
- de PCOPs élevés : C₂H₄, C₃H₆, OXYL.

Pour une situation donnée, ce résultat peut bien sûr être raffiné (on a identifié quatre catégories pour les PCOPs climatologiques).

Un certain nombre de critères permettent d'interpréter ce classement des COVs : réactivité vis à vis de OH ; capacité à former du PAN ; rendement en ozone et "colocalisation" des émissions des COVs et des émissions de NO_x , intensité relative des émissions de COVs et de NO_x .

Pour les COVs, en ce qui concerne les valeurs des PCOPs (et donc les bornes des catégories identifiées précédemment), elles varient selon la situation considérée : les valeurs climatologiques sont plus fortes que celles estimées pour le scénario 2010, mais plus faibles que celles estimées pour la POI2. Les valeurs des PCOPs sont donc en relation avec les niveaux de pollution.

Pour les NO_x , on n'obtient pas de résultat uniforme. Leur place dans le classement en terme de PCOP fluctue énormément :

- pour une situation donnée, en fonction de la variable-cible considérée ;
- pour une variable-cible donnée, en fonction de la situation à laquelle on s'intéresse.

Ainsi, climatologiquement, le PCOP des NO_x associé à la concentration moyenne d'ozone est élevé, tandis que celui associé à AOT90 est tout à fait moyen. Le PCOP des NO_x associé à AOT90 est parmi les plus élevés pour la POI2. Le scénario de réduction des émissions a pour effet de placer les NO_x en tête du classement des espèces, pour les PCOPs associées à la concentration moyenne et au pic d'ozone, à AOT40 et AOT60.

En ce qui concerne les NO_x , la notion de PCOP n'est donc pas robuste. De plus, on a testé la sensibilité des PCOPs au mécanisme chimique mis en oeuvre pour leur calcul. Il s'avère que les NO_x sont parmi les espèces pour lesquelles le choix du mécanisme chimique influe le plus fortement sur la valeur des PCOPs ; on observe un plus faible impact sur les PCOPs de la plupart des COVs. Par conséquent, les résultats de cette étude concernant les NO_x doivent être considérés avec une certaine précaution.

En ce qui concerne la "géographie" des PCOPs, on a identifié deux grandes régions, correspondant aux zones les plus polluées d'Europe de l'ouest :

- Région 1 : Allemagne du nord-ouest / Bénélux / sud de l'Angleterre ;
- Région 2 : Italie.

A proximité de ces régions, on observe les valeurs extrêmes des PCOPs ; les PCOPs des COVs sont positifs ; en revanche, en ce qui concerne les NO_x , les PCOPs dans la Région 1 sont négatifs, tandis que la Région 2 est caractérisée par des PCOPs positifs. On retrouve le même classement que ci-dessus pour les COVs en terme de PCOPs maximums.

Le reste de l'Europe, moins pollué en moyenne, est associé à des valeurs plus faibles des PCOPs, au moins dans le cas des composés d'origine anthropique.

Les principes de développement du mécanisme chimique réduit font que le calcul des PCOPs est moins sensible au choix du mécanisme chimique dans des conditions polluées ; les résultats obtenus dans cette étude concernant les PCOPs dans les Régions 1 et 2 devraient être relativement robustes vis à vis du mécanisme chimique utilisé.

La comparaison des résultats obtenus avec les valeurs issues de la littérature est bonne pour ce qui est du classement des COVs en terme de PCOPs. En revanche, les valeurs trouvées dans cette étude sont plus faibles que celles de la littérature. Ceci est lié au fait que, dans les travaux existants, les PCOPs sont calculées pour des conditions météorologiques propices à la formation d'ozone, pour des trajectoires situées dans des régions polluées. On a un meilleur accord qualitatif de nos PCOPs avec les

valeurs de la littérature lorsqu'on considère les PCOPs calculés pour la POI2, dans les Régions 1 et 2.

Les perspectives de cette étude concernent la mise au point d'indicateurs de la formation de photo-oxydants, utilisables dans le cadre des ACVs. A ce propos, on a étudié, pour la POI2, la validité de l'hypothèse de linéarité utilisée pour évaluer la quantité d'ozone formée en fonction des émissions de précurseurs. Cette hypothèse est satisfaisante pour des perturbations modérées (i.e. inférieures à 50 %) des émissions de COVs et de faibles perturbations (i.e. inférieures à 10 %) des émissions de NO_x . Au delà des ces limites, l'hypothèse de linéarités est erronée. En revanche, l'approche adoptée dans les Analyses de Cycles de Vie est légitime dès lors que les émissions dont on cherche à quantifier l'impact sur la formation de photo-oxydants ne constituent pas une perturbation trop importante au regard des émissions européennes.

Annexes

Annexe A

Le Mécanisme Chimique Melchior

Les Tableaux A.1 et A.2 contiennent la liste des espèces chimiques actives dans le mécanisme Melchior (colonne deux). et, quand il y lieu, la formule chimique développée (colonne trois). Il faut cependant noter que, dans le mécanisme chimique Melchior, certaines de ces espèces correspondent à des regroupements d'espèces chimiques (c'est le cas en particulier pour les COV). En plus des espèces actives, on a indiqué la définition de familles de composés : les espèces radicalaires (HOX), les NO_x (NOX) et NO_y (NOY).

On donne la liste des réactions, par catégories, dans les Tableaux A.3 à A.12 ci-dessous.

On renvoie à Lattuati (1997) pour plus de détails, en particulier pour la valeur des constantes de vitesse des réactions chimiques.

Espèces chimiques modèles (1)		
1	BUNO3	C4H9ONO2
2	BUO2H	C4H9O2H
3	C2H4	-
4	C2H5O2	-
5	C2H5OH	-
6	C2H6	-
7	C3H6	-
8	C5H8	-
9	CH2O2C	CH2(O2)CH2OH
10	CH3CHO	-
11	CH3CHX	CH3CH(O2)CH2OH
12	CH3COE	CH3COC2H5
13	CH3COO	CH3COO2
14	CH3COX	CH3COCH(O2)CH3
15	CH3COY	CH3COCOCH3
16	CH3COZ	CH2=C(CH3)O2
17	CH3NO3	-
18	CH3NO4	-
19	CH3O2	-
20	CH3O2C	HO2CH2CH2OH
21	CH3O2H	-
22	CH3OH	-
23	CH4	-
24	CH4CHX	CH3CH(O2H)CH2OH
25	CH4COX	CH3COCH(O2H)CH3
26	CO	-
27	ETNO3	C2H5ONO2
28	ETO2H	C2H5O2H
29	GLYOX	HCOCHO
30	H2O2	-
31	HCHO	-
32	HNO3	-
33	HNO4	-
34	HO2	-
35	HOX	C2H5O2+CH2O2C+CH3CHX+CH3COO+CH3COX+CH3COZ+CH3O2+HO2+ ISNIR+MACO2+MEMAL1+MVKO2+OH+OXYL1+RO2IP1+SECC4H
36	ISNI	Nitrate

TAB. A.1 – Mécanisme Melchior : espèces chimiques modèles (1)

Espèces chimiques modèles (2)		
37	ISNIR	radical peroxy (issu de la réaction ISNI+OH)
38	MAC	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CHO}$
39	MACO2	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}_2$
40	MACO2H	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{O}_2\text{H})$
41	MACPAN	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CO}(\text{O}_2\text{NO}_2)$
42	MEMAL1	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2)\text{CHO}$
43	MEMALD	$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CHCHO}$
44	MEMALH	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{OH})\text{CH}(\text{O}_2\text{H})\text{CHO}$
45	MGLYOX	CH_3COCHO
46	MVK	$\text{CH}_3\text{COCH}=\text{CH}_2$
47	MVKO2	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}_2$
48	MVKO2H	$\text{CH}_3\text{COCH}(\text{OH})\text{CH}_2(\text{O}_2\text{H})$
49	N2O5	-
50	NC4H10	-
51	NO	-
52	NO2	-
53	NO3	-
54	NOX	$\text{NO}+\text{NO}_2$
55	NOY	$\text{BUNO}_3+\text{CH}_3\text{NO}_3+\text{CH}_3\text{NO}_4+\text{ETNO}_3+\text{HNO}_3+\text{HNO}_4+\text{ISNI}+\text{MACPAN}+\text{NOX}+\text{PAN}+\text{ORGNIT}+\text{ISNI}$
56	O3	-
57	OH	-
58	OX	$\text{NO}_2 \text{ O}_3$
59	OXYL	C_8H_{10}
60	OXYL1	radical peroxy (issu de la réaction OXYL+OH)
61	OXYLH1	peroxyde (issu de la réaction OXYL+HO2)
62	PAN	$\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$
63	PEROX	$\text{HOC}_5\text{H}_8\text{O}_2\text{H}$
64	PPA	$\text{CH}_3\text{COO}_2\text{H}$
65	RNC2H4	$\text{CH}_2(\text{O}_2)\text{CH}_2\text{ONO}_2$
66	RNC3H6	$\text{CH}_3\text{CH}(\text{O}_2)\text{CH}_2\text{ONO}_2$
67	RNC5H8	radical peroxy-nitrate (issu de la réaction $\text{C}_5\text{H}_8+\text{NO}_3$)
68	RO2IP1	$\text{HOC}_5\text{H}_8\text{O}_2$
69	ROXYL1	$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O}_2$
70	SECC4H	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2$
71	SO2	-

TAB. A.2 – Mécanisme Melchior : espèces chimiques modèles (2)

Chimie inorganique			
1	O ₃ +NO	→	NO ₂
2	O ₃ +NO ₂	→	NO ₃
3	O ₃ +OH	→	HO ₂
4	O ₃ +HO ₂	→	OH
5	NO+HO ₂	→	OH+NO ₂
6	NO ₂ +OH+M	→	HNO ₃
7	HO ₂ +OH	→	H ₂ O
8	H ₂ O ₂ +OH	→	HO ₂
9	HNO ₃ +OH	→	NO ₃
10	HNO ₃ +OH+M	→	NO ₃
11	CO+OH	→	HO ₂ +CO ₂
12	CO+OH+M	→	HO ₂ +CO ₂
13	HO ₂ +HO ₂	→	H ₂ O ₂
14	HO ₂ +HO ₂ +M	→	H ₂ O ₂
15	HO ₂ +HO ₂ +H ₂ O	→	H ₂ O ₂
16	HO ₂ +HO ₂ +H ₂ O+M	→	H ₂ O ₂
17	NO ₃ +HO ₂	→	NO ₂ +OH
18	NO ₃ +H ₂ O ₂	→	HNO ₃ +HO ₂
19	NO ₃ +O ₃	→	NO ₂
20	NO ₃ +CH ₃ O ₂	→	HCHO+HO ₂ +NO ₂
21	NO ₃ +NO	→	2*NO ₂
22	NO ₃ +NO ₃	→	2*NO ₂
23	NO ₂ +NO ₃	→	NO+NO ₂
24	NO ₂ +NO ₃ +M	→	N ₂ O ₅
25	N ₂ O ₅ +M	→	NO ₃ +NO ₂
26	N ₂ O ₅ +H ₂ O	→	2*HNO ₃
27	N ₂ O ₅ +H ₂ O+H ₂ O	→	2*HNO ₃
28	NO ₂ +HO ₂ +M	→	HNO ₄
29	HNO ₄ +M	→	HO ₂ +NO ₂
30	HNO ₄ +OH	→	NO ₂
31	SO ₂ +CH ₃ O ₂	→	H ₂ SO ₄ +HCHO+HO ₂
32	SO ₂ +OH+M	→	H ₂ SO ₄ +HO ₂

TAB. A.3 – Mécanisme Melchior : chimie inorganique

Attaque des COV par OH			
33	CH ₄ +OH	→	CH ₃ O ₂
34	C ₂ H ₆ +OH	→	C ₂ H ₅ O ₂
35	NC ₄ H ₁₀ +OH	→	SECC ₄ H
36	C ₂ H ₄ +OH+M	→	CH ₂ O ₂ C
37	C ₃ H ₆ +OH+M	→	CH ₃ CHX
38	OXYL+OH	→	OXYL ₁
39	C ₅ H ₈ +OH	→	RO ₂ IP ₁
40	CH ₃ OH+OH	→	HCHO+HO ₂
41	C ₂ H ₅ OH+OH	→	CH ₃ CHO+HO ₂

TAB. A.4 – Mécanisme Melchior : attaque des COV par OH

Attaque des composés carbonylés par OH		
42	HCHO+OH	→ CO+HO ₂
43	CH ₃ CHO+OH	→ CH ₃ COO
44	CH ₃ COE+OH	→ CH ₃ COX
45	MEMALD+OH	→ MEMAL1
46	GLYOX+OH	→ 2*CO+HO ₂
47	MGLYOX+OH	→ CH ₃ COO+CO
48	MAC+OH	→ 0.5*MACO ₂
49	MVK+OH	→ MVKO ₂
50	CH ₃ O ₂ H+OH	→ CH ₃ O ₂
51	ETO ₂ H+OH	→ C ₂ H ₅ O ₂
52	PPA+OH	→ CH ₃ COO
53	BUO ₂ H+OH	→ SECC ₄ H
54	CH ₄ COX+OH	→ CH ₃ COX
55	CH ₃ O ₂ C+OH	→ CH ₂ O ₂ C
56	CH ₄ CHX+OH	→ CH ₃ CHX
57	OXYLH ₁ +OH	→ OXYL ₁
58	MEMALH+OH	→ MEMAL1
59	PEROX+OH	→ RO ₂ IP ₁
60	MACO ₂ H+OH	→ MACO ₂
61	MVKO ₂ H+OH	→ MVKO ₂
62	CH ₃ O ₂ H+OH	→ HCHO+OH
63	ETO ₂ H+OH	→ CH ₃ CHO+OH
64	ETO ₂ H+OH	→ CH ₃ CHO+OH
65	BUO ₂ H+OH	→ CH ₃ COE+OH
66	BUO ₂ H+OH	→ CH ₃ COE+OH
67	BUO ₂ H+OH	→ CH ₃ COE+OH
68	CH ₄ COX+OH	→ CH ₃ COY+OH
69	CH ₄ COX+OH	→ CH ₃ COY+OH
70	CH ₄ COX+OH	→ CH ₃ COY+OH
71	CH ₃ O ₂ C+OH	→ 2*HCHO+OH
72	CH ₃ O ₂ C+OH	→ 2*HCHO+OH
73	CH ₄ CHX+OH	→ HCHO+CH ₃ CHO+OH
74	CH ₄ CHX+OH	→ HCHO+CH ₃ CHO+OH
75	CH ₄ CHX+OH	→ HCHO+CH ₃ CHO+OH
76	OXYLH ₁ +OH	→ MEMALD+MGLYOX+OH
77	OXYLH ₁ +OH	→ MEMALD+MGLYOX+OH
78	OXYLH ₁ +OH	→ MEMALD+MGLYOX+OH
79	MEMALH+OH	→ GLYOX+MGLYOX+OH
80	MEMALH+OH	→ GLYOX+MGLYOX+OH
81	MEMALH+OH	→ GLYOX+MGLYOX+OH
82	MEMALH+OH	→ GLYOX+MGLYOX+OH
83	PEROX+OH	→ 0.43*MAC+0.57*MVK+HCHO+HO ₂
84	MACO ₂ H+OH	→ 0.5*CH ₃ COE+0.5*MGLYOX+HO ₂ +0.5*CO
85	MVKO ₂ H+OH	→ 0.28*HCHO+0.28*MGLYOX+ 0.28*OH+0.72*CH ₃ CHO+0.72*CH ₃ COO
86	MVKO ₂ H+OH	→ 0.28*HCHO+0.28*MGLYOX+ 0.28*OH+0.72*CH ₃ CHO+0.72*CH ₃ COO
87	MVKO ₂ H+OH	→ 0.28*HCHO+0.28*MGLYOX+ 0.28*OH+0.72*CH ₃ CHO+0.72*CH ₃ COO

