



RE.CO.R.D.

ETUDE N° 01-1007/1A

SYNTHESE DE L'ETUDE

FRANÇAIS / ANGLAIS

**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)**

janvier 2004

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

Les potentiels de création d'ozone photochimique (PCOPs) sont typiquement utilisés dans les analyses de cycle de vie (ACV) pour évaluer la catégorie d'impact : "formation de photo-oxydant". Les données actuellement disponibles pour plusieurs composés organiques volatils (COV) ont été obtenues pour des conditions d'émissions et météorologiques spécifiques. Cette étude propose un ensemble amélioré de POCPs plus pertinent pour l'évaluation des effets de l'ozone sur la santé et sur l'environnement. Afin de calculer ces POCPs pour l'Europe de l'Ouest indépendamment d'une période ou d'un lieu spécifique, un modèle numérique de chimie et de transport (CHIMERE continental) a été mis en œuvre pour trois saisons d'été. Des nouvelles valeurs de POCP ont été déterminées pour 10 composés de COV, de CO et de NOx et ont été comparées à des études antérieures. Pour une meilleure lisibilité, l'analyse comparée des indicateurs a été effectuée en utilisant les résultats d'inventaires d'ACV publiques.

Contexte et objectif de l'étude

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 ».

La formation de photo-oxydants correspond à la formation des composés chimiques réactifs tels que l'ozone suite à l'action de la lumière solaire sur certains polluants primaires, tels que les COV et le CO, en présence suffisante des NOx. Au début des années 90, le concept des potentiels de création d'ozone photochimique (PCOPs) a été développé par Derwent et ses collègues afin d'évaluer l'effet relatif de différents COV sur cette production photochimique de l'ozone. Exprimé selon la formule :

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

où a_x est le changement de la concentration en ozone dû à un changement de l'émission du composé x de b_x , avec le dénominateur contenant ces paramètres pour l'éthylène, la substance de référence. Dans des études antérieures, les POCP ont été calculées pour des périodes courtes et des lieux distincts. Dans cette étude, l'approche est étendue de plusieurs façons :

- 1) Si dans des études antérieures des modèles de trajectoires chimiques ont été utilisés pour l'évaluation des POCP, dans ce travail un modèle Eulérien en 3D (CHIMERE) a été mis en œuvre afin de mieux tenir compte du transport advectif et turbulent des polluants.
- 2) Au lieu d'être basés sur des périodes courtes de temps (jusqu'à 5 jours), les POCPs sont dérivés ici pour trois périodes d'été (Mai à Août 1997-1999), ce qui diminue l'influence de la variabilité des conditions météorologiques.
- 3) En général, les valeurs pour les POCPs ont été dérivées par rapport aux maxima d'ozone. Ici, les POCPs ont été calculées pour d'autres variables cibles intégrant davantage les impacts potentiels de l'ozone sur la santé humaine et les écosystèmes:
 - a) La moyenne journalière de l'ozone intégrée verticalement entre le sol et 750hPa, c.a.d. ~ 2.5 km ($POCP_{moyen}$);
 - b) Le maximum journalier de l'ozone dans le premier niveau du modèle (à 25 m de hauteur), ($POCP_{pic}$);
 - c) Le niveau critique AOT40 (la concentration d'ozone accumulée au dessus d'un seuil de 40 ppb, censée d'indiquer des dommages sur la végétation ($POCP_{AOT40}$));
 - d) AOT60 qui représente un indicateur pour la protection de la santé à long terme (Directive 92/72/EEC) ($POCP_{AOT60}$);
 - e) AOT90, étant donné qu'une concentration de 90 ppb correspond au niveau national nécessitant une information de la population ($POCP_{AOT90}$).

