République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université Dr. YAHIA FARES DE MEDEA



Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés et Environnement

Mémoire de Fin d'Etude pour l'obtention du diplôme de Master en

Génie des Procédés

Option : pollution chimique et gestion environnementale

Thème

ETUDE DE LA POLLUTION DE L'AIR PAR L'OZONE DANS L'AGLL0MERATION DE LA VILLE DE MEDEA

Réalisé par :

- **M. FERARSA Mohamed**
- **M. SAHMADI Abdallah Sadek**

Proposé et dirigé par :

Dr. KERCHICH Yacine

Année universitaire: 2015/2016

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A mes parents : Grâce à leurs tendres encouragements et leurs grands sacrifices, ils ont pu créer le climat affectueux et propice à la poursuite de mes études.

Aucune dédicace ne pourrait exprimer mon respect, ma considération et mes profonds sentiments envers eux. Je prie le bon Dieu de les bénir, de veiller sur eux, en espérant qu'ils seront toujours fiers de moi.

A mon frère Fayçal et à ma sœur Rekia.

A mes tantes et mes oncles.

A la famille SAHMADI et BEN AISSA.

Ils vont trouver ici l'expression de mes sentiments de respect et de reconnaissance pour le soutien qu'ils n'ont cessé de me porter.

Aux personnes qui m'ont toujours aidé et encouragé, et qui étaient toujours à mes côtés, et qui ma accompagnaient durant mon chemin d'études supérieures, collègues d'étude

Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire du fondamentale ou de l'enseignement supérieur

A l'ensemble des étudiants de ma promotion 2015 /2016.

Sadek

Dédicace

Je dédie ce modeste travail :

A notre chère partie « Algérie ».

A Mes très chers parents.

A ma femme

A mes enfants Abd rahman et Meriem

A mes frères et mes sœurs.

A la famille FERARSA et BEN AISSA.

A mes tantes et mes oncles.

A mes amies, merci pour vos aides et vos encouragements.

A l'ensemble des étudiants de ma promotion 2015 /2016.

Sans oublier tous les professeurs que ce soit du primaire du fondamentale ou de l'enseignement supérieur.

Enfin à toute ma famille, et tous ceux qui me sont chers

Mohamed

Remerciement

Au terme de ce modeste travail, nous tenons à exprimer notre profonde gratitude et nos vifs remerciements :

Avant tous, nous remercions ***Allah*** *pour nous avoir donné la force et la patience pour mener à terme ce travail.*

A Monsieur KERCHICH. Y, notre promoteur pour avoir voulu mettre à notre disposition son savoir, son expérience et sa collaboration fructueuse pour la réalisation de ce mémoire.

Aux membres de jury, pour avoir accepté de juger notre travail.

Nous tenons également à remercier tous les enseignants du département de génie des procédés

Je remercie également toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont participé à l'élaboration de ce mémoire.

Enfin,

je remercie mes amis et camarades de promotion pour ces cinq années passées ensemble, dans les meilleurs moments comme dans les pires..

ملخص:

يركز هذا العمل على دراسة التلوث الضوئي داخل منطقة حضرية لمدينة المدية و ذلك باستخدام لأول مرة تقنية أخذ العينات النشطة (N.B.K.I). وقد أجريت فترة أخذ العينات ما بين شهري فيفري و ماي. قمنا بإجراء حوالي 55 قياس لتركيز الأزون في طبقة التروبوسفير. وأظهرت النتائج أن مستويات التلوث تعتمد على فترة أخذ العينات والظروف الجوية (مشمس أو ممطر). يتراوح متوسط التركيزات المقاسة 22,8-41,6 جزء في البليون لأيام الممطرة و27,4-47,9 جزء في البليون للأيام المشمسة. إن نسبة 75 % من ذروات تركيز الأوزون سجلت في الفترة بين الساعة الثانية عشر صباحا و الثالثة مساء. ونوقشت تأثير بعض العوامل الجوية على مستويات الأوزون. وتناقش الحلقات الأوزون ومساهمة هذا الملوثات الاكسدة الضوئية بواسطة وسائل النقل أيضا في هذه الدراسة.

كلمات مفتاحية : O_3 التلوث الجوي ، التلوث الضوئي الكيميائي، العينات النشطة.

Résumé :

Le présent travail porte sur l'étude de la pollution photochimique dans l'agglomération de Médéa en utilisant pour la première fois la technique d'échantillonnage actif basée sur la méthode N.B.K.I (Neutral Buffered KI Method). La période d'échantillonnage a été effectuée entre le mois de Février et Mai. Le suivi de la pollution photochimique a permis de mesurer plus de 50 prélèvements horaires en ozone troposphérique. Les résultats obtenus montrent que les niveaux de pollution dépendent de la période d'échantillonnage et les conditions météorologiques (ensoleillés ou pluvieux). Les concentrations moyennes mesurées varient de 22,8 à 41,6 ppb pour les journées pluvieuses et de 27,4 à 47,9 ppb pour les journées ensoleillées. Les constations relevées montrent que les pics d'ozone apparaissent dans 75 % des cas entre 12 et 15 heures. L'influence de certains facteurs météorologiques sur les teneurs en ozone a été discutée. Les épisodes d'ozone et l'apport de ce polluant photooxydant par le transport sont également discutés dans cette étude.

Mots clés : O_3 pollution de l'air, photochimie, échantillonnage actif.

Abstract :

This work focuses on the study of photochemical pollution in the urban area Medea using for the first time the active sampling technique based on the method N.B.K.I (Neutral Buffered KI Method). The sampling period was conducted between the months of February and May. The monitoring of photochemical pollution allowed to measure more than 50 time samples in tropospheric ozone. The results show that pollution levels depend on the sampling period and the weather conditions (sunny or rainy). The measured average concentrations ranged from 22.8 to 41.6 ppb for rainy days and from 27.4 to 47.9 ppb for sunny days. The findings show that the observed ozone peaks appear in 75% of cases between 12 and 15 hours. The influence of some meteorological factors on ozone levels was discussed. Ozone episodes and the contribution of this pollutant photooxydant by transport are also discussed in this study.

Keywords: O_3 air pollution, photochemistry, active sampling.

Liste des abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Introduction générale……..... 1

Chapitre I : Généralité sur La pollution atmosphérique

I.1. L'atmosphère terrestre……..…….. 3

I.1.1. Structure verticale de l'atmosphère……...…….. 3

I.1.1.1. L'exosphère ……..…… 4

I.1.1.2. La thermosphère ……..…… 4

I.1.1.3. La mésosphère ……..…… 5

I.1.1.4. La stratosphère ……..……... 5

I.1.1.5. La troposphère ……..……..……. 5

I.2. Pollution atmosphérique ……..……..…… 8

I.2.1. Définition de la pollution atmosphérique ……... 8

I.2.2. Les principaux polluants ……. 8

I.2.2.1. Les polluants issus de sources primaires ……. 8

I.2.2.1.1. Le dioxyde de soufre(SO_2) ……...…… 8

I.2.2.1.2. Les oxydes d'azote (NO et NO_2) ……..…… 9

I.2.2.1.3. L'ammoniac (NH_3) ……..…… 9

I.2.2.1.4. Les particules ……...…… 9

I.2.2.1.5. Les métaux lourds ……..…… 9

I.2.2.2. Les polluants issus de sources secondaires ……..…… 10

I.2.2.2.1. L'ozone troposphérique ……..……..…… 11

I.2.2.2.2. L'acide sulfurique ……..…… 12

I.2.2.2.3. L'acide nitrique ……..…… 12

I.3. L'effet de la pollution atmosphérique sur la santé ……..…… 13

I.3.1. Les personnes à risque ……..…… 13

I.3.2. Risques à long terme ……..……..…… 13

I.3.3. Risques à court terme……..……..…… 13

Chapitre II : Pollution par l'ozone O_3

II.1. L'ozone troposphérique …… 15
II.1.1. Photochimie de l'ozone troposphérique …… 15
II.1.1.1. Cas d'une atmosphère naturelle ……..… 16
II.1.1.1.1. Production d'ozone ……... 16
II.1.1.1.2. Destruction d'ozone ……. 19
II.1.1.2. Cas d'une atmosphère polluée ……..…… 21
II.1.1.3. Les régimes chimiques …… 22
II.1.1.4. Sources et puits des principaux précurseurs de l'ozone …….. 23
II.1.1.5. Durées de vie caractéristiques dans la troposphère…..…… 25
II.1.2. Transport dans la troposphère …… 26
II.1.2.1. Convection et instabilité barocline ……..…… 27
II.1.2.2. La circulation générale troposphérique ……...…… 28
II.1.2.3. La couche limite ……..…… 29

Chapitre III : Impact de l'ozone O_3 sur la santé et l'environnement

III.1. Introduction …….…....……..... 30
III.2. Effets de l'Ozone sur la santé et l'environnement …….……. 30
III.2.1. Effet sur la santé …….……..… 31
III.2.2. Les effets de l'ozone sur la végétation …….……... 33
III.3. Normes et directives d'O_3…….…….. 36

Chapitre IV : Technique de prélèvement et analyse d'Ozone O_3

IV.1. Introduction …….……. 37
IV.2. Technique de prélèvement et analyse d'O_3 ……. 37
IV.2.1 Méthodes automatiques ……. 37
IV.2.1.1 Absorption UV …….…….. 37
IV.2.1.2 Chimiluminescence ……..... 38
IV.2.1.3 Sondes électrochimiques et lidars …….. 39
IV.2.2 Prélèvement actif ……... 39

IV.2.3 Prélèvement passif ……. 39
IV.2.3.1. Tubes de type Radiello ……. 39
IV.2.3.2. Méthode de Tube de Palmes (Passam) …….. 41
IV.3 Méthodes de séparation et d'analyse de l'ozone…… 44
IV.3.1. Méthode spectrométrique……..... 44
IV.3.2. Méthode chromatographique…….….. 45
IV.3.3. Mesure de l'ozone : absorption UV ……..... 45

Chapitre V : Méthodologie

V.1 Site de prélèvement …… 47
V.2. Mode de prélèvements et d'analyse …….. 47
V.3. protocole expérimental de dosage de l'ozone dans l'air par la méthode NBKI (neutral buiffered KI méthode) (Gamme de mesure de 0 à 1000 ppb)…… 50
V.3.1. préparation des solutions …… 50
V.3.1.1 Solution d'absorption …….. 50
V.3.1.2 Solution de calibration…….. 50
V.3.2. Etalonnage …….. 50
V.3.3. Expression des résultats ……. 51

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1. Teneurs atmosphériques en ozone et distribution ……..……..… 53
VI.1.1. Teneurs horaires en ozone mesurées ……. 53
VI.1.2. Distribution des concentrations horaires d'ozone …….….. 54
VI.2. Evaluation de teneur atmosphérique moyenne en O_3 au niveau de l'agglomération de Médéa…… 54
VI.2.1. Evolution cyclique journalière……..… 55
VI.3. Évolution hebdomadaire d'ozone (ensoleillés et pluvieux) ……..... 61
VI.4. Comparaison de l'évolution de l'ozone entre les journées ensoleillés et pluvieuses…….. 63

VI.4.1. Concentration en ozone et leur comparaison avec les seuils normatifs dans l'atmosphère ……..… 64
VI.4.2. Concentrations moyennes en ozone et les paramètres météorologiques……. 68
VI.4.3. L'étude de l'évolution temporelle des teneurs en ozone……... 70
VI.5. Comparaison des teneurs en O_3 mesurées à Médéa avec d'autres résultats…… 71
VI.6. Comparaison des résultats d'ozone aux normes…….. 72
VI.7. Comparaison des teneurs en O3mesurent avec des résultats d'autres pays…… 72

Conclusion générale……. 75
Références bibliographiques




Liste des matières




ADN : Acide DésoxyriboNucléique.

APE : Agence de Protection de l'Environnement.

COV : Composé Organique Volatile.

COVNM : Composé Organique Volatile Non Méthanique.

DO: Densities Obtique.

HC : HydroCarbure.

HCNM : HydroCarbures Non Méthaniques.

ISO : International Standardisation Organisation.

MBTH : 3-Méthyle-2-Benzo Thiazolinone Hydrazone.

NBKI : Neutral Buffered KI Méthode.

OMS : Organisation Mondiale de la Santé.

PM : ParticulateMatter.

PM_{10} : Particules de diamètre aérodynamique < 10 µm.

$PM_{2.5}$: Particules de diamètre aérodynamique < 2.5 µm.

ppb : Partie par billion.

ppm : Partie par million.

PVC : Polychlorure de Vinyle.

UE : Etats-Unis.

US EPA: United States Environmental Protection Agency.

USA : United States American .

UV : Ultra-Violet.

Chapitre I : Généralité sur La pollution atmosphérique

Figure I.1 : Couches et profil vertical des températures de l'atmosphère……..…4

Figure I.2 : Schéma représentant la structure de l'atmosphère terrestre, divisée en couche en fonction du gradient de température.……...…...6

Figure I.3 : Représentation schématique des principaux processus de la chimie atmosphérique……...……..6

Chapitre III : Impact de l'ozone O_3 sur la santé et l'environnement

Figure III.1 : Exemples d'effets de l'ozone sur les plantes: dégâts foliaires.……..35

Chapitre IV : Technique de prélèvement et analyse d'Ozone O_3

Figure IV.1 : Schéma de principe de l'analyseur O_3 par absorption UV……... 37

Figure IV.2 : Vue en coupe d'un échantillonneur Radiello ozone.……. 40

Figure IV.3 : Tubes à diffusion et boîte de protection utilisés pour les mesures d'O_3….……41

Figure IV.4 : Réactions probables impliquées dans la méthode d'échantillonnage passif au DPE.……...42

Figure IV.5 : Exemple de droite d'étalonnage obtenue en Tube de Palmes (Passam)……43

Figure IV.6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau ..……..45

Figure IV.7 : Schéma de principe de la mesure de l'ozone par absorption UV.… ..……..46

Chapitre V : Méthodologie

Figure V.1 : Localisation du site de mesure à Bougasmi, Médéa.…….47

Figure V.2 : montage de prélèvement. …….48

Figure V.3 : Débitmètre à flotteur (l/h).…… ……..48

Figure V.4 : Schéma du dispositif expérimental de prélèvement.……...49

Figure V.5 : Courbe d'étalonnage d'ozone, DO = f(C)……...51

Chapitre VI : Résultats et discussions

Figure VI.1 : Teneurs horaires en ozone troposphérique mesurées…….. 53

Figure VI.2 : Nombre d'occurrences des concentrations horaires d'ozone mesurées de mars et avril 2016……..54

Figure VI.3 Variation des concentrations horaires d'ozone sur des journées ensoleillées……... 56

Figure VI.4 : Variation des concentrations horaires d'ozone sur des journées pluvieuses……..……... 57

Figure VI.5 : Fréquence d'occurrence des maxima horaires mesurés de mars et avril 2016…….. 59

Figure VI.6 : Répartition hebdomadaire des maxima horaires journaliers enregistrés entre 10^h et 16^h……..... 60

Figure VI.7 : Évolution hebdomadaire des teneurs horaires d'ozone de deux journées (ensoleillés et pluvieux)……..…….. 62

Figure VI.8 : Variation des concentrations horaires en ozone entre 7h et 18h …….. 63

Figure VI.9 : Fréquence de dépassement du seuil horaire de 180 ppb ……..... 64

Figure VI.10 : Evolution de la moyenne journalière comparée au seuil de 32,5 ppb/jour….68

Figure VI.11 : Teneurs atmosphériques de O_3 en fonction de la température ……. 69

Figure VI.12 Evolution des teneurs maximum en ozone……70

Figure VI.13 : Comparaison avec la norme (OMS) des teneurs d'O_3 en ppb …….. 72

Chapitre I : Généralité sur La pollution atmosphérique

Tableau I.1 : Caractéristiques des principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère……7

Chapitre II : Pollution par l'ozone O_3

Tableau II.1 : émissions estimées des précurseurs de Paco = cm Tg/an. Les incertitudes sent indic épées mire parenthèses ……..……...24

Chapitre III : Impact de l'ozone O_3 sur la santé et l'environnement

Tableau III.1 : La mortalité prématurée de l'ozone troposphérique (O_3) et les matières particulaires (PM) ……..……...33

Tableau III.2 : Normes de qualité de l'air pour l'ozone. …….36

Chapitre IV : Technique de prélèvement et analyse d'Ozone O_3

Tableau IV.1 : Limites de détection pour les mesures d'O_3 par tubes à diffusion ……43

Chapitre V : Méthodologie

Tableau V.1 : Courbe d'étalonnage de l'ozone.…….……... 51

Chapitre VI : Résultats et discussions

Tableau VI.1 : Évolution des teneurs en ozone mesurées (maximum - minimum) de mars et avril 2016…….. 62

Tableau VI.2 : Seuils normatifs d'ozone de quelques pays.…….….. 65

Tableau VI.3 : Nombres d'heures au cours desquels les concentrations horaires se sont maintenues dans les limites indiquées.……. 67

Tableau VI.4 : Teneurs atmosphériques moyennes en O_3 (ppb)……. ……. 68

Tableau VI.5 : Teneurs d'O_3 mesurées dans certains pays.…… 73

Introduction générale

Introduction générale :

La qualité de l'air est, dans le monde, l'un des principaux sujets de préoccupations environnementales, et ce à juste titre puisque l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) a rendu public un rapport en mars 2014 attribuant la mort de 3,7 millions de personnes dans le monde sur l'année 2012 à la pollution de l'air. De plus, en prenant également en compte la mortalité due à une mauvaise qualité de l'air intérieur, plus de 7 millions de morts dans le monde sur l'année 2012 sont imputables à la pollution de l'air, soit 1 décès sur 8. La pollution de l'air représente ainsi le principal risque environnemental pour la santé dans le monde [1].

L'intensification de la circulation motorisée et des transports routiers de nos jours a pour conséquence directe une aggravation de la pollution atmosphérique. Le trafic routier y est incriminé surtout par les émissions de polluants comme les oxydes d'azote NO_x, les hydrocarbures HC et le monoxyde de carbone CO.

Ces polluants primaires subissent dans l'atmosphère, sous l'effet des radiations ultraviolettes solaires, des transformations photochimiques qui donnent naissance à un mélange de polluants gazeux à caractère oxydant et irritant qu'on regroupe sous le terme de pollution photooxydante. Cette nouvelle forme de pollution est largement médiatisée sous le nom de smog photochimique ou smog de Los Angeles.

Dans cette forme de pollution, l'ozone est le constituant principal et en constitue de ce fait le meilleur indicateur. Or la présence d'ozone dans l'atmosphère n'est pas un phénomène nouveau, l'ozone est un constituant naturel de la stratosphère comme de la troposphère. Les plus fortes concentrations apparaissent donc en été, lorsque l'insolation est maximale [2].

L'ozone troposphérique est ce que l'on appelle un polluant secondaire car il n'est pas directement émis dans la troposphère sa production photochimique nécessite l'intervention de divers gaz en trace tels que des composés carbonés (monoxyde de carbone, méthane, hydrocarbures) et des composés azotés (oxydes d'azote, NO_x). Ceux-ci, dits précurseurs d'ozone, sont émis dans l'atmosphère par la végétation, les sols ou des processus de combustion (biomasse, fossile).

Sa capacité d'oxydation de l'atmosphère lui confère un rôle majeur dans la chimie troposphérique, et le rend toxique pour les écosystèmes. De plus, l'ozone est un gaz nocif pour la santé humaine qui peut engendrer maladies pulmonaires et cardiovasculaires.

L'ozone est par ailleurs un polluant spécifique qui se distingue des autres polluants classiques par le fait que :

- Il existe dans la basse atmosphère (les basses couches de la troposphère) à des teneurs non négligeables,
- Il présente un cycle diurne prononcé,
- L'ozone ne se concentre pas près du site où sont émis les NO_x et les HC.
- Ses concentrations élevées dépendent de la quantité de polluants précurseurs, des conditions atmosphériques (températures, insolation prolongée) et de la vitesse de dégradation.

Pour toutes ces considérations, la pollution de l'air par l'ozone fait un peu partout dans le monde l'objet d'une attention particulière et d'une surveillance permanente. L'agglomération de Médéa, ne fait pas exception, et est aussi concernée par cette pollution.

La mesure de l'ozone troposphérique est établie par la méthode NBKI (Neutral Buffered KI Méthode) recommandée par Inter society Commutée [3] et qui est largement employée pour la mesure du pouvoir oxydant de l'air ambiant exprimé en ozone.

Chapitre I

Généralités sur la pollution atmosphérique

I.1. L'atmosphère terrestre :

L'atmosphère terrestre est l'enveloppe gazeuse entourant la Terre dite « solide ». L'air sec se compose de 78,08 % de diazote, 20,95 % de dioxygène, 0,93 % d'argon, 0,0395% de dioxyde de carbone et des traces d'autres gaz comme l'ozone par exemple. C'est grâce à la présence de l'atmosphère que la vie a été rendue possible sur la surface de la Terre. En effet l'atmosphère absorbe le rayonnement solaire ultraviolet (UV) le plus énergétique (inférieur à 315 nm) qui est aussi le plus délétère pour la vie puisqu'il brise les brins d'ADN (acide désoxyribonucléique). Également, par absorption du rayonnement infrarouge émis par la surface, l'atmosphère contribue à la rétention de chaleur (effet de serre) et les phénomènes dynamiques de transport qui ont lieu dans l'atmosphère permettent ainsi de réduire les écarts de température entre le jour et la nuit, assurant ainsi en moyenne sur le globe une température de surface de +15 °C propice au développement de la vie. Enfin, l'atmosphère rend possible les échanges gazeux nécessaires à la respiration, que ce soit pour les plantes, les animaux ou même les hommes.

On se représente souvent l'atmosphère comme une fine couche (d'environ 100 km d'épaisseur) déposée sur la surface de la Terre (le rayon de la Terre étant d'environ 6300 km).

En réalité il n'existe pas de frontière définie entre l'atmosphère et l'espace. En effet avec l'altitude la pression diminue, l'air se raréfie, l'atmosphère devient de plus en plus ténue et s'évanouit peu à peu dans l'espace. La plus grande partie de la masse atmosphérique se trouve donc proche de la surface ; et il est couramment admis que la frontière entre l'atmosphère et l'espace se trouve entre 100-120 km d'altitude, là où les effets atmosphériques deviennent notables durant la rentrée atmosphérique d'un engin spatial.

I.1.1. Structure verticale de l'atmosphère :

L'atmosphère est divisée en plusieurs couches d'importances variables, leurs limites ayant été fixées selon les discontinuités dans les variations de la température en fonction de l'altitude. De haut en bas on distinguera donc l'exosphère, la thermosphère, la mésosphère, la stratosphère, la troposphère et la couche limite atmosphérique (Figure I.1).

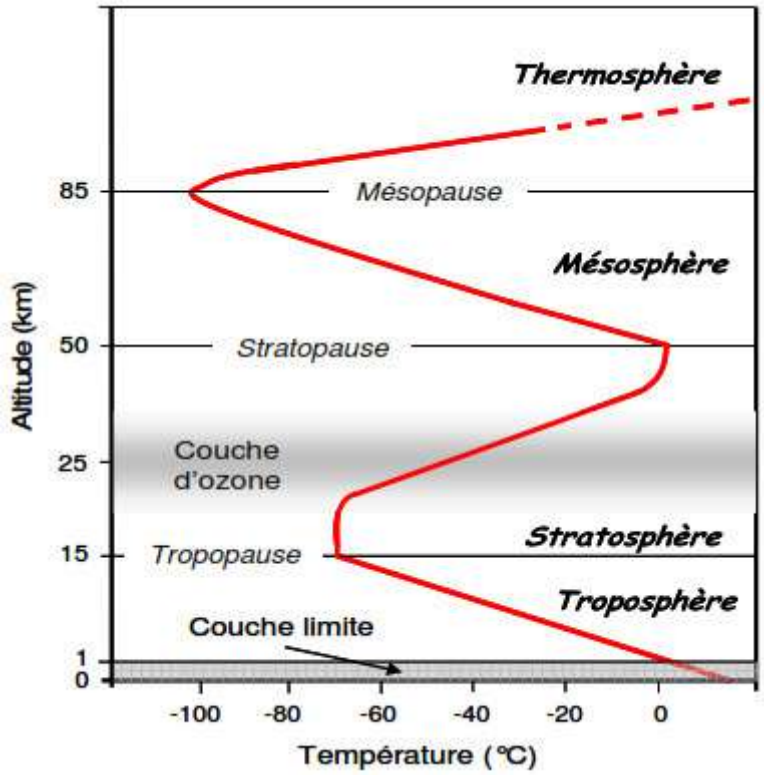


Figure I.1 : Couches et profil vertical des températures de l'atmosphère [4].

I.1.1.1. L'exosphère :

L'exosphère est une couche allant de 350–800 à 50 000 km d'altitude. Cette couche se définit comme la région de l'atmosphère où les collisions entre particules sont rares et considérées comme négligeables. En effet la densité de particules y est extrêmement faible, celle-ci est de l'ordre de 106 par centimètre cube à environ 700 km d'altitude, et à 5 000 km d'altitude celle-ci n'est plus que de l'ordre de 100 par centimètre cube, densité équivalente à celle du milieu interplanétaire. Les atomes s'y comportent donc librement, certains s'échappent même dans l'espace, c'est pourquoi la zone située à cette altitude est également appelée le niveau d'échappement. Un des grands intérêts de l'exosphère réside dans l'exceptionnelle capacité de durée de vie des satellites placés dans ses couches les plus hautes. En effet, en ne considérant que les frottements dus à l'atmosphère, les satellites dans l'exosphère pourraient rester en orbite des centaines, voire des milliers d'années, alors que les satellites qui évoluent à une altitude moindre, de l'ordre de 300 kilomètres (thermosphère),

I.1.1.2. La thermosphère :

La thermosphère, juste au-dessous de l'exosphère, est une couche où la température croît avec l'altitude (de 80 à 350–800 km d'altitude). Dans cette couche (et dans l'exosphère),

contrairement aux couches inférieures, la composition de l'air n'est plus uniforme, le brassage de l'air n'étant plus suffisant pour maintenir la distribution de mélange. Entre 100 et 150 kilomètres d'altitude, le dioxygène moléculaire absorbe l'ultraviolet solaire de très courtes longueurs d'onde (entre 100 et 200 nm). En résulte une augmentation de température avec l'altitude qui oscille entre 300 °C et 1 600 °C selon l'activité solaire.