TAB. A.5 – Mécanisme Melchior : attaque des composés carbonylés par OH

Attaque des COV par NO ₃			
88	CH ₄ +NO ₃	→	CH ₃ O ₂ +HNO ₃
89	C ₂ H ₆ +NO ₃	→	C ₂ H ₅ O ₂ +HNO ₃
90	NC ₄ H ₁₀ +NO ₃	→	SECC ₄ H+HNO ₃
91	C ₂ H ₄ +NO ₃	→	RNC ₂ H ₄
92	C ₃ H ₆ +NO ₃	→	RNC ₃ H ₆
93	OXYL+NO ₃	→	ROXYL ₁
94	C ₅ H ₈ +NO ₃	→	RNC ₅ H ₈
95	CH ₃ OH+NO ₃	→	CH ₃ O ₂ +HNO ₃
96	C ₂ H ₅ OH+NO ₃	→	C ₂ H ₅ O ₂ +HNO ₃
97	HCHO+NO ₃	→	CO+HNO ₃ +HO ₂
98	CH ₃ CHO+NO ₃	→	CH ₃ COO+HNO ₃

TAB. A.6 – Mécanisme Melchior : attaque des COV par NO₃

Attaque des COV par O ₃			
99	C ₂ H ₄ +O ₃	→	HCHO+0.12*HO ₂ +0.13*H ₂ +0.44*CO
100	C ₃ H ₆ +O ₃	→	0.53*HCHO+0.5*CH ₃ CHO+0.31*CH ₃ O ₂ +0.28*HO ₂ +0.15*OH+0.065*H ₂ +0.4*CO+0.7*CH ₄
101	C ₅ H ₈ +O ₃	→	0.67*MAC+0.26*MVK+0.55*OH+0.07*C ₃ H ₆ +0.8*HCHO+0.06*HO ₂ +0.05*CO
102	MAC+O ₃	→	0.8*MGLYOX+0.7*HCHO+0.215*OH+0.275*HO ₂ +0.2*CO
103	MVK+O ₃	→	0.82*MGLYOX+0.8*HCHO+0.04*CH ₃ CHO+0.08*OH +0.06*HO ₂ +0.05*CO
104	PEROX+O ₃	→	0.7*HCHO

TAB. A.7 – Mécanisme Melchior : attaque des COV par O₃

Oxydation de NO en NO ₂			
105	CH ₃ O ₂ +NO	→	HCHO+NO ₂ +HO ₂
106	C ₂ H ₅ O ₂ +NO	→	CH ₃ CHO+NO ₂ +HO ₂
107	CH ₃ COO+NO	→	CH ₃ O ₂ +NO ₂ +CO ₂
108	CH ₂ O ₂ C+NO	→	2*HCHO+NO ₂ +HO ₂
109	SECC ₄ H+NO	→	CH ₃ COE+HO ₂ +NO ₂
110	SECC ₄ H+NO+M	→	CH ₃ COE+HO ₂ +NO ₂
111	CH ₃ COX+NO	→	CH ₃ COY+NO ₂ +HO ₂
112	CH ₃ CHX+NO	→	HCHO+CH ₃ CHO+NO ₂ +HO ₂
113	OXYL ₁ +NO	→	MEMALD+MGLYOX+NO ₂ +HO ₂
114	MEMAL ₁ +NO	→	GLYOX+MGLYOX+NO ₂ +HO ₂
115	MACO ₂ +NO	→	CH ₃ COZ+NO ₂ +CO ₂
116	RO ₂ IP ₁ +NO	→	0.32*MAC+0.42*MVK+0.74*HCHO +0.14*ISNI+0.12*RO ₂ IP ₁ +0.78*HO ₂ +0.86*NO ₂
117	MVKO ₂ +NO	→	0.266*MGLYOX+0.266*HCHO+0.684*CH ₃ CHO +0.684*CH ₃ COO+0.05*ISNI+0.95*HO ₂ +0.95*NO ₂
118	CH ₃ COZ+NO	→	0.25*CH ₃ COE+0.75*MGLYOX+HO ₂ +NO ₂

TAB. A.8 – Mécanisme Melchior : oxydation de NO en NO₂

Conversion des radicaux organiques (1)		
119	CH3O2+HO2	→ CH3O2H
120	C2H5O2+HO2	→ ETO2H
121	CH3COO+HO2	→ 0.67*PPA+0.33*O3
122	SECC4H+HO2	→ BUO2H
123	CH3COX+HO2	→ CH4COX
124	CH2O2C+HO2	→ CH3O2C
125	CH3CHX+HO2	→ CH4CHX
126	OXYL1+HO2	→ OXYLH1
127	MEMAL1+HO2	→ MEMALH
128	RO2IP1+HO2	→ PEROX
129	MACO2+HO2	→ MACO2H
130	MVKO2+HO2	→ MVKO2H
131	CH3O2+CH3O2	→ 2*HCHO+2*HO2
132	CH3O2+CH3O2	→ HCHO+CH3OH
133	C2H5O2+CH3O2	→ CH3CHO+HCHO+2*HO2
134	C2H5O2+CH3O2	→ CH3CHO+CH3OH
135	C2H5O2+CH3O2	→ C2H5OH+HCHO
136	CH3COO+CH3O2	→ CH3O2+CO2+HCHO+HO2
137	CH3COO+CH3O2	→ MECOOH+HCHO
138	SECC4H+CH3O2	→ CH3COE+HCHO+2*HO2
139	SECC4H+CH3O2	→ CH3COE+CH3OH
140	SECC4H+CH3O2	→ CH3COE+HCHO
141	CH3COX+CH3O2	→ CH3COY+HCHO+2*HO2
142	CH3COX+CH3O2	→ CH3COY+CH3OH
143	CH3COX+CH3O2	→ CH3COY+HCHO
144	CH2O2C+CH3O2	→ 3*HCHO+2*HO2
145	CH2O2C+CH3O2	→ 2*HCHO+CH3OH
146	CH2O2C+CH3O2	→ 3*HCHO
147	CH3CHX+CH3O2	→ CH3CHO+2*HCHO+2*HO2
148	CH3CHX+CH3O2	→ CH3CHO+HCHO+CH3OH
149	CH3CHX+CH3O2	→ CH3CHO+2*HCHO
150	OXYL1+CH3O2	→ MEMALD+MGLYOX+HCHO+2*HO2
151	OXYL1+CH3O2	→ MEMALD+MGLYOX+CH3OH
152	OXYL1+CH3O2	→ MEMALD+MGLYOX+HCHO
153	MEMAL1+CH3O2	→ GLYOX+MGLYOX+HCHO+2*HO2
154	MEMAL1+CH3O2	→ GLYOX+MGLYOX+CH3OH
155	MEMAL1+CH3O2	→ GLYOX+MGLYOX+HCHO
156	RO2IP1+CH3O2	→ 0.3*MVK+0.3*MAC+1.6*HCHO+2*HO2
157	RO2IP1+CH3O2	→ 0.3*MVK+0.3*MAC+0.6*HCHO+CH3OH
158	RO2IP1+CH3O2	→ 0.3*MVK+0.3*MAC+1.6*HCHO
159	MACO2+CH3O2	→ CH3COZ+CO2+HCHO+HO2
160	MACO2+CH3O2	→ MAA+HCHO
161	MVKO2+CH3O2	→ MGLYOX+2*HCHO+2*HO2

TAB. A.9 – Mécanisme Melchior : conversion des radicaux organiques (1)

Conversion des radicaux organiques (2)		
162	MVKO2+CH3O2	→ MGLYOX+HCHO+CH3OH
163	MVKO2+CH3O2	→ MGLYOX+2*HCHO
164	CH3COO+CH3COO	→ 2.*CH3O2+2.*CO2
165	C2H5O2+CH3COO	→ CH3CHO+CH3O2+CO2+HO2
166	C2H5O2+CH3COO	→ CH3CHO+MECOOH
167	SECC4H+CH3COO	→ CH3COE+CH3O2+CO2+HO2
168	SECC4H+CH3COO	→ CH3COE+MECOOH
169	CH3COX+CH3COO	→ CH3COY+CH3O2+CO2+HO2
170	CH3COX+CH3COO	→ CH3COY+MECOOH
171	CH2O2C+CH3COO	→ 2*HCHO+CH3O2+CO2+HO2
172	CH2O2C+CH3COO	→ 2*HCHO+MECOOH
173	CH3CHX+CH3COO	→ CH3CHO+HCHO+CH3O2+CO2+HO2
174	CH3CHX+CH3COO	→ CH3CHO+HCHO+MECOOH
175	OXYL1+CH3COO	→ MEMALD+MGLYOX+CH3O2+CO2+HO2
176	OXYL1+CH3COO	→ MEMALD+MGLYOX+MECOOH
177	MEMAL1+CH3COO	→ GLYOX+MGLYOX+CH3O2+CO2+HO2
178	MEMAL1+CH3COO	→ GLYOX+MGLYOX+MECOOH
179	RO2IP1+CH3COO	→ 0.3*MVK+0.3*MAC+0.6*HCHO+HO2+CH3O2+CO2
180	RO2IP1+CH3COO	→ 0.3*MVK+0.3*MAC+0.6*HCHO+MECOOH
181	MACO2+CH3COO	→ CH3O2+CH3COZ+2*CO2
182	MVKO2+CH3COO	→ MGLYOX+HCHO+HO2+CH3O2+CO2
183	MVKO2+CH3COO	→ MGLYOX+HCHO+MECOOH
184	C2H5O2+C2H5O2	→ 2*CH3CHO+2*HO2
185	C2H5O2+C2H5O2	→ CH3CHO+C2H5OH
186	SECC4H+SECC4H	→ 2*CH3COE+2*HO2
187	SECC4H+SECC4H	→ 2*CH3COE
188	CH3COX+CH3COX	→ 2*CH3COY+2*HO2
189	CH3COX+CH3COX	→ 2*CH3COY
190	CH2O2C+CH2O2C	→ 4*HCHO+2*HO2
191	CH2O2C+CH2O2C	→ 4*HCHO
192	CH3CHX+CH3CHX	→ 2*HCHO+2*CH3CHO+2*HO2
193	CH3CHX+CH3CHX	→ 2*HCHO+2*CH3CHO
194	OXYL1+OXYL1	→ 2*MEMALD+2*MGLYOX+2*HO2
195	OXYL1+OXYL1	→ 2*MEMALD+2*MGLYOX
196	MEMAL1+MEMAL1	→ 2*GLYOX+2*MGLYOX+2*HO2
197	MEMAL1+MEMAL1	→ 2*GLYOX+2*MGLYOX
198	RO2IP1+RO2IP1	→ 0.6*MVK+0.6*MAC+1.2*HCHO+1.2*HO2
199	RO2IP1+RO2IP1	→ 0.6*MVK+0.6*MAC+1.2*HCHO
200	MACO2+MACO2	→ 2*CH3COZ+2*CO2
201	MVKO2+MVKO2	→ 2*MGLYOX+2*HCHO+2*HO2
202	MVKO2+MVKO2	→ 2*MGLYOX+2*HCHO

TAB. A.10 – Mécanisme Melchior : conversion des radicaux organiques (2)

Nitrates organiques et PANs		
203	CH ₃ O ₂ +NO	→ CH ₃ NO ₃
204	CH ₃ NO ₃ +OH	→ HCHO+HNO ₃ +HO ₂
205	C ₂ H ₅ O ₂ +NO	→ ETNO ₃
206	ETNO ₃ +OH	→ CH ₃ CHO+HNO ₃ +HO ₂
207	SECC ₄ H+NO+M	→ BUNO ₃
208	BUNO ₃ +OH	→ RNC ₃ H ₆
209	RNC ₂ H ₄ +NO	→ ORGNIT
210	RNC ₃ H ₆ +NO	→ ORGNIT
211	ROXYL ₁ +NO	→ ORGNIT
212	ISNI+OH	→ ISNIR
213	ISNI+O ₃	→ 0.5*ISNI+0.5*HCHO +0.5*MGLYOX+0.5*NO ₂ +0.08*OH
214	ISNIR+NO	→ 0.95*CH ₃ CHO+0.475*CH ₃ COE +0.475*MGLYOX+0.05*ISNI+0.05*HO ₂ +1.9*NO ₂
215	RNC ₅ H ₈ +NO	→ 0.85*ISNI+0.1*MAC +0.05*MVK+0.15*HCHO+1.1*NO ₂ +0.8*HO ₂
216	CH ₃ COO+NO ₂ +M	→ PAN
217	PAN+M	→ CH ₃ COO+NO ₂
218	PAN+OH	→ HCOOH+NO ₃ +CO ₂
219	MACO ₂ +NO ₂	→ MACPAN
220	MACPAN	→ MACO ₂ +NO ₂
221	CH ₃ O ₂ +NO ₂ +M	→ CH ₃ NO ₄
222	CH ₃ NO ₄ +M	→ CH ₃ O ₂ +NO ₂

TAB. A.11 – Mécanisme Melchior : nitrates organiques et PANs

Réactions de photolyse		
223	O3	→ 2*OH
224	NO2	→ NO+O3
225	NO3	→ NO2+O3
226	H2O2	→ 2*OH
227	HNO3	→ NO2+OH
228	HCHO	→ CO+2*HO2
229	HCHO	→ CO+H2
230	CH3CHO	→ CH3O2+HO2+CO
231	CH3COE	→ CH3COO+C2H5O2
232	CH3COY	→ 2*CH3COO
233	MGLYOX	→ CH3COO+HO2+CO
234	GLYOX	→ 0.6*HO2+2*CO+1.4*H2
235	NO3	→ NO
236	N2O5	→ NO2+NO3
237	CH3O2H	→ HCHO+OH+HO2
238	ETO2H	→ CH3CHO+OH+HO2
239	BUO2H	→ CH3COE+OH+HO2
240	CH4COX	→ CH3COY+OH+HO2
241	CH3O2C	→ 2*HCHO+OH+HO2
242	CH4CHX	→ HCHO+CH3CHO+OH+HO2
243	OXYLH1	→ MEMALD+MGLYOX+OH+HO2
244	MEMALH	→ GLYOX+MGLYOX+OH+HO2
245	PEROX	→ 0.14*RO2IP1+0.488*CH3COE +0.372*MAC+0.86*HCHO+0.9*HO2+OH
246	MACO2H	→ CH3COZ+OH+CO2
247	MVKO2H	→ 0.28*HCHO+0.28*MGLYOX +0.72*CH3CHO+0.72*CH3COO
248	PPA	→ CH3O2+CO2+OH
249	HNO4	→ HO2+NO2
250	CH3NO4	→ CH3O2+NO2
251	CH3NO3	→ HCHO+HO2+NO2
252	ETNO3	→ CH3CHO+HO2+NO2
253	BUNO3	→ CH3COE+HO2+NO2
254	PAN	→ CH3COO+NO2