Méthodes

Pour l'évaluation de PCOPs sur l'Europe de l'ouest, nous avons mis en œuvre le modèle CHIMERE à l'échelle européenne (Schmidt et al, 2001, Vautard et al 2001, <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere/PIONEER>). Ce modèle est principalement conçu pour fournir des prévisions quotidiennes de la qualité de l'air pour l'Europe de l'Ouest (ozone, NO₂, aérosols, <http://pr.evair.ineris.fr>), et pour effectuer des simulations à long terme. Il s'agit d'un modèle tridimensionnel de chimie-transport (CTM), contenant 65 * 33 * 5 mailles qui couvrent un domaine de 10°W jusqu'à 22°E, de 40.5° à 56° N, du sol à ~2500 m d'altitude. Pour chaque maille, les transformations chimiques, le transport et les échanges avec la surface (émissions, dépôt) pour chaque espèce sont calculées pour chaque pas de temps (15 min.)

Mécanisme chimique

Le mécanisme chimique utilisé dans CHIMERE est MELCHIOR (Lattuati, 1997) dont le schéma initial décrit plus de 300 réactions faisant intervenir environ 80 espèces gazeuses et qui a été adapté du

mécanisme original d'EMEP (Simpson, 1992). Afin de réduire les temps de calcul pour des simulations longues, un mécanisme réduit dérivé de MELCHIOR comprenant 44 espèces et 116 réactions a été utilisé et peut être consultée sur le site web (<http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere/CONT200108/>)

Données météorologiques

Le modèle de CHIMERE a besoin des variables météorologiques suivantes (liste non-exhaustive): Vent horizontal, Température, Humidité spécifique, Couverture Nuageuse, Précipitations.

On a décidé d'employer les données météorologiques prévisionnelles disponibles comme données d'entrée. Dans cette étude, des données du centre européen pour les prévisions météorologiques à moyenne terme (ECMWF) sont employées. Le mélange vertical dépend seulement de la hauteur de la couche limite qui est calculé à partir de profils verticaux de nombre de Richardson. Des taux de photolyse sont atténués en fonction de couverture nuageuse.

Données d'émission

CHIMERE nécessite les données d'émissions de 15 espèces types (13 émissions anthropiques et 2 émissions biogéniques). Ces espèces types sont : NO, NO₂, SO₂, méthane CO, CH₄, C₂H₆ (éthane), NC₄H₁₀ (n-butane), C₂H₄ (Ethène), C₃H₆ (propène), C₅H₈ (isoprène), OXYL (o-xylène), HCHO (formaldéhyde), CH₃CHO (acétaldéhyde), CH₃COE (cétone éthylique méthylique), et APINEN (α -pinène). Des données annuelles des émissions anthropiques pour les quatre classes NO_x, le SO₂, la CO et les composés organiques volatils hors méthane (COVNM) sont issues de la base de données EMEP pour 1998 (<http://www.emep.int>). Les COVNM ont alors été subdivisées en 10 classes représentées dans le mécanisme chimique.

Des valeurs initiales et aux limites du domaine sont prescrites pour quatorze espèces intervenant dans la formation de photo-oxydants et ayant des durées de vie relativement longues (O₃, NO₂, CO, PAN, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, NC₄H₁₀, CH₃CHO, HCHO, HNO₃, H₂O₂, CH₃O₂H) en employant une climatologie à partir de données mensuelles moyennes issues du modèle MOZART, ayant une résolution horizontale de 2.8° x 2.8° et avec environ 10 couches du sol vers la basse stratosphère.

RESULTATS : POCPs pour 13 familles d'espèces gazeuses

Dans cette étude, les PCOPs ont été calculés pour 12 espèces de polluants : les 10 classes de COVs représentées dans CHIMERE (APINEN, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆, C₅H₈, CH₃CHO, CH₃COE, HCHO,

NC4H10 et OXYL) ainsi que CO et NOx. Le tableau 1 montre à quels COV renvoient chaque COV représenté dans MELCHIOR.

La valeur de PCOP pour un polluant particulier X (un sur les douze à l'étude) a été alors calculée en lançant une nouvelle simulation prenant en compte une émission supplémentaire de X. Pour ceci, un accroissement relatif de 0.1% a été appliquée à 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 l'ensemble des COV. Il est à noter que l'amplitude de l'augmentation choisie 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).