Après absorption du rayon ultraviolet, la molécule de dioxygène se disloque en deux atomes d'oxygène, ce qui explique que l'oxygène atomique devienne le constituant principal de la thermosphère. C'est dans cette couche que volent les satellites en orbites basses qui, pour pouvoir réaliser des mesures des constituants chimiques proches de la surface, doivent sonder à travers toutes les couches atmosphériques inférieures, détaillées ci-après.

I.1.1.3. La mésosphère :

Au-dessous de la thermosphère se trouve la mésosphère, dans cette couche la température décroît avec l'altitude (de 50 à 80 km d'altitude) jusqu'à -80 °C. Elle est considérée comme étant une zone de transition entre la Terre et l'espace. En y pénétrant, pour descendre sur Terre, les météorites, satellites, etc. s'échauffent contre les quelques particules d'air qu'ils rencontrent et sont détruits avant d'atteindre le sol, sauf pour les plus grosses pièces. Les vaisseaux habités, navettes spatiales, capsules Soyouz, doivent être protégés pour pouvoir passer cette couche qui va les freiner pour atteindre le sol en douceur.

I.1.1.4. La stratosphère :

La stratosphère est la couche située au-dessous de la mésosphère. Dans cette couche la température, cette fois-ci, croît avec l'altitude jusqu'à 0°C. La stratosphère s'étend de 8-15km d'altitude jusqu'à environ 50 km d'altitude et contient à peu près 90 % de la couche d'ozone.

I.1.1.5. La troposphère :

La troposphère est la couche partant de la surface jusqu'à environ 7-16 km d'altitude, sachant que le sommet de cette couche varie entre 13 et 16 km à l'équateur, mais entre 7 et 8 km aux pôles, avec des variations dues aux conditions climatiques. Elle est définie par son gradient de température qui décroît avec l'altitude. Également, la troposphère contient 80 à 90 % de la masse totale de l'air et la quasi-totalité de la vapeur d'eau. C'est dans cette couche que se produisent les phénomènes météorologiques tels que les nuages, la pluie, etc. et les mouvements atmosphériques horizontaux et verticaux induits par la convection thermique et les vents.

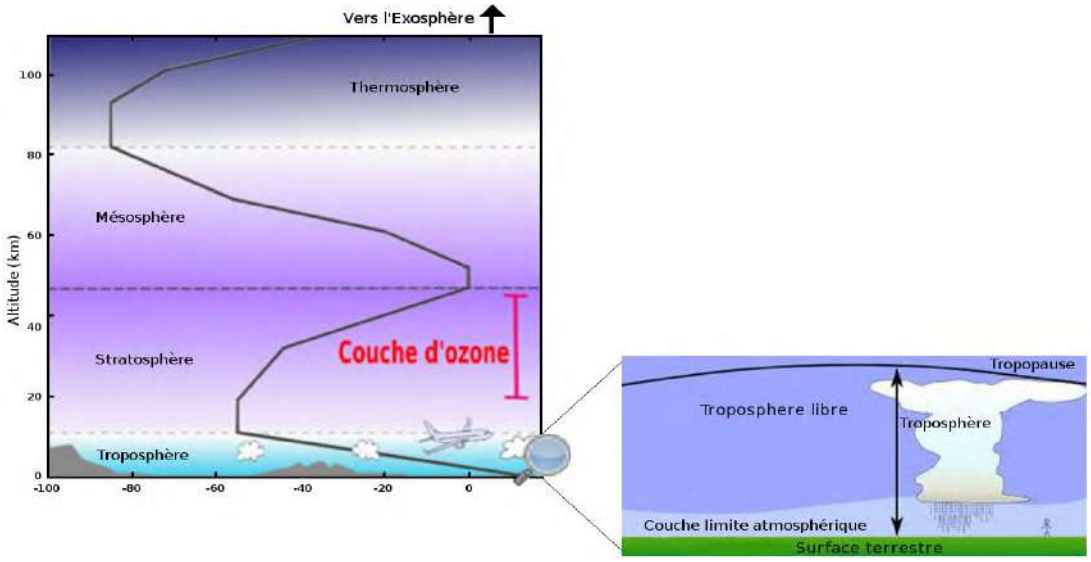


Figure I.2 : Schéma représentant la structure de l'atmosphère terrestre, divisée en couche en fonction du gradient de température.

C'est dans la première couche que se manifeste principalement la pollution. En effet la troposphère constitue le réceptacle de toutes les émissions atmosphériques, d'origines naturelle ou anthropique (Figure I.2), et représente 80 % de la masse totale de l'atmosphère. Lorsqu'un composé est émis dans cette couche, il peut y subir des réactions photochimiques ou réagir avec d'autres composés atmosphériques, mais également être transporté vers la stratosphère ou être déposé à la surface de la Terre [5].

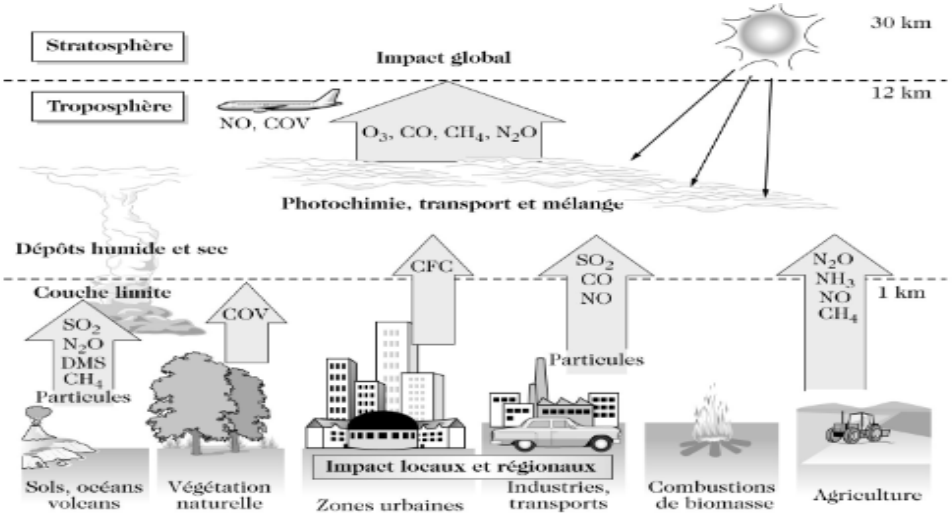


Figure I.3 : Représentation schématique des principaux processus de la chimie atmosphérique [6]**.**

La troposphère, et surtout la « couche limite », qui s'étend jusqu'à un kilomètre et où vivent majoritairement les hommes, présente donc un grand intérêt dans les études sur la pollution atmosphérique.

Tableau I.1 : Caractéristiques des principaux constituants chimiques gazeux de l'atmosphère [6].

Constituant	Formule chimique	Pourcentage Volumique (%)	Temps de résidence moyen dans l'atmosphère
Diazote	N_2	78.084	15.10^6 ans
Dioxygène	O_2	20.948	8.10^3 ans
Argon	Ar	0.934	Infini
Néon	Ne	1,818.10	Infini
Hélium	He	1,818.10	Infini
Méthane	CH_4	~ 1,7.10	9 ans
Hydrogène	H_2	~ 5,0.10	10 ans
Protoxyde d'azote	N_2O	~ 3,1.10	150 ans
Monoxyde de carbone	CO	~ $1,2.10^{-5}$	2 mois
Dioxyde de carbone	CO_2	0.0370	15 ans
Ozone	O_3	$2\text{-}200.10^{-5}$	1 à 2 mois
Ammoniac	NH_3	~ 0,1 à 1.10^{-5}	20 jours
Dioxyde d'azote	NO_2	~1.10^{-7}	1 jour
COV	$C_xH_yO_z$	~ 0,1 à 1.10^{-5}	Heures-jours
Dioxyde de soufre	SO_2	~ 2.10^{-8}	1 jour
Sulfure d'hydrogène	H_2S	~ 2.10^{-8}	1 jour
Vapeur d'eau	H_2O	Variable	6 à 15 jours

I.2. Pollution atmosphérique :

I.2.1. Définition de la pollution atmosphérique :

La pollution atmosphérique est composée principalement de gaz et de matières particulaires (PM). Les principaux gaz qui contaminent l'air sont l'ozone (O_3), le dioxyde d'azote (NO_2), le dioxyde de soufre (SO_2) et le monoxyde de carbone (CO). Les PM peuvent être classées selon leur taille : les PM de moins de 10 micromètres (PM_{10}) et les PM de moins de 2,5 micromètres ($PM_{2,5}$). Les plus petites particules peuvent pénétrer profondément dans les poumons.

Les principaux contaminants de l'air proviennent, entre autres, des véhicules à moteur, des procédés industriels, du chauffage (mazout, bois, propane, etc.) ainsi que des feux de forêt. Ils peuvent nuire à la santé et à l'environnement. Ils sont habituellement utilisés comme indicateurs de la qualité de l'air et font l'objet d'une surveillance continue de la part des organismes gouvernementaux provinciaux et fédéraux. [7]

I.2.2. Les principaux polluants :

L'air que nous respirons peut contenir des centaines de polluants gazeux, liquides ou solides. Seuls quelques-uns, indicateurs courants de pollution, qui sont en relation avec le thème traité, sont présentés ici [8] :

Il existe trois différentes classes de polluants : les polluants de sources primaires, les polluants de sources secondaires, et les particules fines (c'est à dire les aérosols de sources primaires ou secondaires).

I.2.2.1. Les polluants issus de sources primaires :

Les polluants atmosphériques primaires sont la classe de polluants émis directement dans l'air à partir des sources. Ils ont des effets directs sur la qualité de l'air, mais ils peuvent également servir de précurseurs pour les polluants atmosphériques secondaires. Les quatre principaux polluants issus de sources primaires sont le dioxyde de soufre SO_2, les oxydes d'azote NO_x, le monoxyde de carbone CO, et les composés organiques volatiles (COV).

I.2.2.1.1. Le dioxyde de soufre (SO_2) :

Ce gaz résulte des combustions (oxydation du soufre des combustibles fossiles) et il est associé à de nombreuses pathologies respiratoires, souvent en combinaison avec les

particules. Il peut entraîner des inflammations et une altération de la fonction respiratoire et les études épidémiologiques montrent également souvent des liens entre concentration en dioxyde de soufre et particules dans l'air, et hospitalisations pour troubles respiratoires et cardiaques. Le dioxyde de soufre peut se transformer en particules de sulfates dans l'air ambiant et concourt également au phénomène des pluies acides, néfastes pour les écosystèmes aquatiques et terrestres.

I.2.2.1.2. Les oxydes d'azote (NO et NO_2) :

Ils sont émis lors des combustions (chaudières, moteurs...) et le dioxyde d'azote est le plus nocif pour la santé humaine .C'est un gaz irritant pour l'appareil respiratoire et il favorise l'hyperréactivité bronchique .Les populations asthmatiques semblent plus sensibles également à ce polluant .Chez l'enfant, il peut favoriser des infections pulmonaires .Les oxydes d'azote participent en outre à la formation de polluants photochimiques comme l'ozone ,néfastes pour la santé, et concourent au phénomène des pluies acides.

I.2.2.1.3. L'ammoniac (NH_3) :

Ce gaz est notamment émis par les lisiers d'élevage .Iles t malodorant et irritant à forte concentration. Dans l'air, l'ammoniac contribue à la formation de fines particules et de nitrate d'ammonium, et contribue aux phénomènes d'acidification et d'eutrophisation des milieux naturels par dépôt de matière azotée.

I.2.2.1.4. Les particules :

Elles sont émises notamment par les combustions .Elles se forment aussi dans l'air à partir de certains polluants gazeux. Les particules de diamètre inférieur à 10 µm (PM_{10}) sont dites « inhalables » car elles peuvent atteindre l'appareil pulmonaire. Les particules fines regroupent celles plus petites que 2.5 µm. les effets dépendent de la composition chimique des particules (présence de métaux toxiques comme le plomb, ou de composés cancérogènes tels que certains hydrocarbures aromatiques polycycliques). Les particules fines sont également impliquées dans la genèse de troubles respiratoires et cardiovasculaires.

I.2.2.1.5. Les métaux lourds :

Ces ont des métaux de densité élevée comme le Plomb(Pb), l'Arsenic(As), le Cadmium(Cd), le Nickel(Ni) et le Mercure(Hg). Dans l'air, ils sont sous forme de Particules à l'exception du mercure qui est principalement gazeux .Ils proviennent de la combustion dans certains procédés industriels et de l'incinération des déchets .Ils peuvent s'accumuler dans l'organisme et les effets sont variables selon les métaux ; atteintes du système nerveux, des fonctions rénales, hépatiques, etc. Leur dépôt sur les surfaces (sols, eaux, etc.) conduit

également à une contamination de la chaîne alimentaire.

I.2.2.2. Les polluants issus de sources secondaires :

Maintenant que l'on a vu les principaux polluants de sources primaires, nous allons nous intéresser aux polluants dits secondaires, c'est à dire les polluants qui se forment suite aux réactions chimiques des polluants primaires dans l'atmosphère. On peut distinguer 4 types de réactions chimiques :

- Les réactions bi-moléculaires, où 2 réactifs réagissent ensemble pour former 2 produits de réaction :

$$A + B \longrightarrow C + D$$

- Les réactions à trois corps, où cette fois 2 réactifs réagissent pour former un unique produit de réaction, et où une troisième molécule (M), inerte, va stabiliser la réaction enlevant l'énergie en excès :

$$A + B + M \longrightarrow AB + M$$

- Les réactions de photolyse, où le rayonnement solaire va briser une liaison chimique dans une molécule :

$$A + h\nu \longrightarrow B + C$$

- La décomposition thermique, où une molécule se décompose après avoir heurter une molécule inerte (M) :

$$A + M \longrightarrow B + C$$

La plupart des réactions atmosphériques se produisant à des taux élevées impliquent au moins un radical, c'est à dire une molécule avec un nombre impair d'électrons et donc un électron non apparié dans son enveloppe extérieure. L'électron non apparié rend le radical instable et hautement réactif avec les autres molécules. Ces radicaux se forment lorsque des molécules stables sont coupées en deux, un processus qui requiert de grandes quantités d'énergie, et qui peut avoir lieu dans les chambres de combustion en raison des températures élevées, ou encore dans l'atmosphère par photolyse :

$$\text{Non radical} + h\nu \longrightarrow \text{radical} + \text{radical}$$

La formation de radicaux initie les réactions en chaîne dans l'atmosphère. Ces réactions

continuent jusqu'à ce que les radicaux se combinent avec d'autres radicaux pour produire des non-radicaux (c'est à dire des molécules avec un nombre pair d'électrons). Ces réactions en chaîne qui ont lieu dans l'atmosphère et qui impliquent l'utilisation de radical sont souvent appelés réactions photochimiques car la lumière du soleil joue un rôle prépondérant dans leur lancement en créant les radicaux.

L'un des radicaux les plus importants dans la chimie atmosphérique est le radical hydroxyle (OH), parfois appelé « le nettoyant atmosphérique ». OH est principalement produit par les réactions de photolyse qui brisent l'ozone troposphérique, et a une durée de vie très courte. En effet, le radical OH a une durée de vie de l'ordre de la seconde, il est détruit en réagissant très rapidement avec les gaz traces, plus exactement en les oxydant. Les gaz traces avec lesquels OH réagit sont par exemple le monoxyde de carbone, le méthane, et les COVs non méthanique (COVNM). Certaines de ces réactions peuvent éventuellement régénérer OH en cycle continu, tandis que d'autres vont le détruire.

Du fait de la courte durée de vie atmosphérique d'OH, sa concentration peut varier largement. Certaines émissions anthropiques, tels que le monoxyde de carbone et les COVs, détruisent OH, tandis que d'autres tels que les NO_x vont augmenter la concentration en OH. La mesure du radical OH dans l'atmosphère est difficile parce qu'il est présent en concentration très faible, et les tendances sur l'évolution à long terme des concentrations de OH sont incertaines, bien qu'il soit admis qu'au cours des dernières décennies la situation soit restée stable du fait de la compensation des influences du monoxyde de carbone et des COVs d'une part et des NO_x d'autre part. Le principal polluant secondaire formé dans la Troposphère grâce au radical OH est l'ozone. [9]

I.2.2.2.1. L'ozone troposphérique :

L'ozone troposphérique voit son origine à partir d'inclusions d'air stratosphérique (environ 20 %) et de réactions photochimiques (environ 80 %). En effet, il est possible parfois que des masses d'air provenant de la stratosphère, riche en ozone, descendent et se diluent dans la troposphère, enrichissant ainsi cette dernière en ozone. [10] Les réactions photochimiques proviennent quant à elles principalement des basses couches de la troposphère, et notamment de la couche limite atmosphérique, dans lesquelles on retrouve l'essentiel des précurseurs de l'ozone. Dans la troposphère, on peut distinguer la formation de l'ozone à l'échelle locale, qui est due principalement à l'oxydation des COVs (dans les panaches de pollution des villes par exemple) et reste principalement confinée à la couche

limite. Et la formation de l'ozone à grande échelle plutôt causée par l'oxydation du méthane et du monoxyde de carbone qui va se dérouler dans toute la troposphère. En effet, ceci est lié au fait que les vitesses d'oxydation et donc les durées de vie des COVs dans l'atmosphère sont de quelques heures à quelques jours, beaucoup plus faibles que celle du monoxyde de carbone (2 mois) ou du méthane (10 ans). Le transport à longue distance ayant lieu dans la troposphère libre va ainsi contribuer à disséminer le méthane et le monoxyde de carbone sur de grandes échelles, et ainsi contribuer à la formation d'ozone sur tout le globe. On parle alors de niveau de fond d'ozone, c'est à dire la concentration d'ozone en l'absence d'émissions de précurseurs provenant de sources locales.

I.2.2.2.2. L'acide sulfurique :

Le dioxyde de soufre (SO_2) peut se combiner directement à l'eau pour donner de l'acide sulfureux, un acide faible :

$$SO_2 + 2\ H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_3^-$$

D'autre part, en présence de poussières et d'aérosols, le dioxyde de soufre réagit avec l'oxygène atmosphérique pour donner du trioxyde de soufre, qui se dissout dans l'eau pour donner de l'acide sulfurique :

$$2\ SO_2 + O_2 \rightarrow 2\ SO_3$$

$$SO_3 + 2\ H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$$

L'acide sulfurique est un acide fort qui est particulièrement néfaste pour les sols parce qu'il lessive les ions calcium entraînant ainsi l'acidification du sol. [11]

I.2.2.2.3. L'acide nitrique :

L'acide nitrique (HNO_3) est le principal devenir de NO_2. En effet, ce dernier, très réactif, passe – après un certain nombre d'inter conversions – sous une forme plus stable. Cette forme stable peut être une forme dite « réservoir », lorsqu'il s'agit d'espèces chimiques qui permettent de transporter les NO_x sur de longue distance. NO_2 peut aussi passer sous forme de composés dits « puits » car ils entraînent la disparition nette de NO_x de l'atmosphère. L'acide nitrique est le principal de ces puits :

$$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$$

$$N_2O_5 + H_2O \text{ (aerosols)} \rightarrow 2\ HNO_3$$

Notons que les véhicules diesel émettent en faible quantité mais directement de l'acide nitrique. [12] On n'entrera pas plus dans les détails ici car une partie sera consacrée plus spécifiquement au devenir des NO_x dans l'atmosphère et à leur dépôt. Notons tout de même que l'acide nitrique, comme l'acide sulfurique, est un acide fort et qu'il contribue autant sinon plus à l'heure actuelle, à l'acidification et à l'eutrophisation des milieux.

I.3. L'effet de la pollution atmosphérique sur la santé :

Trois millions d'êtres humains meurent chaque année à cause de la pollution de l'air, soit 5 % des décès annuels mondiaux, selon l'Organisation mondiale de la santé (OMS). La pollution atmosphérique est également responsable d'allergies et de maladies respiratoires. Les effets de cette pollution sur l'organisme humain dépendent de multiples facteurs : intensité de la pollution, âge des individus, région, etc.

I.3.1. Les personnes à risque :

Les personnes âgées et les enfants jusqu'à 12 ans sont plus sensibles à la pollution atmosphérique, car leur organisme est moins bien protégé. Enfin, les personnes dites « sensibles » (qui souffrent d'allergie, de maladie cardiorespiratoire et les fumeurs) doivent également faire attention. Lorsque les pics de pollution sont atteints, il est recommandé à ces personnes à risque de ne pas sortir. Plus généralement, les citadins sont considérés comme une population à risque, à cause de l'importante circulation automobile et des rejets industriels.

I.3.2. Risques à long terme :

un individu soumis à la pollution atmosphérique sur une longue durée, même à faible dose, risque davantage d'être touché par une maladie cardio-pulmonaire (infarctus du myocarde, asthme, etc.). Les risques de cancer sont également plus importants. La pollution atmosphérique contribue à une baisse de la fertilité, à une augmentation de la mortalité infantile et à un affaiblissement du système immunitaire.

I.3.3. Risques à court terme :

Lors d'une période de forte pollution atmosphérique et durant les quelques jours qui suivent, les études montrent une augmentation des hospitalisations, due notamment à une hausse des crises cardiaques (mortelles ou non).

Pense-bête : l'activité sportive est déconseillée lors des pics de pollution, car elle provoque une forte ventilation qui augmente notamment les risques d'inflammation des poumons.[13]

Chapitre II

Pollution par l'ozone O_3

II.1. L'ozone troposphérique :

Hormis la vapeur d'eau l'ozone (O_3) troposphérique est actuellement reconnu comme le troisième gaz a effet de serre, après le dioxyde de carbone (CO_2) et le méthane (CH_4) [14]. II joue également un rôle déterminant dans le pouvoir oxydant de la troposphère. En effet, dans l'atmosphère, les principaux oxydants sont l'ozone ainsi que le radical hydroxyle (OH) et le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), issus de sa photodissociation [15].

La majeure partie de l'ozone total étant située dans la stratosphère (environ 90 %), la présence d'ozone dans la troposphère a longtemps été expliquée par les échanges de masses d'air entre la stratosphère et la troposphère. C'est seulement au début des années soixante-dix qu'a été démontre le rôle primordial de la production photochimique in situ d'ozone [16]. L'évolution actuelle des quantités d'ozone dans la troposphère confirme l'importance de cette production photochimique, qui représente en réalité environ 75 % des sources [17]. Une augmentation très nette de la quantité d'O_3 troposphérique, directement liée a l'industrialisation, est observée depuis les premières mesures au 19^{e} siècle. Elle est globalement estimée à 9 (environ 30 %)[14].

L'objet de ce premier chapitre est d'exposer les différents processus connus expliquant la distribution de l'ozone dans la troposphère. Dans un premier temps, les principaux processus photochimiques de production et de destruction de l'ozone sont présentés dans le cas d'une atmosphère naturelle, puis d'une atmosphère polluée. Les sources et puits des principaux précurseurs de l'ozone sont ensuite détailles, ainsi que l'estimation de leurs durées de vie. Echelle globale (telle qu'elle est représentée dans les simulations).

L'analyse des distributions globales d'ozone nécessite d'autre part une bonne compréhension des processus de transport de polluants. Une brève description de la dynamique de la troposphère, en particulier des processus liés à la convection et aux instabilités baroclines, à la circulation générale et aux échanges de masses d'air entre la stratosphère et la troposphère, est présentée.

II.1.1. Photochimie de l'ozone troposphérique :

L'ozone est un constituant trace de Atmosphère dont seulement environ 10% de la concentration totale est présente dans la troposphère. C'est un constituant secondaire produit par de nombreuses réactions photochimiques mettant en jeu un grand nombre de constituants,

dits primaires, émis directement dans l'atmosphère. Ces précurseurs de l'ozone sont présents naturellement dans la troposphère mais sont aussi le résultat de l'activité humaine.

Afin de mieux distinguer les processus naturels des processus anthropiques, nous étudions successivement le cas d'une atmosphère non polluée puis celui d'une atmosphère polluée, avant de nous intéresser aux différents régimes chimiques et aux sources et puits des précurseurs de l'ozone. Ces parties théoriques sont basées sur les ouvrages de l'Acadernie des Sciences 1993 et de Brasseur1999.

II.1.1.1. Cas d'une atmosphère naturelle :

II.1.1.1.1. Production d'ozone :

Le seul processus chimique de formation de l'ozone est l'oxydation de l'oxygène moléculaire (O_2) en présence d'un troisième compose. Cette réaction nécessite la présence dans la troposphère d'oxygène atomique (O), obtenu par photodissociation du dioxyde d'azote (NO_2) A des longueurs d'onde inferieures a 400 nm (donne de l'oxygène atomique dans l'état fondamental ^3P). Ainsi :

$$NO_2 + hv \rightarrow O(^3P) + NO \qquad (1.1)$$

Et

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M \qquad (1.2)$$

Cette dernière réaction est très rapide : O (^3P) a une durée de vie de quelques secondes seulement. Le monoxyde d'azote (NO) réagit également très rapidement avec l'ozone.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \qquad (1.3)$$

Les oxydes d'azote présents dans l'atmosphère sont quantifies par la concentration en NO_x regroupant les concentrations en NO et en NO_2, espèces fortement couplées du fait de la rapidité de la réaction (1.3).