TAB. A.12 – Mécanisme Melchior : réactions de photolyse

Bibliographie

Bibliographie

- Andersson-Skold, Y. and Holmberg, L., 2000, Photochemical ozone creation potentials (POCP) and replacement of solvents in Europe, *Atmospheric Environment*, 34, 3159-3169
- Carter, W.P.L., 1994, Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, *Journal of the Air and Waste Management Association* 44, 881-899
- Derognat, C., 2002, Pollution photooxydante à l'échelle urbaine et interaction avec l'échelle régionale, thèse de doctorat, Université Paris 6
- Derwent, R.G. and Jenkin, M.E., 1991, Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe, *Atmospheric Environment*, 25A, 1661-1678
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E. and Saunders, S.M., 1996, Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions, *Atmospheric Environment*, 30, 181-199
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M. and Pilling, M.J., Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in Northwest Europe calculated with a master chemical mechanism, *Atmospheric Environment*, 32, 2429-2441
- Etude RE.CO.R.D. no99-1004/1A, 2000, Analyse critique des indicateurs de catégories d'impact sur l'environnement dans les analyses de cycle de vie
- GENEMIS (Generation of European Emission Data for Episodes) project, 1994 : EUROTRAC Annual report 1993, Part 5, EUROTRAC International Scientific Secretariat, Garmisch-Partenkirchen
- Hauglustaine, D.A., Brasseur, G.P., Walters, S., Rasch, P.J., Muller, J.-F., Emmons, L.K. and Carroll, M.A., 1998, MOZART : A global chemical transport model for ozone and related chemical tracers, 2. Model results and evaluation, *Journal of Geophysical Research*, 103, 28291-28336
- Lattuati, M., 1997, Impact des émissions européennes sur le bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord : apport de la modélisation lagrangienne et des mesures en altitude, thèse de doctorat, Université Paris 6
- Middleton, P., Stockwell, W.R. and Carter, W.P., 1990, Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modelling, *Atmospheric Environment*, 24, 1107-1133

- Schmidt, H., Derognat, C., Vautard R. and Beekmann M., 2001, A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe, *Atmospheric Environment*, 35, 6277-6297
- Seinfeld, J.H., 1989, Urban air pollution : State of the science, *Science*, 243, 745-752
- Seinfeld, J.H., 1995, Chemistry of ozone in the urban and regional atmosphere, *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry, Advanced Series in Physical Chemistry - Vol. 3, Chapitre 2*
- Vautard, R., Beekmann, M., Roux, J. and D. Gombert, 2001, Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area, *Atmospheric Environment*, 35, 2449-2461
- Verwer, J.G. and Simpson, D, 1991, Explicit methods for stiff ODEs from atmospheric chemistry, Report NM-R9409, ISSN 0169-0388, CWI, P.O. Box 94079, 1090 GB Amsterdam, The Netherlands

Détermination des Potentiels de création d'ozone photochimique (POCP) pour différentes espèces gazeuses à l'échelle de l'Europe de l'Ouest

Partie 2 – Volet ACV

1 – RAPPEL DU CONTEXTE ET DE L'ETAT DE L'ART

L'objectif de cette étude est d'améliorer l'évaluation d'une catégorie d'impact sur l'environnement dans les Analyses de cycle de vie (ACV) : la caractérisation de la formation de photo-oxydants (ou formation troposphérique de l'ozone).

Cette étude, lancée par RE.CO.R.D (Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets) afin de proposer à ses membres un ensemble pertinent de facteurs de caractérisation de la formation de photo-oxydants, fait suite à l'étude n°99/1004-1A (rapport final de juillet 2000) intitulée « analyse critique des indicateurs de catégories d'impact sur l'environnement dans les ACV ».

1.1 - L'ozone troposphérique

La formation de photo-oxydants, également connue depuis 50 ans sous le nom de smog d'été (McCabe et al, 1952), est généralement considérée comme une des catégories d'impact sur l'environnement à prendre en compte dans les ACV. La formation de photo-oxydants est la formation des composés chimiques réactifs tels que l'ozone suite à l'action de la lumière solaire sur certains polluants primaires. A l'échelle régionale, ces composés réactifs peuvent être nuisibles à la santé humaine et aux écosystèmes et peuvent également endommager les récoltes. Partout en Europe des efforts sont faits pour gérer le problème de l'ozone troposphérique à l'échelle européenne et locale. Dans le cadre de la convention des Nations Unies sur la pollution atmosphérique transfrontalière (protocoles sur l'azote de l'UNECE/LRTAP), le problème de l'ozone ainsi que celui de l'acidification sont des sujets prioritaires.

1.2 - Sur la formation de photo-oxydants

Les photo-oxydants tels que l'ozone peuvent être formés dans la troposphère sous l'influence des rayons UV par l'oxydation photochimique des composés organiques volatils (COV) et de l'oxyde de carbone (CO), en présence des oxydes d'azote (NOx). C'est la combinaison de ces trois facteurs essentiels (rayonnement UV, composés organiques volatils réactifs et CO, et oxydes d'azote) qui pose un problème réel pour l'environnement et la santé humaine.

La formation de photo-oxydants est une catégorie d'impact complexe pour plusieurs raisons. Dans l'atmosphère, beaucoup de COV subissent des réactions plutôt semblables mais chaque espèce chimique suit sa propre voie réactionnelle. La production d'ozone provoquée par certains COV dépend des conditions

chimiques et météorologiques de l'environnement dans lequel le COV est émis. Le même COV peut ainsi donner une production élevée d'ozone dans des conditions où les concentrations de NO_x sont élevées, et une production faible d'ozone lorsque la disponibilité de NO_x est critique (Charretier, 1994 ; Archer and Seinfeld, 1994ab). En outre, les COV qui produisent beaucoup de radicaux libres durant leur photolyse accéléreront l'oxydation de tous les autres COV, induisant alors une augmentation de la production d'ozone. En outre, un rayonnement UV de forte intensité augmentera l'efficacité des COV à produire de l'ozone. Au total, une grande variabilité spatiale et temporelle dans le potentiel de création d'ozone de chaque COV est attendue.

1.3 - État d'art dans les ACV

Les nombreuses espèces atmosphériques de COV varient considérablement dans leur contribution à la formation de photo-oxydants. Aujourd'hui, deux méthodes de base sont disponibles pour comparer le potentiel de création d'ozone des différentes espèces de COV ; elles sont basées sur :

1. Les potentiels de création d'ozone photochimiques (PCOP, e.g. Derwent et Jenkin, 1991, mis à jour par Derwent et al, 1998), qui sont développés pour les conditions européennes et tiennent compte des niveaux moyens de concentration des substances concernées.
2. Le concept de « Réactivité Incrementale » (IR pour Incremental Reactivity), développé aux USA, a été mis au point pour caractériser des états de création maximale d'ozone (e.g. Charretier, 1994).

Il est à noter qu'une troisième méthode, employée dans Eco-indicateur 99 (Goedkoop et Spriensma, 1999), a été proposée (Hofstetter, 1998), mais elle est directement dérivée de l'approche usuelle des PCOP.

Les deux méthodes ci-dessus s'appuient sur l'utilisation de modèles atmosphériques qui décrivent les phénomènes physiques (chimiques et météorologiques) de l'atmosphère afin de calculer rapidement et de façon réaliste l'évolution des concentrations de photo-oxydants. Dans les ACV, on utilise généralement les PCOP de Derwent et al (1998) comme facteurs de caractérisation pour évaluer et agréger les émissions au sein de la catégorie d'impact « formation de photo-oxydants », en utilisant la formule suivante (Heijungs et al, 1992) :

$$\text{Formation de photo-oxydants} = \sum_x \text{PCOP}_x \times m_x \quad (1)$$

où m_x (kg) est la masse de la substance X libérée, PCOP_x le potentiel de création d'ozone photochimique de la substance X et la formation de photo-oxydants est l'indicateur exprimé en kg d'équivalents éthylène.

A l'origine, les potentiels de création d'ozone photochimique (PCOP) ont été développés afin d'évaluer divers scénarios d'émission pour les COV (Derwent et Jenkin, 1991). Le PCOP d'un COV est défini comme le rapport entre le changement de la concentration en ozone dû à un changement d'émission du COV et le changement de la concentration en ozone dû à un changement relatif de l'émission de l'éthylène (UNECE, 1990). Exprimé selon la formule :

$$POCP_x = 100 \times [a_x / b_x] / [a_{C_2H_4} / b_{C_2H_4}] \quad (2)$$

où a_x est le changement de la concentration en ozone dû à un changement de l'émission du composé X et de b_x l'émission de X intégrée dans le temps, avec le dénominateur exprimant ces paramètres pour l'éthylène, la substance de référence.

Pratiquement, le numérateur et le dénominateur sont calculés comme suit : quand des modèles atmosphériques sont employés pour déterminer la production d'ozone à partir d'une certaine émission de la substance X, deux simulations séparées sont lancées, l'une avec et l'autre sans émission supplémentaire de cette substance ; la quantité d'ozone produite par l'émission additionnelle de X est alors calculée comme la différence de concentration en ozone entre les deux scénarios, divisés par la quantité additionnelle de X.

1.4 - Limitations usuelles du concept de PCOP utilisé dans les ACV et portée de cette étude

Le concept de PCOP actuellement utilisé dans les ACV souffre de plusieurs limitations :

1°) d'abord, les PCOP récents ont été développés sur la base de scénarios européens régionaux (Derwent et al, 1998 ; Andersson-sköld et al 1992, 2000), mais le modèle atmosphérique qui a été employé est de type lagrangien. Un tel modèle considère une colonne d'air avec plusieurs couches (couche de mélange, couche résiduelle) se déplaçant le long d'une trajectoire de masse d'air. Cette approche néglige le mélange et la dilution horizontaux des polluants, dus aux différences verticales dans la vitesse et la direction de vent. Dans cette étude, nous proposons donc de prolonger l'approche des PCOP mais dans le cadre d'un modèle numérique Eulerien (i.e. un modèle atmosphérique tridimensionnel) qui permet de mieux décrire le transport de polluant sur l'Europe de l'ouest.

2°) en second lieu, les valeurs usuelles de PCOP sont basées sur une trajectoire typique de cinq jours décrivant le transport de masse d'air sur l'Europe. Cette échelle de temps courte est très sensible aux conditions initiales choisies alors qu'il est bien connu que des valeurs d'émission (NOx et COV) et les conditions météorologiques peuvent modifier complètement les réactions photochimiques du système atmosphérique étudié. Les conditions météorologiques (vents, température, taille de la couche de mélange, rayonnement) et les conditions initiales pour les polluants (notamment pour NOx et ozone) sont choisies pour représenter des valeurs typiques lors de conditions anticycloniques. Comme l'efficacité de formation d'ozone à partir de COV dépend fortement de tous ces facteurs, les valeurs de PCOP ainsi obtenues sont donc difficiles à extrapoler. Dans le contexte des ACV, la prise en compte d'un plus long horizon de temps peut être plus appropriée car les émissions qui sont agrégées dans les inventaires peuvent se produire à différents endroits et à différents moments. Dans cette étude, nous proposons donc de calculer des PCOP sur une échelle de temps beaucoup plus longue, à savoir sur une période 3 saisons estivales, en tenant compte de tous les modèles d'émission et de toutes les conditions météorologiques existant en Europe de l'ouest.

3°) ainsi que le montre l'équation 2, les valeurs de PCOP sont présentées en tant que valeurs relatives où le changement de la concentration en ozone dû à un certain polluant est divisé par le changement de la concentration en ozone dû à une émission équivalente d'éthylène. En fait, cette notion de « changement de concentration en ozone » se rapporte à une variable (disons ΔO_3) qui peut être définie de plusieurs façons. Généralement, selon les méthodes actuellement utilisées, cette variable (ΔO_3) est basée sur la différence entre la concentration quotidienne maximale en ozone le long de la trajectoire de masse d'air ou sur la différence à une certaine heure (toujours entre la simulation de référence et celle avec une émission additionnelle de COV). Dans cette étude, nous présentons d'autres définitions pour la variable cible ΔO_3 , plus appropriées du point de vue des impacts potentiels de l'ozone sur la santé humaine et sur les écosystèmes.

2 DESCRIPTION DU MODÈLE

Pour l'évaluation de PCOP sur l'Europe de l'ouest, nous avons employé le modèle CHIMERE à l'échelle européenne- (Schmidt et al, 2001, Vautard et al 2001) qui est principalement conçu pour fournir des prévisions quotidiennes concernant l'ozone et d'autres polluants au niveau de l'Europe de l'ouest et pour faire des simulations à long terme. Il s'agit d'un modèle tridimensionnel de chimie-transport (CTM), suffisamment simplifié pour tenir compte de longues simulations, mais assez réaliste pour tenir compte des simulations quantitatives de la distribution à grande échelle de l'ozone sur les régions continentales, sans utilisation de supers-ordinateurs. Ce modèle (version 200108) est amplement décrit sur le site Internet : <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere/CONT200108>. et dans la partie 1 de ce rapport.

3 – VALEURS DE PCOP POUR 15 ESPÈCES GAZEUSES

Dans cette étude, les PCOP ont été calculés pour 12 espèces de polluant : les 10 classes de COV représentées dans CHIMERE (APINEN, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₅H₈, CH₃CHO, CH₃COE, HCHO, NC₄H₁₀ et OXYL) ainsi que CO et NO_x. Le tableau 1 montre à quels COV renvoient chaque COV type. Les PCOP ont été calculés pendant une longue période précisément les trois saisons d'été (mai à août 1997 à 1999). Cette période mai-août correspond généralement au moment où les concentrations élevées en ozone peuvent causer un problème environnemental en Europe. Dans le scénario de base, les données d'entrée dans le modèle étaient la gamme entière des données d'émission et des conditions météorologiques se produisant au-dessus de l'Europe de l'ouest au cours des trois étés. Ce scénario permet d'estimer les PCOP sur Europe de l'ouest, indépendamment des états météorologiques et d'émission spécifiques à une période donnée (on introduit alors la notion de PCOP calculé de manière climatologique). Le choix d'un horizon de trois ans évite le biais spécifique créé par un été ensoleillé (pollution élevée) ou un été pluvieux (faible pollution). Les données d'émission étaient celles de la base de données EMEP pour 1998 ; nous avons considéré que les données d'émission restent constantes pendant cette période de 3 ans.