Afin d'obtenir des valeurs climatologiques des PCOPs représentatives pour l'Europe de l'ouest, ces augmentations en ozone ont par la suite été ramenées à une moyenne pour l'ensemble du domaine pour la totalité de la période de simulation.

Polluant (composé MELCHIOR)	Nom dans l'inventaire du cycle de vie	POCP	POCP	POCP	POCP	POCP
		moyen	AOT40	AOT60	AOT90	pic
CO	Monoxide de carbone	2.0	1.9	2.3	2.2	1.8
C2H6	Ethane	2.1	3.3	4.8	5.9	3.1
NC4H10	Autres alcanes	10	15	19	22	14
C2H4	Ethène (éthylène)	100	100	100	100	100
C3H6	Autre alcènes	67	75	82	91	76
C5H8	Isoprène	23	33	39	30	29
APINEN	Terpènes	2.2	11	15	16	9
Oxyl	Aromatiques, Phénols	44	53	59	68	54
HCHO	Formaldéhyde	41	43	40	45	43
CH3CHO	Autres aldéhydes	6.3	11	20	23	11
CH3COE	Cétones	6.7	14	17	21	14
TOTVOC	COV totaux	21	27	32	34	26
NOx	Oxydes d'azote	95	59	66	27	50

Tableau 1 : Valeurs climatologiques des PCOP's pour l'Europe de l'Ouest.

Les PCOPs 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 PCOPs 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 le 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 PCOPs (notamment les $PCOP_{moyen}$, $PCOP_{pic}$, $PCOP_{AOT40}$, $PCOP_{AOT60}$ et $PCOP_{AOT90}$), toutes ces approches fournissent des PCOPs qui montrent la même progression : $CO < C_2H_6 < APINEN < CH_3CHO < CH_3COE < NC_4H_{10} < C_5H_8 < HCHO < OXYL < C_3H_6 < C_2H_4$. Le positionnement de NO_x sur cette échelle est plus difficile à interpréter car les PCOPs obtenus varient fortement en fonction de la variable cible considérée.

Les valeurs des POCPs montrent en général une variabilité spatiale prononcée par rapport à leur moyenne sur l'Europe de l'Ouest. Cette variabilité est induite par la réactivité différentielle des COV par rapport au radical OH. Par exemple, le n-butane (NC_4H_{10}) montre des POCPs maximaux dans des régions quelques centaines de km en aval des sources d'émissions où l'éthène est déjà oxydé, mais le n-butane pas encore. Les NO_x sont la seule famille de composés montrant également des POCP's négatifs sur des régions étendues, en particulier dans les régions très polluées de l'Europe de Nord-Ouest. Pour ce cas, les émissions supplémentaires des NO_x cause en effet une diminution des pics d'ozone, car le NO_2 empêche une formation optimale de l'ozone en enlevant le radical OH du système réactionnel. Cette variabilité très large des POCP's pour le NO_x illustre que le concept des POCP n'est pas très adapté pour cette espèce.

Nous avons également recalculé les valeurs des POCP's pour un scénario avec des émissions de COV et des NO_x de 30 à 40% plus faibles par rapport à 1998, correspondant aux engagements des différents pays de l'Europe pour 2010. En règle générale, les valeurs des POCPs diminuent nettement pour ce scénario, mais leur ordre relatif reste inchangé. Seul le POCP pour les NO_x montre une augmentation indiquant un régime chimique plus sensible aux émissions des NO_x pour 2010.

Nous avons vérifié dans quelle mesure les PCOPs obtenus dans cette étude dépendent du mécanisme chimique mis en application. Le calcul des PCOPs a été donc répété avec la version complète de MELCHIOR contenant plus que 300 réactions sur une période courte (5 jours, du 06/08/1998, 00h au 11/08/1998, 23h). Même si des différences sont apparues entre les deux mécanismes (jusqu'à 30% sur une échelle relative) l'ordre de progressions des différents POCP était très similaire, ce qui est satisfaisant.

