

L'ozone, O₃, dans la troposphère

anegeo 04/07/2026 (20/08/26)

I. L'ozone, une des trois molécules majeures de "l'effet de serre"	...	...	...	...	2
I-1. Une bande d'absorption en plein dans la fenêtre atmosphérique					
I-2. Effets de l'accroissement de H ₂ O, CO ₂ et O ₃	...	...	...	...	4
I-2-1. Loi de Beer-Bouguer-Lambert	...	...	...	...	4
I-2.2. Les cas de H ₂ O et CO ₂	...	...	...	...	6
I-2-3. O ₃ vs CO ₂	...	...	...	...	6
I-2-4 L'effet est dépendant de l'altitude où a lieu la variation d'ozone tout en bas, tout en haut, troposphère libre-tropopause	..	...	...	...	7
Formation de l'ozone dans les basses couches					
II. A haute dose l'ozone "d'en bas" est toxique	...	...	...	...	10
III. Ozone, azote, radicaux HOx	...	...	...	...	12
III-1. Le cycle NO ₂ /NO/O ₃ ou cycle de Leighton					
III-2. Puissance oxydante de la troposphère : chimie des HOx	...		...		14
IV. Les composés organiques volatils, COVs	...	...	...	...	17
IV-1. Principales fonctions de chimie organique	...	...	...	...	17
IV-2. Principaux COVs et origines	...	...	...	...	18
IV-3. La réactivité des COVs	...	...	...	...	21
V. Véhicules de transit, les PAN, CH ₃ COO ₂ NO ₂ et autres espèces réservoir de NOx	...				23
VI. Les chaînes d'oxydation diurne, le couplage NOx, HOx, COVs, O ₃	...	...	...		24
VI-1. Un schéma simplifié de présentation	...	...	...	...	24
VI-2. Revue	...	...	...	...	25
VI-3. Les isoplèthes d'ozone	...	...	...	...	28
VII. Chimie nocturne	...	...	...	...	31
Troposphère générale					
VIII. Les concentrations d'ozone dans la basse troposphère ont augmenté	...	...			33
IX. Variations d'ozone (et NOx) dans la troposphère libre, les avions	...	...	...	...	34
X. Plus haut, dans la stratosphère	...	...	...	...	37
Ozone des campagnes					
XI. Mesures et estimations en zones rurales	...	...	...	...	40
XI-1. Azote : quelle part de la source zones rurales à échelle planétaire	...	...	...		40
XI-2. Cycles annuels (villes et campagne)	...	...	...	...	40
XI-3. Un constat : l'étroit parallélisme ozone - température	...	...	...	...	41
XI-4. Lien du précurseur NO et température des sols agricoles		...	...	...	43
XI-5. Les campagnes sont les plus polluées en ozone	...	...	...	...	46
Étude de cas : pollutions ozone avec la chaleur en circulation lente					
XII. Pollutions ozone en zones tempérées					
XII-1. Caractéristiques	...	...	...	...	48
XII-2. Analyse d'un bref épisode sur mégapole	...	...	...	...	48
XII-3. La grosse canicule de 2003	...	...	...	...	50
XII-4. Un épisode caniculaire à pollution ozone limitée	.	..	...	...	54
XIII. En Californie	...	...	...	...	56
Imperial Valley, Great Valley					
XIV. Les agences nationales ignorent les sols agricoles fertilisés		..	...		58
Annexes					
A-1. Mesures de l'ozone	...	...	...	...	60
A-2. Nomenclature pour les molécules azotées		...	...	...	60
A-3. Oxydations de NO en NO ₂	...	...	...	...	61
Bibliographie	...	...	...	...	64

I. L'ozone, une des trois molécules majeures de "l'effet de serre"

I-1. Une bande d'absorption en plein dans la *fenêtre atmosphérique*

On connaît l'importance de l'ozone en altitude pour arrêter les UV-B solaires ($0,24 < \lambda < 0,35 \mu\text{m}$) :

Casal et al (2000, p. 4900) : "*Le résultat de l'analyse de la corrélation [une remarquable anti-corrélation entre ozone total et UV-B à $0,305 \mu\text{m}$] supporte l'évidence bien connue que l'ozone total est le facteur dominant en changement UV-B dans les conditions de ciel clair.*"

L'ozone est produit là-haut à un état excité dont l'extra d'énergie est absorbé en collisions ce qui passe en chaleur. Cela se produit dans l'intervalle 20 à 40 km d'altitude et est la raison de l'existence même de la stratosphère. Mais il s'agit là de radiations solaires, d'origine extraterrestre, de courte longueur d'onde.