Une première série de calculs avec le modèle CHIMERE a permis de calculer les concentrations de fond en ozone sur l'ensemble du domaine modélisé. Dans le scénario de base, les valeurs obtenues pour le pic

quotidien d'ozone à la surface de la couche basse (c'est-à-dire à 25 m d'altitude) sont présentées dans le schéma 2 et montrent une variabilité spatiale élevée. Une répartition semblable a été obtenue pour des concentrations moyennes et quotidiennes en ozone. La valeur de PCOP pour un polluant particulier X (un sur les douze à l'étude) a alors été calculée en lançant une nouvelle simulation prenant en compte une émission supplémentaire de X. Dans ce sens, un accroissement relatif de 0.1% a été utilisé dans le modèle d'émission pour X à travers l'ensemble du domaine. Une autre simulation (appelée ci-après le TOTCOV) a été effectuée. L'émission de chaque espèce de COV a été augmentée dans la même proportion (0.1%) : cette simulation a permis de calculer une valeur de PCOP pour chacune des classes de COV. Il est à noter que l'amplitude choisie pour l'augmentation d'émission était entièrement arbitraire et n'affecte pas les résultats tant que les changements de l'ozone induits par les émissions supplémentaires restent dans une relation linéaire (ce qui a été vérifié).

Cette émission accrue de polluant a stimulé la formation additionnelle d'ozone par rapport à la situation de base. Cet accroissement d'ozone est d'abord calculé pour chaque point de grille du domaine et sur chaque intervalle de temps. Afin d'obtenir des valeurs climatologiques de PCOP représentatives pour Europe de l'ouest, ces augmentations en ozone ont ensuite été ramenées à une moyenne pour l'ensemble du domaine et moyennées ou additionnées pour la totalité de la période de simulation. Ces augmentations moyennées d'ozone ont été comparés aux augmentations correspondantes d'un hydrocarbure de référence, l'éthylène (éthène). Le PCOPx pour un polluant donné X a été en conséquence défini dans l'équation (4) comme :

$$\text{PCOPx} = \frac{\text{incrément de l'ozone avec le polluant X} \times 100}{\text{Incrément de l'ozone avec l'éthylène}} \quad (4)$$

pour un accroissement de 0.1% d'émission de X et d'éthylène dans le modèle.

Dans cette étude, nous avons différentes concentrations de fond pour la quantité de l'ozone afin de définir un l'incrément d'ozone utilisé dans l'équation (4). Deux d'entre elles sont classiques :

1°) la concentration quotidienne moyenne en ozone (verticalement intégrée du niveau du sol à 750 hPa e.g. environ 2.5 kilomètres) ;

2°) la concentration maximale quotidienne en ozone (pic d'ozone), encore au niveau du sol (hauteur 25 m).

Ces quantités, calculées pour chaque point de grille du domaine et pour chaque jour, peuvent être pertinentes pour estimer la formation de photo-oxydants sur l'ensemble du domaine. Nous avons également introduit de nouvelles définitions, plus appropriées en ce qui concerne des impacts potentiels de l'ozone sur la santé humaine et l'environnement. En Europe, plusieurs valeurs-seuil pour la concentration en ozone ont été définies par la directive 92/72/EEC¹ sur la pollution atmosphérique par l'ozone. Par exemple, le niveau critique nommé AOT40² (Accumulated Ozone exposure over a Threshold of 40 ppb : exposition cumulée de

¹ Directive du Conseil 92/72/EEC du 21 septembre 1992 sur la pollution atmosphérique par l'ozone [Journal officiel L 297, 13.10.1992]

² AOTx est une valeur cumulée exprimée en ppb.heures. Elle correspond au cumul des différences entre les concentrations horaires d'ozone supérieures ou égales à x ppb et x ppb, calculé sur une période donnée, en utilisant les

l'ozone au-dessus d'un seuil de 40 ppb) est employé pour décrire les impacts de l'ozone sur la végétation. Puisqu'une telle quantité peut être associée à une concentration en ozone (au niveau du sol), nous avons alors décidé d'employer la quantité AOT40 comme ligne de base pour le calcul de l'incrément de l'ozone dans l'équation (4). Nous pouvons dériver de la législation de l'UE deux autres variables qui peuvent être employées pour décrire les impacts de l'ozone sur la santé : AOT60 et AOT 90 (AOT60 correspond au seuil de protection de la santé, et AOT90 correspond au seuil d'information du public). Ainsi, les variables suivantes ont été également employées pour définir l'incrément en ozone utilisé dans l'équation (4) :

- 3°) la valeur AOT40 est associée à la concentration en ozone (au niveau du sol),
- 4°) la valeur AOT60 est associée à la concentration en ozone (au niveau du sol),
- 5°) la valeur AOT90 a associée à la concentration en ozone (au niveau du sol).

Par la suite, nous employons le terme générique "variable cible" pour nous référer à la concentration de base d'ozone (5 types de variables cibles sont ainsi décrites dans cette étude). Il est à noter que les valeurs cibles 1 et 2 sont ramenées à une moyenne pour l'ensemble de la période de simulation, tandis que les variables cibles 3, 4 et 5 sont cumulées pendant cette période. Pour chacune des variables cibles séparée de cible nous avons défini des PCOP correspondants à chacune des 12 espèces de polluants étudiés, à savoir : $POCP_{mean}$, $POCP_{peak}$, $POCP_{AOT40}$, $POCP_{AOT60}$, $POCP_{AOT90}$.

Les valeurs obtenues pour les PCOP sont indiquées dans le tableau 1 et sont discutées de manière détaillée dans le paragraphe ci-dessous. Ce tableau permet de conclure que les PCOP climatologiques obtenus représentent une mise à jour de valeurs antérieures (Derwent et al, 1996) et constituent une tentative de produire, à l'échelle de l'Europe, des valeurs plus appropriées indépendamment des conditions météorologiques et d'émission spécifiques à une période donnée.

valeurs des concentrations entre 8h00 et 20h00. Les niveaux de l'ozone inférieurs à X ppb ne sont pas inclus dans AOTx (à 20°C et à 1013 mb pression, 1ppb de l'ozone est équivalent à 2 µg/m³).

Espèce Chimique (composé de MELCHIOR)	Item correspondant dans les inventaires de cycle de vie	POCP _{mean}	POCP _{AOT40}	POCP _{AOT60}	POCP _{AOT90}	POCP _{peak}
CO	Oxyde de carbone	2.0	1.9	2.3	2.2	1.8
C2H6	Éthane	2.1	3.3	4.8	5.9	3.1
NC4H10	D'Autres Alcanes	10	15	19	22	14
C2H4	Ethène (éthylène)	100	100	100	100	100
C3H6	D'autres alcènes	67	75	82	91	76
C5H8	Isoprène	23	33	39	30	29
APINEN	Terpènes	2.2	11	15	16	9
Oxyl	Composés aromatiques HC, Phénols	44	53	59	68	54
HCHO	Formaldehyde	41	43	40	45	43
CH3CHO	D'autres aldéhydes	6.3	11	20	23	11
CH3COE	Cétones	6.7	14	17	21	14
TOTCOV	COV Total	21	27	32	34	26
NOx	Oxydes d'azote	95	59	66	27	50

Tableau 1 : Valeurs climatologiques des PCOPs sur Europe de l'ouest.

4 - DISCUSSION

4.1 – PCOP Climatologiques

Les PCOP pour un COV donné sont significativement différents selon la variable cible choisie (concentration en ozone, pic d'ozone, AOT40, AOT60 ou AOT90) pour calculer l'incrément d'ozone : par exemple, les PCOP pour les alcanes couvrent la gamme 10-22, de la valeur la plus basse (10) pour le PCOP_{moyen} à la valeur la plus élevée (22) pour PCOP_{AOT90} ; cette amplitude de variations est beaucoup plus importante pour NOx (27 à 95). En dépit de l'amplitude des variations entre les différentes approches utilisées pour calculer les PCOP (notamment les PCOP_{moyen}, PCOP_{pic}, PCOP_{AOT40}, PCOP_{AOT60} et PCOP_{AOT90}), toutes ces approches fournissent des PCOP qui montrent la même progression : La CO < C2H6 < APINEN < CH3CHO < CH3COE < NC4H10 < C5H8 < HCHO < OXYL < C3H6 < C2H4. Par contre, les NOx paraissent plus difficiles à positionner sur cette échelle, parce que les PCOP obtenus varient fortement en fonction de la variable cible considérée.

Bien que les valeurs présentées dans le tableau 1 aient été calculées sur trois saisons estivales, nous avons également fait les calculs sur des étés isolés. Pour la plupart des espèces de COV, les valeurs de PCOP obtenues pour chaque saison d'été étaient généralement semblables aux valeurs de PCOP obtenues pour l'ensemble des trois étés. Cette observation confirme la robustesse de nos valeurs "climatologiques". Etonnamment, les valeurs de PCOP obtenues pour quelques espèces (C3H6, CH3CHO, HCHO, NOx et OXYL), pendant une saison particulière (1999) étaient très différentes par rapport aux PCOP calculés au cours des trois étés ; la variation la plus importante a été obtenue pour NOx dont le PCOP_{AOT90} était négatif en 1999 tandis que sa valeur moyenne au cours des trois saisons était 27. Nous devons donc conclure à la nécessité de prendre en compte – comme cela a été effectué dans ce travail- plusieurs années pour le calcul

des PCOP climatologiques dans le but d'estimer les PCOP sur Europe de l'ouest de manière indépendante des situations météorologiques et d'émission spécifiques à une période donnée.

4.2 – Pertinence environnementale des PCOP

Comme discuté précédemment, nous avons employé plusieurs principes pour définir l'incrément d'ozone utilisé dans l'équation (4). Le tableau 2 donne un aperçu des aspects environnementaux qui pourraient être associés à chacune des valeurs cibles considérées dans cette étude. Les deux premières valeurs cibles sont directement liées aux variables physiques (valeur d'ozone maximale quotidienne ou moyenne). Les trois autres sont plus complexes, dans la mesure où elles correspondent à la quantité cumulée au-dessus de certaines valeurs- seuil qui ont été définies pour les dommages subis par la végétation et la santé (respectivement AOT₄₀ et AOT₆₀). Le dernier PCOP correspond à l'ozone accumulé au-dessus de 90 ppb (AOT₉₀), sachant que 90 ppb est la valeur seuil pour laquelle le public doit être informé d'un risque de pollution à l'ozone.

	Méthode de calcul de l'incrément d'ozone	Incidences sur l'environnement	
POCP _{mean}	moyenne quotidienne de concentration en ozone (verticalement intégrée du niveau du sol à 750 hPa soit environ 2.5 km)	- changement marginal de la composition atmosphérique - aucune relation directe avec des problèmes environnementaux ou de santé	Impact physique
POCP _{peak}	concentration maximale quotidienne en ozone (pic d'ozone), encore au niveau du sol (hauteur 25 m)	- changement marginal de la composition atmosphérique au maximum quotidien de pollution - impact hypothétique sur la santé (non prouvé) - aucune relation directe entre des problèmes environnementaux ou de santé et l'exposition à une courte période très polluée (pic de pollution)	Impact physique et impact hypothétique sur la santé à court terme
POCP _{AOT40}	concentration horaire cumulée en ozone au-dessus du seuil de 40 ppb au niveau du sol (hauteur de 25 m), sur l'ensemble de la période estivale	- changement marginal cumulé (au-dessus du seuil) de la composition atmosphérique - seuil défini en fonction des dommages sur les plantes et les récoltes - exposition à long terme (une période d'été) à une période faiblement polluée (au-dessus de ppb 40)	Impact potentiel sur l'environnement
POCP _{AOT60}	concentration horaire cumulée en ozone au-dessus du seuil de 60 ppb au niveau du sol (hauteur de 25 m), sur l'ensemble de la période estivale	- changement marginal cumulé (au-dessus du seuil) de la composition atmosphérique - seuil défini en fonction des dommages sur la santé - exposition à long terme (une période d'été) à une période moyennement polluée (au-dessus de ppb 60)	Impact potentiel sur la santé
POCP _{AOT90}	concentration horaire cumulée en ozone au-dessus du seuil de 90 ppb au niveau du sol (hauteur de 25 m), sur l'ensemble de la période estivale	- changement marginal cumulé (au-dessus du seuil) de la composition atmosphérique - seuil défini en fonction des dommages sur la santé - exposition à long terme (une période d'été) à une période très polluée (au-dessus de ppb 90)	Impact potentiel sur la santé

Tableau 2 : Interprétation des différentes valeurs de PCOP présentées dans cette étude.

4.3 – Dépendance des PCOP à l'égard du mécanisme chimique

Nous avons vérifié que les valeurs de PCOP obtenues pour les COV augmentent pour la plupart avec leur réactivité vis-à-vis du radical OH (qui conditionne leur dégradation chimique) (Darnall et al, 1976) (à l'exception de APINEN, C₂H₄, C₅H₈, CH₃CHO, mais dans ces cas les variations peuvent plus ou moins

être expliquées par la différenciation spatiale de l'émission de NO_x au-dessus du domaine modélisé). En outre, d'autres raisons conduisent à vérifier dans quelle mesure les PCOP obtenus dans cette étude dépendent du mécanisme chimique mis en application. Le calcul du PCOP a donc été refait avec la version complète de MELCHIOR (au lieu de la version simplifiée) sur une période courte (5 jours, du 06/08/1998, 00h au 11/08/1998, 23h). Excepté pour NO_x, les PCOP calculés avec la version complète de MELCHIOR étaient très semblables à ceux calculés avec la version simplifiée utilisée pour le calcul des PCOP climatologiques ; la plus grande différence était en-dessous de 20 (sur une échelle absolue pour le PCOP_{AOT90}) et en général en-dessous de 10 (pour les autres PCOP). Pour NO_x, les différences étaient supérieures à 40. Par conséquent, excepté pour NO_x, les valeurs de PCOP peuvent être considérées comme tout à fait robustes en ce qui concerne les mécanismes chimiques examinés.

4.4 – La dépendance de PCOP à l'égard des émissions locales de NO_x et de COV (variabilité spatiale)

La représentativité spatiale des valeurs de PCOP ont déjà été largement discutées dans la partie 1 de ce rapport. Nous ne revenons pas dessus, excepté pour rappeler les principales conclusions concernant les émissions de NO_x.

NO_x est le seul composé ayant un PCOP négatif au niveau de grands secteurs, particulièrement dans les régions où les émissions sont élevées comme en Europe du nord-est. Dans les régions où les émissions sont les plus faibles, dans la partie méridionale du domaine modélisé, des valeurs de PCOP supérieures à 100 sont fréquemment rencontrées. Cette grande variabilité spatiale des valeurs de PCOP pour NO_x indique qu'il est particulièrement difficile d'appliquer ce concept aux NO_x.

4.5 – Comparaison des valeurs de POCP avec des études précédentes

Le tableau 3 indique les valeurs de PCOP obtenues par des études antérieures et celles obtenues par cette étude (dans les dernières colonnes).