Les trois équations précédentes conduisent à un équilibre photochimique, qui explique la présence d'O_3. Pour qu'il y ait production nette d'O_3, NO doit réagir avec un autre constituant en priorité, et être converti en NO_2 sans perte d'O_3. Cette conversion est réalisée

grâce aux radicaux hydroperoxyle (HO_2) et methylperoxyle (CH_3O_2), issus de l'oxydation du CH_4 et du monoxyde de carbone (CO) :

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2 \qquad (1.4)$$

$$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2 \qquad (1.5)$$

Pour que ces radicaux réagissent préférentiellement avec NO (plutôt qu'avec 1'O_3), le rapport des concentrations de NO et d'O_3 doit être supérieur à $2\ 10^{-4}$, ce qui revient à une concentration en NO de perdre de 10-30 pptv (selon l'altitude et les concentrations des autres constituants atmosphériques). Différentes channes de réactions conduisent alors a la production d'O_3:

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$$

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$$

$$HO_2 + NO \rightarrow NO_2 + OH$$

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O$$

$$\underline{O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M}$$

$$CO + 2O_2 + hv \rightarrow CO_2 + O_3$$

Et

$$CH_4 + OH \rightarrow CH_3 + H_2O$$

$$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$$

$$CH_3O_2 + NO \rightarrow CH_3O + NO_2$$

$$CH_3O + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2$$

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$$

$$2*(NO_2 + hv \rightarrow NO + O)$$

$$\underline{2*(O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M)}$$

$$CH_4 + 4O_2 + hv \rightarrow HCHO + H_2O + 2O_3$$

Ce dernier cycle peut être généralise à l'ensemble des hydrocarbures. Le formaldéhyde (HCHO) forme peut A son tour réagir avec OH ou être photo dissocie pour former du CO et du radical HO_2 :

$$HCHO + OH \rightarrow CHO + H_2O$$

$$\underline{CHO + O_2 \rightarrow CO + HO_2}$$

$$HCHO + O_2 + OH \rightarrow CO + H_2O + HO_2$$

Ou

$$HCHO + hv\ (\lambda < 350nm) \rightarrow CHO + H$$

$$CHO + O_2 \rightarrow CO + HO_2$$

$$\underline{H+O_2+M \rightarrow HO_2 +M}$$

$$HCHO + 2O_2 + hv \rightarrow CO + 2HO_2$$

Les radicaux HO_2 formes peuvent ensuite réagir avec NO pour former du NO_2 (réaction 1.4) et conduire à la production d'O_3 (réactions 1.1 et 1.2).

Ainsi, pour une molécule de CO oxydée, une molécule d'O_3 est produite et, pour une molécule de CH_4 oxydée, en moyenne 3,5 molécules d'O_3 sont produites, dont 1,5 proviennent de la destruction de la molécule de formaldéhyde. La présence d'oxydes d'azotée de CO ou d'hydrocarbures permet a

Insti une production nette d'O_3 dans la troposphère.

En revanche, présents dans des quantistes trop importantes (supérieures a quelques ppb), les NO_x peuvent devenir des inhibiteurs de la production d'O_3.

La réaction avec OH conduisant a la formation d'acide nitrique constitue le principal puits des NO_x :

$$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3$$

Un excès de NO diminue donc la production d'O_3 en constituant un puits importante HO. D'autre part, 1'O_2 forme par photodissociation de NO_2 réagit rapidement avec l'excès de NO (réaction 1.3).

II.1.1.1.2. Destruction d'ozone :

Les deux principaux mécanismes de destruction de l'Ozone sont sa photodissociation et les réactions d'oxydation des hydrocarbures en l'absence d'oxydes d'azote. La photodissociation de l'ozone dans la troposphère est réales pour un rayonnements des longueurs d'onde supérieures à 310 nm (bande de Huggins) ou inferieures a 310 nm (bande de Hartley) :

$$O_3 + hv\ (\lambda > 310nm) \rightarrow O_2 + O\ (^3P) \qquad (1.6)$$

Cette réaction peut ensuite conduire a la formation d'O_3 car la réaction 1.2 est très rapide.

Pour des longueurs d'onde inferieures a 310 nm, la réaction donne de l'oxygène atomique dans Pertat excite (O (^{1}D)) :

$$O_3 + hv\ (\lambda < 310nm) \rightarrow O_2 + O\ (^1D) \qquad (1.7)$$

et

$$O\ (^1D) + H_2O \rightarrow 2OH \qquad (1.8)$$

On a alors perte d'O_3 et production d'OH.

II y aura également destruction d'ozone lors de la réaction de OH avec CH_4 et CO pour des concentrations de NO faibles. On a en effet alors les chaines de réactions suivantes :

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$$

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$$

$$HO_2 + O_2 \rightarrow OH + 2O_2$$

$$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O_2$$

et

$CH_4 + OH \rightarrow CH_2 + H_2O$

$CH_3 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$

$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2$

$CH_3OOH + hv$ (visible) $\rightarrow CH_3O + OH$

$\underline{CH_3O + O_2 \rightarrow HCHO + HO_2}$

$CH_4 + O_2 + hv \rightarrow HCHO + H_2O$

ou

$CH_4 + OH \rightarrow CH_2 + H_2O$

$CH_2 + O_2 + M \rightarrow CH_3O_2 + M$

$CH_3O_2 + HO_2 \rightarrow CH_3OOH + O_2$

$\underline{CH_3OOH + OH \text{ (visible)} \rightarrow HCHO + OH + H_2O}$

$CH_4 + OH + HO_2 \rightarrow HCHO + 2H_2O$

Suivant que le peroxyde de méthyle (CH_3OOH) est photo dissocie ou oxyde. II peut également être élimine par dissolution dans les nuages.

Le bilan de ces réactions est une destruction d'O_3. L'oxydation d'une molécule de CO s'accompagne de la destruction d'une molécule d'O_3. Pour de faibles concentrations d'O_3 et de NO, il y a accumulation de HO_2 et l'oxydation du CH_4 conduit a la formation de formaldéhyde et d'eau sans consommation d'O_3. D'autre part, le HCHO forme conduit a la formation de HO_2, qui peut conduire A la destruction d'O_3 ou a la formation de peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) :

$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + 2O_2$

$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$

Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 peut ensuite être photo dissocie et conduire a la formation de radicaux OH, réagir avec le radical OH pour former de Peau ou être lessive par

les pluies. On a, dans tous ces cas, destruction de radicaux HO_x ($OH+HO_2$), ce qui aura une influence indirecte sur $1'O_3$.

Un autre processus de destruction d'ozone important dans la couche limite est le dépôt sec It la surface, entrainant soit une décomposition thermodynamique, catalysée par les surfaces, dont le bilan s'écrit $2O_3 \rightarrow 3O_2$, soit une absorption de l'ozone par la végétation, celle-ci étant fortement dépendante du type de plante et de son activité métabolique.

II.1.1.2. Cas d'une atmosphère polluée :

Nous n'allons pas traiter cette partie en détail en raison de la complexité du problème, mais seulement donner les processus principaux.

Aux réactions précédentes doivent s'ajouter les réactions mettant en jeu les hydrocarbures autres que le méthane regroupes sous le nom d'hydrocarbures non méthaniques (HCNM), incluant l'isoprène et les mono terpènes, émis par la végétation, les alcanes, les alcènes, les alcynes, les composes aromatiques et hydrogènes, etc.) Dont les concentrations sont importantes dans les zones polluées et au-dessus des forets. Ces réactions peuvent être généralisées en notant RH les HCNM, et R'CHO les composes carbonyles, avec R équivalent a $R'CH_2$

$$OH + RH \rightarrow R + H_2O$$

$$R + O_2 + M \rightarrow RO_2 + M$$

$$RO_2 + NO \rightarrow RO + NO_2$$

$$RO + O_2 \rightarrow HO_2 + R'CHO$$

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2$$

$$2 * (NO_2 + hv \rightarrow NO + O)$$

$$\underline{2 * (O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M)}$$

$$RH + 4O_2 + hv \rightarrow R'CHO + H_2O + 2O_3$$

Les composes carbonyle peuvent alors subir d'autres réactions photochimiques produisant des radicaux hydrogène ou organiques qui a leur tour produiront de l'ozone.

Les HCNM et les HCNM oxygène (par exemple les alcools, les aldéhydes ou les acides organiques) sont regroupe dans la famille des composes organiques volitives (COV).

Dans les régions non-polluées, les précurseurs de l'ozone sont principalement CH4 et CO en présence d'oxydes d'azote. Dans les zones polluées, il faut également prendre en compte les COV qui sont présents dans la troposphère naturelle mais dont la concentration est fortement augment dans l'environnement pollué, devenant alors des précurseurs non-négligeables de l'ozone.

II.1.1.3. Les régimes chimiques :

Une quantité seuil d'oxydes d'azote est nécessaire pour obtenir une production nette d'ozone. Ce seuil est estime à 30 ppt dans la basse troposphère [18].

Cependant, comme nous pouvons noté dans les paragraphes précédents, des quantistes trop importantes de NO_x entrainent une destruction nette d'ozone (réaction 1.3 dominante). Plusieurs régimes chimiques peuvent être définis en fonction du niveau de :

- dans le cas d'un régime NO limite, une augmentation des NO_x implique une augmentation de la production d'ozone.

- dans le cas d'un régime NO sature (ou COV limite), une augmentation des NO implique une diminution de la production d'ozone.

Dans la troposphère non-polluée, les précurseurs de l'ozone sont émis en faible quantité ou issus du transport longue distance de masses d'air (depuis des régions d'émission). On se trouve alors principalement dans un régime NO limite. C'est ce régime qui est prédominant à Echelle des planètes.

En zone urbaine, en revanche, les émissions de précurseurs sont importantes et les NO_x et les COV sont présents en grande quantité. La production nette d'O_3 dépend alors du rapport NO_x/COV. Un régime COV limite peut se rencontrer dans les régions extrêmement polluées dans la couche limite sous certaines conditions météorologiques (conditions estivales). Ainsi, en été, on se trouve fréquemment dans des situations oïl les quantistes de NO sont trop importantes en zone urbaine pour avoir une production d'O_3. C'est alors dans le vent des agglomérations, dans les zones rurales situées dans le panache de pollution, qu'une forte production d'O_3 est observée. Lors du déplacement des masses d'air, la diminution des

concentrations de NO entraine, en effet, une diminution de la destruction de 1'O_3 par réaction avec NO, alors que l'ensemble des autres réactions se poursuit. Le rapport NO_x/COV sera donc très important pour les études de la composition chimique de l'atmosphère à des échelles régionales.

II.1.1.4. Sources et puits des principaux précurseurs de l'ozone :

L'étude du bilan de l'ozone nécessite une bonne connaissance des zones d'émission de ses précurseurs. Comme nous avons vu précédemment, les principaux précurseurs de l'ozone sont le méthane, le monoxyde de carbone, les oxydes d'azote et, principalement dans les zones polluées, les HCNM.

Le (tableau II.1) résumé les différentes sources de précurseurs, ainsi que les amplitudes des émissions associées, estimées à partir d'inventaires d'émissions [19]. Même si la nature des différentes sources est bien connue, leurs amplitudes comportent de fortes incertitudes, comme cela est indique dans le (Tableau II.1). De plus en plus de travaux montrent la possibilité d'optimiser l'estimation des sources de polluants atmosphériques en utilisant des mesures de concentration de ces espèces par modélisation inverse [20]. Les chiffres présentés donnent cependant une bonne approximation de l'ordre de grandeur des émissions pour les différentes sources.

Le bilan total montre que les émissions de CO sont les plus importantes. Elles sont principalement le résultat de l'activité humaine avec la combustion incomplète des carburants fossiles et la combustion de la biomasse (les feux de foret ne représentant qu'un petit pourcentage de ces émissions, le reste étant du aux feux de forets et agricoles), les émissions par les végétaux et les océans sont beaucoup plus faibles. Les concentrations de CO seront donc importantes dans les régions industrialisées, c'est-à-dire principalement dans l'hémisphère nord, et dans les régions tropicales. II faut noter que ce tableau omet les sources secondaires liées à l'oxydation du CH4 et des HCNM qui représentent pourtant des sources non-négligeables (elles sont estimées à respectivement 400-800 Tg et 200-600 Tg).

Tableau II.1 : émissions estimées des précurseurs de Paco = cm Tg/an. Les incertitudes sent indic épées mire parenthèses [19].

sources	CH_4	CO	HCNM	NO_X
Combustibles fossiles	110 (65-155)	500 (300-900)	70 (60-100)	22 (20-24)
Avions				0,5 (0,2-1)
Combustion de la biomasse	40 (10-70)	500 (400-700)	40 (30-90)	8 (3-13)
Végétation		1011 (900-1600)	400 (230-1150)	
Solo				7 (5-12)
Eclairs				5 (2-20)
Fermentation entérique	85 (60-105)			
Rizières	80 (30-120)			
Déchets animaux	30 (15-45)			
Décharge	40 (20-60)			
Oxydation du NH_3				0,9 (0-1,6)
Stratosphère				0,6 (0,4-1)
Déchets domestique	25 (20-30)			
Terres inondées	145 (115-175)			
Océans	10 (5-15)	50 (20-200)	50 (20-150)	
Eaux douces	5 (1-111)			
Sources géologique	10 (5-15)			
Termites	20 (1-40)			
TOTALE	600 (520-680)	1150 (780-1960)	560 (340-1490)	44 (30-73)

Les sources de méthane sont plus variées. Le méthane est naturellement produit par la décomposition de la matière organique dans des conditions anaérobies, c'est-a-dire en l'absence d'oxygène, ce qui regroupe les rizières, les surfaces inondées, etc. II est aussi produit par l'active microbienne dans l'estomac des ruminants et de certains insectes (termites). En dehors de l'agriculture, l'activité humaine produit du CH_4 par la combustion fossile, de déchets et de biomasse, et les pertes de gaz naturel.

Les hydrocarbures non méthaniques sont produits majoritairement naturellement par la végétation et par les océans mais ces émissions sont localisées. Les sources anthropiques lies à la combustion de biomasse et de combustibles fossiles sont significatives dans les zones polluées.

Les sources de NO les plus importantes étant l'utilisation de combustibles fossiles et la combustion de la biomasse, il est clair qu'elles sont principalement anthropiques. Les sols, les éclairs et le transport depuis la stratosphère ne représentent qu'une dizaine de Tg de NO par an. Les émissions par les avions restent faibles mais sont en constante augmentation depuis les années 1970 (les avions émettent également du CO et des HCNM mais dans des proportions très faibles par rapport aux émissions provenant des autres sources).

Les puits principaux, pour tous les précurseurs, sont la réaction avec le radical OH et, dans une moindre mesure, les pertes vers la stratosphère et le dépôt au sol.

II.1.1.5. Durées de vie caractéristiques dans la troposphère :

Le bilan d'un gaz trace dépend de :

Sa source globale, son puits global et sa charge atmosphérique [14]. Celle-ci est définie comme la masse totale du gaz intégrée sur l'atmosphère et les réservoirs correspondants, c'est-a-dire principalement la troposphère et la stratosphère. La charge atmosphérique est généralement déduite des mesures disponibles. Elle est cependant très difficile à estimer avec précision pour les espèces fortement variables comme l'O_3 troposphérique et les NO_x.

Le temps de vie atmosphérique global caractérise le temps nécessaire au renouvellement de la charge atmosphérique totale d'un gaz trace. II est défini comme cette charge atmosphérique (en Tg) divisée par le puits global moyen (en Tg/an) pour un gaz dans un kat stable [14]. Un corollaire à cette définition est que, pour un gaz trace dans un cas stable, sa

charge globale est égale au produit de sa durée de vie par ses émissions. Pour les polluants dont les sources et puits varient fortement dans le temps et l'espace, une durée de vie unique ne peut être calculée : elle devra être spécifiée en fonction de la localisation, de l'altitude et de la période considérées.

D'après les estimations actuelles [14]. La durée de vie globale de l'O_3 troposphérique sont entre 0.01 et 0.05 an. Elle va de quelques jours A quelques semaines en été et atteint plus de 3 mois aux moyennes latitudes en hiver. En hiver, l'ozone pourra donc être transporte sur la plupart des hautes et moyennes latitudes. En été, sa distribution ne sera que régionale dans la couche limite (augmentation des pertes dans la couche limite due au dépôt en surface, particulièrement au-dessus des continents) mais elle pourra être influencée par des échelles plus importantes dans la troposphère libre.

Le CH_4 est un gaz à effet de serre stable. Sa durée de vie est estimée à plus de 8 ans. Ainsi, bien que ses sources soient très variables dans le temps et l'espace, le CH_4 pourra être transporte dans la troposphère, permettant un mélange important à l'échelle globale. Plus réactif, le CO a une durée de vie beaucoup plus courte, entre 0.08 et 0.25 an. Sa distribution sera marquée par les régions sources, memo silo transport reste important, permettant l'observation de grands panaches de pollution dans le vent des régions sources.

La durée de vie des NO_x troposphériques est entre moins de 0.01 ans et 0.03 ans. Elle est localement inferieure à 1 jour dans la basse troposphère mais supérieure à 5 jours dans la haute troposphère. Sa distribution sera donne très variable et directement caractéristique des régions sources.

Les durées de vie des HCNM varient de quelques heures à quelques mois suivant le composé considéré leur influence sera donc beaucoup plus locale que celle du méthane ou du monoxyde de carbone qui ont des durées de vie plus longues.

II.1.2. Transport dans la troposphère :

Les contrastes thermiques liés à la présence de la surface de la Terre et à l'intensité du rayonnement solaire et les fortes concentrations de vapeur d'eau sont à l'origine d'une forte instabilité de la troposphère qui va être continuellement compensée par un brassage des masses d'air.

De nombreuses études basées sur l'analyse d'observations ont mis en évidence l'importance du transport dans l'équilibre chimique de l'atmosphère : un grand nombre de composés chimiques peuvent être détectés loin de leur source. Une pollution régionale pourra avoir un effet sur la composition chimique de l'atmosphère globale et sur le climat [21]. Qui pourront en retour affecter la qualité de l'air à la surface [22]. Ii est donc essentiel pour une étude de la composition de la troposphère de bien comprendre les processus dynamiques en jeu.

Le but de cette partie est de présenter une vue d'ensemble des principaux processus de transport dans la troposphère. Après un résumé des processus de transport à moyenne échelle puis de la circulation générale troposphérique, nous décrirons rapidement les échanges entre la couche limite atmosphérique, influencée par la surface, et la troposphère libre, ainsi que les échanges entre la troposphère et la stratosphère.

Une description plus complète des processus est disponible dans les ouvrages [23].

II.1.2.1. Convection et instabilité barocline :

La surface de la Terre absorbe le rayonnement solaire de manière beaucoup plus efficace que l'atmosphère. Le réchauffement important de la surface et le refroidissement radiatif de la moyenne et de la haute troposphère constituent un forçage radiatif important qui déstabilise la troposphère. Afin de rétablir un équilibre, des processus convectifs se mettent en place : une masse d'air chauffée devient plus légère que son environnement et s'élève. Au cours de ce mouvement ascendant, l'air se détend sous l'effet de la diminution de pression et se refroidit. Le mouvement se poursuit jusqu'à ce que la température de la masse d'air ait atteint celle du milieu environnant. Dans le cas d'une masse d'air plus froide que l'air ambiant, l'air plus lourd va descendre, se comprimer et se réchauffer dans un mouvement subsidient. L'ampleur du mouvement dépendra donc de l'échauffement de l'air au départ. Ce phénomène de convection est fortement accentue par la présence de vapeur d'eau. Lorsque des masses d'air humide s'élèvent, la condensation de la vapeur d'eau libère de la chaleur latente qui ralentit le refroidissement et augmente ainsi l'amplitude du mouvement vertical. Des nuages, appelés nuages convectifs, seront donne associes au mouvement de convection. En tant que source de chaleur interne, la condensation peut également être à l'origine de la convection (c'est notamment le cas lorsqu'une masse d'air est forcée vers le haut, par exemple par la présence de massifs montagneux).

La convection peut se produire sur des échelles de quelques km^2 à plusieurs milliers de km^2, et peut s'étendre de la surface de la Terre jusqu'à la tropopause. Elle est généralement caractérisée par de petites régions de mouvements ascendants et de grandes régions de mouvements subsidient compensatoires dans l'environnement du nuage. Dans les tropiques, le mélange est plus global puisqu'une partie de l'air force vers le haut voyage vers le nord pour devenir une partie de la cellule de Hadley, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

La convection est donc un processus de mélange des masses d'air troposphériques très efficace, permettant le transport des constituants traces. Elle peut également engendrer une modification de la composition chimique des masses d'air par la chimie hétérogène en phase aqueuse dans les nuages.

Outre cette instabilité liée au gradient vertical de température (gradient de température potentielle négatif), une situation instable (instabilité barocline) peut également résulter d'un gradient latitudinal de température trop important. Le gradient de température équateur-pole, lié à un excès de chaleur dans les tropiques par rapport aux pôles, entraine la formation d'une circulation des masses d'air a grande échelle. Lorsque ce gradient devient trop important, l'atmosphère se trouve dans un kat d'instabilité barocline et la circulation est modifiée afin de transporter l'excès d'énergie depuis les régions d'excès vers les régions de déficèle. L'instabilité permet le développement d'ondes atmosphériques, qui se développent principalement aux moyennes latitudes des deux hémisphères. La perturbation barocline de l'atmosphère modifie la circulation des masses d'air, avec des perturbations de type ondulatoire dans la moyenne troposphère et la formation de centres de basses pressions fermés à la surface, avec les fronts associes. Les mouvements verticaux sont aussi perturbes par des mouvements de subsidence à l'arrière des fronts froids de surface, et des mouvements d'ascendance au niveau des fronts chauds. Ces processus de transport vertical non convectif sont plus lents que les processus convectifs mais contribuent tout de même fortement au mélange des masses d'air, notamment aux moyennes latitudes. Plus globalement, us entrainent un écoulement d'air froid vers l'équateur et vers le bas, et d'air chaud vers le pole et vers le haut.

II.1.2.2. La circulation générale troposphérique :

Les régions tropicales reçoivent une quantité beaucoup plus importante de rayonnement solaire que les latitudes plus élevées du fait de leur meilleure exposition. On a un excès de

chaleur aux basses latitudes et un déficit aux hautes latitudes, et un transfert de chaleur des tropiques vers les pôles est donc nécessaire pour rétablir l'équilibre.

Cette circulation est réalisée grâce à des cellules : l'air chaud monte au niveau des tropiques, s'écoule vers les pôles, refroidit et redescend. Une seule cellule géante serait cependant instable. Une circulation plus complexe se met en place en accord avec la conservation du moment cinétique et la conservation de la chaleur.

A des latitudes plus élevées, on trouve également des zones de convergence de masses d'air ayant différentes caractéristiques du fait de leurs origines distinctes. On se trouve ainsi dans des régions de transition localisées où les propriétés du fluide varient beaucoup plus rapidement.

II.1.2.3. La couche limite :

Comme nous l'avons vu, la surface de la Terre joue un rôle déterminant dans l'équilibre de la troposphère. En tant que source et puits important de chaleur et de vapeur d'eau, elle est à l'origine de nombreux processus convectifs et d'instabilité barocline de la troposphère. Elle oppose également une résistance frictionnelle à la circulation atmosphérique, et émet et absorbe un grand nombre de constituants traces de l'atmosphère. La couche de l'atmosphère directement affectée par la surface de la Terre est appelée couche limite atmosphérique (CLA) [18].

Chapitre III

Impact de l'ozone O_3 sur la santé et l'environnement

III.1. Introduction :

L'ozone est un oxydant qui, à forte concentration, irrite le nez, la gorge, la peau et les yeux. Sur de courtes périodes d'exposition, il peut provoquer la toux, des maux de tête ou des difficultés respiratoires. L'ozone peut aussi causer un affaiblissement des mécanismes de défense et, par conséquent, une augmentation des infections. À long terme, une réduction permanente des fonctions pulmonaires chez les adultes exposés peut apparaître.

La dégradation de la qualité de l'air est une du commandant ambiant risques faisant face à la société moderne. Résultat d'activités humaines dans l'émission de beaucoup de produits chimiques à l'atmosphère, qui sont l'un ou l'autre de toxique eux-mêmes, ou produisez les composés nocifs une fois exposé au rayonnement (UV) ultra-violet ambiant. Rayonnement UV est un conducteur essentiel pour la génération du niveau du sol l'ozone (O_3) et quelques particules (P.M., fréquemment appelé aérosol) comprenant le sulfate, le nitrate, et les aérosols organiques. Ceux-ci les polluants ont des implications importantes de santé pour des humains et environnement. Changements d'avenir de rayonnement UV troposphérique, si de l'ozone stratosphérique change ou d'autres facteurs comme des nuages, soyez susceptible de contribuer aux tendances de la qualité de l'air et effets sur la santé et environnement associés.

III.2. Effets de l'Ozone sur la santé et l'environnement :

L'ozone troposphérique n'a pas la même origine ni le même impact sur l'environnement et la santé que l'ozone stratosphérique à haute altitude qui, lui, nous protège des ultra-violets nocifs. Dans les deux cas, il s'agit de la même molécule, ses impacts diffèrent selon l'altitude et sa teneur dans l'air

Les gens des animaux, des usines , des systèmes écologiques et des artefacts humains sont toutes les objectifs potentiels pour la pollution. On connaît que l'ozone a un effet indésirable sur la santé humaine et la végétation, particulièrement la récolte agricole. Il y a une pénurie de données quantitatives disponibles sur les dégâts potentiels à la santé humaine de l'ozone, bien que plutôt plus connaît de son effet sur la végétation

Compte tenu du grand volume d'air absorbe par jour et par personne, soit en moyenne 12 m^3 ou environ 15 kg, il est important de protéger la qualité de l'air qu'on respire. L'air dans les zones urbaines et industrielles n'est plus ce mélange gazeux naturel incolore, inodore et non toxique. Des constituants toxiques sont ajoutés abondamment et en continu à ce mélange comme le dioxyde d'azote, gaz corrosif et brunâtre dont l'odeur est irritante, le

monoxyde de carbone, gaz asphyxiant, les hydrocarbures très nocifs et d'autres polluants. Et de l'ozone dont sa concentration naturelle, grandement modifiée, est remplacée par des teneurs élevés dans le mélange gazeux.