La Terre renvoie vers l'espace fonction de sa température, elle-même conséquence de son éclaircissement par le soleil. La Fig. 1 montre la courbe énergie renvoyée vs longueur d'onde. C'est une courbe asymétrique en cloche dont la puissance maximale est autour de $10 \mu\text{m}$, infrarouge. Sur cette figure on a rempli en noir les intervalles de longueur d'onde d'absorption à peu près totale des deux principaux gaz à effet de serre, H_2O et CO_2 . En première approximation, il n'y a pas d'absorption sur la partie la plus énergétique de l'émission, entre ~ 8 et $12 \mu\text{m}$, c'est ce qu'on appelle la *fenêtre atmosphérique* par laquelle la Terre évacue de l'énergie sans passer par un processus "effet de serre".

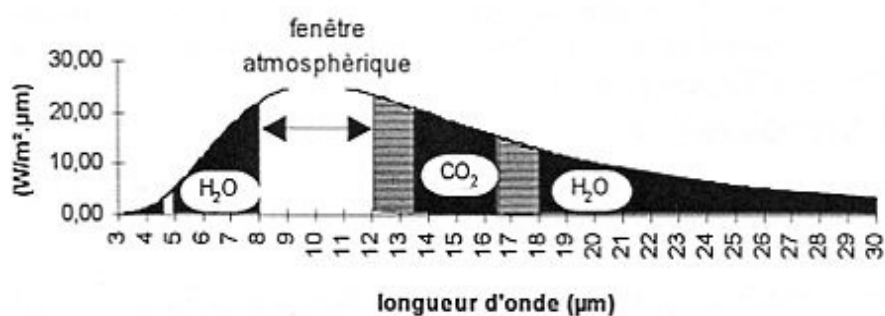


Fig. 1 . Courbe d'émission de la terre vers l'espace dite *exitance spectrale* sur laquelle on a superposé les "bandes noires" (absorbantes/émissives, i.e. effet de serre) des H_2O et CO_2 . Elles laissent libre l'intervalle 8 à $12 \mu\text{m}$ (en l'absence de nuages, la Terre émet par là vers l'espace sans échauffer l'atmosphère), c'est la dite "fenêtre atmosphérique".

Or l'ozone montre aussi des bandes d'absorption entre $9,06$ et $\sim 10 \mu\text{m}$ (des mesures satellite feront par exemple l'intégrale sur l'intervalle de longueur d'onde de $9,3$ à $10 \mu\text{m}$ (1075 à 1000 cm^{-1} , la bande d'absorption la plus forte est à 1042 cm^{-1}), et c'est au beau milieu de la "fenêtre atmosphérique".

Liou (2002, p.472) : "Dans l'infrarouge, O_3 montre un nombre de bandes de vibration-rotation. La bande $9,6 \mu\text{m}$ est la plus importante à cause de sa location dans la région de la fenêtre."

Nota : l'unité souvent employée est le "nombre d'onde", ν (ou σ chez certain-e-s). C'est simplement l'inverse de la longueur d'onde, λ : ν (ou σ) = $1/\lambda$, et il est exprimé en cm^{-1} . Les équivalences sont donc :

Longueur d'onde, λ , μm		nombre d'onde, ν (ou σ), cm^{-1}
0,5	émission maximale du soleil	20 000
4	début <i>exitance</i> Terre	2500
5 à 8	bande de H_2O , "6,3 μm "	2000 à 1250
8	début fenêtre atmosphérique	1250
9,3 à 10	absorption ozone	1075 à 1000
10	<i>exitance</i> maximale Terre	1000
12	fin de fenêtre atmosphérique	833
13,5 à 16,5	bande CO_2 , "bande 15 μm "	740 à 600
18	début deuxième bande H_2O	~ 555 et moins

Autre exemple, Wang et al. (1976; personnes du Goddard Institute, avec James Hansen en queue de liste des auteurs) ont écrit, en légende de leur figure 1 que l'on reproduit ci-dessous (Fig. 2) :

« la bande de l'ozone est particulièrement effective parce qu'elle se trouve au centre de la fenêtre. »
Ils considèrent O_3 comme l'un des trois *primary radiative* constituant avec CO_2 et H_2O .