Espèce de polluant (composé de MELCHIOR)	Item correspondant dans l'inventaire de cycle de vie	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	POCP _{mean}	POCP _{peak}	POCP _{AOT90}
CO	Oxyde de carbone	-	3	-	-	-	2	2	2
C2H6	Éthane	8	14	12	3	6	2	6	5
NC4H10	D'autres alcanes	41	60	35	16	32	10	22	19
C2H4	Ethène (éthylène)	100	100	100	100	100	100	100	100
C3H6	Autres alcènes	103	108	112	139	90	67	91	82
C5H8	Isoprène	-	118	109	-	-	23	30	39
APINEN	Terpènes	-	-	-	-	-	2	9	16
Oxyl	Composés aromatiques HC, Phénols	67	83	105	67	75	44	54	68
HCHO	Formaldéhyde	42	55	52	115	53	41	43	45
CH3CHO	Autres aldéhydes	53	65	64	68	56	6	11	23
CH3COE	Cétones	42	51	37	49	44	7	14	21
TOTCOV	COV Total	-	-	-	-	-	21	26	34
NO _x	Oxydes d'azote	-	-	-	-	-	95	50	27

Tableau 3 : Valeurs de PCOP (1) Derwent et Jenkins, 1991 (concentration européenne en ozone sur trois trajectoires, moyenne de 5 jours ; (2) Derwent et al, 1996 (concentration en ozone en UK, moyenne de 5 jours ; (3) Derwent et al 1998 (concentration en ozone en UK moyenne sur 5 jours) ; (4) Andersson-Sköld et Holmberg, 2000 ; (concentration en ozone à Londres, moyenne sur 36h) ; (5) Andersson-Sköld et Holmberg, 2000 ; (concentration de fond en ozone en Europe, moyenne sur 96h) ; $POCP_{mean}$, $POCP_{peak}$, and $POCP_{AOT90}$: cette étude (concentration de fond en ozone Europe, moyenne sur 3 étés).

Les PCOP calculés dans cette étude étaient généralement inférieurs aux PCOP calculés dans des études précédentes. Dans les études précédentes, mais pas ici, les PCOP ont été calculés dans des conditions météorologiques particulières (conditions anticycloniques) ou des niveaux d'émission (dans la plupart des émissions élevées) connus pour être optimaux en ce qui concerne la formation d'ozone. En dépit des variations quantitatives des valeurs de PCOP entre cette étude et les études antérieures, il est important de souligner la bonne concordance dans le classement relatif des espèces de polluant.

4.6 – Influence sur les résultats d'ACV

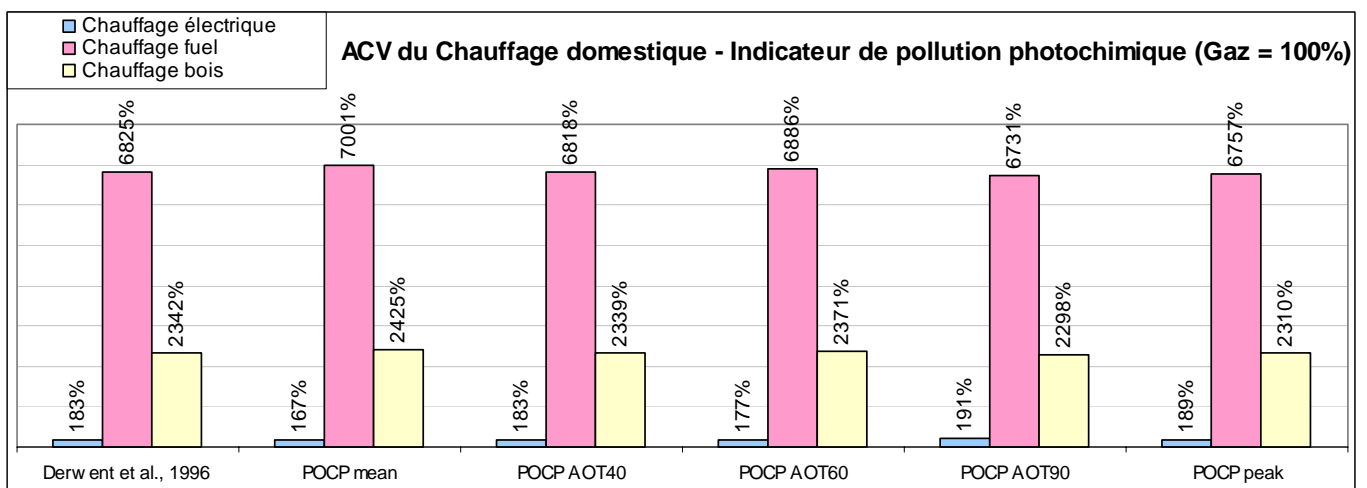
Dans cette section, l'indicateur de pollution photochimique a été calculé à partir d'inventaires d'ACV publiques, en utilisant ou bien les anciens facteurs de caractérisation (Derwent et al, 1996) ou bien les nouveaux facteurs proposés dans la présente étude (POCP_{mean}, POCP_{AOT40}, POCP_{AOT60}, POCP_{AOT90}, POCP_{peak}). L'exercice a été effectué sur deux jeux de données d'inventaire :

- ACV du chauffage domestique ;
- ACV d'une peinture routière.

Chauffage domestique

Système : chauffage domestique	Inventaire du cycle de vie	Source	Software
chauffage électrique	Electricity UCPTTE, BUWAL, ETH	BUWAL 250 (1996)+ETH-ESU, Zurich, Switzerland	SIMAPRO 5.1
chauffage au fuel	Heat from petrol (unleaded)		
chauffage au gaz naturel	Heat from gas		
chauffage au bois	Heat from wood		

Chauffage domestique									
Unité fonctionnelle : 100 GJ de chaleur chez l'utilisateur		Chauffage électrique	chauffage fuel	chauffage gaz	chauffage bois	Chauffage électrique	Chauffage fuel	Chauffage gaz	Chauffage bois
Derwent et al., 1996	<i>g ethylene eq.</i>	163,0	6095,8	89,3	2092,0	183%	6825%	100%	2342%
POCP _{mean}	<i>g ethylene eq.</i>	95,3	4005,7	57,2	1387,6	167%	7001%	100%	2425%
POCP _{AOT40}	<i>g ethylene eq.</i>	103,8	3862,9	56,7	1325,2	183%	6818%	100%	2339%
POCP _{AOT60}	<i>g ethylene eq.</i>	119,5	4649,7	67,5	1601,0	177%	6886%	100%	2371%
POCP _{AOT90}	<i>g ethylene eq.</i>	128,0	4506,8	67,0	1538,6	191%	6731%	100%	2298%
POCP _{peak}	<i>g ethylene eq.</i>	102,8	3679,0	54,5	1257,9	189%	6757%	100%	2310%



Les **valeurs absolues** associées à l'indicateur de pollution photochimique diffèrent de 27% à 75% selon que l'on considère les anciens facteurs de caractérisation (Derwent et al., 1996) ou bien les nouveaux, selon la variable cible considérée (AOT40, AOT60, AOT90, pic d'ozone, ou concentration moyenne d'ozone) : par ex. 163 g eq. Ethylène pour le chauffage électrique calculé

avec les anciens facteurs vs 128 g eq. Ethylène pour le chauffage électrique calculé avec les nouveaux facteurs dans el cas AOT90.

Cette différence ne doit toutefois pas masquer la **très grande cohérence observée dans les valeurs relatives** des diverses ACV comparées. Ainsi, lorsque les résultats de l'ACV du système gaz servent de base 100, on constate que les écarts entre les différents systèmes de chauffage sont très proches quelle que soit l'origine des facteurs de caractérisation (Derwent ou bien notre étude).

Par ex. le chauffage électrique génère un impact potentiel 1,83 fois plus élevé que le chauffage gaz lorsque l'indicateur est calculé avec les anciens facteurs de caractérisation ; il est de 1,67 à 1,91 fois plus élevé lorsque l'indicateur est calculé avec les nouveaux facteurs de caractérisation (1,67 avec la variable cible : concentration moyenne d'ozone ; et 1,91 avec AOT90).

En conclusion, du point de vue des ACV **les nouveaux facteurs de caractérisation proposés dans cette étude ne modifient pas la hiérarchie des systèmes** de chauffage domestique comparés.

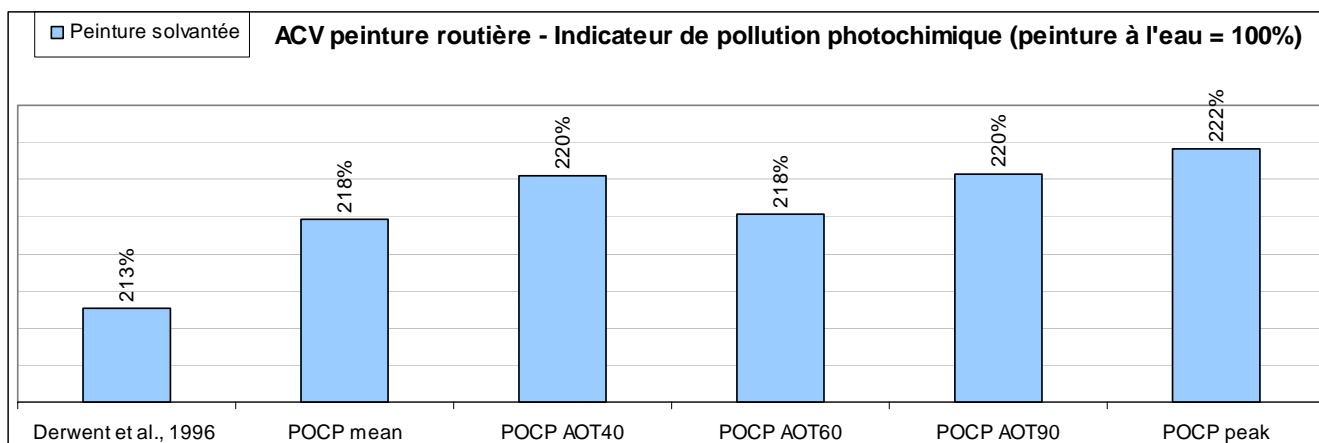
Peinture routière

Système : peinture routière	Inventaire du cycle de vie	Source
Peinture à l'eau	Résultats d'une ACV réalisée par BIO IS pour l'ADEME	
Peinture solvantée		

Peinture routière

UF : 100 m2 de revêtements recouverts, pendant 1 an		Peinture à l'eau	Peinture solvantée
<i>Derwent et al., 1996</i>	<i>g ethylene eq.</i>	14,8	31,6
POCP _{mean}	g ethylene eq.	8,5	18,4
POCP _{AOT40}	g ethylene eq.	8,4	18,5
POCP _{AOT60}	g ethylene eq.	10,2	22,3
POCP _{AOT90}	g ethylene eq.	10,1	22,3
POCP _{peak}	g ethylene eq.	8,0	17,8

Peinture à l'eau	Peinture solvantée
100%	213%
100%	218%
100%	220%
100%	218%
100%	220%
100%	222%



Dans le cadre de cette ACV comparative entre peinture routière à l'eau et solvantée, on remarque ici aussi que les **valeurs absolues** associées à l'indicateur de pollution photochimique diffèrent selon que l'on considère les anciens facteurs de caractérisation (Derwent et al., 1996) ou bien les nouveaux.

Toutefois, il est ici remarquable de noter que l'écart entre les 2 systèmes comparés (peinture à l'eau vs solvantée) est quasiment constant : + 213% dans le cas des anciens facteurs (Derwent, 1996) vs +220% avec les facteurs proposés dans cette étude.

5 - CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Ce travail propose un nouvel ensemble de facteurs de caractérisation pour évaluer la catégorie d'impact formation de photo-oxydants dans les ACV. A l'avenir, il est recommandé d'employer les valeurs climatologiques de PCOP calculés dans cette étude, plutôt que les anciens facteurs de caractérisation (Derwent et al, 1996). Ces valeurs sont représentatives de la distribution moyenne des profils météorologiques et d'émission sur Europe de l'ouest, indépendamment des états météorologiques et d'émission spécifiques à une période ou à un endroit donnés. Un autre avantage des $PCOP_{AOT40}$, $PCOP_{AOT60}$ et $PCOP_{AOT90}$ introduits dans cette étude est aussi leur pertinence vis-à-vis des impacts potentiels de l'ozone sur la santé humaine et sur les écosystèmes. Cette étude a également montré que les valeurs de PCOP affichent une variabilité spatiale significative en Europe de l'ouest. Ainsi, l'utilisation des valeurs précédemment obtenues pour des conditions rencontrées en Europe du nord-ouest n'est pas satisfaisante. Les plus grandes différences spatiales ont été obtenues pour NOx où même le signe de la valeur de PCOP change selon la région. Pour NOx, la méthode pour dériver des valeurs de PCOP était moins robuste. Pour cette espèce, nous ne recommandons pas l'utilisation de valeur de PCOP dans un contexte d'évaluation des impacts dans les ACV.

ANNEXE –Article soumis à Int. J. LCA

Photochemical ozone creation potentials : a new set of characterization factors for different gas species at the scale of the western Europe.

Eric Labouze¹, Cécile Honoré², Lamya Moulay¹, Bénédicte Couffignal³, and Matthias Beekmann²

¹BIO Intelligence Service S.A., Ivry-sur-Seine, France

²Service d'Aéronomie du CNRS, Institut Pierre Simon Laplace, Université Pierre et Marie Curie, Paris, France

³Association RECORD (Réseau Coopératif de Recherche sur les Déchets), Villeurbanne, France

Corresponding author : Eric Labouze ; e-mail : elabouze@biois.com

Abstract

Photochemical ozone creation potentials (POCPs) typically used in life cycle impact assessment to address the impact category “photo-oxidant formation” do only provide factors for particular volatile organic compounds and do not take into account background concentrations and meteorological conditions. However, the formation of ozone from volatile organic compounds (VOCs), carbon monoxide (CO) and nitrogen oxides (NO_x) is highly dependent of the background pollutant concentrations (NO_x and VOCs) and meteorological conditions. This study introduces an improved set of POCPs, more relevant with respect to potential impacts of ozone on human health and environment. For the computation of these quantities at the scale of Western Europe, independently of meteorological and emission condition specific to a given period or location, a Eulerian chemistry-transport numerical model (CHIMERE-continental) has been implemented over three summer seasons, in a climatological way. POCPs have been evaluated for ten VOCs species (including the whole VOC group), CO and NO_x. The coherence of this new set of POCP values with previous studies has been checked.

Keywords : Photo-oxidant formation; photochemical ozone creation potentials (POCP); climatological POCP; Life Cycle Impact Assessment (LCIA); LCIA; characterization factors; photochemical atmospheric model.