Des preuves concernant les effets indésirables de l'ozone de sont accumulation, sur l'organisme humain, la végétation, les matériaux et le milieu atmosphérique. Les impacts sanitaires de l'exposition à l'ozone sont souvent associes à son fort pouvoir oxydant, à sa concentration et la durée de l'exposition dont l'effet se manifeste à court terme. Rappelons que les niveaux élevés d'ozone sont généralement restreints sur une période de plusieurs heures de la journée. Les effets sont graves si la concentration est suffisamment élevée et ils sont accentués par la présence simultanée d'autres polluants gazeux ou particulaires dans les aires urbaines. L'ensemble de ces résultats plaide en faveur d'un contrôle accru de la pollution, et d'une surveillance particulière de l'ozone.

III.2.1. Effet sur la santé :

L'organisme est très sensible à l'ozone. L'ozone, par ses propriétés oxydantes et sa structure chimique, pénètre facilement jusqu'aux voies respiratoires les plus fines, réagit sur les composants cellulaires des voies aériennes et des alvéoles qui semblent constituer une cible privilégiée de l'ozone et affecte les capacités respiratoires [24].

L'ozone troposphérique peut provoquer une irritation des yeux, des muqueuses et des voies respiratoires supérieures [25]. La présence d'une grande quantité d'ozone troposphérique peut provoquer aussi un œdème du poumon, mais les problèmes les plus courants sont d'ordre respiratoires [26] ou maladies pulmonaires nécessitant une hospitalisation[27]. Il existe une discrète corrélation entre la mortalité due aux maladies respiratoires et la concentration en ozone. La mortalité cardio-vasculaire ne semble pas affecter [28]

L'ensemble de ces études conforte l'impression générale que des concentrations d'ozone supérieures à 100 ppb représentent une menace pour la santé respiratoire. Même des concentrations relativement faibles de 80 à 100 ppb sont capables, de détériorer les cellules des voies aériennes des alvéoles, de provoquer des irritations oculaires de la toux pour une exposition prolongée et une altération pulmonaire surtout chez les enfants et les asthmatiques. Ces effets sont accentués par l'exercice physique et sont variables selon la sensibilité de l'individu [29].

Les smogs photochimiques sont connus pour produire des symptômes comme des maux de gorge, exécutant des nez, l'irritation d'œil, des maux de tête aussi bien que des effets plus sérieux comme la bronchite et d'autres maladies respiratoires. L'irritation d'œil est maintenant connue pour être causé par des polluants photochimiques d'autres que l'ozone[30].

Même si l'ozone n'est pas un polluant typiquement urbain, il apparaît en première place parmi les indicateurs de la qualité de l'air vu son impact sur la santé et l'environnement. Sa toxicité varie en fonction de sa concentration[31-32] :

- entre 92 et 122 ppb , on constate une diminution de la fonction respiratoire de l'ordre de 5% auprès de la population moyenne et de 10% chez les personnes sensibles.
- entre 122 et 184 ppb , cette diminution de la fonction respiratoire atteint 5 à 15% auprès de la population moyenne et de 10 à 30% chez les personnes sensibles, avec possibilités de maux de tête, d'irritations des yeux, du nez et de la gorge.
- au-delà de 184 ppb , tous ces effets sont ressentis plus sérieusement et la diminution de la fonction respiratoire est supérieure à 15% auprès de la population moyenne, et de plus de 30% chez les personnes sensibles; on constate également une diminution significative des performances physiques.

La plupart des études expérimentales ont été effectuées sur des animaux, mais il n'y a aucune méthode fiable d'extrapoler les données de réponse de dose animales aux humains. Des études cliniques et épidémiologiques ont montré que l'asthmatique et d'autres personnes avec des voies aériennes réactives apparaissent les plus sensibles aux changements dans la concentration d'ozone et que l'exercice efficacement augmente la dose d'ozone livrée aux mouchoirs en papier cibles dans les voies respiratoires.

L'ozone troposphérique a des effets significatifs dessus morbidité et mortalité humaines. La mortalité prématurée a été prévue dans les études récentes, qui sont récapitulées dans le (tableau III.1). L'ozone et les particules (P.M.) Co-se produisent souvent dans la troposphère et donc leurs effets sur la santé des personnes sont difficiles à séparer. Cependant, il ne semble y avoir aucune interaction entre ces derniers en termes de mortalité prématurée. Plus tôt les études épidémiologiques [33]. Ont soutenu cette conclusion et étudie plus loin par le même auteur [34-35] sur les différents composants du P.M. ont prouvé qu'il y a aucune interaction entre les ces et l'ozone.

Tableau III.1 : La mortalité prématurée de l'ozone troposphérique (O_3) et les matières particulaires (PM)[36]

Année	Région	La mortalité prématurée (en millions par an)	
		A partir de l'ozone	A partir de PM
2009	Prague	0.35	1.4
2000	Prague	0.05-0.27	2.8-3.6
2005	Porto	0.38	1.5
2010	Porto	0.005	0.05-0.2

A partir des études faites, la conclusion générale est cet ozone à des effets sur la santé défavorables, mais les concentrations auxquelles ces effets deviennent importants sont le sujet de débat. Les études indiquent vraiment que l'intensité et la signification d'effets augmentent quand le niveau de polluant augmente [37].

III.2.2. Les effets de l'ozone sur la végétation :

Les végétaux sont sensibles à l'ozone et leurs réactions varient en fonction de la dose, de la fréquence et de la durée des expositions. Signalons que les végétaux sont exposés de manière permanente à la pollution par l'ozone. Les seuils de phytotoxicité sont beaucoup plus bas que les seuils de toxicité humaine**.**

Pour les plantes, le plus important polluant l'air est l'ozone [38] particules n'a pas été observé d'avoir substantielle effets directs sur les plantes. Dans notre précédente évaluation, [39]. Nous avons constaté que les dommages causés aux cultures par air-polluants est susceptible de deviennent plus sévères à l'avenir. Depuis la dernière évaluation, d'autres études ont renforcé cette conclusion. À base d'un scénario d'une population mondiale de 9,1 milliards, la concentration de CO_2 de 550 ppm, une concentration d'ozone de 60 ppb (environ 10 ppb au-dessus de courant), et le plus chaud climatique en 2 ° C par 2050[40]. Postulé que les rendements des principales cultures (par exemple le blé, le riz, le soja et le maïs) serait réduit d'environ 5% à cause d'ozone. Cependant, ceci peut être compensé par une augmentation du rendement de la plupart des cultures d'environ 13% à cause de l'augmentation des concentrations de CO_2, en fonction de l'eau disponibilité.

Les Installations sont plus sensibles à l'ozone que sont les êtres humains, les dommages peuvent être observés à des concentrations aussi faibles que 40 ppb. L'ozone est extrêmement phytotoxiques à des niveaux de concentration trouvée dans les atmosphères et les plantes peuvent polluées être utilisé pour indiquer la pollution atmosphérique. Les effets visibles sont identifiables pigmentée chlorose et nécrose des motifs foliaires résultant de grandes perturbations physiologiques. Ceux-ci peuvent être mesurés sur la base de la croissance et à long terme biochimique changements.

La variété de tabac "Bel-W3" est utilisée depuis longtemps pour la bio surveillance de l'ozone. Cette variété a été sélectionnée car elle est dépourvue des systèmes de détoxication qui permettent à la plupart des autres végétaux de résister à des teneurs en ozone modérées. Quelques dizaines d'heures après une exposition à l'ozone, des nécroses foliaires caractéristiques apparaissent sur les feuilles. Son utilisation comme bio indicateur de l'ozone est donc très simple.

En observant le dommage visible il est possible d'estimer des niveaux de concentration du polluant provoquant la blessure, la blessure de Feuille peut être corrélée avec la moyenne en ozone seulement dans les régions où conditions environnementales et flux d'ozone quotidiens sont particulièrement constants [41].

Cultivars Nicotiana tabacum Bel-W3 et Bel-C ont été employé pour indiquer les concentrations d'ozone. La variété Bel-W3 est très sensible à l'exposition à l'ozone, le seuil de blessure étant 40 ppb, et a été utilisé dans plusieurs études.

Le fort pouvoir d'oxydation d'ozone induirait en particulier, une altération du feuillage, notamment au niveau de la cuticule et des cires epicuticulaires ainsi qu'une modification de la perméabilité membranaire au niveau des tissus [42]. Les lésions provoquées aux feuilles, souvent limitées à la face supérieure des feuilles, se traduisent par l'apparition de minuscules taches nécrotiques (Figure III.1).



Figure III.1: Exemples d'effets de l'ozone sur les plantes: dégâts foliaires.

Dans une revue des études sur les effets d'ozone sur les plantes, il était a conclu que les réductions des rendements de 18 à 27% résultat de l'exposition à l'ozone à des concentrations comprises entre 70 et 100 ppb, au supérieure de concentrations[43]. Typique de la région ne sont pas toutes les cultures sont également sensibles à l'ozone. Dans des cultures sensibles, tels que le soja, les rendements dans plusieurs cultivars ont été montrés diminuer de autant que d'un facteur 2 à une exposition à long terme à 20 à 30 ppb (24 heures moyenne) des réductions supplémentaires ozone[44]. Dans la photosynthèse lors de l'exposition à l'ozone ont été estimés dans trois différents types de forêts et jugées statistiquement significatives pour un verger orange, et observable pour ponderosa pine[45].

Les variations de la productivité végétale brute résultant de changements dans ozone troposphérique ont été projetées à la gamme de -40 à + 15%, en fonction de l'emplacement. Dans un autre exemple, les plages des pertes globales des cultures de blé et de soja en 2030 selon les estimations du scénario (pessimiste) étaient de 5,4 à 26 % et 15-19 %, respectivement. Dans cette même étude, les baisses de rendement dans le scénario (optimiste) étaient de 4,0 à 17% pour le blé et de 9,5 à 15% pour soja, avec des pertes annuelles estimées monétisés à la gamme 12-21 milliards de dollars.

Bien que la plupart de la recherche sur les effets d'ozone dans des écosystèmes ait été dirigée vers des plantes, les effets sur des micro-organismes de sol ont aussi été rapportés[46]. L'abondance et la diversité de bactéries méthanogènes dans les sols de rizières ont été réduites après l'exposition aux concentrations élevées d'ozone (60 ppb) en air de niveau du sol..

Diverses études montrent que l'ozone est un facteur parmi d'autres incriminés dans le dépérissement forestier [47-48]. Les chercheurs attribuent une certaine responsabilité de la pollution photochimique dans le dépérissement forestier observé en Europe et en Amérique du Nord [49]. Aux USA, 32 % de l'acidité (pluie acide) provient de la présence de HNO_3 qui se forme lors du smog photochimique [50].

En général la productivité et les rendements de récolte seront probablement réduits en conséquence des augmentations des concentrations d'ozone troposphérique. Il y a peu d'espoir que la sélection génétique des plantes tolérante à l'ozone permettra d'atténuer ces effets négatifs sur la production des aliments et de fibres, mais d'autres plantes dans l'écosystème sont susceptibles de souffrent plus des effets indésirables. Ceux-ci devraient avoir une incidence la diversité et les fonctions des écosystèmes naturels. Autres effets de le changement climatique, par exemple, obtenu par médiation par la température et les précipitations, va également affecter les rendements des cultures.

III.3. Normes et directives d'ozone O_3 :

Lignes directrices de la santé environnementale. Diverses normes de qualité de l'air pour ozone allant d'une moyenne horaire de 50 ppb [51] à 120 ppb [52] ont été set et sont énumérés dans le tableau III.2. Jusqu'à récemment, les États-Unis APE avaient beaucoup norme plus stricte de 80 ppb. (Moyenne horaire, à ne pas dépasser plus d'une heure chaque année).

Tableau III.2 : Normes de qualité de l'air pour l'ozone.

Organisation	norme de qualité de l'air
Organisation mondiale de la santé 231	50-100 ppb. (moyenne 1h) en tant que ligne directrice 60 ppb (moyenne 1h) meilleure valeur unique
Grand Londres Conseil 252	80 ppb. (Moyenne 1 h)
Agence de Protection de l'Environnement 250	120 ppb. (Moyenne 1 h)

Chapitre IV

Techniques de prélèvement et analyse d'Ozone

IV.1. Introduction :

Les besoins en systèmes performants de détection de gaz ne cessent de croître depuis plusieurs années dans divers domaines, de la chimie analytique à la détection des fuites de gaz dans les appareils à usage domestique, par exemple. La surveillance de l'environnement, les industries agroalimentaires et pharmaceutiques, l'industrie automobile sont des secteurs qui nécessitent également la détection et l'analyse de nombreux gaz.

La mesure constitue la méthode la plus directe pour déterminer les concentrations de polluants de l'air des espaces clos. On peut la pratiquer à des fins diverses, en variant les techniques et les types d'instruments ; elle est le plus souvent assez longue et onéreuse [53].

IV.2. Technique de prélèvement et analyse d'O_3 :

IV.2.1 Méthodes automatiques : [54].

IV.2.1.1 Absorption UV :

On utilise l'absorption de O_3 dans l'UV (norme ISO 13964 et NF X 43-024). Comme dans toute méthode spectroscopique, il faut pouvoir s'affranchir des fluctuations d'intensité de la source de lumière et des interférences possibles. La technique standard aujourd'hui est souvent connue sous le nom de DASIBI, du nom de la compagnie qui a commercialisé un instrument longtemps considéré comme une référence.

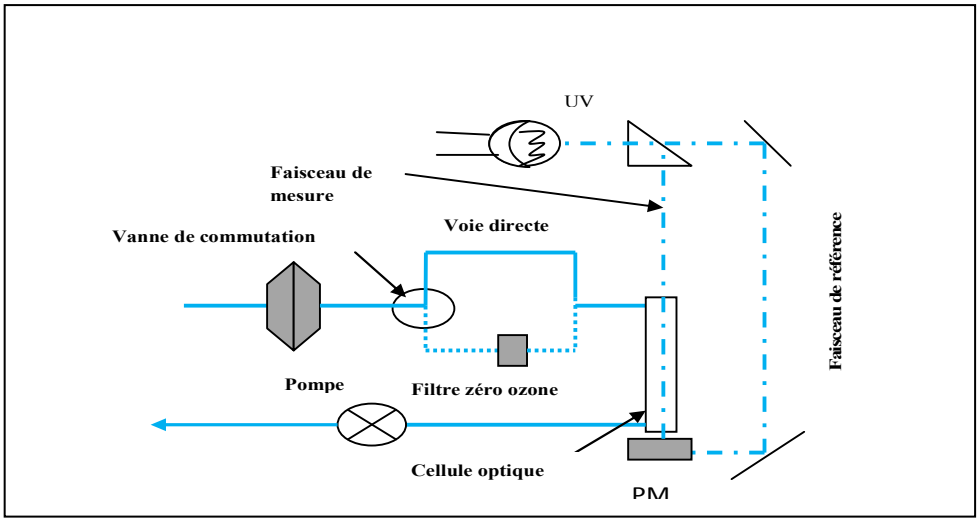


Figure IV.1 : Schéma de principe de l'analyseur O_3 par absorption UV.

Trois procédés sont utilisés simultanément pour assurer sélectivité et sensibilité (Figure VI.1) :

- une partie du faisceau de la source est orienté vers un détecteur afin de mesurer l'intensité de la source.
- un jeu de filtres sélectionne une bande large couvrant le domaine d'absorption d'O_3.
- les interférences des autres composés de l'air sont prises en compte par un fonctionnement cyclique en deux étapes : dans la première, l'échantillon est envoyé dans la cellule par la voie directe (Figure n° 10) et l'on mesure le nombre de photons reçus. Dans la seconde, une vanne envoie l'échantillon dans un « filtre zéro » dont la mission est d'éliminer totalement O_3 et rien d'autre : on mesure alors l'absorption de l'air moins l'ozone. Connaissant les coefficients d'absorption de l'ozone dans l'UV, la pression et la température dans la cellule de mesure, on en déduit la concentration d'ozone par différence entre les deux voies.

Ce dispositif est considéré comme très fiable aux conditions suivantes :

- le coefficient d'absorption est correctement choisi compte tenu des caractéristiques de l'appareil.
- le « filtre zéro » a une efficacité 100 % pour O_3. Le filtre est souvent constitué d'un empilement de grilles enrobées de MnO_2 sur lequel le flux échantillonné séjourne une fraction de seconde. L'expérience montre que, sur un filtre en bon état, la destruction d'O_3 est totale. Il peut ne pas en être de même sur un filtre très usagé ou dont une partie de l'enrobage se serait détaché.
- le « filtre zéro » a une efficacité nulle pour les autres composants du milieu. C'est le point le plus critique, en particulier vis-à-vis des aérosols fins (fumée, par exemple). Les fumées absorbent et diffusent une partie du rayonnement UV et sont donc prises en compte dans l'absorption selon la voie directe. L'expérience montre que, quand l'échantillon passe au travers de l'empilement de grilles du « filtre zéro », une partie de l'aérosol est piégé et est donc éliminé, comme l'ozone. Il en résulte une diminution de l'absorption selon la voie « filtre zéro » qui n'est pas due à l'ozone : une fumée est considérée par l'analyseur comme étant de l'ozone.

IV.2.1.2 Chimiluminescence :

Si la détection par absorption UV est aujourd'hui largement adoptée pour les mesures en réseau, une technique utilisée pendant longtemps a été la chimiluminescence. C'est la même

technique que celle utilisée pour le monoxyde d'azote NO mais en utilisant ce dernier composé comme réactif en excès. On peut aussi utiliser un alcène, C_2H_4 généralement. Le réactif (NO ou C_2H_4) doit être à concentration élevée pour assurer une vitesse de réaction quasi instantanée. Cette méthode est aujourd'hui peu utilisée, car elle nécessite un approvisionnement en gaz, ce qui est coûteux et générateur de contraintes.

IV.2.1.3 Sondes électrochimiques et lidars :

Pour les mesures d'ozone en ballon sonde, on a développé des sondes électrochimiques qui permettent de mesurer O_3 de façon fiable. Dans la basse atmosphère, leur utilisation est délicate car la vapeur d'eau, facteur à grande variabilité spatiale et temporelle, modifie la réponse du dispositif.

La mesure de l'ozone est un domaine d'application privilégié des techniques lidars.

IV.2.2 Prélèvement actif : [54].

L'ozone est un oxydant et peut donc être dosé par les réducteurs. La méthode standard est l'iodométrie : l'échantillon barbote dans une solution d'I⁻ tamponnée à pH = 6,8. Il se forme de l'iode, maintenu en solution sous forme de par l'excès d'iodure selon : est dosé par spectrophotométrie à 352 nm ou par la méthode classique au thiosulfate . La méthode est tout à fait classique et ne pose pas de difficulté.

IV.2.3 Prélèvement passif :

IV.2.3.1. Tubes de type Radiello :

L'échantillonneur passif pour la mesure de l'ozone est basé sur le principe de la diffusion passive de molécules d'ozone sur un matériel adsorbant.

Les échantillonneurs utilisés consistent en un tube de polypropylène.

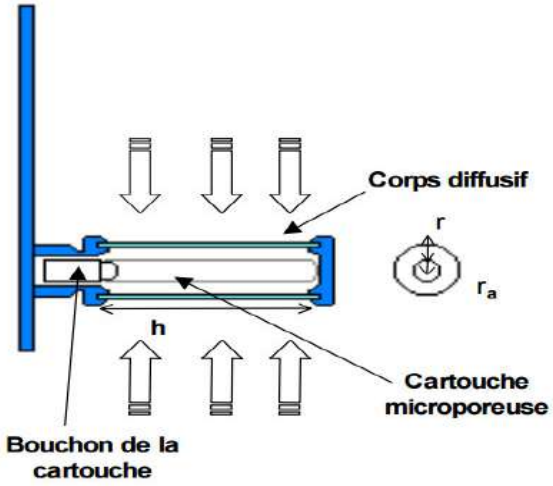
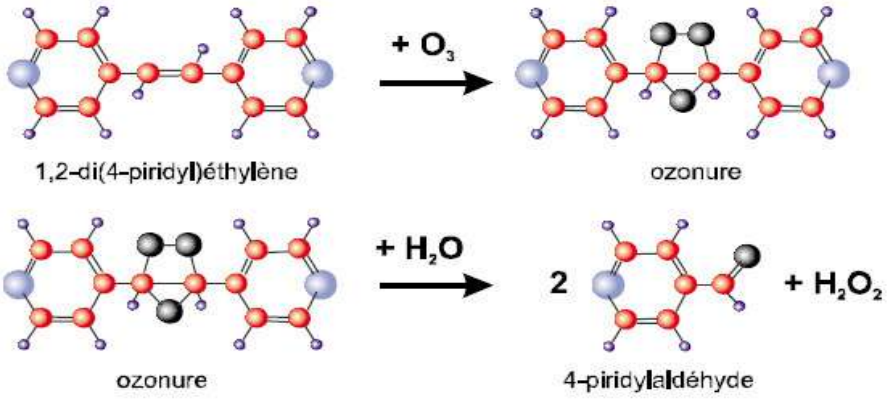


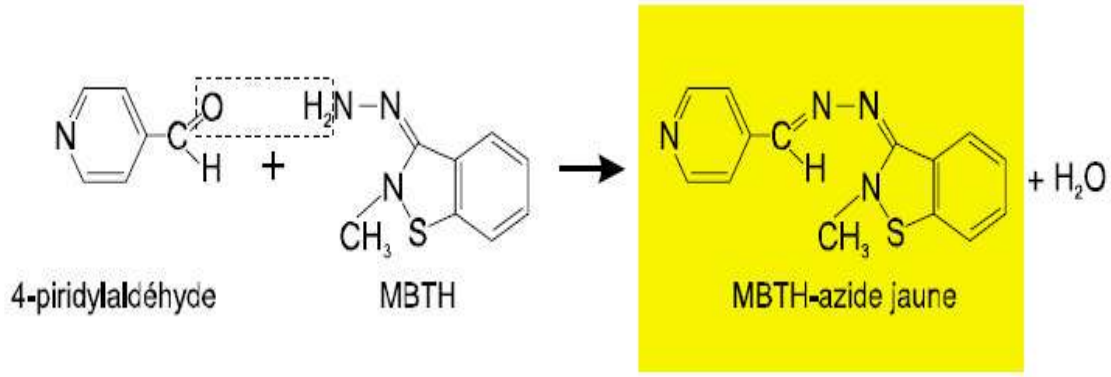
Figure IV.2 : Vue en coupe d'un échantillonneur Radiello ozone.

Le matériel absorbant est un gel de silice revêtu de 4,4'-dipiridyléthylène contenu dans un tube en polyéthylène microporeux, enfermé d'un bout par un bouchon PTFE. Pendant l'exposition, l'ozonolyse en milieu acide du 4,4'-dipiridyléthylène produit du 4-piridylaldéhyde.



La présence constante d'eau, qui est nécessaire à la réaction, vient d'être assurée par le gel de silice.

Après l'exposition, le 4-piridylaldéhyde réagit avec le 3-méthyl-4-benzothiazolinone hydrazone (MTBH) en produisant la correspondante azide, colorée en jaune, dont l'absorbance est mesurée par le spectrophotomètre à 430 nm.



La production du 4-piridylaldéhyde est spécifique de l'ozone: n'interfèrent ni les oxydes d'azote ni les composés organiques, y inclus les aldéhydes [55].

IV.2.3.2. Méthode de Tube de Palmes (Passam) :

Pendant l'échantillonnage, un gradient de concentration s'établit dans le tube entre le milieu absorbant et l'extrémité ouverte de l'échantillonneur. Le polluant diffuse à travers la colonne d'air formée par le tube jusqu'au milieu absorbant où il est capté et accumulé sous la forme d'un ou plusieurs produits d'absorption. Ce (ou ces) dernier(s) est (sont) ensuite extrait(s) et analysé(s) par des méthodes spectrophotométriques ou chromatographiques.

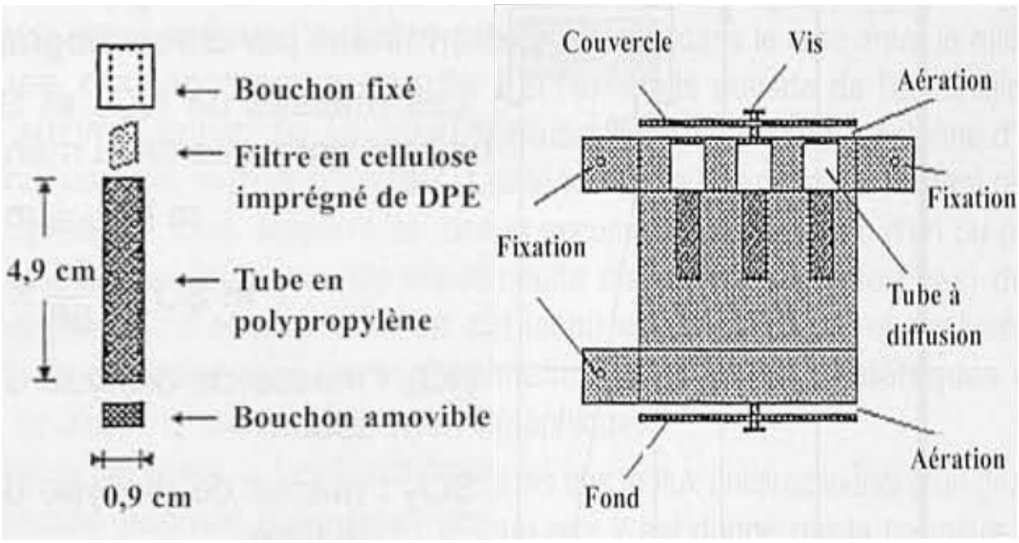


Figure IV.3 : Tubes à diffusion et boîte de protection utilisés pour les mesures d'O_3.