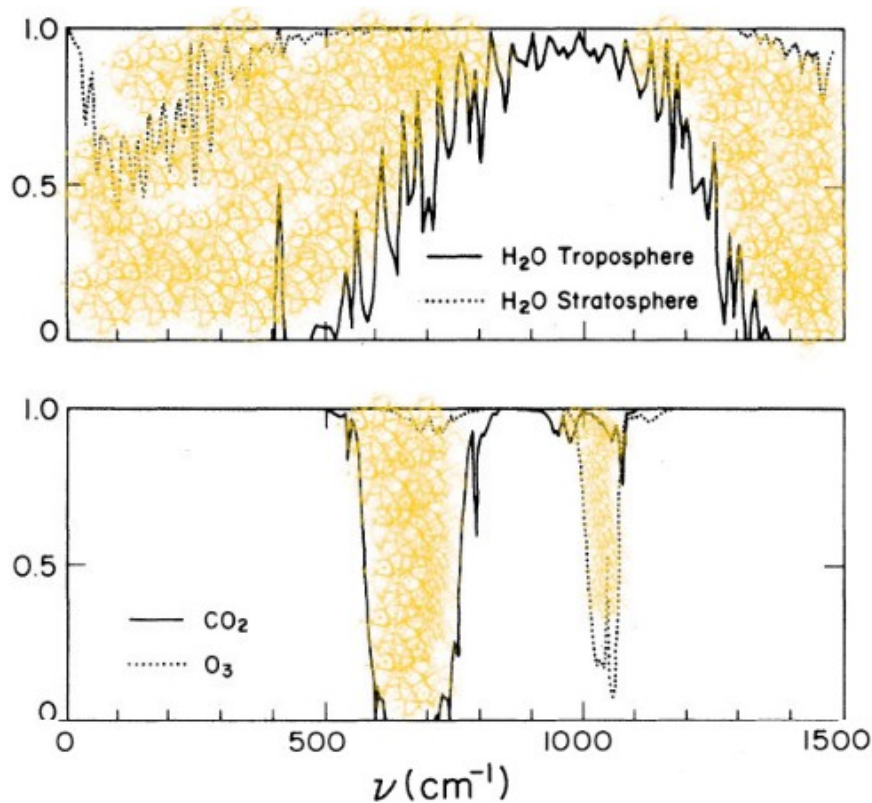


Fig.2 « Transmission de la radiation thermique par les gaz atmosphériques à l'abondance d'aujourd'hui » (in Wang et al. 1976, fig. 1).

La transmission (i.e. transparence) en ordonnée va de 0 à 1. Pour lecture plus spontanée on a gribouillé en jaune les zones où la transmission est bloquée.

Figure du haut : H_2O : "La vapeur d'eau bloque effectivement les émissions de la surface terrestre excepté sur la "fenêtre" ~ 600 à 1300 cm^{-1} "

Figure du bas, les absorptions de CO_2 et O_3 : la forte bande du CO_2 (sur la gauche) vient amincir la "fenêtre" de ce côté et, "La bande O_3 est particulièrement effective parce qu'elle est au centre de la fenêtre". (il faut les ajouter par la pensée sur la figure du haut).

- Dans le manuel de Stull (2023 p. 361) :