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

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. Il pourrait être recommandé d'employer dorénavant dans les ACV les valeurs climatologiques de PCOPs calculés dans cette étude. Ces valeurs sont représentatives de la distribution (variabilité) climatologique des profils météorologiques et d'émission sur Europe de l'ouest. Un autre avantage des $PCOP_{AOT40}$, $PCOP_{AOT60}$ et $PCOP_{AOT90}$ introduits dans cette étude est leur pertinence vis-à-vis des impacts potentiels de l'ozone sur la santé humaine et sur les écosystèmes. Il est 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 et de l'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 les NOx, la méthode pour dériver des valeurs de PCOP était moins robuste. Pour cette espèce, nous ne recommandons pas l'utilisation de la valeur de PCOP dans le contexte des ACV.

Photochemical ozone creation potentials (POCPs) are typically used in life cycle impact assessment to address the impact category “photo-oxidant formation”, but they only provide factors for particular idealised meteorological and emissions conditions. This study introduces an improved set of POCPs for quasi-climatological conditions over Western Europe. By choosing appropriate target variables, this set is more relevant with respect to potential impacts of photo oxidant pollution on human health and environment. For the computation of these quantities, an Eulerian chemistry-transport numerical model (CHIMERE-continental) has been run over three summer seasons. New POCPs have been evaluated for ten VOCs species (including the whole VOC group), CO and NOx. The coherence of this new set of POCP values with previous studies has been checked.

Context and aim of the work

A life cycle impact assessment (LCIA) has been defined by the Society of Environmental Toxicology and Chemistry and the International Standard Organization (ISO 1999) as a relative approach for characterising and assessing the potential effects of environmental burdens (resources used and emissions released) identified in a life cycle inventory (LCI). An LCIA consists at least of three mandatory elements, namely scoping including impact category and model selection (1), classification (2), and characterisation (3). This work deals with the characterization element of LCIA, which includes modelling, quantification, and aggregation of inventory data within a particular impact category, namely regional scale tropospheric ozone formation. Indeed, photo-oxidant formation, also known as summer smog since about 50 years, has been shown to be injurious to human health and is generally regarded as one of the very important impact categories.

Photo-oxidant formation is the formation of reactive chemical compounds such as ozone by the action of sunlight on certain primary pollutants, such as Volatile Organic compounds (VOCs) and carbon monoxide (CO), in the presence of nitrogen oxides (NOx). In order to give a relative measure of the contribution of each of these compounds to photochemical ozone production, so called Photochemical Ozone Creation Potentials (POCPs) have been defined by Derwent and co-workers in the beginning of the nineties:

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

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. In previous studies, POCP's have mainly been derived for short

periods, supposed representative for typical photochemical pollution periods over northwestern Europe. In the current work, this approach is extended in several respects:

- 1) While in previous studies, trajectory-chemistry models were used for the POCP evaluation, here a numerical Eulerian model (i.e. a three-dimensional atmospheric model, CHIMERE) is used here with the advantage to optimally take into account transport (advection and mixing) processes of pollutants.
- 2) Instead of the short time scales considered in previous studies (up to 5 days) which strongly depend on the meteorological conditions, POCP's are derived from numerical simulations of three summer periods (Mai to August 1997-1999).
- 3) Generally, POCP's only have been used with respect to changes of ozone maxima with respect to emission changes. 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 :
 - a) the average daily ozone concentration vertically integrated from the ground level to 750 hPa e.g. about 2.5 km ($POCP_{\text{mean}}$);
 - b) maximum daily ozone concentration (ozone peak) at the ground level (25 m height), ($POCP_{\text{peak}}$);
 - c) the so called critical level AOT40 (Accumulated Ozone exposure over a Threshold of 40 ppb at the ground level), used to describe ozone damages to vegetation ($POCP_{\text{AOT40}}$);
 - d) AOT60 at the ground level corresponding to a long term health protection threshold defined in Directive 92/72/EEC on air pollution by ozone ($POCP_{\text{AOT60}}$);
 - e) and AOT90 at the ground level, corresponding to the national ozone information level for ozone pollution ($POCP_{\text{AOT90}}$).