L'échantillonnage par tube à diffusion est basé sur le principe du piégeage d'un polluant sur un support à un débit d'échantillonnage constant contrôlé par la diffusion moléculaire du composé à travers une colonne d'air (délimitée par le tube). Pour l'ozone, la méthode

sélectionnée [56] est basée sur la réaction de l'ozone avec le 1,2-di (4-pyridyl) éthylène (1,2 DPE) qui produit un ozonide, et par la suite forme un aldéhyde qui est identifié et quantifié par spectrométrie d'absorption UV/Vis, après réaction spécifique avec la 3-Méthyle-2-Benzo Thiazolinone Hydrazone (MBTH) :

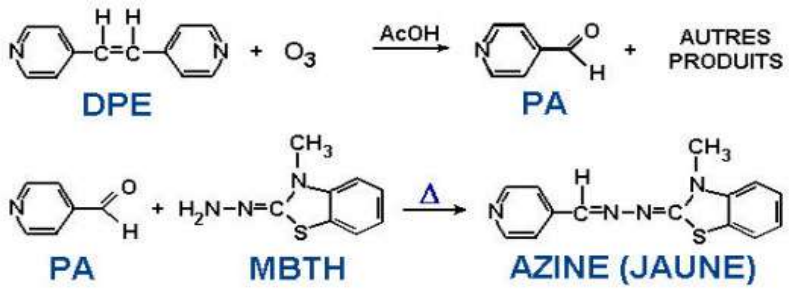


Figure IV.4 : Réactions probables impliquées dans la méthode d'échantillonnage passif au DPE.

Le tube utilisé est commercialisé par la société Passam. Il est en polypropylène de couleur bleu, d'une longueur de 4,9 cm et d'un diamètre de 0,9 cm. La solution de réactif (DPE) imprègne un filtre en cellulose de 1 cm de côté, placé verticalement au fond du tube à diffusion.

Le tube de Palmes est composé d'un tube fermé à une extrémité et ouvert à l'autre, dans lequel le gradient de concentration s'établit. L'extrémité fermée contient le média absorbant constitué d'un filtre de cellulose imprégné d'une solution de DPE. La concentration en ozone est calculée comme suit :

$$C(O_3) = Q / D_{(éch)} * t \qquad (1)$$

Avec $$D_{(ech)} = D_{1,2} * S / L \qquad (2)$$

Où

$C(O_3)$: est la concentration en ozone ($\mu g.cm^{-3}$).

Q : représente la quantité d'ozone captée par le support absorbant (μg).

$D_{(éch)}$: est le débit d'échantillonnage ($cm^3 .min^{-1}$).

$D_{1,2}$: représente le coefficient de diffusion de l'ozone dans l'air ($cm^2 .s^{-1}$).

S : est la surface d'absorption (cm^2).

L : est la longueur de diffusion (cm).

Tableau IV.1 : Limites de détection pour les mesures d'O_3 par tubes à diffusion.

Polluant	Nombre de mesures de témoins	Durée d'échantillonnage (jours)	Écart-type des valeurs de témoins ($\mu g \cdot m^{-3}$)	Limite de détection ($\mu g \cdot m^{-3}$)
O3	20	7	1,7	3,2

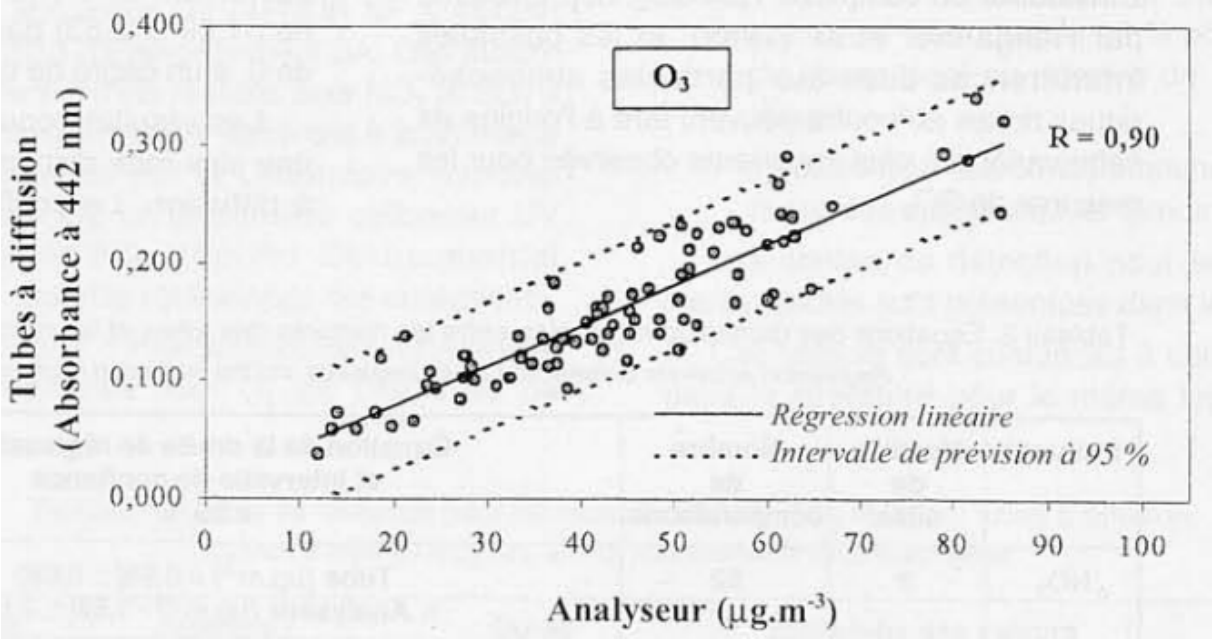


Figure IV.5 : Exemple de droite d'étalonnage obtenue en Tube de Palmes (Passam).

- **L'échantillonnage aléatoire simple** consiste à réaliser des mesures au hasard au sein de la zone étudiée. Aucune information préalable n'est requise quant à la taille et la répartition spatiale des valeurs de la variable étudiée.
- **L'échantillonnage systématique** consiste à réaliser les prélèvements à des intervalles réguliers dans l'espace.
- **L'échantillonnage stratifié** est une technique qui consiste à subdiviser une population hétérogène (la zone d'étude) en sous-populations ou "strates" plus homogènes (par

exemple: strate des zones industrielles, strate des zones urbanisées, strate des zones rurales, etc..).

- **L'échantillonnage par degré regroupe** un ensemble de plans d'échantillonnage caractérisés par un système hiérarchisé d'unités. Le domaine à prospecter est divisé en sous-domaines qui peuvent être des strates mais peuvent également correspondre à un simple découpage en quadrats.

IV.3 Méthodes de séparation et d'analyse de l'ozone :

Deux méthodes d'analyse des tubes sont proposées, l'une par colorimétrie en utilisant un spectromètre et l'autre par chromatographie ionique [57].

IV.3.1. Méthode spectrométrique :

La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et de la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert qui exprime la relation entre l'intensité I du rayonnement traversant une cuve de longueur l contenant une substance absorbante de concentration C et la concentration optique Cl = u de cette substance: $I=I_0 \exp(-Ku)$. Où k est le coefficient d'absorption et I_0 l'intensité avant le passage dans la cuve [58].

La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption dans le visible mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

L'absorption dans le domaine UV / visible est due au passage d'un niveau électronique à un autre d'énergie supérieure avec changement des niveaux de vibration et de rotation, au cours de ce processus, un électron passe d'une orbitale moléculaire à une autre d'énergie supérieure [59].

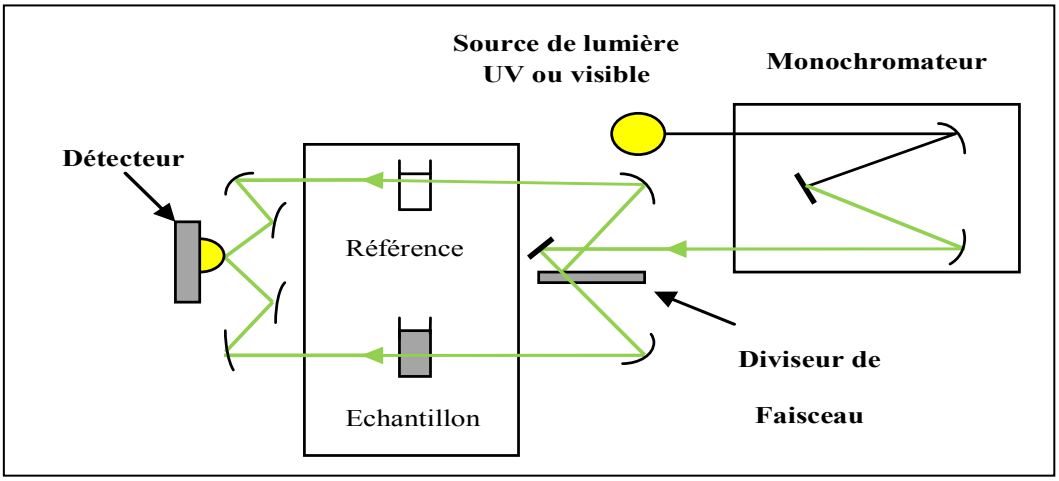


Figure IV.6 : Schéma de principe d'un spectrophotomètre à double faisceau [60].

IV.3.2. Méthode chromatographique :

La chromatographie ionique est une méthode spécifique des ions en présence contrairement à la méthode colorimétrique qui détermine l'absorbance d'une solution colorée. C'est une technique séparative et d'analyse d'espèces ioniques inorganiques ou organiques dans des mélanges complexes en solution.

Il est fondé sur les propriétés des résines échangeuses d'ions qui permettent une fixation sélective des anions ou des cations présents dans une solution. Sur la résine échangeuse d'ions conditionnée sous forme d'une colonne chromatographique, circule en permanence un éluant. Une très faible quantité de la solution à analyser (25 à 50 µl) est injectée et les ions sont fixés sélectivement sur la colonne chromatographique. L'éluant circulant en permanence sur la colonne, les ions sont ensuite progressivement « décrochés » en fonction de leur taille, leur charge et leur degré d'hydratation. Chaque espèce ionique est ainsi séparée est détectée par conductimètre et/ou par mesure d'absorbance à la sortie de la colonne. La concentration de l'espèce ionique dans la solution est directement proportionnelle à la conductivité ou à l'absorbance [61].

IV.3.3. Mesure de l'ozone : absorption UV :

La mesure de l'ozone est basée sur de l'absorption UV. L'ozone présente une bande d'absorption intense dont le maximum est à 253,7 nm. L'instrumentation est constituée d'une cellule de mesure (Figure n°12), la source de rayonnement est une lampe à vapeur de mercure qui présente une raie d'émission à 252 nm. L'échantillon d'air est aspiré dans la cellule par

une pompe régulée en débit. Le détecteur est soit une photodiode sensible à la longueur d'onde de la lampe, soit un photomultiplicateur. La mesure continue de la température et la pression dans la cellule permet de corriger le signal enregistré.

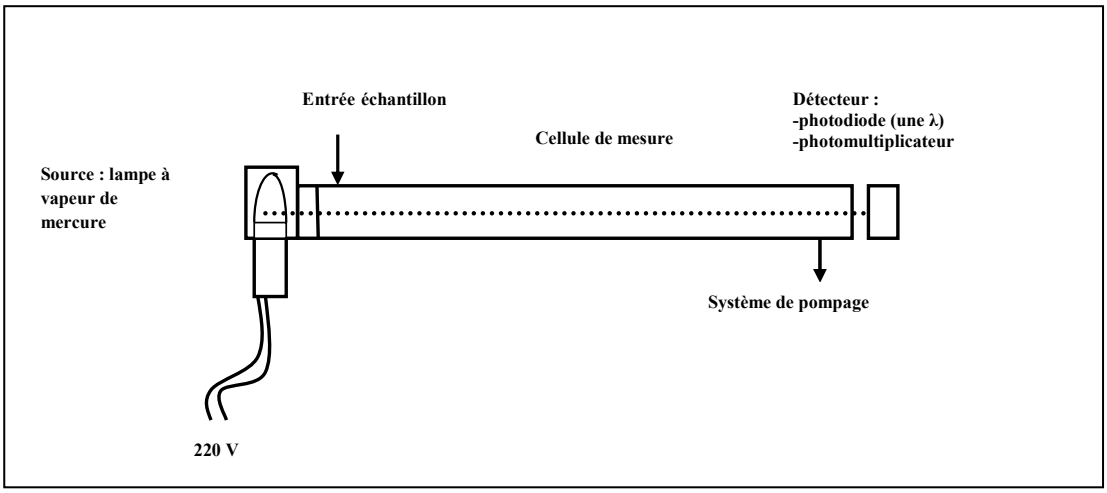


Figure IV.7 : Schéma de principe de la mesure de l'ozone par absorption UV.

Une mesure sur le long terme est obtenue en utilisant une instrumentation avec 2 cellules en parallèle, la deuxième étant équipée d'un filtre destructeur d'ozone. La mesure alternée sur les 2 cellules permet d'éliminer une dérive éventuelle du zéro de l'instrumentation, le signal lié à la présence d'interférents [62].

Chapitre V

Méthodologie

V.1. Site de prélèvement :

Les prélèvements ont été effectués dans le quartier de Bougasmi à Médéa, à une altitude d'environ 950 mètres en dessus du niveau de la mer et à 4 kilomètres au nord du centre ville Pour une bonne évaluation de la pollution par le O_3 (photochimique) issue du trafic routier dans l'agglomération de Médéa et afin d'estimer de manière significative les niveaux d'exposition de la population au polluant suscité, nous avons sélectionné un site qui est considéré comme un site de fond c'est-à-dire loin de sources de pollution (figure V.1).



Figure V.1 : Localisation du site de mesure à Bougasmi, Médéa.

V.2. Mode de prélèvements et d'analyse :

Pour les prélèvements, une ligne d'échantillonnage composée d'une pompe d'aspiration (type SKC 3000) à débit réglable, un flacon barboteur placé en série avec un débitmètre à flotteur a été utilisée. L'orifice de prélèvement de l'air est constitué par un entonnoir orienté vers le bas, l'air ambiant est aspiré puis refoulé à travers les barboteurs (maintenus à l'obscurité) renfermant 10 ml d'une solution d'absorption qui assure une rétention quantitative de l'ozone présent dans l'air ambiant.

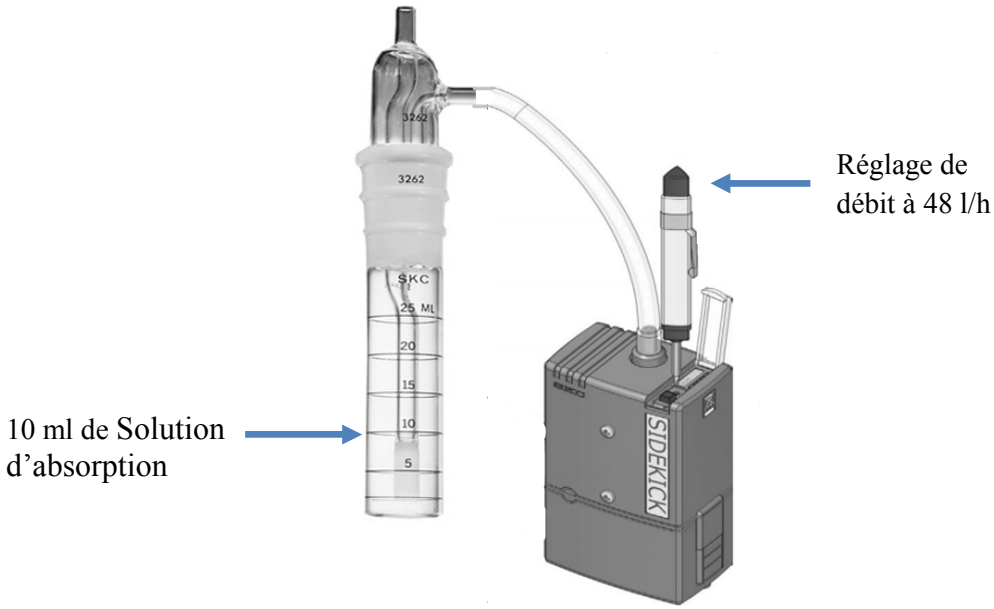


Figure V.2 : montage de prélèvement.



Figure V.3 : Débitmètre à flotteur (l/h).

La durée de prélèvement a été fixée d'une heure et le débit de prélèvement est de 48 litres par heure, soit 0,8 litre par minute [60]. Le dispositif expérimental de prélèvement mis en place sur le site est présenté sur la Figure (V.1).

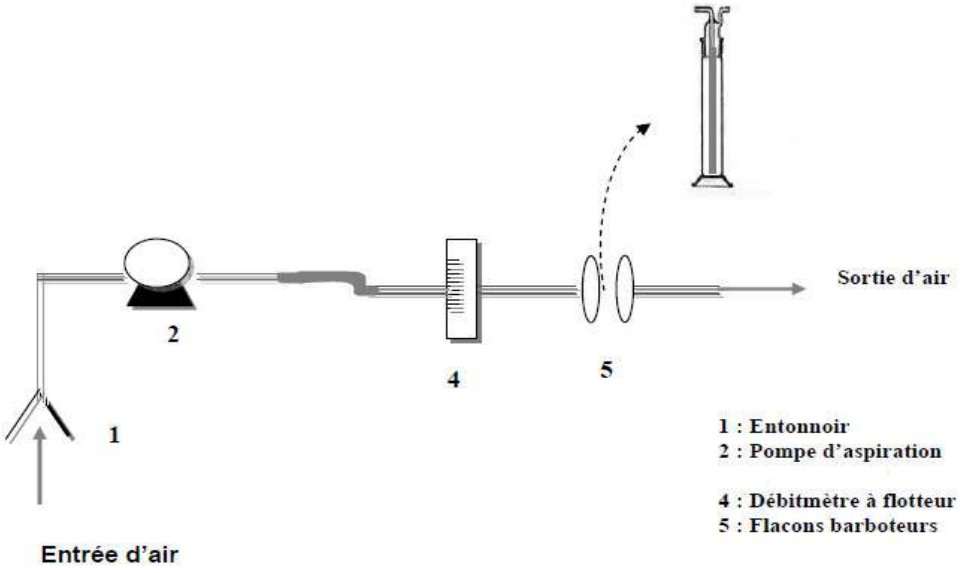


Figure V.4 : Schéma du dispositif expérimental de prélèvement.

Les matériaux de connexion sont en verre et en polychlorure de vinyle (PVC), ces derniers sont réduits dans le dispositif de prélèvement pour abaisser les pertes d'ozone étant donné que celui-ci est susceptible de réagir sur les matières plastiques.

Toutes les heures et pendant 12 heures (7:00h à 18:00h) de la journée, les solutions d'absorption sont renouvelées, collectées et conservées à basse température et à l'abri de la lumière jusqu'au dosage au laboratoire.

La concentration des ions I_3^- en solution est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre. Ce mode de prélèvement est basé sur la méthode N.B.K.I (Neutral Buffered KI Méthode) recommandée par Inter society Commutée [60] et qui est largement employée pour la mesure du pouvoir oxydant de l'air ambiant exprimé en ozone.

Dans cette méthode, la solution d'absorption se compose de 1 % de KI dans un tampon phosphate ($Na_2HPO_4 + KH_2PO_4$) à pH 6,8 ± 0,2.
L'ozone de l'air ambiant oxyde les ions iodures :

$$3\ I^- + O_3 + 2\ H^+ \rightarrow I_3^- + H_2O + O_2$$

Et le complexe iodate I_3^- ainsi formé est dosé au laboratoire par spectrophotométrie à 352 nm. Les teneurs en ozone sont alors exprimées en µg/m^3 ou en ppb (1 ppb = 1,96 µg/m^3 d'air).

V.3. protocole expérimental de dosage de l'ozone dans l'air par la méthode NBKI (neutral buiffered KI méthode). (Gamme de mesure de 0 à 1000 ppb)

V.3.1. préparation des solutions :

V.3.1.1 Solution d'absorption :

- Dissoudre successivement 13,6 g de KH_2PO4, 14,2 g de Na_2HPO_4 et 10 g de KI dans un litre d'eau distillée.
- Vérifier le PH et l'ajuster si nécessaire à 6,8 ± 0,2 avec la soude NaOH ou KH_2PO_4.
- Conserver la solution dans une bouteille brune à l'abri de la lumière et à la température ambiante. Cette solution reste ainsi stable pendant plusieurs mois.

V.3.1.2 Solution de calibration :

La préparation de la solution de calibration se fait en 3 étapes :

1- **Préparation d'une solution mère d'I_2 à 0,025 M (0,05 N)**

Dissoudre successivement 16 g de KI et 3,173 g de I_2 ré sublimé dans 500 ml d'eau distillée, conserver cette solution à température ambiante un jour au moins avant son utilisation et vérifier sa normalité avec $Na_2S_2O_8$ (0,025).

2- **Préparation d'une solution d'I_2 à 0,001 M**

Pipeter 4 ml de la solution mère et verser dans une fiole jaugée de 100 ml puis compléter jusqu'au trait avec la solution d'absorption et conserver cette solution à l'abri de la lumière.

3- **Préparation de la solution de calibration**

Pipeter 4,09 ml de la solution 0,001 M I_2, verser dans une fiole jaugée de 100 ml, et compléter jusqu'au trait avec la solution d'absorption juste avant l'utilisation. Un ml de la solution ainsi obtenue est équivalent à 1 µl d'O_3. Jeter cette solution après l'utilisation.

V.3.2. Etalonnage :

Pour obtenir un rang de concentration :

Verser des quantités croissantes de la solution de calibration de 1 à 10 ml dans une série de fioles jaugées de 10 ml, puis compléter jusqu'aux traits avec la solution d'absorption. Attendre 30 minutes et mesurer l'absorption de chaque solution étalon.

On a mesuré la densité optique (l'absorption),les résultats sont représentés dans le (tableau V.1).

Tableau V.1 : Courbe d'étalonnage de l'ozone**.**

C (µg/ml)	1	2	3	4	5	6	7	8
DO	0,08	0 ,177	0,252	0,386	0,489	0,584	0,694	0,820

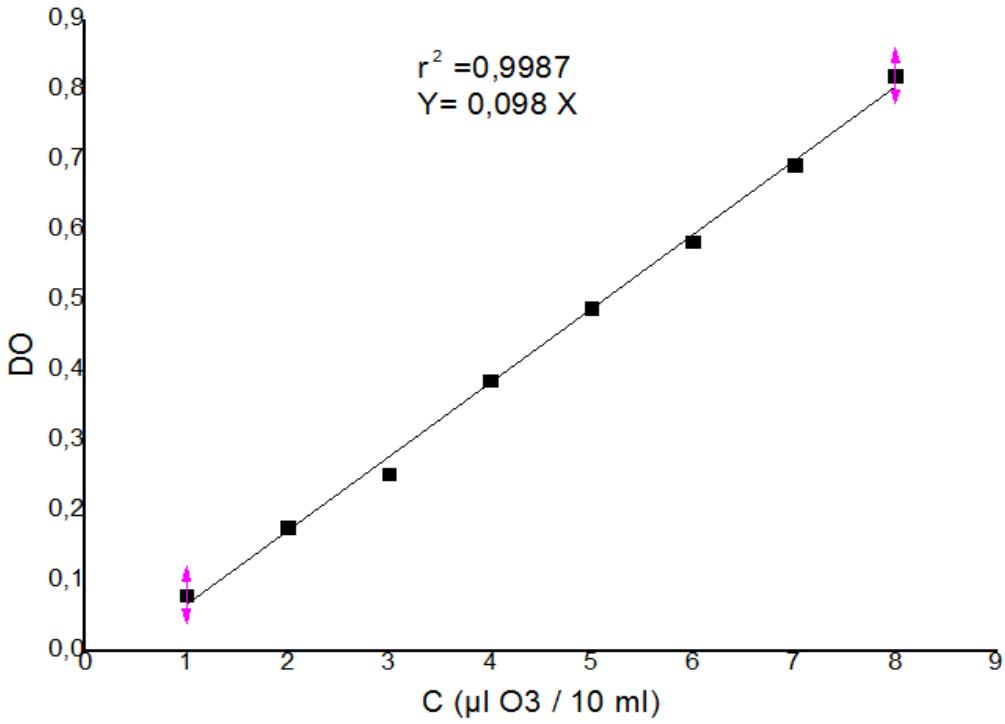


Figure V.5 : Courbe d'étalonnage d'ozone, DO = f(C).

V.3.3. Expression des résultats :

La (figure V.5), donne l'absorbance en fonction de la quantité de µl d'ozone par 10 ml de solution. La concentration d'ozone, exprimée en µl/l ou ppb (parties par billion), est donnée par la relation suivante :

$$[O_3]_{ppm} = \frac{quantité\ de\ \mu l\ de\ O3\ par\ 10\ ml}{volume\ d'air\ échantillonné}$$

$$[O_3]_{ppm} = \frac{\mu l\ O3\ /_{10\ ml}}{V} \qquad (1)$$

Où V représente le volume d'air échantillonné ramené aux conditions normales de température et de pression.

(La pression, varie peu au cours des mesures et la température est mesurée à laide d'un thermomètre ordinaire à mercure)

La quantité de µl O_3/10 ml est calculée à partir de la courbe d'étalonnage :

$$\frac{\mu l\ O3}{10\ ml} = \frac{DO}{K} \qquad (2)$$

DO : absorbance (densité optique) de l'échantillon analysé

K : pente de la courbe d'étalonnage.