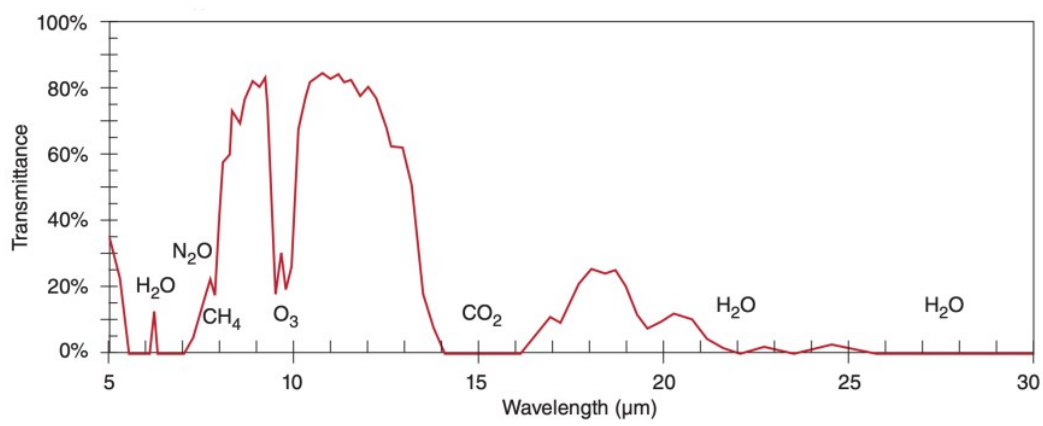


Fig. 3. La *transmittance*, possibilité de la surface terrestre de renvoyer directement de l'énergie vers l'espace. Là où la courbe est haute la terre émet directement vers l'espace. On reconnaît la "fenêtre atmosphérique" entre 8 et 12 μm , et l'importance de l'ozone qui absorbe à peu près pile là où la Terre devait renvoyer le plus vers l'espace (in Stull, 2023 p. 361).

- Ou encore chez Dufresne et Treiner (2011), en inversé, i.e; c'est l'absorptivité : la "fenêtre atmosphérique" est en creux, surtout donc définie par H₂O, mais limitée d'un côté par CO₂ et parmi les "autres", on reconnaît bien sûr l'ozone qui pique en plein dans la "fenêtre atmosphérique".

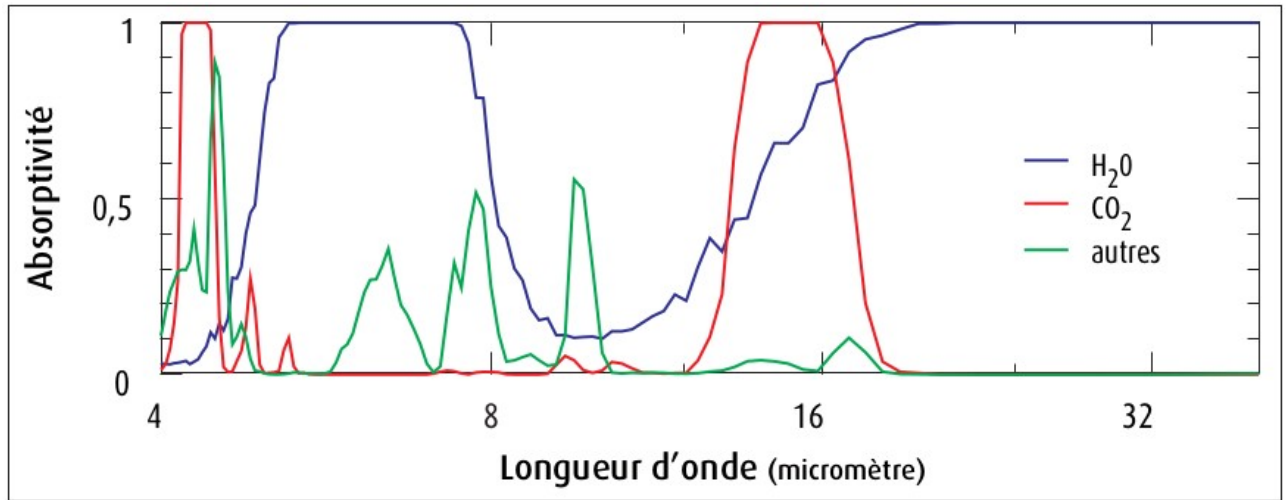


Fig. 4. "Dépendances spectrale de l'absorptivité des principaux gaz à effet de serre...", avec le pic vert de l'ozone en plein cœur de la *fenêtre optique* (in Dufresne et Treiner 2011).

I-2. Effets de l'accroissement de H₂O, CO₂ et O₃

I-2-1. Loi de Beer-Bouguer-Lambert (Liou 2002, § 1.4.)

Un rayonnement qui traverse un milieu sera affaibli par son interaction avec la matière. Si, pour une longueur d'onde λ donnée, l'intensité de la radiation I devient $I + dI$ après avoir traversé une épaisseur ds dans la direction de propagation, alors :

$$dI = -k \rho I ds$$

où ρ est la densité du matériel et k désigne la section d'extinction de masse (en unité par surface par masse) pour la radiation pour la longueur d'onde considérée.

Lorsqu'il n'y a pas de dispersion :

$$\frac{dI}{k \rho ds} = -I$$

qui est l'équation générale de transfert radiatif sans système de coordonnées imposé, qui est fondamentale à la discussion de tout processus de transfert radiatif.