1 - INTRODUCTION

A life cycle impact assessment (LCIA) has been defined by the Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC 1993a, 1993b and 1997) and the International Standard Organization (ISO 1999) as a relative approach based on a functional unit for characterizing and assessing the potential effects of the environmental burdens (resources used and emissions released) identified in a life cycle inventory (LCI). As stated by ISO (1999), an LCIA consists of three mandatory elements (scoping including impact category and model selection, classification, and characterization), which can be followed by four optional elements (normalization, grouping, weighting, and data quality analysis). This paper deals with the characterization element of LCIA, which includes modelling, quantification, and aggregation of inventory data within a particular impact category. The aim of this paper is to improve the characterization of photo-oxidant formation (i.e. tropospheric ozone formation) in LCIA.

The presented study was initiated by RE.CO.R.D (French research network on solid waste) for suggesting an improved set of characterization factors for photo-oxidant formation in LCIA to industry members of RE.CO.R.D (RECORD, 2002).

1.1 - Tropospheric ozone

Photo-oxidant formation, also known as summer smog since about 50 years (McCabe et al., 1952), is generally regarded as one of the impact categories to be considered in the impact assessment. Photo-oxidant formation is the formation of reactive chemical compounds such as ozone by the action of sunlight on certain primary pollutants. On the regional scale, these reactive compounds may be injurious to human health and ecosystems and may also damage crops. Efforts are made all over Europe to deal with the tropospheric ozone problem both on a European and a local scale. Within the framework of the convention on transboundary air pollution (UNECE/LRTAP nitrogen protocols), the ozone problem is a topic of highest priority together with acidification.

1.2 - On photo-oxidant formation

Photo-oxidants such as ozone may be formed in the troposphere under the influence of ultraviolet light, through photochemical oxidation of Volatile Organic compounds (VOCs) and carbon monoxide (CO) in the presence of nitrogen oxides (NO_x). It is the combination of the three essential factors (UV radiation, reactive volatile organic compounds and CO, and reactive nitrogen oxides) which makes a real environmental problem and a threat to human health and the environment.

Photo-oxidant formation is a difficult impact category for several reasons. Many VOCs undergo rather similar reactions in the atmosphere but each individual species has its own reaction path. The production of ozone caused by a certain VOC depends on the chemical and meteorological conditions of the environment into which the VOC is emitted. The very same VOC may give a high ozone production under conditions with higher NO_x concentrations, and a low ozone production where the availability of NO_x is critical (Carter, 1994; Bowman and Seinfeld, 1994ab). Atmospheric NO_x levels depend on many factors, including the emission patterns, the strength of dispersion and on chemical loss. Furthermore, VOCs which during their photolytic degradation produce many radicals will speed up the oxidation of all other VOC present and thus increase the ozone production. Thus high radiation intensity will increase the efficiency of VOC's to produce ozone. Therefore, a large spatial and temporal variability in the ozone creation potential of each VOC is expected.

1.3 - State of art in LCIA

The numerous atmospheric species of VOCs vary widely in their contribution to photo-oxidant formation. Today, two basic methods are available for comparing the ozone creation potential of different species of VOCs, based on :

1. Photochemical Ozone Creation Potentials (POCPs, e.g. Derwent & Jenkin, 1991, updated in Derwent et al., 1998), which are developed for the European situation, taking into account average concentration levels of the relevant substances concerned.
2. Incremental Reactivity (e.g. Carter, 1994), developed in the US, adapted to conditions of maximum oxidant creation.

Note a third method used in Eco-indicator 99 (Goedkoop & Spriensma, 1999) has also been proposed (Hofstetter, 1998), but it is directly derived from the current POCPs approach.

The two above methods include the use of atmospheric models. Atmospheric photochemical models describe the chemical and meteorological features of the atmosphere and are used to study atmospheric processes. In LCIA, the POCPs of Derwent et al. (1998) are widely used all over the world, as a characterisation factor to assess and aggregate the emissions for the impact category photo-oxidant formation (Heijungs et al., 1992) :

$$\text{Photo-oxidant formation} = \sum_x \text{POCP}_x \times m_x \quad (1)$$

where m_x (kg) is the mass of substance X released, POCP_x the photochemical ozone creation potential of the substance and Photo-oxidant formation is the indicator result, which is expressed in kg ethylene-equivalents.

Photochemical Ozone Creation Potentials (POCPs) were originally developed to assess various emission scenarios for VOCs (Derwent & Jenkin, 1991). A UN protocol defined the POCP of a VOC as the ratio between the change in ozone concentration due to a change in the emission of that VOC and the change in the ozone concentration due to an equally relative change in the emission of ethylene (UNECE, 1990). Expressed as a formula :

$$\text{POCP}_x = 100 \times [a_x / b_x] / [a_{\text{C}_2\text{H}_4} / b_{\text{C}_2\text{H}_4}] \quad (2)$$

where a_x is the change in ozone concentration due to a change in the emission of compound X and b_x the integrated emission of X up to that time, with the denominator containing these parameters for ethylene, the reference substance.

Practically, the numerator and the denominator are calculated as following : when atmospheric models are used to determine the ozone production from a certain substance X emission, two separate simulations are run, one with and one without an extra emission of that substance; the amount of ozone which is produced through the additional emission of X is then calculated as the difference in ozone concentration between the two scenarios, divided by the amount of extra X added.

1.4 - Current limitations of the POCP concept used in LCIA and scope of our study

The POCP concept as currently in used in LCIA suffers from several limitations:

1°) First, recent POCPs were developed on the basis of regional European scenarios (Derwent et al., 1998; Andersson-sköld et al. 1992, 2000), but the atmospheric photochemical model which has been used is a Lagrangian one, i.e. considering a column of air with several layers (mixing layer, residual layer) moving along an air mass trajectory. This approach neglects horizontal mixing and dilution of pollutants, due to the vertical differences in the wind speed and direction. In this study, we therefore propose to extend this approach in the framework of a numerical Eulerian model (i.e. a three-dimensional atmospheric model) which permits to describe in a best way the pollutant transport above West-Europe.

2°) Second, the current POCP values are based on a typical 5-day trajectory describing air mass transport above Europe (note the Incremental Reactivity approach is based on a time span of at most one day). This short time scale is very sensitive to the chosen initial conditions whereas it is well known that emission values (NO_x and VOCs) and meteorological conditions are able to completely modify the photochemical pathway of the atmospheric system under study. Meteorological conditions (winds, temperature, height of the mixing layer, radiation) and initial conditions for pollutants (namely for NO_x and ozone) are chosen to represent typical values during anticyclonic fair weather conditions. As the efficiency of ozone build-up from VOC's strongly depends on all these factors, the POCPs values obtained in such a way are therefore difficult to generalize. With respect to the LCA context, a longer term may also be more relevant because emissions which are aggregated in the inventory may occur at different place and time locations. In this study, we therefore propose to compute POCPs over a much longer time scale, namely over a time period of 3 summer seasons, taking into account the whole range of emission patterns and meteorological conditions occurring above Western Europe.

3°) As shown in equation 2, the POCP values are presented as relative values where the change in ozone concentration due to a certain pollutant is divided with the change in ozone concentration due to an equally large emission of ethylene. Actually, this notion of "change in ozone concentration" refers to a variable (let us say ΔO_3) which can be defined in several manners. Generally, in the methods currently used, this variable (ΔO_3) is based on the difference in daily maximum ozone concentration along the air mass trajectory or on the difference at a certain hour (always between a reference simulation and one with extra emissions of VOC). In this study, we introduce other definitions for the target variable ΔO_3 , more relevant with respect to potential impacts of ozone on human health and ecosystems health.

2 – MODEL DESCRIPTION

For the estimation of POCPs on Western Europe, we have used the European-scale CHIMERE model (Schmidt et al., 2001, Vautard et al. 2001) which is primarily designed to produce daily forecasts of ozone and other pollutants over Western Europe and make long-term simulations. It is a 3-dimensional chemistry-transport model (CTM), simplified enough to allow for long simulations, but realistic enough to allow for quantitative simulations of the large-scale ozone distribution over continental areas, without the use of super-computers. This model (version 200108) is fully described on the internet at: <http://euler.lmd.polytechnique.fr/~chimere/CONT200108>. Developments required for the computation of POCPs are hereafter presented.

CHIMERE is based on the mass continuity equation for the concentrations of chemical species in every box of a given grid:

$$\frac{\delta c}{\delta t} + \nabla(\mathbf{u}c) = \nabla(\mathbf{K}\nabla c) + P - L \quad (3)$$

In this equation, characteristic for the Eulerian approach (see Seinfeld and Pandis, 1998), c is a vector containing the concentrations of all model species for every grid box, \mathbf{u} is the three dimensional wind vector, \mathbf{K} the tensor of eddy diffusivity and P and L represent production and loss terms due to chemical reactions, emissions and deposition. In the following sections, the main features of the model are presented. To keep the description brief, wherever possible the reader is referred to existing literature.

2.1 - Model domain and grid

In the horizontal, the model uses a cartesian latitude-longitude grid. The grid size of the model is 1/2 degree (both zonal and meridional). The number of zonal cells is 65 and the number of meridional cells is 33. The center of the Southernmost+Westernmost cell is located at 10 degree W and 40.5 degree N. The Northernmost+Easternmost cell is located at 22E and 56.5N. Horizontal resolution is approximately corresponding to EMEP emissions resolution and most large-scale numerical meteorological models resolution. In the vertical, the model uses 5 layers covering the boundary layer and the lower part of the free troposphere, from 0 to about 2500 m (the model top is a pressure level, namely the 750 hPa level). For the present study, the total number of grid points is thus: $65 \times 33 \times 5 = 10725$ points, as shown in figure 1.

2.2 - Production and loss fluxes

Chemical mechanism

The chemical mechanism used in CHIMERE is MELCHIOR (Lattuati, 1997) which original scheme describes more than 300 reactions of 80 gaseous species; it is adapted from the original EMEP mechanism (Simpson, 1992). All rate constants are updated according to Atkinson et al. (1997) and DeMore et al. (1997). In order to reduce the computing time for long-time simulations a reduced mechanism with 44 species and 116 reactions is derived from MELCHIOR (Derognat, 1998 and 2002). A list of the model species and of the complete set of chemical reactions of this reduced mechanism which is applied in the long-term simulation under study is presented on the internet (<http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere/CONT200108/>; then click on the section “chemical mechanism”).

Transport

All the considerations related to horizontal transport, vertical transport, turbulent mixing and dry deposition, are detailed in Schmidt et al. (2001). Let us say briefly that advection is performed by the PPM (Piecewise Parabolic Method) 3d order scheme. Vertical mixing is parameterized by a diffusion depending only on the height of the boundary layer, which is calculated from Richardson number profiles. Photolytic rates are attenuated as a function of cloudiness.

Numerical resolution

The numerical method for the temporal solution of the stiff system of partial differential equations (3) is adapted from the second-order TWOSTEP algorithm originally proposed by Verwer (1994) for gas phase chemistry only. In this study, the time step (i.e. the value of Δt in equation 3) between two reactualizations of the concentrations of all model species for every grid box is 300 seconds; the same time step (300 s) was used to reactualize the meteorological data.

2.3 - Input data into the model

Meteorological input : The CHIMERE model requires meteorological input variables; these are 3D data : Horizontal wind (transport), Temperature (chemistry), Density (chemistry and transport), Specific humidity (chemistry), Height of model layers (model geometry); and 2D data : Temperature at 2m (deposition, biogenic emissions), Photolysis attenuation due to clouds (chemistry/photolysis),

Low cloud fraction (mixing), Richardson number (deposition), Convective precipitation (mixing), Boundary layer heights for urban and non-urban cases.

It was decided to use operationally available meteorological forecast data as input. For the present study, data from the European Center for Medium Range Weather Forecast (ECMWF) are used, which are calculated by a model available on the same $0.5^\circ \times 0.5^\circ$ horizontal grid that is used in CHIMERE. The number of vertical levels of ECMWF model between 0 and 2500 m is about 10. The data are averaged within the CHIMERE model layers, except for the first layer where data from the first ECMWF layer are used without interpolation. The time resolution of the data which are used is six hours. An exception is made for the temperature fields (three hours) in order to avoid an insufficient determination of stability parameters encountered with 6-hourly data.

Emission data : CHIMERE requires input emission for 15 model species (13 anthropic emissions and 2 biogenic emissions). These model species are : NO, NO₂, SO₂, CO, CH₄ methane, C₂H₆ (Ethane), NC₄H₁₀ (n-Butane), C₂H₄ (Ethene), C₃H₆ (Propene), C₅H₈ (Isoprene), OXYL (o-Xylene), HCHO (Formaldehyde), CH₃CHO (Acetaldehyde), CH₃COE (Methyl ethyl Ketone), and APINEN (α -pinene). Annual data of anthropogenic emissions for the four classes NO_x, SO₂, CO and non-methane volatile organic compounds (NMVOC) are taken from the EMEP data base for 1998 (<http://www.emep.int>). NMVOC emissions have then to be split into 10 classes represented within the models chemical mechanism. To this purpose, they are first distributed for each country into different broad activity sectors (traffic, solvents, industrial and residential combustion, others), according to data prepared by IER (Institute for Energy Economics and Rational Use of Energy, University of Stuttgart) in the framework of the EUROTRAC/GENEMIS project (GENEMIS, 1994). Second, for each sector, NMVOC emissions are split into 32 classes with similar structures and reactivity, following a classification of Middleton et al., 1990, and using VOC profiles again from IER. Third, VOCs from these 32 classes are aggregated into the 10 classes represented within CHIMERE, by applying mass and reactivity weighting as proposed by Middleton et al., 1990. Fourth, monthly, daily and hourly variations of the emissions are modelled by imposing respective variations available from the GENEMIS (1994) data base.

Biogenic emissions of isoprene and terpenes (affected to α -pinene in the chemical mechanism) are estimated from the SEI (Stockholm Environment Institute) land cover data base which details the fraction of different tree species over Europe on a 50 km grid (EMEP type), by using the spatial species distribution described in Simpson et al. (1999). The dependence on temperature and insulation is parameterized (Guenther, 1997).

Boundary and initial values : boundary concentrations are prescribed for fourteen species relevant for photo-oxidant formation and with longer lifetime (O₃, NO₂, CO, PAN, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, NC₄H₁₀, CH₃CHO, HCHO, HNO₃, H₂O₂, CH₃O₂H) using a climatology with monthly mean data from the global MOZART CTM (Hauglustaine et al., 1998) with a horizontal resolution of $2.8^\circ \times 2.8^\circ$ and about 10 vertical layers up to the model top of CHIMERE. The same climatological data are also used to initialize the model. The initial value problem is not of importance for the present study since the simulation is continuous and model results are used after a spin-off time of ten days, when the initial values do not affect anymore the results.