À partir des équations (1) et (2) on obtient :

$$[O_3]_{ppm} = {DO}/{K\ V}$$

La concentration d'ozone peut être donnée en µg/l, soit :

$$[O_3]_{\mu l/L} = \frac{ppm \times masse\ molaire\ (O3)}{volume\ molaire\ (O3)} = 1{,}967\ ppm$$

Connaissant la densité après l'absorption, il est aisé de déterminer la concentration en ozone.

Chapitre VI

Résultats et discussions

VI.1. Teneurs atmosphériques en ozone et distribution :

VI.1.1. Teneurs horaires en ozone mesurées :

Les prélèvements horaires effectués durant la journée de 07^h à 18^h sur une période de 05 jours du mois de mars et avril 2016 ont permis d'aboutir à des résultats exploitables , 02 jours ensoleillés et 02 jours pluvieux et 01 jour nuageux soit au total 55 mesures de teneurs horaires en ozone troposphérique. La (figure VI.1) reflète donc l'évolution locale de 55 dosages horaires et illustre le large domaine de variation des teneurs observées. Des fluctuations importantes des teneurs horaires sont observées au sein d'une même journée, d'un jour à l'autre.

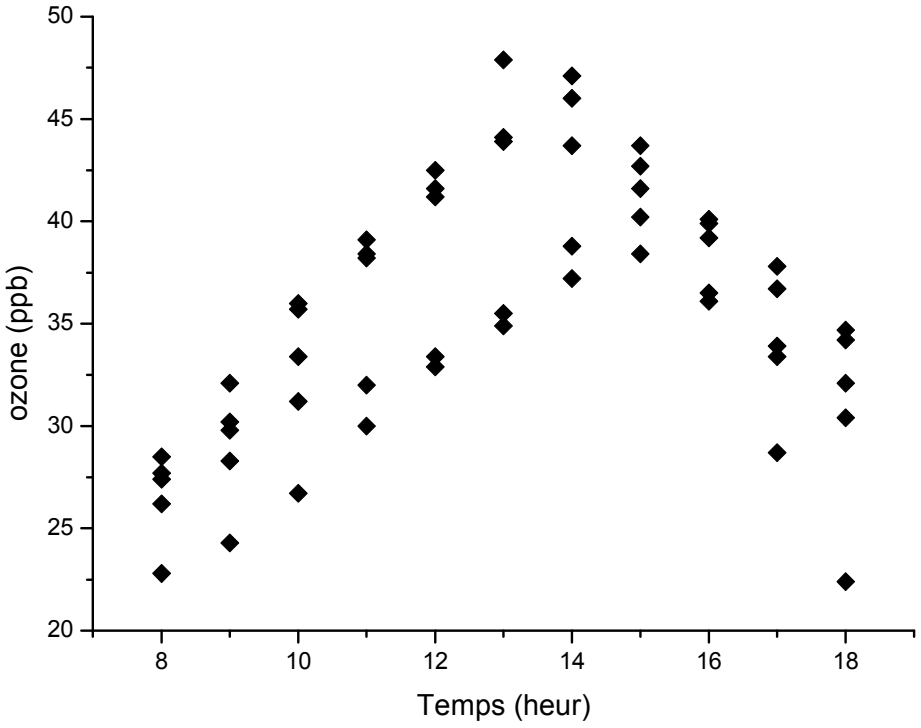


Figure VI.1 : Teneurs horaires en ozone troposphérique mesurées.

Ces fluctuations dépendent naturellement des émissions de précurseurs et donc de l'intensité du trafic routier au niveau de la ville de Médéa ainsi que des facteurs météorologiques (insolation, température, vent, etc.). Les périodes de la journée où les fluctuations des teneurs d'ozone sont les plus importantes sont ainsi déterminées.

Par ailleurs, l'examen des teneurs horaires en ozone révèle des concentrations comprises entre 22,4ppb (44,8µg/m^3) et 47,9ppb (95µg/m^3). Les faibles concentrations enregistrées sont supérieures à la limite de sensibilité de la méthode de mesure.

VI.1.2. Distribution des concentrations horaires d'ozone :

L'analyse statistique de la dispersion des teneurs horaires en ozone représentée par l'histogramme (figure VI.2) donnant le nombre d'occurrences des concentrations horaires, montre que les teneurs les plus fréquentes apparaissent entre 25 et 45 ppb. La plus forte fréquence de teneurs mesurées se situe autour de 35 ppb.

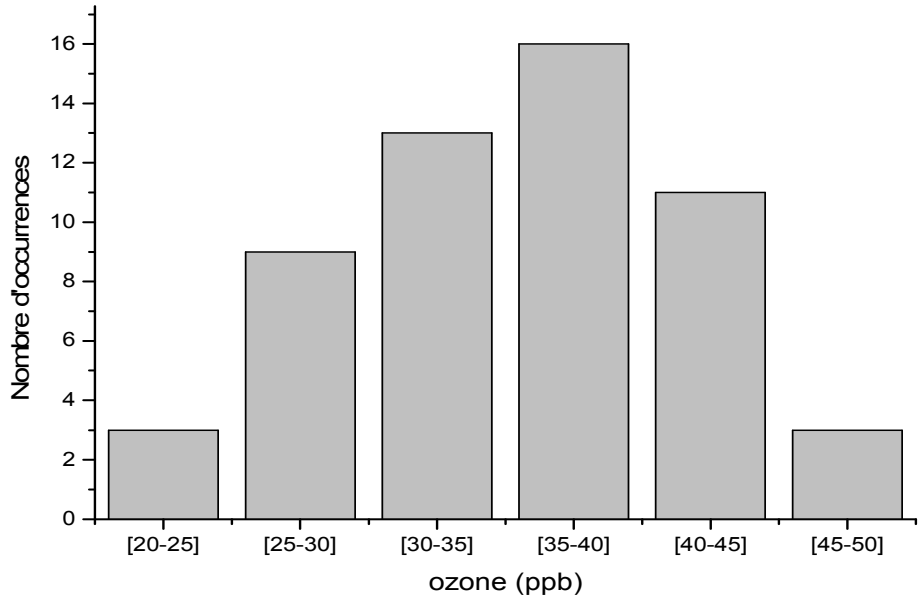


Figure VI.2 : Nombre d'occurrences des concentrations horaires d'ozone mesurées de mars et avril 2016.

VI.2. Evaluation de teneur atmosphérique moyenne en O_3 au niveau de l'agglomération de Médéa :

Il résulte de l'examen de l'ensemble des mesures horaires, que les niveaux du polluant photooxydant O_3, qu'il s'agisse de niveau de pollution de fond ou d'épisode de pollution, qui varie considérablement en fonction des mois, des jours et même des heures de la journée.

Dans ce chapitre, des profils journaliers sont présentés pour ce polluant photo-oxydant O_3. On examinant les fluctuations journalières des teneurs horaires en O_3 on trouve qu'il y a des différences entre les jours de semaine (ensoleillés ou pluvieux) et les heures de jour.

Ces cas particuliers correspondant à des circonstances particulières et nécessitant une discussion spécifique seront également présentés dans ce chapitre.

VI.2.1. Evolution cyclique journalière :

À titre indicatif, nous présentons en (figure VI.3) l'évolution sur une journée (ensoleillés et pluvieux) consécutives des teneurs horaires en ozone mesurées en différentes périodes de mois. On relève des cycles diurnes qui présentent des allures similaires. Il y a au cours de la journée une alternance de pic et de dépression. Cette allure cyclique est le reflet de la réactivité de l'ozone et ses teneurs sont la résultante de sa formation le jour et sa destruction la nuit.

Les teneurs maximales d'O_3 sont relevées en début d'après-midi lorsque l'ensoleillement atteint son maximum. Peu après le coucher du soleil, il n'y diminution de photochimie directe et on assiste à l'enregistrement de faibles teneurs en ozone.

À signaler que la formation et la destruction d'ozone cohabitent pendant le jour alors que pendant la nuit subsiste seulement la destruction d'ozone.

L'évolution journalière des teneurs horaires en O_3 observée au site de bougasmi illustre bien le comportement de l'ozone du matin au soirée. Ce cycle caractéristique d'ozone peut s'observé dans les différents sites urbains et suburbains de Médéa.

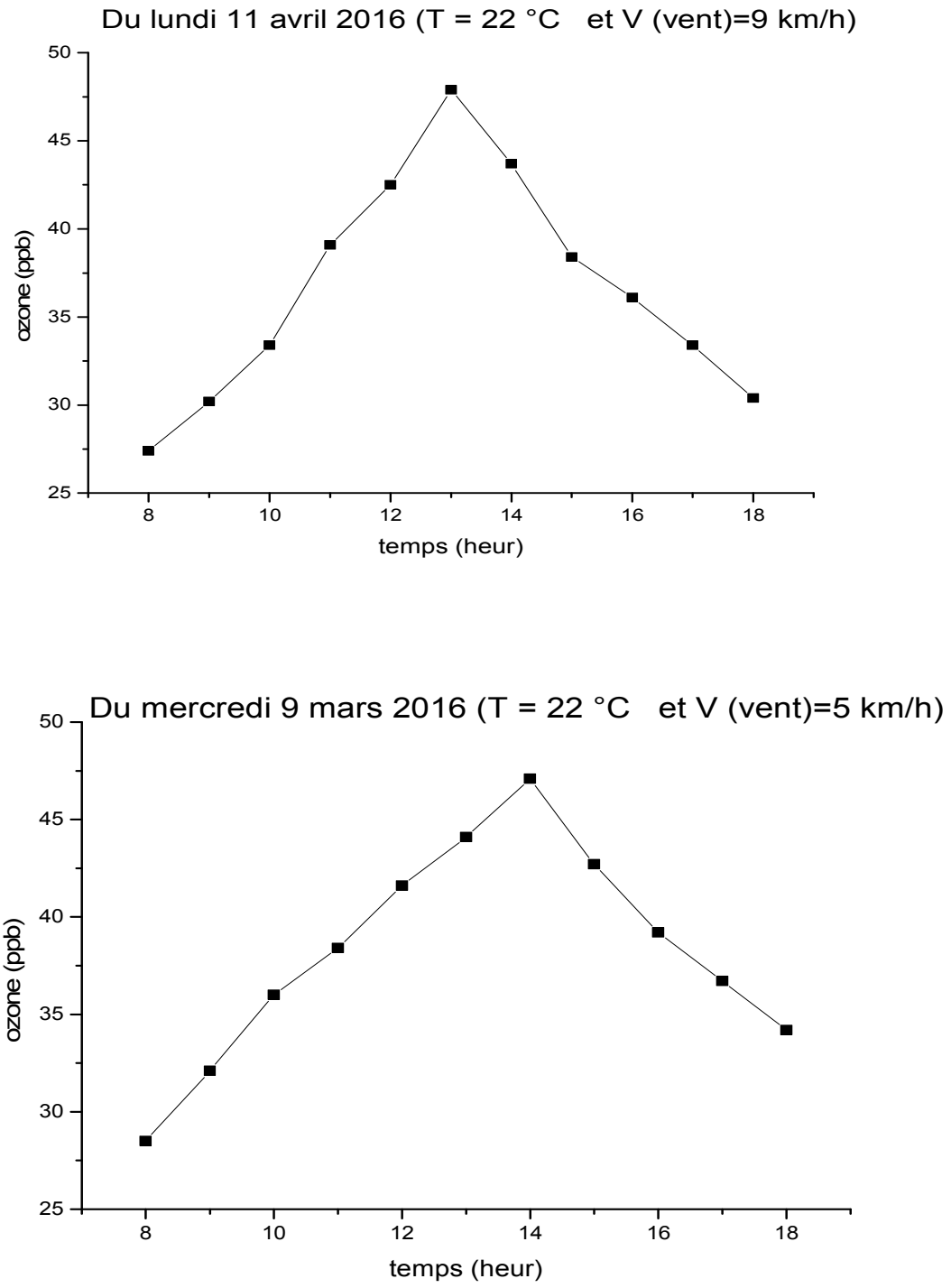


Figure VI.3 : Variation des concentrations horaires d'ozone sur des journées ensoleillées.

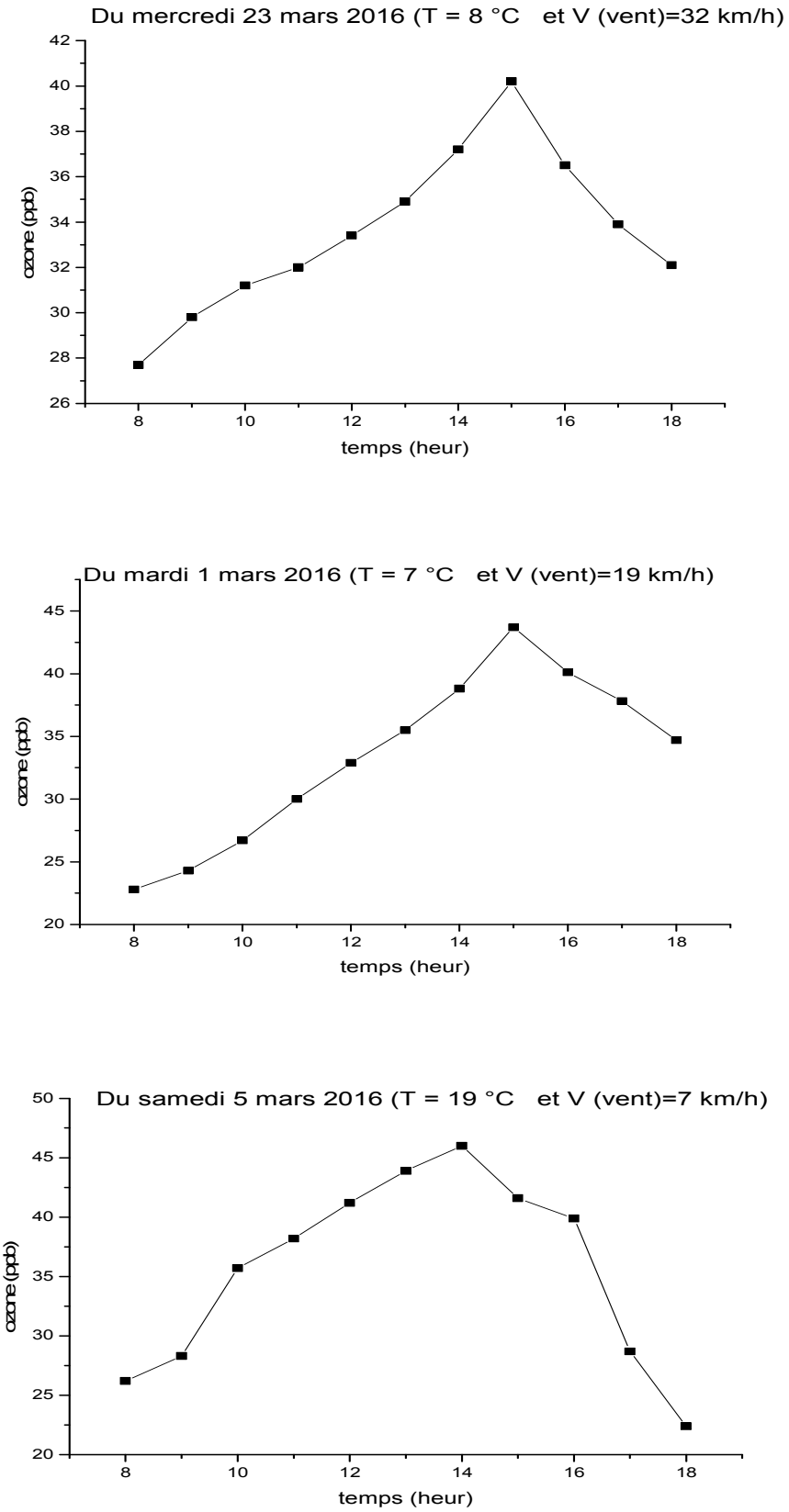


Figure VI.4 : Variation des concentrations horaires d'ozone sur des journées pluvieuses.

À n'importe quelle heure de la journée, la teneur en O_3 au niveau du sol dépend principalement des concentrations de précurseurs NO_x et HC et des variations journalières et climatiques de l'ensoleillement [61-62].Parallèlement à ces facteurs, il faut tenir compte aussi des mouvements convectifs liés à l'évolution diurne de la couche mélange [63-64].

L'évolution journalière des teneurs horaires en ozone peut ainsi s'expliquer comme suit :

À la première heure de pointe du trafic routier, à proximité des voies de circulation automobile, les HC et NO_x sont les constituants majeurs et ne peuvent que croître. Les réactions photolytiques sur ces composés HC et NO_x sous l'action du rayonnement solaire donnent naissance à une formation d'ozone et d'autres oxydants. L'ozone, aussitôt créé, est détruit par son propre géniteur le NO présent en grandes quantités.

Quelques heures après, l'air s'enrichit en ozone de façon continue et l'ozone atteint sa valeur maximale au milieu de la journée qui coïncide avec la diminution de NO associé à un ensoleillement très important. Le pic d'ozone est généralement observé entre 11 et 15 heures, comme on peut observer aussi des pics qui durent plusieurs heures après 16 heures pour des situations météorologiques particulières.

À la deuxième heure de pointe du trafic de la journée, l'intensité solaire décroît alors que le trafic automobile déverse localement dans l'air des quantités de NO et HC encore plus volumineuses qui servent comme puits pour l'ozone. Il s'ensuit une réduction de la concentration en ozone par suite de ralentissement des réactions photochimiques formatrices d'ozone (absence de photochimie directe susceptible de dissocier le NO_2).

Enfin, l'ozone après les heurs de pointe (vers 16^h à 18^h) les valeurs d'ozone baissent à un niveau minimal, selon l'intensité du trafic et les conditions climatiques, à des valeurs qui varient entre 30 à 20 ppb.

Une quantité importante de NO_2 générée par la réaction de titration ($NO\text{-}O_3$) peut s'ajouter le lendemain au mélange HC et NO émis par le trafic automobile dans l'air [65].

Le profil d'ozone présente une forte amplitude de variation (matin-après midi). Selon le mois, les valeurs minimales s'étalent de 20 à 37 ppb pendant la matinée et les maxima correspondants s'étalent de 30 ppb à 50 ppb entre 12h et 14h. L'amplitude des variations matin-âpres midi est beaucoup plus importante pendant les journées ensoleillées et les journées non ensoleillées avec des contrastes qui peuvent atteindre 6 à 20 ppb selon les

conditions climatiques. On note par ailleurs que les teneurs minimales et maximales sont presque proches pour tout le prélèvement effectué. Ce la est du probablement au nombre d échantillons réalisés et aux concentrations des précurseurs d'ozone présent lors de l'échantillonnage.

Dans la plupart des journées étudiées, l'ozone atteint son maximum en milieu de journée, il persiste alors à des teneurs élevées pendant plusieurs heures de l'après midi et ce n'est qu'à partir de 17 heures, qu'on note une diminution sensible des teneurs. L'étude des fréquences horaires d'occurrences des maxima, que nous présentons en (Figure VI.5) montre que sur l'ensemble des jours étudiés, 80 % des teneurs en O_3 max apparaissent entre 10 heures et 17 heures.

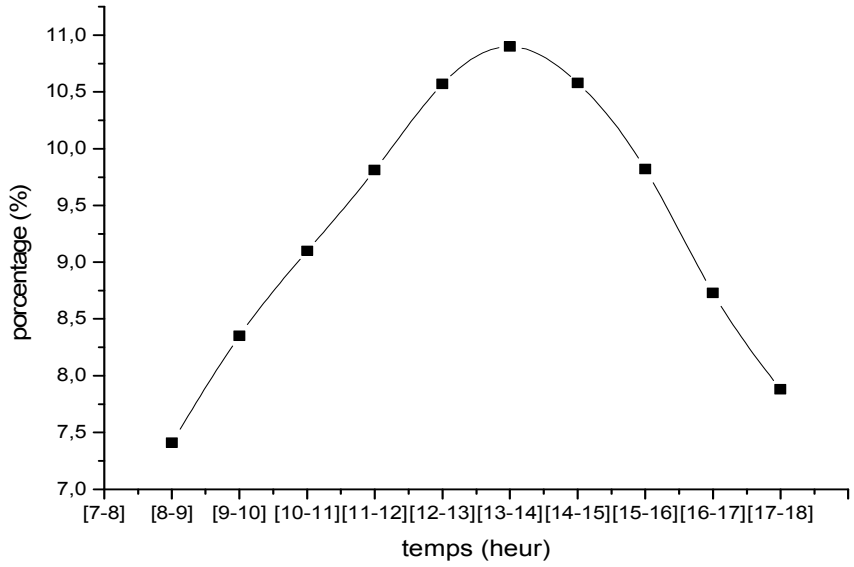


Figure VI.5 : Fréquence d'occurrence des maxima horaires mesurés de mars et avril 2016.

Comme décrit que radiations solaires forment à partir des COV des radicaux libres qui, en oxydant le NO, provoquent un accroissement des teneurs en NO_2 au détriment de celles du NO sans pour autant consommer l'ozone. Cependant cet ozone s'accumule et atteint des niveaux élevés.

Nous avons noté un léger retardement de l'heure d'observation du maximum de la journée entre ensoleillés (environ 13^h) et pluvieux (environ 14^h-15^h). Les résultats de la répartition des pics horaires, enregistrés entre 10 et 16 heures au cours de mois, traduits par

(Figure VI.5), ne montrent pas une différence significative de variation de l'heure du maximum.

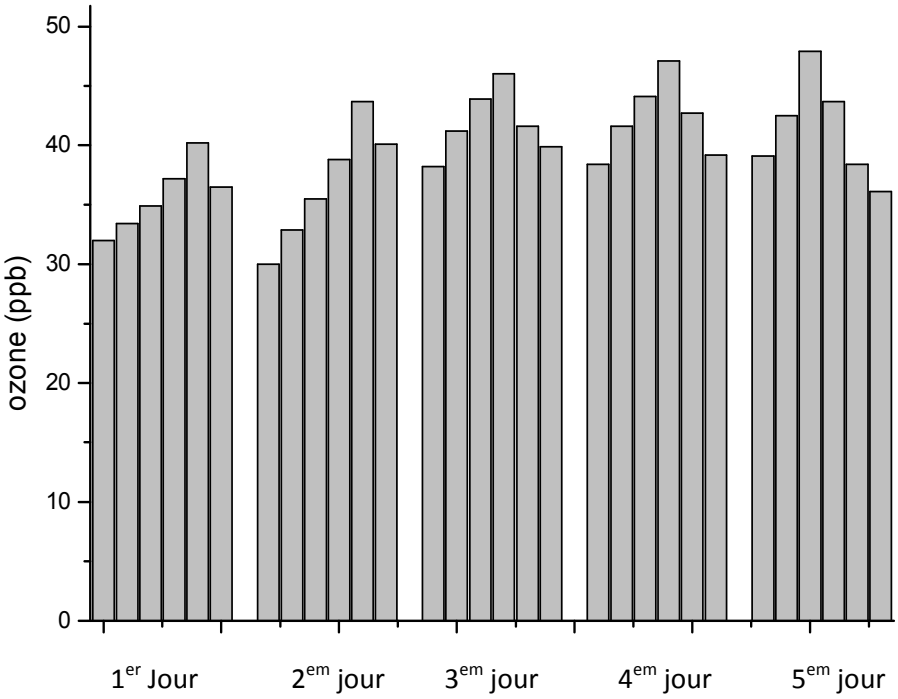


Figure VI.6 : Répartition hebdomadaire des maxima horaires journaliers enregistrés entre 10^h et 16^h.

Un phénomène du retard de l'observation du maximum du jour a été observé à Los Angeles. Les pics horaires s'observent vers 10 et 11 heures en été et vers 13 à 14 heures en hiver [61].

Signalons que les profils d'ozone en milieu urbain sont caractérisés habituellement par des niveaux nuls (non décelable) la nuit [66-67].

Dans quelques profils journaliers une rapide et importante augmentation d'ozone a été observée le matin juste après 8^h. Rappelons que la production de quantité significative d'ozone nécessite 3 à 4 heures [68] après l'initiation des réactions mettant en jeu (NO_x, HC, O_2, hv).

Cette rapide augmentation peut être interprétée par une alimentation en ozone présent dans la couche intermédiaire et dans la troposphère libre. C'est-à-dire l'ozone présent dans ces couches est réincorporé au moment où l'inversion de température disparaît dans la couche de mélange.

VI.3. : Évolution hebdomadaire d'ozone (ensoleillés et pluvieux) :

Dans cette étude, la concentration moyenne en ozone (Figure VI.7) pour une journée ensoleillé sont supérieures à celles enregistrées durant les journées pluvieuses. Cette évolution des concentrations d'ozone est due aux variations du flux de radiations solaires. Les conditions d'ensoleillement qui sont suffisantes pour engendrer une plus forte activité photochimique durant les journées ensoleillées.

Comme il a été décrit auparavant, l'ozone atteint son maximum en milieu de la journée, et persiste ensuite à des teneurs élevées pendant plusieurs heures de l'après-midi. Généralement pour des journées d'ensoleillement longues, les teneurs élevées en ozone persistent jusqu'à environ 19 heures. Dans notre cas ce phénomène n'est pas observé car les journées les plus longues commencent en période estivale.

À partir des données présentées et documentées en (Figure VI.7) donnant la variation des concentrations moyennes et des concentrations maximales, on constate que les niveaux de pollution les plus élevés apparaissent à midi, et les teneurs moyennes les plus basses apparaissent soit le matin et fin d'après midi dans notre cas. Au coucher du soleil ces teneures diminuent fortement. On retrouve clairement l'importance des facteurs météorologiques dans la production photochimique de l'ozone.