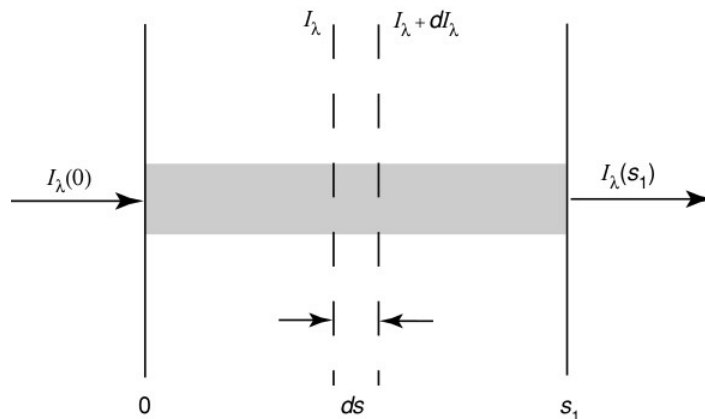


Fig. 5. "Diminution de l'intensité radiante par la traversée d'un milieu absorbant" (Liou 2002, p. 28)

Si l'intensité incidente à $s = 0$ est $I(0)$, alors l'intensité émergente à une distance de séparation s comme le montre la Fig. 5. peut être obtenu en intégrant l'équation.

$$\text{Intégration de } \frac{dI}{I} = -k \rho ds : \ln I + cte = -\int k \rho ds \text{ ou } \ln I = -\int k \rho ds - cte .$$

Si l'on sort I par exponentiel (se rappelant que $e^{\ln X} = X$) : $I = \exp(-\int k \rho ds - \text{cte}) = e^{-\int k \rho ds} e^{\text{cte}}$.
On trouve e^{cte} quand $s = 0$ (conditions aux limites) = I_0 et on arrive donc à :

$$I(s_1) = I(0) \exp\left(-\int_0^{s_1} k \rho ds\right)$$

Si l'on assume que le medium est homogène de manière que k est indépendant de la distance s et en définissant la longueur de chemin :

$$u = \int_0^{s_1} \rho ds$$

[Salby 1996 groupe $u = \int_0^{s_1} \rho k ds$ et l'appelle *longueur de chemin optique*]

l'équation peut être écrite comme :

$$I(s_1) = I(0) e^{-ku}$$

qui est la loi connue comme de Beer ou Bouguer ou Lambert, qui dit que la décroissance de l'intensité du rayon qui traverse un milieu absorbant homogène est en accord avec la simple fonction exponentielle dont l'argument est le produit de section d'extinction de masse et la longueur du chemin. Comme cette loi n'implique pas de dépendance de direction, elle est applicable, non seulement à la quantité d'intensité, mais aussi à la densité de flux et au flux.

De cette dernière équation on peut définir la **transmissivité** monochromatique comme :

$$T = \frac{I(s_1)}{I(0)} = e^{-ku}$$

Et de là, l'**absorptivité** qui représente la partie fractionnelle de la radiation incidente absorbée par le milieu est donnée par (liou 2002, p. 29; Salby 1996, p. 208) :

$$A = 1 - T = 1 - e^{-ku} \quad \text{eq. A}$$

"Dans un milieu absorbant, l'absorptivité approche l'unité de manière exponentielle avec la "longueur du chemin" qui, à cette limite, est dit être "optiquement épais" (Salby 1996, p. 208).

Graphiquement cela donne :