Methods

For the estimation of POCPs on Western Europe, we have used the European-scale CHIMERE model (Schmidt et al., 2001, Vautard et al. 2001, <http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere/CONT200108>) which is primarily designed to produce daily forecasts of ozone and other pollutants over Western Europe and make long-term simulations (<http://prevair.ineris.fr>). 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. The model contains $65 * 33 * 5 = 10725$ grid cells covering a domain from 10° W to 22° E, 40.5° to 56° N and from ground to 2500 m. For each grid cell, chemical transformation, exchange with other grid cells and exchange with the ground (emissions and deposition) are calculated for each time step (15 min.).

The **chemical mechanism** used in CHIMERE is MELCHIOR (Lattuati, 1997) which originally describes more than 300 reactions of 80 gaseous species; it is adapted from the EMEP mechanism. In order to reduce the computing time for long-time simulations performed here, a reduced mechanism with 44 species and 116 reactions is derived from MELCHIOR and can be looked at on the web site (<http://euler.lmd.polytechnique.fr/chimere/CONT200108/>).

Meteorological data needed by the model (wind, temperature, humidity, cloudiness, precipitation) are prescribed from ECMWF (European Centre for Medium Range Weather Forecast) meteorological analysis. Advection is performed by the PPM (Piecewise Parabolic Method) third order scheme. Vertical mixing is parameterized by a diffusion coefficient 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.

CHIMERE requires **emission data** 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 are then split into 10 classes represented within the models chemical mechanism, using VOC emission profiles for different activities provided by IER (Institute for Energy Economics and Rational Use of Energy, University of Stuttgart). Also monthly, daily and hourly variations of the emissions are modelled.

Boundary and initial values 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 with a horizontal resolution of 2.8° x 2.8° and about 10 vertical layers up to the model top of CHIMERE.

RESULTS : POCP VALUES FOR 13 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.

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 for such small emission changes).

In order to obtain climatological POCP values representative for Western Europe, calculated ozone increments were then averaged over the entire model domain and averaged or accumulated over the entire simulation period (May to August 1997-99).

Pollutant species (MELCHIOR compound)	Corresponding item in life cycle inventory	POCP	POCP	POCP	POCP	POCP
		mean	AOT40	AOT60	AOT90	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 Alkanes	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 over Western Europe.

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 : $CO < C2H6 < APINEN < CH3CHO < CH3COE <$

$\text{NC}_4\text{H}_{10} < \text{C}_5\text{H}_8 < \text{HCHO} < \text{OXYL} < \text{C}_3\text{H}_6 < \text{C}_2\text{H}_4$. Much difficult is the positioning of NO_x within this scale, because it is highly dependent upon the ozone variable considered.

The POCP values in general show a pronounced spatial variability compared to the average Western European value given above, caused among others by differences in the chemical reactivity towards OH. For example, n-butane shows maximal POCPs downwind of emission areas where ethene is already oxidised, but butane still present to contribute to ozone formation. NO_x is the only compound showing also negative POCP's 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 NO_2 inhibits ozone production by trapping the OH radical. The large spatial variability in the POCP values for NO_x indicates that this concept is particularly difficult to apply for NO_x .

POCP values were also calculated for scenario with 30-40% reductions of VOC and NO_x emissions with respect to 1998, corresponding to emission reductions agreed on by European countries for the year 2010. In general, most of the POCP values for VOC's diminish significantly, but their relative order remains rather unchanged, with the exception of NO_x which increases for most of the target variables, indicating a more NO_x limited chemical regime.

We have also checked to which extent 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 containing more than 300 reactions, instead of the reduced one with 120 reactions for a short period of time (from 6 to 11 August 1998). Although the POCPs calculated with the complete version of MELCHIOR showed some differences (up to 30% percent on a relative scale) the order of species was very similar.

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 and previous studies.

CONCLUSION AND OUTLOOK

This work 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 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 a POCP value for LCIA.