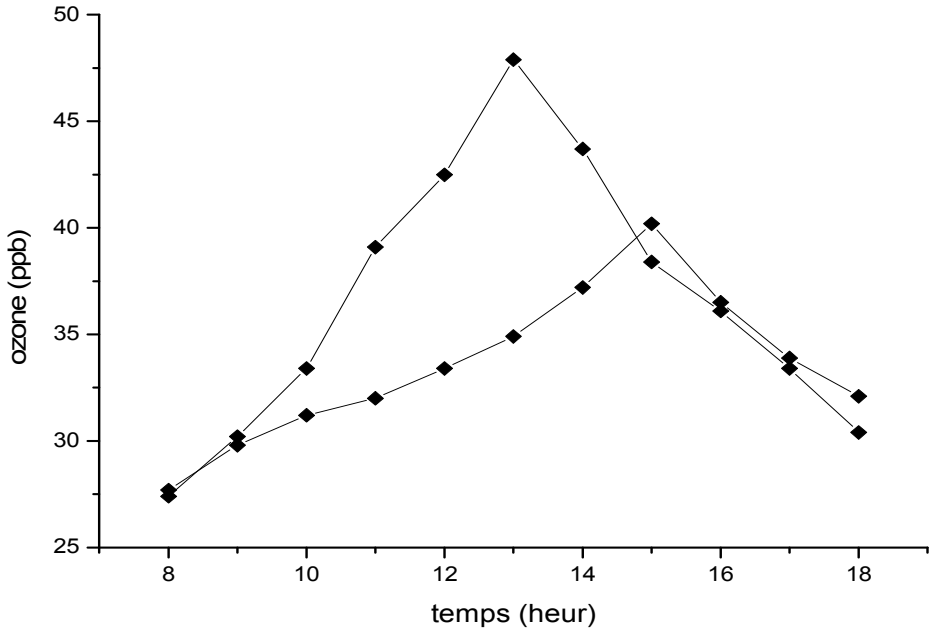


Figure VI.7 : Évolution hebdomadaire des teneurs horaires d'ozone de deux journées (ensoleillés et pluvieux).

L'examen de l'évolution des maxima horaires illustrés en (Tableau VI.1), montre eux aussi que les pics de pollution varient fortement en fonction des conditions climatiques. Les expositions aux pics élevés d'ozone sont très fréquentes en jour ensoleillés (Figure VI.7). Des teneurs excessives en ozone, souvent dépassant 40 ppb, sont enregistrées en jour ensoleillés.

Tableau VI.1 : Évolution des teneurs en ozone mesurées (maximum - minimum) de mars et avril 2016.

Heur	[7-8]	[8-9]	[9-10]	[10-11]	[11-12]	[12-13]	[13-14]	[14-15]	[15-16]	[16-17]	[17-18]
Max O3 (ppb)	28,5	32,1	36	39,1	42,5	47,9	47,1	43,7	40,1	37,8	34,7
Min O3 (ppb)	22,8	24,3	26,7	30	32,9	34,9	37,2	38,4	36,1	28,7	22,4

Nous notons que la différence entre les niveaux d'ozone toutes les heures entre jour ensoleillé et pluvieux sont d'environ 6 ppb (Tableau VI.1). Il montre le rôle du soleil (processus photochimiques) dans l'évolution du niveau d'ozone.

VI.4. Comparaison de l'évolution de l'ozone entre les journées ensoleillés et pluvieuses :

En effet, le maximum moyen enregistré en jours ouvrables est environ 20 pour cent supérieur au maximum moyen par rapport au weekend (vendredi). L'étude [69] dans le bassin de Los Angles montre que le maximum moyen en week-end (samedi) a été 20 % supérieur au maximum des week-days. Les week-ends, en ces sites, présentent une pollution par l'ozone supérieure à celles des jours ouvrables.

L'examen de l'ensemble des 5 cycles journaliers présentés pour ce polluant photooxydant O_3, montre que les teneurs élevées en O_3 sont observées au milieu de la journée et les plus faibles durant la matinée (8^h à 9^h). (Figure VI.7)

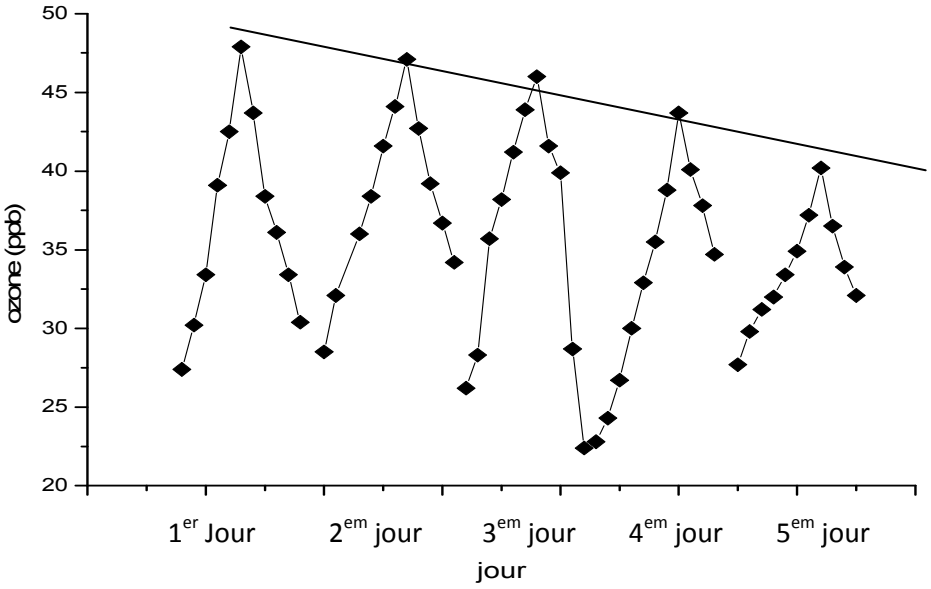


Figure VI.8 : Variation des concentrations horaires en ozone entre 7^h et 18^h.

Au sein de toutes ces journées du vendredi au samedi, il y a une forte amplitude de la variation. L'amplitude est beaucoup plus importante en journées ensoleillées qu'en journées non ensoleillées. L'influence de l'irradiation solaire est mise en évidence, elle intensifie la production d'ozone par l'accélération des divers processus photochimiques.

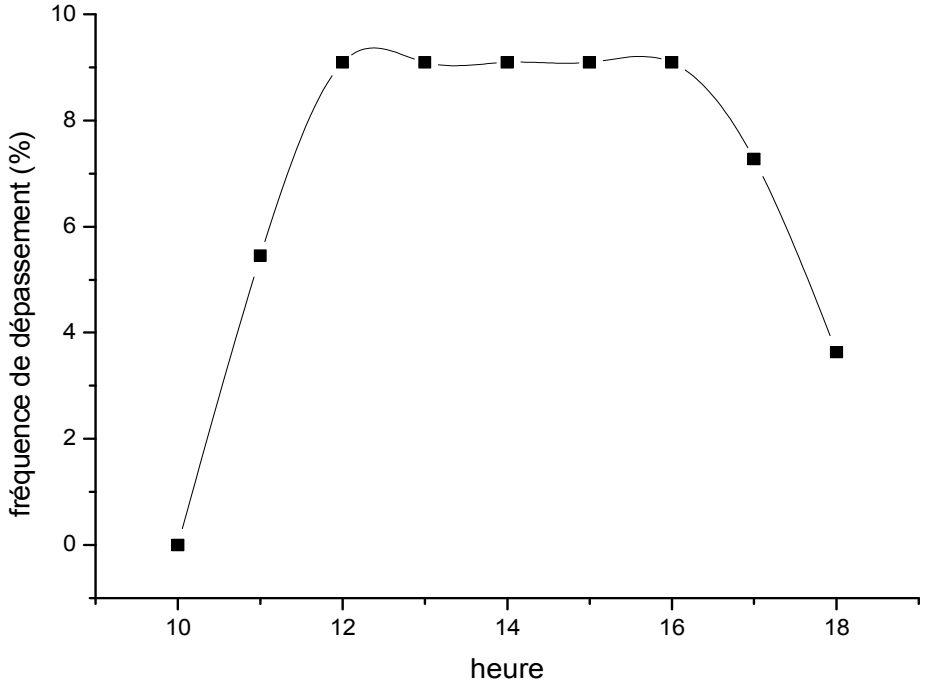


Figure VI.9 : Fréquence de dépassement du seuil horaire de 180 ppb.

Selon la figure, le seuil de 180 ppb d'alerte de la population de la directive européenne n'est jamais dépassé ni même approché durant la période d'étude, le maximum horaire relevé a été de 47.9 ppb (Figure VI.9)

VI.4.1. Concentration en ozone et leur comparaison avec les seuils normatifs dans l'atmosphère :

L'ozone constituant naturel, par sa concentration et la durée de sa présence qui se limite à quelques heures par jour dans l'air, peut devenir un polluant destructeur ; il compromet la santé humaine par son effet oxydant. Cet effet oxydant est également néfaste pour la croissance des végétaux et constitue une cause supplémentaire du dépérissement des forêts et de la dégradation des matériaux.

La qualité de l'air peut être décrite par les mesures d'émissions. Plus la concentration des polluants mesurés est faible, meilleure est la qualité de l'air ambiant. Par ailleurs, les organismes internationaux (OMS, UE, US EPA) ont défini des critères de la qualité de l'air sous forme de valeurs guides ou limites à ne pas dépasser. Ces valeurs fixées correspondent aux niveaux souhaités de la qualité de l'air, qui visent à protéger la population et l'environnement de tout effet nocif.

Le danger d'ozone pour la santé des populations se manifeste lorsque les teneurs dépassent des seuils de l'ordre de 100 à 120 ppb [70]. L'ozone irrite alternativement les membranes muqueuses dans les yeux, le nez, la gorge et les poumons. Il diminue également la réactivité dans la voie aérienne et diminue la fonction des poumons chez les personnes en bonne santé, plus particulièrement pendant l'exercice.

L'organisme international OMS (organisation mondiale de la santé) a proposé en 1979 une limite d'ozone de 50 à 100 ppb sur une heure en tenant compte des concentrations naturelles d'ozone relativement élevées.

Le (Tableau VI.2) récapitule les différents seuils normatifs de divers pays. Un bref examen de ces normes montre que les seuils d'ozone selon ces pays varient entre 80 et 120 ppb. Cette valeur de 120 ppb correspond à la norme aux Etats-Unis qui est l'une des moins rigoureuses. Les différences entre ces valeurs proviennent essentiellement du fait qu'elles ont été établies en fonction d'objectifs différents des pays.

Tableau VI.2 : Seuils normatifs d'ozone de quelques pays.

Pays	temps	Norme ppb	Référence
Brésil	Moyenne sur 1 heure	80	[71]
Corée	1 heure	100	[72]
Mexique	1 heure	110	[73]
Québec	1 heure	80	[73]
Thaïlande	1 heure	100	[74]
OMS	8 heures 1 heure	75 – 100 50 – 60	[75] [76]
USA	1 heure	120	[77]
France	1 heure	90	[78]
Suède	1 heure	90	[79]
Allemagne	1 heure	100	[80]
Algérie	1 heure	90	[81]

Afin d'en d'évaluer la qualité de l'air que nous respirons, nous avons pris comme base de comparaison les seuils de la directive européenne et les trois niveaux horaires de 80, 100 et 120 ppb qui se rapportent aux normes de divers pays. Les pays membres de l'Union Européenne reprennent les valeurs de la directive ozone 92/72/CEE du 21 mars 1992.
Rappelons que les niveaux d'ozone sont exprimés en concentrations horaires, moyennes sur 8 heures et moyennes journalières et en nombres d'heures et de jours de dépassement.

La directive européenne a fixé quatre niveaux de seuils pour la concentration en ozone dans l'air, fondés sur les recommandations de l'organisation mondiale de la santé.

- Seuil de 90 ppb sur une heure pour l'information de la population.
- Seuils de 180 ppb sur une heure pour l'alerte de la population.
- Seuil de 55 ppb (valeur moyenne sur 8 heures de type mobile sans recouvrement) pour la protection de la santé publique en cas d'épisode prolongé de pollution, elle est calculée pendant les quatre périodes de huit heures consécutives de la journée.
- Seuil de 100 ppb sur une heure et de 32,5 ppb sur 24 heures pour la protection de la végétation. Le premier seuil (100 ppb) est destiné pour éviter les dommages immédiats aux végétaux, tandis que la seconde norme (32,5 ppb sur 24 heures) est destinée à se prémunir contre les effets négatifs sur les processus de croissance et de maturation des végétaux (diminution des rendements agricoles, augmentation de la sensibilité des plantes aux agents pathogènes, …).

Au sens de la directive ozone, on entend par :

- Seuil de protection de la santé : concentration qui ne devrait pas être dépassée afin de sauvegarder la santé humaine en cas d'épisodes prolongés de pollution.
- Seuil d'information de la population : concentration au-delà de laquelle il existe des effets limités et transitoires pour la santé des catégories de la population particulièrement sensible.
- Seuil d'alerte : le risque décrit ci-dessus est généralisé à l'ensemble de la population.

Les effets sur la santé sont plus fréquents est plus intenses ; une légère diminution des capacités physiques peut être observée.

La toxicité de l'ozone aux seuils d'information et d'alerte à la population se manifeste par l'apparition, principalement à l'effort, d'altérations significatives de la mécanique

ventilatoire, d'inconfort thoracique, d'essoufflement ou de douleur à l'inspiration profonde. Peuvent apparaître comme symptômes, une irritation nasale et de la gorge, de la toux ou une irritation de l'œil. Enfin l'ozone diminue chez l'asthmatique son seuil de réactivité aux allergènes auxquels il est sensibilisé et favorise ainsi, ou aggrave, l'expression clinique de sa maladie [82].

Avant de détailler les différentes comparaisons des concentrations horaires d'ozone enregistrées dans l'air à la ville da Médéa avec les normes internationales, nous reportons dans le (Tableau VI.3) la distribution des concentrations horaires en ozone auxquelles sont exposés les citoyens.

On observe que au mois de mars et avril les teneurs horaires en O_3 sont inférieures à 50 ppb, cette valeur correspond au maximum que l'ozone naturel peut atteindre.

Tableau VI.3 : Nombres d'heures au cours desquels les concentrations horaires se sont maintenues dans les limites indiquées.

Concentra t i o n ppb	Nombre D'heur
20-25	3
25-30	9
30-35	13
35-40	16
40-45	11
45-50	3

La figure 35 montre que le seuil de 32,5 ppb sur 11 heures pour la protection de la végétation est dépassé tout les jours sur la période étudiée, et surtout entre 11^h et 17^h. En plus, ce seuil est dépassé en permanence durant les jours sur la période étudiée mars avril 2016.

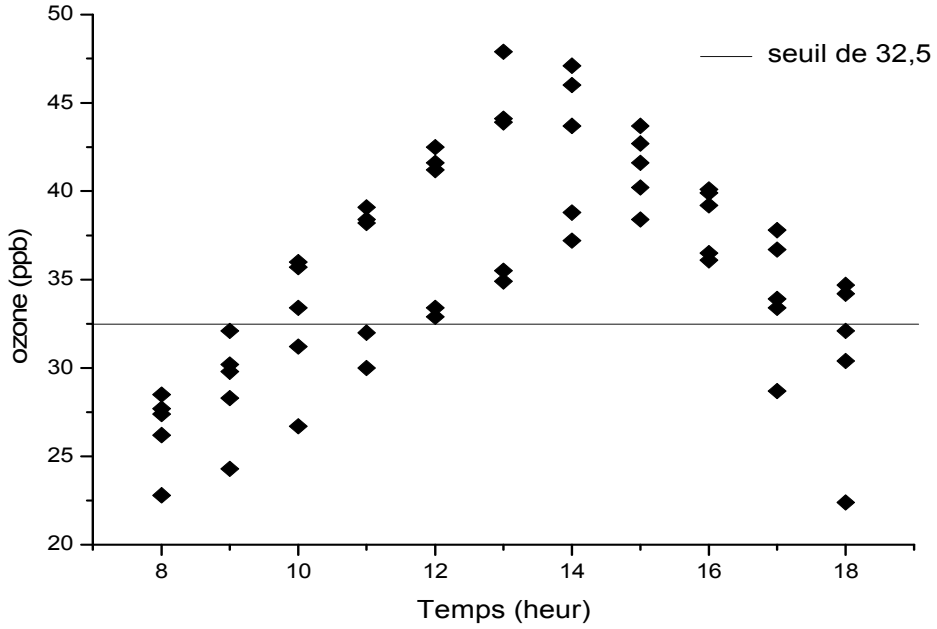


Figure VI.10 : Evolution de la moyenne journalière comparée au seuil de 32,5 ppb/jour.

Le seuil de 180 ppb d'alerte de la population de la directive européenne n'est jamais dépassé ni même approché durant la période d'étude, le maximum horaire relevé à été de 47,9 ppb.

VI.4.2. Concentrations moyennes en ozone et les paramètres météorologiques :

Les analyses des échantillons prélevés lors des cinq jours d'échantillonnages nous ont permis de quantifier la pollution par O3 dans l'air ambiante dans le site du Bougasmi de Médéa. Les résultats des concentrations moyennes O_3 obtenus lors de différentes prélèvements sont présentés dans le (Tableau VI.4).

Tableau VI.4 : Teneurs atmosphériques moyennes en O_3 (ppb).

Les jours prélèvements	1er jour	2eme jour	3eme jour	4eme jour	5eme jour	Moyenne total en ppb
La moyenne de concentration O_3 (ppb)	33,53	33,39	35,64	38,23	36,59	35,48

A partir de ce tableau nous remarquons une grande fluctuation des teneurs atmosphériques en ozone au cours de différents prélèvements d'échantillonnage. La teneur moyenne de l'O_3 est de 35,48 ppb avec un teneur minimale de 22,4 ppb et un maximum qui ne dépasse pas 47.9 ppb.

Plusieurs travaux ont montré qu'il existe des corrélations entre la concentration des polluants observées au sol et les paramètres météorologiques [83, 84, 85, 86, 87-88].

La température, le vent (vitesse et direction) et le rayonnement solaire sont les paramètres les plus influents ils ont un impact direct ou indirect sur les niveaux enregistrés au sol. Il est à signaler que dans notre étude nous n'avons pas pu obtenir auprès des services météorologiques les données relatives à l'ensoleillement c'est pour ce là nous nous sommes limité seulement à l'étude des variations des teneurs trouvées en O_3 en fonction de la température.

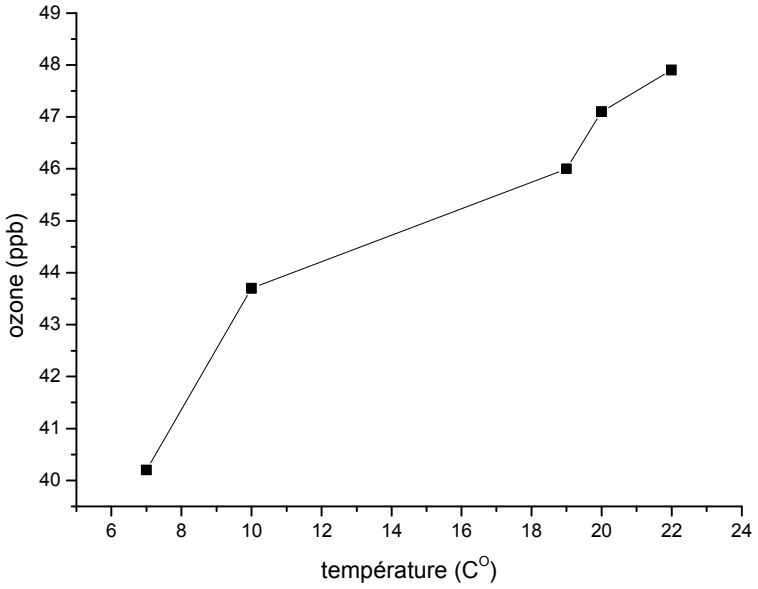


Figure VI.11 : Teneurs atmosphériques d'O_3 en fonction de la température.

Généralement lorsque la température est élevée le temps est ensoleillé. Dans cette condition la réaction de la photolyse et favorisée et par conséquence le cycle des oxydes d'azote s'interrompt et le bilan global se rétablit en faveur de la formation de quantité supplémentaire de l'ozone.

Il est connu qu'au niveau de Médéa latitude est importante, la radiation solaire est disponible et suffisante durant plusieurs jours et mois de l'année pour initier les réactions photochimiques.

Plusieurs études ont montré que les concentrations en ozone augmentent lorsque le profil de température augmente [89].

Aussi, dans le cas du site étudié, une température élevée n'induit pas toujours une teneur élevée en ozone (cas de la cinquième campagne de mesure). Ce là est du à la présence de masses qui contiennent les précurseurs d'ozone, ne sont pas drainées vers le site étudié.

L'ozone et les précurseurs sont considérés comme des polluants troposphériques facilement transportables. À des vitesses importantes de vent, le panache urbain riche en ozone et précurseurs est transporté vers le site et que l'effet photochimique ne sera ressenti qu'à des distances plus éloignées. La longue durée de vie de l'ozone (de plusieurs jours) dans la troposphère lui permet de parcourir des distances de plusieurs dizaines de kilomètres.

On juge aussi, qu'il y a un apport de ce polluant par le transport et sa production photochimique lors du transport des précurseurs lorsque la trajectoire des masses d'air des zones fortement polluées riches en ozone (couverture végétale des monts de Cherea) et les précurseurs touche le site considéré (direction des vents).

VI.4.3. L'étude de l'évolution temporelle des teneurs en ozone :

La (figure VI.12) représente les teneurs moyennes en ozone en fonction des jours d'échantillonnage.

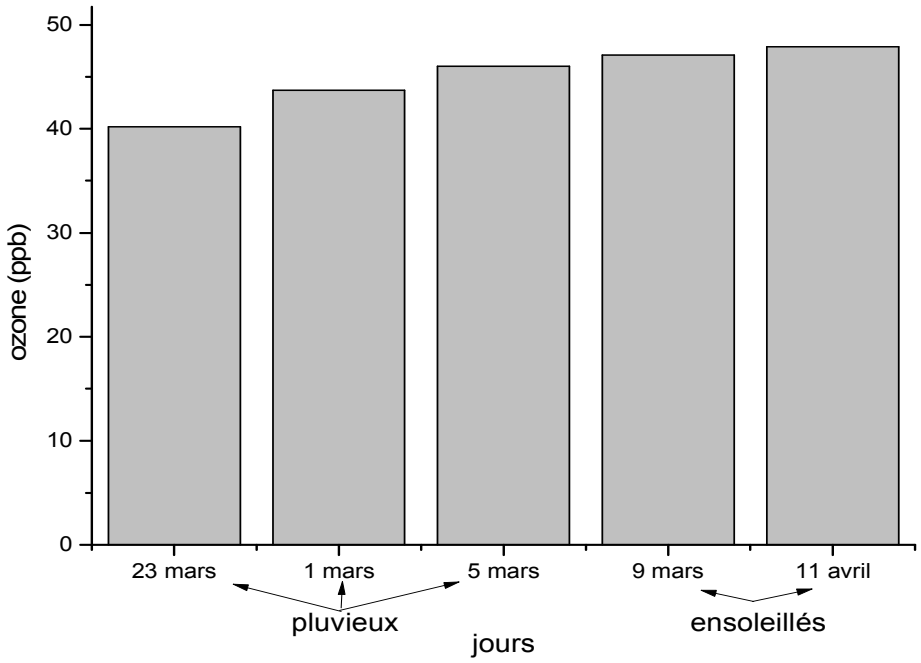


Figure VI.12 : Evolution des teneurs maximum en ozone.

On constate que les niveaux de pollution par l'ozone les plus élevés apparaissent au climat (ensoleillés) et que le climat (pluvieux) accuse les teneurs moyennes les plus basses.

Ces résultats mettent encore une fois en évidence les influences des radiations solaires intenses en jour ensoleillés et les faibles émissions de précurseurs en jour pluvieux. Ce qui confirme que des réductions localisées des oxydes d'azote et les hydrocarbures ne sont pas efficaces pour réduire les niveaux d'ozone.

L'étude de l'évolution temporelle des polluants montre que pour le même site les concentrations moyennes de l'O_3 varient d'un jour à une autre ce là est dû certainement aux variations des conditions météorologiques et à l'intensité de l'activité humaine (principalement de trafic routier) pendant la journée et la densité de la végétation entourant la zone.

Cette évolution des concentrations d'ozone est due aux variations du flux de radiations solaires. Les conditions d'ensoleillement sont suffisantes pour engendrer une plus forte activité photochimique aux mois (Avril) car pendant l'hiver la journée et courte et le nombre d'heure d'ensoleillement et inférieur à celui du printemps.

L'analyse comparative de l'ensemble des données (moyenne en ozone (pluvieux) est de 34.18 ppb et moyenne en ozone (ensoleillée) est de 37.41 ppb) donne le rapport ensoleillé/ pluvieux de l'ordre de 1,09.Des études similaires effectuées en Angleterre [90].

Aussi il faut signaler que, les émissions d'imbrulés augmentent considérablement au niveau de la ville de Médéa (augmentation le trafic routier) suite à l'augmentation du trafic routier.

VI.5. Comparaison des teneurs en O_3 mesurées à Médéa avec d'autres résultats :

La qualité de l'air peut être décrite par les mesures d'immiscions. Plus la concentration des polluants mesurés est faible, meilleure est la qualité de l'air ambiant. Par ailleurs, les organismes internationaux (OMS, UE, US EPA) ont défini des critères de la qualité de l'air sous forme de valeurs guides ou limites à ne pas dépasser. Ces valeurs fixées correspondent aux niveaux souhaités de la qualité de l'air, qui visent à protéger la population et l'environnement de tout effet nocif.