3 – POCP VALUES FOR 15 GAS SPECIES

In this study, the POCPs have been computed for 12 pollutant species: the 10 VOCs classes represented within CHIMERE (i.e. APINEN, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₅H₈, CH₃CHO, CH₃COE, HCHO, NC₄H₁₀ and OXYL) plus CO and NO_x. The readers are referred to table 1 to see for which broader classes of VOC compounds these model species stand for. These POCPs have been computed for a long period of time namely the three extended summer seasons 1997 to 1999, from May to August). This period from May to August generally corresponds to the time when large ozone concentrations can present an environmental problem for Europe. In the base case scenario, input data into the model were the whole range of emission patterns and meteorological conditions occurring above Western Europe over the three summers. This scenario has been studied, let us say in a climatological way, with the aim to estimate (temporally and spatially averaged) POCPs on Western

Europe, independently of meteorological and emission conditions specific to a given period. The choice of a 3-year time avoids the bias caused by either a specific sunny summer (with high pollution) or a raining summer (with low pollution). Emission data were those from the EMEP data base for 1998 ; we have considered that emission data stay constant during this 3 years period.

A first run of the CHIMERE model was implemented to calculate the ozone concentration baseline across the entire model domain. For instance, the values obtained for the near surface (at 25 m height) daily ozone peak in this base case scenario are given in figure 2 and show a high spatial variability. A similar mapping has been obtained for daily average ozone concentrations. The POCP value for a particular pollutant X (one out of the twelve under study) was then calculated by running a separate simulation with an extra emission of X. For that purpose, a relative incremental change of 0.1% was employed in the emission pattern for X across the entire model domain. A further simulation (called hereafter TOTVOC) has been performed where the emission pattern of every VOC species have been increased in the same proportion (0.1%) : this simulation has permitted to compute a POCP value for the entire VOC class. Note the choice of the magnitude of this extra emission increment was entirely arbitrary and does not affect the results as long as ozone changes induced by the extra emissions are in a linear range (which was verified to be true).

This increased pollutant emission stimulated additional ozone formation with respect to the base case and this incremental ozone amount is first calculated for each grid point within the model domain and each time step. In order to obtain climatological POCP values representative for Western Europe, these ozone increments were then averaged over the entire model domain and averaged or accumulated over the entire simulation period. These averaged ozone increments were compared with the corresponding increments for a reference hydrocarbon, taken to be ethylene (ethene). The POCP_x for a particular pollutant, X, was accordingly defined in equation (4) as :

$$\text{POCP}_x = \frac{\text{Ozone increment with the pollutant X}}{\text{Ozone increment with ethylene (ethene)}} \times 100 \quad (4)$$

for an incremental change of 0,1% in the emission pattern of X and ethylene.

In this study, we have used several baselines for ozone amount in order to define an ozone increment as used in equation (4). Two of them are classical:

1°) the average daily ozone concentration (vertically integrated from the ground level to 750 hPa e.g. about 2.5 km);

2°) the maximum daily ozone concentration (ozone peak), again at the ground level (25 m height).

These quantities are calculated for each grid point of the model domain and each day, and may be relevant to estimate the photo-oxidant formation over this domain. We have also introduced new definitions, more relevant with respect to potential impacts of ozone on human health and ecosystems health. In Europe, several threshold values for ozone concentration have been defined in Directive 92/72/EEC¹ on air pollution by ozone. For instance, the so called critical level AOT40² (Accumulated Ozone exposure over a Threshold of 40 ppb) is used to describe ozone damages to vegetation. Because such a quantity can be associated to an ozone concentration (at the ground level), we have then decided to use the quantity AOT40 as a baseline for the calculation of ozone increment in equation (4). We can derive from the EU legislation two other variables which can be used to describe ozone damages to health : AOT60 and AOT 90 (AOT60 corresponds to along term health protection threshold, and AOT90 corresponds more or less to the threshold in ozone concentration for information to the public for short term ozone exceedance). Thus, the following variables have also been used to define an ozone increment as used in equation (4) :

3°) the AOT40 value associated to ozone concentration (at the ground level),

¹ Council Directive 92/72/EEC of 21 September 1992 on air pollution by ozone [Official Journal L 297, 13.10.1992]

² AOT_x is an accumulated value given in ppb.hours and is calculated over a certain period of time as the sum of the exceedance of the ozone concentration above x ppb for daylight hours (from 8h00 to 20h00). Ozone levels below x ppb are not included in AOT_x. (at 20°C and 1013 mb pression, 1ppb of ozone is equivalent to 2 µg / m³).

- 4°) the AOT60 value associated to ozone concentration (at the ground level),
 5°) the AOT90 value associated to ozone concentration (at the ground level).

Hereafter, we use the generic term “target variable” to refer to the employed ozone amount baseline (5 types of target variables are thus described in this study). Please note that target values 1 and 2 are averaged over the simulation period, whereas target variables 3, 4 and 5 are accumulated during this period. For each separate target variable we have defined the corresponding POCP values for each of the 12 pollutant species under study, namely : $POCP_{mean}$, $POCP_{peak}$, $POCP_{AOT40}$, $POCP_{AOT60}$, $POCP_{AOT90}$.

Finally, the values obtained for the POCP index are given in Table 1 and are discussed in some detail in the paragraph below. The POCPs in this table, let us say climatological POCPs, update previous values (Derwent et al., 1998) and represent an attempt to generate the most appropriate and accurate scale for European conditions independently of meteorological and emission conditions specific to a given period.

Pollutant specie (MELCHIOR compound)	Corresponding item in life cycle inventory	$POCP_{mean}$	$POCP_{AOT40}$	$POCP_{AOT60}$	$POCP_{AOT90}$	$POCP_{peak}$
CO	Carbon monoxide	2.0	1.9	2.3	2.2	1.8
C2H6	Ethane	2.1	3.3	4.8	5.9	3.1
NC4H10	Other Alcanes	10	15	19	22	14
C2H4	Ethene (ethylene)	100	100	100	100	100
C3H6	Other alkenes	67	75	82	91	76
C5H8	Isoprene	23	33	39	30	29
APINEN	Terpenes	2.2	11	15	16	9
Oxyl	Aromatics HC, Phenols	44	53	59	68	54
HCHO	Formaldehyde	41	43	40	45	43
CH3CHO	Other aldehydes	6.3	11	20	23	11
CH3COE	Ketones	6.7	14	17	21	14
TOTVOC	Total VOC	21	27	32	34	26
NOx	Nitrogen oxides	95	59	66	27	50

Table 1 : Climatological values for POCPs on Western Europe.

4 - DISCUSSION

4.1 – Climatological POCPs

The POCPs for a particular VOC exhibit significant variations depending upon the ozone variable chosen (ozone concentration, ozone peak, AOT40, AOT60 or AOT90) for calculating the ozone increment : for instance, the POCPs for alkanes cover the range 10-22, from a lower value (10) for $POCP_{mean}$ to a higher value (22) for $POCP_{AOT90}$; this range is indeed much higher for NOx (27 to 95). Despite the amplitude of these variations between the different approaches used to compute POCPs (namely $POCP_{mean}$, $POCP_{peak}$, $POCP_{AOT40}$, $POCP_{AOT60}$ and $POCP_{AOT90}$), all these approaches generate POCPs which show the same progression : $CO < C2H6 < APINEN < CH3CHO < CH3COE < NC4H10 < C5H8 < HCHO < OXYL < C3H6 < C2H4$. Much difficult is the positioning of NOx within this scale, because it is highly dependent upon the ozone variable considered.

Although values given in table 1 have been computed over three extended summer seasons, we also have analysed individual summers. For most of the VOC species, the POCPs values obtained for each summer season were generally similar to the POCPs values over the whole three seasons. This observation confirms the robustness of our “climatological” values. Interestingly, for some species (C3H6, CH3CHO, HCHO, NOx and OXYL), the POCPs values obtained for a particular season (1999) were very different as compared to the POCPs calculated over the three seasons ; the most important variation was obtained for NOx which $POCP_{AOT90}$ was negative in 1999 while its average value over the three seasons was 27. We must therefore accept the need to consider a pattern of several

years for the computation of climatological POCPs with the aim to estimate (temporally and spatially averaged) POCPs on Western Europe, independently of meteorological and emission conditions specific to a given period ; however, the need to integrate more than three years for obtaining climatological values for NO_x remains questionable.

4.2 – Dependence of POCPs on chemical mechanism

We have checked that POCPs values obtained here for VOCs are, for the most part, linearly dependent on the so called OH reactivity (k_{OH}) (Darnall et al., 1976) of VOC classes (except for APINEN, C₂H₄, C₅H₈, CH₃CHO, but in that cases the variations can be more or less explained by the spatial differentiation of NO_x emission over the entire model domain). Furthermore, there are number of reasons to check whether the POCPs generated in this study are dependent on the implemented chemical mechanism. The calculation of the POCPs has therefore been repeated with the complete version of MELCHIOR (instead of the reduced one) over a short period of time (5 days, from 06 / 08 / 1998, 00h to 11 / 08 / 1998, 23h). Except for C₃H₆, C₅H₈, CH₃COE, N₄CH₁₀ and NO_x, the POCPs calculated with the complete version of MELCHIOR were very similar to those calculated with the reduced version used to compute climatological POCPs ; the maximum difference was 60% for the POCP_{peak} with respect to NO_x. Of more general interest, however, is the conclusion that for the POCP_{AOT90} the relative difference between POCPs calculated with the complete or the reduced version of MELCHIOR was lower than 20% for all the 12 chemical species under study. Therefore, the proposed POCP_{AOT90} values are quite robust to a major change in the chemical mechanism. We proposed thus to use the proposed climatological POCP_{AOT90} values in further LCIA (note AOT90 is a characteristic of polluted background conditions).

4.3 – Dependence of POCPs on local emissions of NO_x and VOCs (spatial variability)

Next, we address the spatial representativity of POCP values over the simulation domain in Europe. We limit the discussion here to the POCP values relative to daily ozone peaks (POCP_{peak}), but the major conclusions are similar for other target values (POCP_{mean}, POCP_{AOT40}, POCP_{AOT60} and POCP_{AOT90}). For all compounds, figure 3 shows a more or less pronounced spatial variability in the POCP values, proving that the POCP values given in table 1, which are spatially averaged over the entire domain model (Western Europe), are not representative of the local POCPs. In the following, these distributions are commented and tentative explanations given with respect to some pollutant species.

NC₄H₁₀ shows maximal POCPs, up to over 30, in the Adrian and Ligurian Sea. These enhanced values can be explained by the fact that NC₄H₁₀ is less reactive than ethene, thus its POCP tends to be maximal off-wind of large emission sources like the Po valley (Northern Italy), where ethene is already consumed, but where still enough NO_x is present to form ozone. On the contrary, over large part of Western and Central Europe, NC₄H₁₀ shows rather constant average values close to its average POCP of 14 (see table 1).

OXYL, C₃H₆ and HCHO show rather similar spatial patterns. They all are more reactive than ethene, thus, in contrary to NC₄H₁₀, they tend to show larger POCP values near strong emission sources present in Southern and Middle England, Benelux, Northern France, Western Germany and Northern Italy. Also more localised maxima as the Marseille region, Rome, Naples, Barcelona and Madrid are seen.

POCPs for isoprene (C₅H₈) are largest where its emissions are large with respect to anthropogenic emissions. This is the case especially for France and for parts of the Mediterranean area. Enhanced POCP values are also exported over the sea without isoprene emissions (Western Atlantic or Mediterranean Sea). Indeed, even if the isoprene atmospheric lifetime is very short (less than 1 h for OH attack during day-time), that of its oxidation products is larger (in the range of hours to days).

NO_x is the only compound showing negative POCP (blue colour in figure 3) over large areas , especially in the high emission regions in North West Europe. There, additional NO_x emissions indeed lead to smaller ozone peak values, mainly because NO₂ inhibits ozone production by trapping the OH radical (Sillman, 1999, Honoré et al., 2000). This effect is comparatively less pronounced over the Po valley, where radiation and thus radical production is larger than over North-Western Europe. In the emission poor regions in the southern part of the model domain, POCP values above 100 are

frequently calculated. This large spatial variability in the POCP values for NO_x shows that this concept is particularly difficult to apply for NO_x.

4.4– Comparison with previous studies

Table 2 give the values obtained for the POCP index in previous studies and the values obtained in this study (in the last columns).

Pollutant specie (MELCHIOR compound)	Corresponding item in life cycle inventory	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	POCP _{mean}	POCP _{peak}	POCP _{AOT90}
CO	Carbon monoxide	-	3	-	-	-	2	2	2
C2H6	Ethane	8	14	12	3	6	2	6	5
NC4H10	Other alkanes	41	60	35	16	32	10	22	19
C2H4	Ethene (ethylene)	100	100	100	100	100	100	100	100
C3H6	Other alkenes	103	108	112	139	90	67	91	82
C5H8	Isoprene	-	118	109	-	-	23	30	39
APINEN	Terpenes	-	-	-	-	-	2	9	16
Oxyl	Aromatics HC, Phenols	67	83	105	67	75	44	68	59
HCHO	Formaldehyde	42	55	52	115	53	41	45	40
CH3CHO	Other aldehydes	53	65	64	68	56	6	23	20
CH3COE	Ketones	42	51	37	49	44	7	22	17
TOTCOV	Total VOC	-	-	-	-	-	21	26	34
NOx	Nitrogen oxides	-	-	-	-	-	95	50	27

Table 2 : POCPs values from (1) Derwent and Jenkins, 1991 (European ozone concentration over three air trajectories, average on 5 days); (2) Derwent et al., 1996 (UK ozone concentration, average on 5 days); (3) Derwent et al. 1998 (UK ozone concentration, average on 5 days); (4) Andersson-Sköld and Holmberg, 2000; (London, ozone concentration, average 36h); (5) Andersson-Sköld and Holmberg, 2000; (European background, ozone concentration, average 96h); POCP_{mean}, POCP_{peak}, and POCP_{AOT90} : this study (European background, average on 3 summer seasons).

The POCPs computed in this study were generally lower than the POCPs calculated in previous studies. In the previous studies but not here, the POCPs have been calculated with particular meteorological conditions (during anticyclonic fair weather conditions) or emission levels (high polluted backgrounds), known to be optimal with respect to ozone formation. Despite the quantitative variations in the POCPs values, it is important to underline the good agreement in the relative ranking of the pollutant species between this study and previous studies.

5 – CONCLUSION AND OUTLOOK

This paper proposes a new set of characterization factors for quantifying the photo-oxidant formation impact category in LCIA. As a baseline it could be recommended to use the climatological POCPs values computed in this study. These values can be applied all over Western Europe, independently of meteorological and emission conditions specific to a given period or location. Another advantage of the POCP_{AOT90} values introduced in this study may be their relevance with respect to potential impacts of ozone on human health and ecosystems health. It was also shown that POCP values display significant spatial variability over Western Europe. Thus the application of values previously obtained for North-Western Europe conditions and for other parts of Europe is questionable. The largest spatial differences were obtained for NO_x where even the sign of the POCP value changes from region to region. For this species, we do not recommend the use of the POCP value for LCIA.