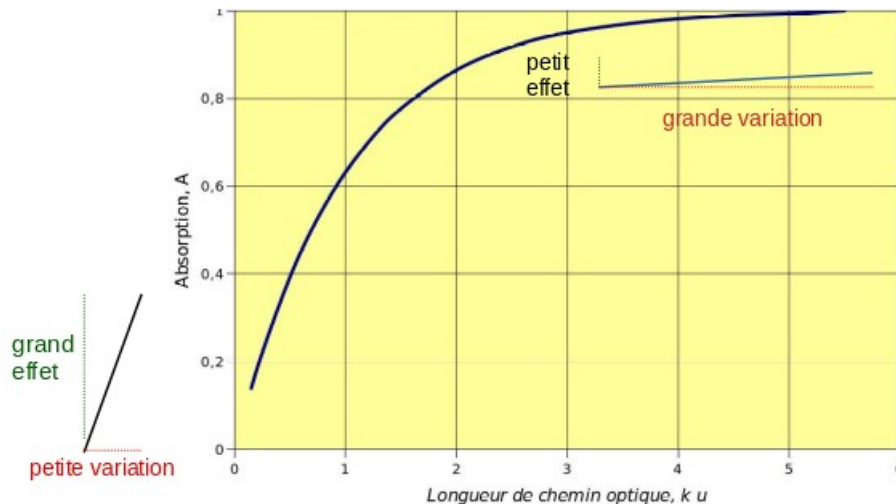


Fig. 6 L'absorption d'une molécule absorbante/émissive ne varie pas linéairement avec la longueur du chemin = eq. A

Cette Fig. 6 dit que, dans une situation où il y a déjà beaucoup de la molécule étudiée, en retirer ou rajouter même beaucoup a un effet faible : partie plate du haut de la courbe. C'est le cas depuis "toujours" de CO_2 (l'atmosphère primitive est supposée avoir été composée de CO_2 et N_2 comme Mars et Venus aujourd'hui), c'est le cas pour les bandes/longueurs d'onde les plus absorbantes de H_2O (mais pas pour d'autres).

Et cette Fig. 6 dit par contre que, dans une situation où il y a peu de la molécule étudiée, en ajouter ou retirer, même des quantités relativement petites, a un grand effet : partie raide à gauche de la courbe. L'ozone est plus dans ce cas pour sa bande 9,6 μm .

Ce comportement est une caractéristique générale de la loi de Beer-Bouguer-Lambert.

Mathématiquement c'est la même chose que la décroissance de la radioactivité avec le temps, ici sur le plan de la physique c'est la chute d'intensité avec la longueur du chemin optique.

I-2-2. Les cas de H₂O et CO₂

Pour H₂O, entre 9 et 24 µm son absorption est proportionnelle à sa concentration et, à haute concentration, elle voile significativement la *fenêtre atmosphérique*, ce qui a probablement à voir avec des dimers (Fig. 7).

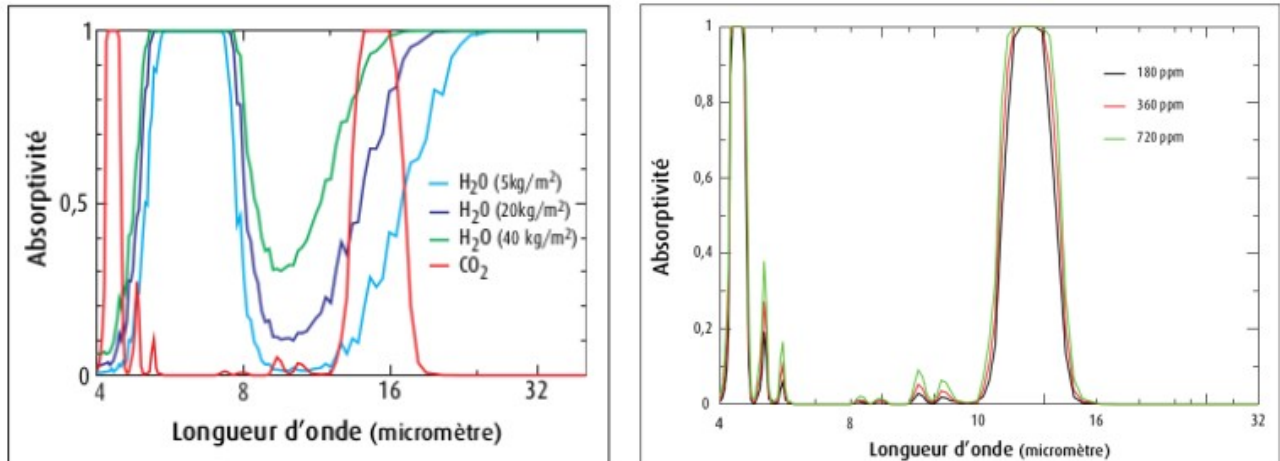


Fig. 7 Effets de la concentration de deux gaz à effet de serre, à gauche H₂O : sa bande 5 à 8 µm et au-delà de 24 µm sont toujours partout à saturation depuis des lustres, sont en grande partie responsable de la définition de la "fenêtre atmosphérique" et évoluent peu. Cependant pour H₂O, entre 9 et 24 µm, son absorption est liée à sa concentration et voile significativement la *fenêtre atmosphérique* à haute concentration. A droite le CO₂ est à saturation, l'effet pour un changement de concentration, de 180 à 720 ppm est très faible (in Dufresne et Treiner 2011).