Dans le cas de l'ozone, le danger pour la santé des populations se manifeste lorsque la teneur dépasse le seuil journalier de l'ordre de 90 ppb [91].L'ozone irrite alternativement les membranes muqueuses dans les yeux, le nez, la gorge et les poumons. Il diminue également la réactivité dans la voie aérienne et diminue la fonction des poumons chez les personnes en bonne santé, plus particulièrement pendant l'exercice.

VI.6. Comparaison des résultats d'ozone aux normes :

Il convient de rappeler ici que les prélèvements ont été faits sur quelques s journées et par conséquent, les niveaux enregistrés ne sont pas représentatifs de la moyenne journalière. Les comparaisons entre les présents résultats et la valeur limite journalière ne sont effectuées qu'à titre indicatif.

Nous présentons en (figures VI.13) une comparaison des teneurs moyennes de O_3 mesurées dans ce site par rapport à la norme de l'OMS.

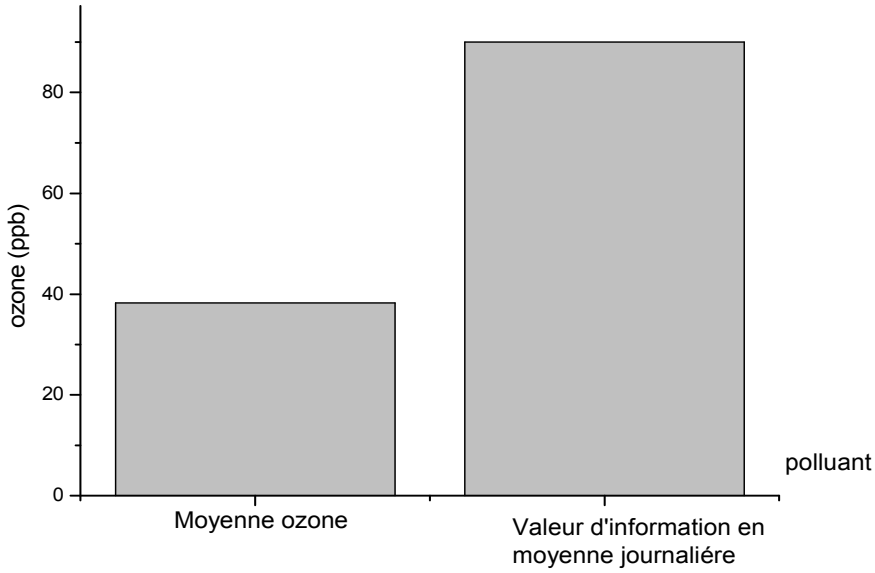


Figure VI.13 : Comparaison avec la norme (OMS) des teneurs d'O_3 en ppb.

Nous ne pouvons comparer le niveau de polluant d'O_3 relevé dans cette étude par rapport à la norme (OMS).

On constate que la concentration d'ozone n'a pas dépassé la limite journalière telle que la valeur maximale du site qui est de 47,9 ppb.

Globalement, on peut dire qu'à Médéa et durant la période étudiée, la pollution de l'air par l'ozone reste à un niveau acceptable.

VI.7. Comparaison des teneurs en O_3 mesurent avec des résultats d'autres pays :

Tableau VI.5 : Teneurs d'O_3 mesurées dans certains pays.

Lieu	Moyenne concentration d'O_3	Référence
Afrique de l'ouest 2007	8 ppb	[92]
Afrique de l'ouest 2005	8-60 ppb	[92]
Nigéria	2-7 ppb	[92]
Cotonon 2005	295 ppb	[92]
Logos	8-120 ppb	[92]
America 2003	51 µg/m^3	[93]
America 2005	47 µg/m^3	[93]
America 2007	43 µg/m^3	[93]
America 2008	44 µg/m^3	[93]
America 2009	50 µg/m^3	[93]
Suisse (Haute-Savoie)	140 µg/m^3	[94]
Paris(France)	20-100 µg/m^3	[95]
Toulouse 1996	150 µg/m^3	[96]
Marseille	200 µg/m^3	[96]
Loyen	180 µg/m^3	[96]
Nancy	53 µg/m^3	[96]
Lourdes(Angleterre)	52 µg/m^3	[97]
Station Lourdes lapacca	55 µg/m^3	[97]
Dracénoise	90 µg/m^3	[98]
Nouvelle-Calédonie (Nouméa)2009	111,9 µg/m^3	[99]

Le (Tableau VI.5) présente une comparaison des teneurs O_3 observées dans d'autres pays.

La comparaison entre les données de (tableau V.10) avec les résultats d'ozone obtenus dans notre travail nous déduirons que Médéa accuse une pollution par l'ozone qu'est aussi importante que celle mesurée dans les grands villes des pays développé, vu le nombre de population et de véhicules dans ces villes.

Ceci est probablement dû au fait qu'en Europe et Etats-Unis, la plupart des véhicules qui circulent sont équipés de catalyseurs qui réduisent considérablement les émissions polluantes en COV et NO_x qui sont les principaux précurseurs de l'O_3 troposphérique en milieu urbain.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Cette étude rentre dans le cadre de l'évaluation des niveaux moyens de pollution de l'air par l'ozone en site urbain bougasmie à Médéa en utilisant la méthode d'échantillonnage actif par NBKI (Neutral Buffered KI Method). Cette dernière montre que cette méthode que nous avons introduite pour la première fois à Médéa est parfaitement adaptée pour la mesure horaire de ce polluant.

Ainsi les résultats de suivi de ce polluant photooxydant O_3, indicateur majeur de la pollution photochimique, dans l'air ambiant au site bougasmi situé au nord du centre ville, qui couvre plus de 50 teneurs de mesures horaires, permettent d'évaluer les niveaux de pollution par l'ozone auxquels sont exposés les citadins en plus contribuer à la compréhension de sa formation photochimique dans l'air.

Des teneurs horaires en ozone comprises entre 22 ppb et 48 ppb (44 µg/m3 et 96 µg/m^3) dans la période (mars 2016 à avril 2016), une moyenne de 35.48 ppb, soit 70.96 µg/m^3, des concentrations horaires (01 mars 2016 à 20 avril 2016) sont obtenues au site de Bougasmi.

Il apparaît au terme de cette étude que les teneurs élevées en O_3 mesurées sur le site étudié ne résultent pas seulement d'une production photochimique locale mais dépondent aussi des conditions météorologiques qui, parfois selon la température, la vitesse et la direction des vents, favorisent l'enrichissement des masses d'air en polluants précurseurs en dehors du centre-ville et la formation photochimique d'ozone à partir de ces polluants au cours de leur déplacement emportant l'ozone vers le site de mesure. C'est la formation d'ozone durant le transport des précurseurs.

En ce qui concerne l'évolution journalière de ce polluant photooxydant, il a été constaté des fluctuations importantes des teneurs horaires au sein d'une même journée et d'un jour à l'autre. Au sein de toutes ces journées ensoleillés et pluvieux, les teneurs horaires les plus élevées ont été observées dans la plupart des cas entre 11 heures et 15 heures alors que les plus faibles apparaissent au cours de la matinée.

Il a été montré aussi que les niveaux d'ozone augmentent en fonction de la température.

L'étude montre également que la norme du Journal officiel de 90 ppb (180 µg/m^3) régissant l'O_3 n'est pas dépassée.

La comparaison de ces résultats par rapport aux valeurs trouvées dans d'autres villes montre qu'à Médéa, la pollution par l'O_3 est plus importante que dans d'autres villes où le taux de motorisation est bien plus élevé.

Il est à signaler que, le choix des postes de prélèvement devra être fait de manière judicieuse, l'ozone étant un polluant que l'on rencontre généralement, en période estivale, en dehors des cités fortement urbanisées où les teneurs en ozone peuvent atteindre des niveaux extrêmes.

Enfin, il faudrait élargir cette étude à un plus grand nombre de sites et prélèvement de d'autres polluants précurseurs de l'ozone avec un suivi sur une plus longue période afin de mieux évaluer les niveaux de pollution à Médéa.

Références bibliographiques

[1] http://www.who.int/mediacentre/factsheets/fs313/fr/ 30/04/2016

[2] Marenco A. 1990. Origine distribution et évolution à long terme de l'ozone troposphérique. Pollution Atmosphérique. p 421– 426.

[3] Intersociety committee (1972) — Tentative method for the manual analysis of oxidizing substances in the atmosphere. N° 604, code 44101-02-70T.

[4] Miet K. (2008). Etude expérimentale de la dégradation hétérogène des composés Aromatiques Polycycliques (CAP) d'intérêt troposphérique, thèse de doctorat, spécialité chimie Analytique et environnement, Université Bordeaux I.

[5] Saetta M., Turato G., Maestrelli P., Mapp C.E., Fabbri L.M. Cellular and structural bases of chronic obstructive pulmonary disease Am J Respir Crit Care Med 2001 ; 163 : 1304-1309

[6] Delmas R., Mégie, G. et Peuch V.H. (2005). Physique et chimie de l'atmosphère, Belin, 640 pp.

[7] http://www.msss.gouv.qc.ca/sujets/santepub/environnement/index.php?qualite-de-lair-pollution)12/04/2016.

[8] Maouche W. (2012). Modélisation de la dispersion d'un polluant gazeux dans l'atmosphère, mémoire de magister en génie des procédés, option Environnement et Energies Renouvelables, Université Hassiba BEN BOUALI de Chlef, Faculté de Technologie.

[9] Brasseur, G., Un modèle bi-dimensionnel du comportement de l'ozone dans la stratosphère, Planet. Space Sci., 26, 139–159, 1978.

[10] Zoogman, P., Jacob, D. J., Chance, K., Worden, H. M., Edwards, D. P., and Zhang, L.: Improved monitoring of surface ozone air quality by joint assimilation of geostationary satellite observations of ozone and CO, Atmos. Environ., 84, 254–261, 2014.

[11] ATKINS et JONES, 1998, molécules, matière, métamorphoses p. 534-535.

[12] MALBREIL, Toulouse, Galerie le confort des étranges et Librairie Ombres Blanches - "Climats. 1981-2011"

[13] http://www.futura-sciences.com/magazines/sante/infos/qr/d/corps-humain-pollution-atmospherique-impact-sante-4092/)19/04/2016.

[14] K. Maskell 2001 Climate Scientist, Technical Support Unit, Working Group I, IPCC.

[15] Joel B. Thompson 1997 Whiting events: Biogenic origin due to the photosynthetic activity of cyanobacterial picoplankton

[16] Chameides and Walker, 1973 A photochemical theory of tropospheric ozone p 120 – 123

[17] Lelieveld, J., G. J. Roelofs, L. Ganzeveld, J. Feichter, and H. Rodhe, Terrestrial sources and distribution of atmospheric sulphur, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B., 352, 149 – 158, 1997.

[18] Saltzman, E. S., D. L. Savoie, J. M. Prospero, and R. G. Zika, Atmospheric methanesulphonic acid and non-sea salt sulphate at Fanning and American Samoa, Geophys. Res. Lett., 12, 437 – 440, 1985.

[19] WMO, 1999. Research on Stratospheric Ozone**.**

[20] Peron et at., 2002, Palmer et al., 2003, Martin et al., 2003 Regulation of heme oxygenase-1 expression through the phosphatidylinositol 3 kinase/Akt pathway and the Nrf2 transcription factor in response to the antioxidant phytochemical, carnos.

[21] Bey et al. 1999, Stohl et Trick11999, Wild et at. 2001, Stohl et at.2002.

[22] par exemple Jacob et al. 1991, Jaffe et at. 1991, Li et at.2002.

[23] de Palmén et Newton 1969, Holton 1992, resumee dans Brasseur 1999.

[24] MARTHAN R. et BENJEBRIA A. (1990) — Distribution de l'ozone dans les voies aériennes effets sur la mécanique ventilation et la réactivité. Pollution Atmosphérique, octobre- décembre, p. 445-447.

[25] Mudway IS, Kelly FJ, An investigation of inhaled ozone dose and the magnitude of airway inflammation in healthy adults [archive], Am J Respir Crit Care Med, 2004;169:1089-1095

[26] McConnell R, Berhane K, Gilliland F et als. Asthma in exercising children exposed to ozone: a cohort study [archive], Lancet, 2002;359:386-391

[27] Yang Q, Chen Y, Shi Y, Burnett RT, McGrail KM, Krewski D, Association between ozone and respiratory admissions among children and the elderly in Vancouver, Canada [archive], Inhal Toxicol, 2003;15:1297-1308

[28] Jerrett M, Burnett RT, Pope CA et Als. Long-term ozone exposure and mortality [archive], N Eng J Med, 2009;360:1085-1095

[29] FESTY B. (1986) — Nocivité des oxydants photochimique. Pollution Atmosphérique,avril-juin, p. 139-141.

[30] A. P. Altshuller, J. Air Pollut. Control ASSOC.1,9 78,2 8, 594.

[31] IBGE 2003. "La qualité de l'air en Région de Bruxelles-Capitale : Mesures à l'immission 2000-2002" , Laboratoire de Recherche en Environnement (disponible on-line dans la rubrique « Rapports techniques » de la partie « Données » du site de l'IBGE)

[32] IBGE 2004. « La qualité de l'air en Région de Bruxelles Capitale – 2004 » (disponible on-line dans la rubrique « Rapports techniques » de la partie « Données » du site de l'IBGE)

[33] S. C. Anenberg, J. Schwartz, D. Shindell, M. Amann, G. Faluvegi, Z. Klimont, G. Janssens-Maenhout, L. Pozzoli, R. Van Dingenen, E. Vignati, L. Emberson, N. Z. Muller, J. J. West, M. Williams, V. Demkine, W. K. Hicks, J. Kuylenstierna, F. Raes and V. Ramanathan, Global air quality and health co-benefits of mitigating near-term climate change through methane and black carbon emission controls, Environ. Health Perspect., 2012, 120, 831– 839.

[34] S. C. Anenberg, L. W. Horowitz, D. Q. Tong and J. J. West, An estimate of the global burden of anthropogenic ozone and fine particulate matter on premature human mortality using atmospheric modeling, Environ. Health Perspect., 2010, 118, 1189–1195.

[35] S. C. Anenberg, J. J. West, L. W. Horowitz and D. Q. Tong, The global burden of air pollution on mortality: Anenberg et al. respond, Environ. Health Perspect., 2011, 119, A158– A159

[36] I. Hůnová, M. Malý, J. Řezáčová and M. Braniš, Association between ambient ozone and health outcomes in Prague, Int. Arch. Occup. Environ. Hlth., 2012, 86, 89–97

[37] World Health Organisation, Environmental Health Criteria ***(7)*** Photochemical Oxidants,WHO, Geneva, 1978.

[38] X. Tang, S. R. Wilson, K. R. Solomon, M. Shao and S. Madronich, Changes in tropospheric composition and air quality due to stratospheric ozone depletion and interactions with changes in climate, Photochem. Photobiol. Sci., 2011, 10, 280–291.

[39] S. Wilkinson, G. Mills, R. Illidge and W. J. Davies, How is ozone pollution reducing our food supply?, J. Exp. Bot.,

2012, 63, 527–536.

[40] K. W. Jaggard, A. Qi and E. S. Ober, Possible changes to arable crop yields by 2050, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. B, 2010, 365, 2835–2851

[41] Naveh, S. Chaim, and E. H. Steinberger, Environ. Pollut., 1978, 16, 249.

[42] WALSH M. P. (1989) — Motor vehicle emissions in Mexico : A strategy progress. A report prepared for the world bank, Washington, DC, (june).

[43] C. P. Leisner and E. A. Ainsworth, Quantifying the effects of ozone on plant reproductive growth and development, Glob. Change Biol., 2012, 18, 606–616.

[44] A. M. Betzelberger, C. R. Yendrek, J. Sun, C. P. Leisner, R. L. Nelson, D. R. Ort and E. A. Ainsworth, Ozone Plant Physiol., 2012, 160, 1827–1839.

[45] S. Fares, R. Vargas, M. Detto, A. H. Goldstein, J. Karlik, E. Paoletti and M. Vitale, Tropospheric ozone reduces carbon assimilation in trees: estimates from analysis of continuous flux measurements, Glob. Change Biol., 2013, 19, 2427–2443.

[46] Y. Feng, X. Lin, Y. Yu, H. Zhang, H. Chu and J. Zhu, Elevated ground-level O3 negatively influences paddy methanogenic archaeal community, Sci. Rep., 2013, 3, 3193

[47] EASTEN J. A., WESELEY A. L et STEDMAN D. H. (1980) On the mecanism that control vertical ozone flux to vegetative budget. Proc. Int. Ozone symp. 1, p. 462-470.

[48] CARRIER L. (1986) — Le point sur le dépérissement des forêts au Québec. Ministère de l'énergie et des ressources. Direction de la recherche et développement,29 p

[49] BONNEAU M. et LANDMANN G. (1988) — De quoi la forêt est- elle malade ?. La recherche, Vol. 19, 205, p. 1542 – 1556.

[50] ACADEMIE DES SCIENCES (octobre 1993) — Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère. Rapport No. 30, Lavoisier, Paris, 262 p.

[51] World Health Organisation, Environmental Health Criteria (7) Photochemical Oxidants, WHO, Geneva, 1978

[52] U.S. Environmental Protection Agency, *Fed. Reg.,* 1979,44, 8202.

[53] Kieu An NGO, Étude d'un système multicapteur pour la détection sélective des gaz, Thèse de doctorat de l'université Paul Cezanne Aix-Marseille IV, juin 2006

[54] Toupance G. Person A. Moullec Y . Masclet P. Pascal E. Perros. 2004. Techniques de l'ingénieur. Pollution atmosphérique gazeuse - Mesure des gaz.

[55] Manual radiello FR. http://www.radiello.com. (date d'accès mars 2014).

[56] Hauser et Bradley, 1966, 1967.

[57] Cvitãs T. Güsten H. Heinrich G. Klasinc L. Lalas D. P. Petrakism. 1979 . Characteristics of air pollution during the summer in Athens. Greece.Staub-Reinhalt.Luft 45. P 297-301.

[58] Nieboer H. Vanham J. 1976. Peroxyacetyl nitrate (PAN) in relation to ozone and some meteorological parameters at DELFT in NETHERLANDS. Atmospheric Environment. Vol. 10. P 115-120.

[59] Guichert R. Vandop H. 1977. Photochemical production of ozone in Western Europe (1971 - 1975). Atmospheric Environment. 11. P 145-155.

[60] [115] Galbally I. 1971. Ozone profiles and ozone fluxes in the atmospheric surface layer. Q.j. Met. Soc. 97. P 18 - 29. P 546-553.

[58] [116] Wolff G. Lioy P. 1978. An empirical model for casting maximum daily ozone levels in the northeastern U. S. Journal Air Pollut. Control Assoc. 28. P 1034-1038.

[59] [103] Drif S E. 2012 étude de la pollution de l'air par les NO2 à Alger. Mémoire de Magister. ENP.

[60] [117] Intersociety committee (1972) Tentative method for the manual analysis of oxidizing substances in the atmosphere. N° 604, code 44101-02-70T.

[61] CVITÃS V. T., GÜSTEN H. et KLASINC L. (1979) — Statistical association of the photochemical ozone concentrations in the lower atmosphere of Zagreb with meteorological variables. Staub – Reinhalt. Luft 39, Nr. 3 p. 92-94.

[62] L'ozone, indicateur majeur de la pollution photochimique en France : évaluation et gestion du risque sur la santé (1996). Conseil Supérieur D'hygiène Publique de France,Tec. et Doc., juin, 164 p.

[63] PERROZ P. et TOUPANCE G. (1988) — Climatologie de l'ozone en régime de brise :Cas de la compagne européenne de Fos-Berre 1983. Pollution Atmosphérique, juilletseptembre, p. 264-270.

[64] GÜSTEN H. (1986) — Formation, Transport and Control of photochemical smog. In The Handbook of environmental chemistry, Vol. 4/ part A, Springer, Berlin, p. 53-104.

[65] [107] ELICHEGARAY C. (1990) — Problèmes liés à l'ozone troposphérique : Effet de serre, pluies acides, etc. Pollution Atmosphérique, octobre– décembre, p. 427-430.

[66] BAVAY R. et ROUSSEL I. (1992) — Conditions atmosphériques et pollution photooxydante en Europe du Nord-Ouest : l'exemple de l'été 1989. Pollution

Atmosphérique, juillet-septembre, p. 36-49.

[67] SCHERER B. et STERN R. (1982) — Analysis of a photochemical smog episode and preparation of the meteorological data for a three dimensional air quality dispersion model. In Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutant, B. Versino and H. Ott edit., D. Reidel pub. Co., p. 561-571.

[68] TIAO G. C. et BOXHAMMITING W. J. (1975) — Analysis of Los Angeles photochemical smog data : A statistical over view. Journal of the Air Pollution Control Association, mars, Vol. 25, No. 3, p. 260- 268.

[69] [ELKUS B. et WILSON K. R. (1977) — Photochemical air pollution : weekendweekday differences. Atmospheric Environment, 11, p. 509 –515.

[70] Joumard R. 1989. Pollution de l'air due au trafic dans les pays en développement. Revue de l'INRETS. No. 22 juin. p. 29-34.

[71] Brazilian National air Quality Standard (1990). Brazil, Resolucao CONAMA 03 de 28 de junho de 1990 Diario official da Republica Federativa do brazil, Brazilia. http//www.ivy.coppe.ufrj.br/doc/gmi.pdf

[72] Ministry of Ligislation KOREA (2002). http://www.moleg.go.kr 156

[73] Reglamento de la ley general del equilibio ecologico y la protection al ambiente en materia de prevencion y control de la contamination de la atmolyse, Mexico, (1988).

[74] Editeur officiel du Québec 1985, Règlement sur la qualité de l'atmosphère, Q-2, R. 20, 20 p.

[75] PCD Thailland (2001) — Pollution Control Department, ministry of science Technology and Environment, Bangkok. http//www.york.ac.uk/inst/sei/rapidc2/benchmarking/bankok.pdf

[76] WHO (1987) — Air quality guides lines publications for Europe. WHO Regional European series No. 23, World Health Organization, Copenhagen

[77] Journal Official de l'Union Européenne, directives du conseil concernant les normes de l'air pour l'ozone. No L 2974, 13/10/92.

[78] Agence Américaine US EPA de protection de l'environnement (2002). National primary and secondary ambient air quality standards. Federal Register, 36, 8186

[79] GÜSTEN H. (1986) — Formation, Transport and Control of photochemical smog. In The Handbook of environmental chemistry, Vol. 4/ part A, Springer, Berlin, p. 53-104.

[80] VDI 2310, Verein Deustscher Ingenieure : Maximale Immission-Werte. VDI-

Richtlinie 2310, septembre 1994.

[81] Journal officiel

[82] L'ozone, indicateur majeur de la pollution photochimique en France : évaluation et gestion du risque sur la santé (1996). Conseil Supérieur D'hygiène Publique de France, Tec. et Doc., juin, 164 p.

[83] PRINZ B. (1985) — Damage to forests in the USA and in the F.R.G. considerations and causes U.G.B. Kraft Werkstech, 65, p. 930-933.

[84] LAUGHLINE M. (1985) — Effect of air pollution on forests. A critical review Journal Air Pollut. Control Assoc., Vol. 35, N° 5, p. 512-534.

[85] CARRIER L. (1986) — Le point sur le dépérissement des forêts au Québec. Ministère de l'énergie et des ressources. Direction de la recherche et développement, 29 p.

[86] BONNEAU M. et LANDMANN G. (1988) — De quoi la forêt est- elle malade ?. La recherche, Vol. 19, 205, p. 1542 – 1556.

[87] CHOVIN P. et ROUSEL A. (1973) — Physicochimie et physiopathologie des polluants atmosphériques. Ed. Masson.

[88] Intersociety committee (1972) — Tentative method for the manual analysis of oxidizing substances in the atmosphere. N° 604, code 44101-02-70T.

[89] [120] LARSEN R. I. (1971) — A mathematical model for air pollutant concentration averaging time and frequency. Journal Air pollut. Control Assoc., 19, p. 24-30.

[90] [121] ZIMMER C. E. et LARCEN R. I. (1965) —Calculating air quality and its control. Journal of the Air Poll. Control. Assoc., 15, p. 565-572

[91] [97] LALAS D. P., ASIMAKOPOULOS D. N. et DILIGIORGI D. G (1986) — Sea breeze circulation and photochemical pollution in Athens. Atmospheric Environment, 17, p. 1621-1632.

[92] Instituo Nacional de Meterologia and Ministerio del Medio Ambiente y Energia (1996) — National inventory of sources and sinks of greenhouse gases in Costa Rica, INM, San Jose.

[93] THIBAUT G.et DONATI J. (1990) — La pollution atmosphérique d'origine automobile en milieu urbain : Importance et moyens de réduction. T. S. M. L'eau, N°1, p. 9-10

[94] ROUSSEL A. (1983) — Impact médical des pollutions d'origine automobile. Pollution Atmosphérique, Supplément au N° 99, juillet-septembre, 30 p.

[95] Institut National pour les études d'environnement de l'agence Japonaise de

l'environnement (1985). Japan Environment Summary, August 10.Vol. 13, No. 8.

[96] CODDEVILLE P., GUILLERMO R. DECHAUX J-C et ZIMMERMANN V. (1992) — Pollution photooxydante et modélisation lagrangienne validation du modèle

[97] EKMA au cours d'un épisode de smog photochimique mis en évidence lors de la compagne de mesures dans le bassin de Fos-Berre en 1987. Pollution Atmosphérique, juillet-septembre, p.50-65.

[98] WEOSTY A. F. (1998) — Gestion de l'ozone : Rapport sur la gestion Belge de l'ozone troposphérique.

[99] LALAS D. P., ASIMAKOPOULOS D. N. et DILIGIORGI D. G (1986) — Sea breeze circulation and photochemical pollution in Athens. Atmospheric Environment, 17,p. 1621-1632.