References

- Andersson-Sköld, Y., Grennfelt, P., and Pleijel, K. (1992): Photochemical ozone creation potentials: a study of different concepts, *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 42, No. 9, 1152-1158
- Andersson-Sköld, Y. and Holmberg, L. (2000): Photochemical ozone creation potentials (POCP) and replacement of solvents in Europe, *Atmospheric Environment*, 34, 3159-3169
- Atkinson R., Baulsch D.L., Cox R.A., Hampton R. F., Kerr J. A., Rossi M. J., Troe J. (1997): Evaluated kinetics, photochemical and heterogeneous data. *J. Phys. Chem. Ref. Data* 26, 3, 521-1012
- Bowman F.M. and Seinfeld J.H. (1994a): Fundamental basis of incremental reactivities of organics in ozone formation in VOC/NOx mixture. *Atmos. Environ.* 28, n°20, 3359-3368
- Bowman F.M. and Seinfeld J.H. (1994b): Ozone productivity of atmospheric organics. *J. Geophys. Res.* 99, n° D3, 5309-5324
- Carter, W.P.L. (1994): Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds, *Journal of the Air and Waste Management Association* 44, 881-899
- Darnall, K.R.; Lloyd, A.C.; Winer, A.M.; Pitts, Jr., J.N. (1976): Reactivity Scale for Atmospheric Hydrocarbons Based on Reaction with Hydroxyl Radical. *Environ. Sci. Technol.* 10, 692-696
- DeMore W. B., Sander S. P., Golden D. M., Hampson R. F., Kurylo M. J., Howard C. J., Ravishankara A. R., Kolb C. E., Molina M. J. (1997): Chemical kinetics and photochemical data for use in stratospheric modelling, *Evaluation 12*, JPL publication 97, 4, JPL, Pasadena, US
- Derognat C. (1998) : Elaboration d'un code chimique simplifié applicable à l'étude de la pollution photooxydante en milieu urbain et rural. Rapport de stage de DEA (diploma thesis report), Université Pierre et Marie Curie, Paris6, France
- Derognat, C. (2002) : Pollution photooxydante à l'échelle urbaine et interaction avec l'échelle régionale, thèse de doctorat, Université Paris 6
- Derwent, R.G. and Jenkin, M.E. (1991): Hydrocarbons and the long-range transport of ozone and PAN across Europe, *Atmospheric Environment*, 25A, 1661-1678
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E. and Saunders, S.M. (1996): Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions, *Atmospheric Environment*, 30, 181-199
- Derwent, R.G., Jenkin, M.E., Saunders, S.M. and Pilling, M.J. (1998): Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in Northwest Europe calculated with a master chemical mechanism, *Atmospheric Environment*, 32, 2429-2441
- RE.CO.R.D. – BIO Intelligence Service, Etude n°99-1004/1A (2000) : Analyse critique des indicateurs de catégories d'impact sur l'environnement dans les analyses de cycle de vie
- GENEMIS (Generation of European Emission Data for Episodes) project (1994): EUROTRAC Annual report 1993, Part 5, EUROTRAC International Scientific Secretariat, Garmisch-Partenkirchen
- Goedkoop M. & Spriensma R. (1999): The Eco-Indicator 99. A damage oriented method for Life Cycle Impact Assessment, *Methodology Annex* www.pre.nl, 108 p.
- Guenther A. (1997): Seasonal and spatial variations in the natural volatiles organic compounds emissions. *Ecological Applications* 7 (1) 34-45
- Hauglustaine, D.A., Brasseur, G.P., Walters, S., Rasch, P.J., Muller, J.-F., Emmons, L.K. and Carroll, M.A. (1998): MOZART : A global chemical transport model for ozone and related chemical tracers, 2. Model results and evaluation, *Journal of Geophysical Research*, 103, 28291-28336
- Heijungs, R.; Guinée, J.B.; Huppes, G.; Lamkreijer, R.M.; Udo de Haes, H.A.; Wegener Sleeswijk, A.; Ansems, A.M.M.; Eggels, P.G.; van Duin, R.; de Goede, H.P. (1992): Environmental Life Cycle Assessment of Products. Guide (Part 1) and Backgrounds (Part 2) October 1992, prepared by CML, TNO and B&G. Leiden. English Version 1993
- Hofstetter, P. (1998): Perspectives in Life Cycle Impact Assessment; A Structured Approach to Combine Models of the Technosphere, Ecosphere and Valuesphere, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands

- Honoré, C., R. Vautard and M. Beekmann (2000): Photochemical regimes in urban atmospheres: The influence of dispersion. *Geophys. Res. Letters*, 27, 13, 1895-1898
- International Organization for Standardization (ISO) (1999): Environmental Management – Life cycle Assessment – Life cycle Impact Assessment. ISO Standard 14042. Prepared by Technical committee 207, sub committee 5 (ISO/TC 205/ SC5)
- Lattuati, M. (1997) : Impact des émissions européennes sur le bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique Nord : apport de la modélisation lagrangienne et des mesures en altitude, thèse de doctorat, Université Paris 6
- McCabe, L.C. (Chairman) (1952): Air Pollution. Proceedings of the United States Technical Conference on Air Pollution. McGraw-Hill Book Comp. New York
- Middleton, P., Stockwell, W.R. and Carter, W.P. (1990): Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modelling, *Atmospheric Environment*, 24, 1107-1133
- Schmidt, H., Derognat, C., Vautard R. and Beekmann M. (2001): A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe, *Atmospheric Environment*, 35, 6277-6297
- Seinfeld, J.H. (1989): Urban air pollution : State of the science, *Science*, 243, 745-752
- Seinfeld, J.H. (1995): Chemistry of ozone in the urban and regional atmosphere, *Progress and Problems in Atmospheric Chemistry, Advanced Series in Physical Chemistry - Vol. 3, Chapitre 2*
- Seinfeld J.H., Pandis S.N. (1998): *Atmospheric chemistry and physics*, Wiley-Interscience, New York.
- Sillman S. (1999), The relation between ozone, NO_x and hydrocarbons in urban and polluted rural environments. *Atmos. Environ.* 33, 1821-1845
- Simpson D. (1992): Long period modelling of photochemical oxidants in Europe. Calculations for July 1985. *Atmospheric Environment* 26, 1609-1634
- Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) (1993a): Conceptual Framework for Life Cycle Impact Assessment. Fava JA, Consoli F, Denison R.A., Dickson K., Mohin T., Vigon B.W. (eds). SETAC, Pensacola, FL, USA
- Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) (1993b): Guidelines for Life Cycle Assessment: A Code of Practice. Consoli F, Allen D., Boustead I., Fava J., Franklin W., Jensen A., de Oude N., Parrish R., Perriman R., Postlethwaite D., Quay B., Séguin J., Vigon B.W. (eds). SETAC, Pensacola, FL, USA
- Society of Environmental Toxicology and Chemistry (SETAC) (1997): Life Cycle Assessment: The State-of-the-Art. Barnthouse L., Fava J, Humphreys K., Hunt R., Laibson L., Noesen S., Owens J., Todd J., Vigon B., Weitz K., Young J. (eds). SETAC, Pensacola, FL, USA
- UNECE (1990): Draft technical annex on classification of volatile organic compounds based on their photochemical ozone creation potential (POCP). United Nations Economic Commission for Europe (Economic and Social Council), Geneva
- Vautard, R., Beekmann, M., Roux, J. and D. Gombert (2001): Validation of a hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area, *Atmospheric Environment*, 35, 2449-2461
- Verwer, J.G. and Simpson, D. (1991): Explicit methods for stiff ODEs from atmospheric chemistry, Report NM-R9409, ISSN 0169-0388, CWI, P.O. Box 94079, 1090 GB Amsterdam, The Netherlands
- Verwer J.G. (1994): Gauss-Seidel iteration for stiff ODEs from chemical kinetics. *SIAM Journal on Scientific Computing* 15, 1243-1250

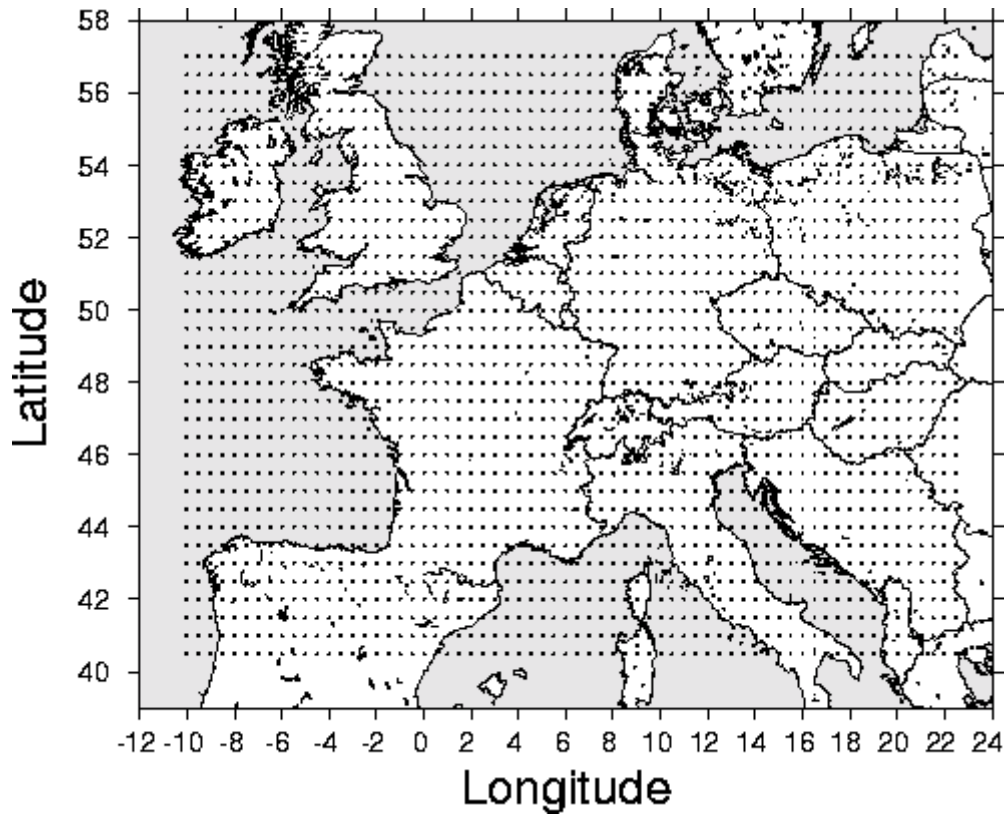


Figure1 – The horizontal domain resolution covered by the CHIMERE model.

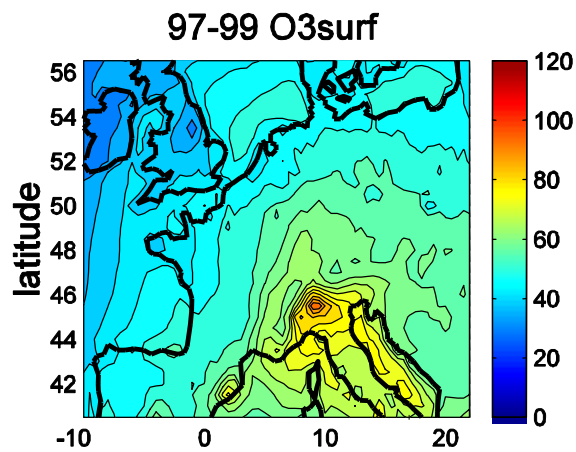


Figure 2 - Ozone peak (in ppb) average during 3 summer seasons (1997, 1998, 1999) at the ground level of the CHIMERE-continental model.

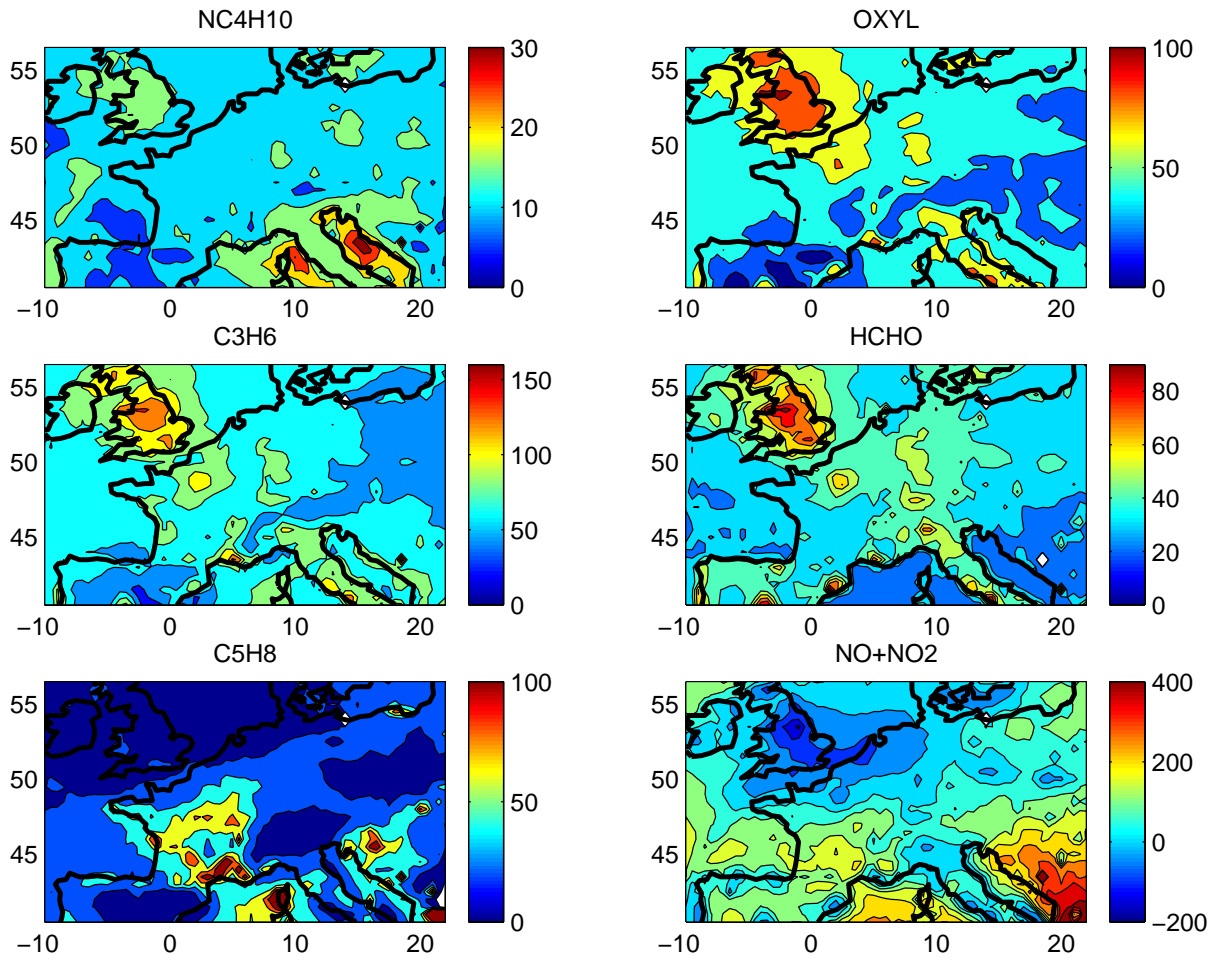


Figure 3 : spatial variability of POCP values for ozone peaks over Europe.