I-2-3. O₃ vs CO₂

- Dans les années 1990 le GIEC murmurait, présenté comme éventualité (Watson et al. 1996, p. 4) :
"C'est ainsi que les émissions de NOx des avions, en contribuant à la formation d'ozone, peuvent avoir un effet radiatifs aussi important que les émissions de CO2 de ces mêmes avions."

Liou (2002, p. 473) commentant les résultats d'un modèle à une dimension de Hansen 2000 : "L'effet de serre de l'accroissement de l'ozone troposphérique, associé avec son émission Infrarouge à la bande 9,6 µm, apparaît être plutôt important [il renvoie à une figure qui donne 0,3 W/m² sur la période 1850 et 2000 avec une incertitude importante]".

Tout dépend de ce qu'on rentre dans les modèles. En 1991 Fishman du même organisme que James Hansen, la NASA, mais d'un autre centre, ayant rappelé que les mesures de Montsouris jugées fiables étaient de 0,010 ppm, écrivait (p. 12) :

"... on conclut que les concentrations actuelles de 0,02-0,03 ppm sous des conditions comparables représentent une augmentation de l'ozone troposphérique entre 100 et 200 pourcent. Pendant la même période, les concentrations en CO₂ atmosphérique se sont accrues de ~ 25 pourcent. En rappelant que Fishman et al. ont calculé un accroissement de température de 0,5° K en utilisant le modèle de Ramanathan et Dickinson si les niveaux actuels d'ozone troposphérique ont déjà atteint des concentrations qui sont deux fois plus grandes que celles qui étaient présentes avant le démarrage de la révolution industrielle, le même modèle calcule un réchauffement de 0,6 °K pour une augmentation de CO₂ de 25 pourcent. Si l'ozone troposphérique a triplé sur cette même période de temps, alors l'atmosphère se serait réchauffé de 0,7°K. Ainsi l'accroissement en température depuis le début du siècle due à une plus grande augmentation de l'ozone troposphérique est comparable au réchauffement du au dioxyde de carbone."

Atmo Grand Est (2018, p. 53) : « On estime que la part de l'ozone dans l'effet de serre serait comprise entre 10 et 20 % (source : APPA). ». Marécal (2014, sl. 88) : le forçage radiatif annoncé par le GIEC pour l'ozone troposphérique est moyenne + 0,35 W/m² avec pics jusqu'à 1 W/m² vers 30° N.

C'est le 4ème rapport du GIEC (2007) qui donne cette estimation d'un forçage radiatif "moyen" du à l'ozone troposphérique anthropogénie de 0,35 W/m², un chiffre qui provient exclusivement de modélisations (i.e.

sans preuve en soi). L'intervalle donné va de 0,25 à 0,65 W/m². La durée de vie l'ozone n'est pas très longue vis à vis de tels calculs, elle varie dans l'espace et le temps.

Le rayonnement renvoyé vers la surface doit être égal à un équivalent non renvoyé vers l'espace. A partir de mesures satellites, Worden et al. (2008) ont estimé ce manque de renvoi vers l'espace de 0,48 W/m² par ciel clair entre 45°S et 45°N.

▪ Mohnen et al. (1993, p. 1338) : *"Une vieille croyance a du être abandonnée... Il avait été considéré jusqu'à récemment que des changements dans l'ozone troposphérique n'aboutirait à guère plus qu'un impact climatique léger. Aujourd'hui, il est reconnu que leur contribution à l'effet de serre est de fait extensif."*

I-2-4. L'effet est dépendant de l'altitude où a lieu la variation d'ozone.

"Les effets potentiels de l'ozone sur le climat sont particulièrement complexes en ce que l'effet net est très sensible au profil de distribution verticale avec les changements au niveau de la tropopause qui ont l'impact le plus grand..." (Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 781).

I-2-4-1. Tout en bas (couche limite, 0-2 km)

Finlayson-Pitts et Pitts (2000 p. 781-3) "... O₃ près de la surface est à une température proche de celle de la surface de la Terre. Comme résultat, émission et absorption se font à essentiellement la même température, qui aboutit à une non contribution à l'effet de serre." Ils donnent résultat d'un modèle qui indique une très faible contribution de radiating forcing dans le 0-2 km,.

I-2-4-2. Tout en haut (stratosphère)

Finlayson-Pitts et Pitts (2000 p. 782) : "Cependant accroître O₃ au dessus de ~ 30 km provoque du refroidissement du à un accroissement de l'émission thermique vers l'espace et l'accroissement de l'absorption de la radiation solaire avant qu'elle n'atteigne la surface de la Terre.." (cf. Fig. 8). Mais pour cette concentration là qui représente 90 % de l'ozone, Liou (2002, p. 472). : "La colonne totale des concentrations d'ozone a diminué sur la plus grande partie de la surface de la Terre à un taux de 4-5 % par décade à la latitude moyenne."

I-2-4-3. Dans la troposphère libre (> 2 km jusqu'à la tropopause variable entre 8 à 18 km), tranche des glaciers et d'une grande partie de l'aviation

▪ Finlayson-Pitts et Pitts (2000 p. 782) : Présentant un modèle de calcul pour les changement de l'époque pré-industrielle à actuelle : *"la contribution majeure au forçage radiatif vient de l'augmentation d'ozone relativement petite prédite pour la région 6 à 12 km."*, et une partie du niveau 2 à 6 km.

C'est (p. 781 :) *"à cause de la chute de température avec l'altitude jusqu'à la tropopause, la distribution de Boltzmann amène à des populations relative plus petites dans l'état excité. Ainsi... l'émission nette de O₃ devient plus petite en rapport à l'absorption... (...) Ces phénomènes sont illustrés par la Fig. 8..."*, = ajout d'effet de serre.

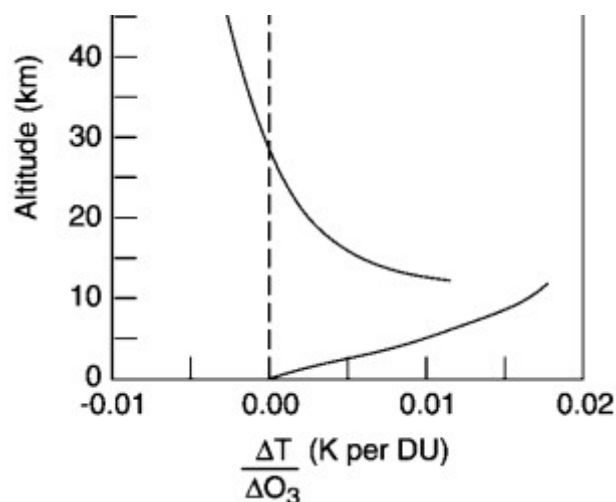


Fig. 8. "Changement de la température globale de surface calculé par modèle lorsque 10 unités Dobson de O₃ sont ajoutées à chacun des ... niveaux de l'atmosphère, sans feedback..."

(Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 781) : l'effet pour la température de surface est maximal pour les ajouts d'ozone dans la région 8-12 km.

(Finlayson-Pitts et Pitts p. 768 :) C'est "une... conséquence de la concentration gazeuse élevée dans la troposphère et la plus grande partie de la stratosphère : ce sont des collisions, plutôt que des processus radiatifs, qui contrôlent la population de molécules dans les différents niveaux d'énergies vibrationnels et rotationnels. Il en résulte que les molécules excitées à l'état E_1 sont formées principalement par collisions*... pas par absorption de radiation. Dans ces conditions... le rapport du nombre des molécules à l'état E_1 sur celui à l'état de base (E_0) est donné par la distribution de Boltzmann... Ainsi les collisions gazeuses amènent à un équilibre de population à un état excité petit. Une petite fraction des molécules dans l'état excité émet des radiations plutôt qu'être désactivée par collision. Sur la base de la distribution de Boltzmann, on s'attend à ce que la population des états émissifs et donc l'intensité de telle radiation diminue avec la température."

* par ex. on raisonne en cinétique chimique : la plupart des chocs qui ont lieu, c'est dans une gamme de vitesses variables, sont inefficaces car les molécules rebondissent. Cependant, si l'énergie cinétique et l'orientation des sphères en mouvement sont adéquates, certains chocs vont permettre la formation d'un complexe activé.

● Ko et al. (1992, p. 9.8) : "Bien que la quantité d'émission de NOx des avions soit petite par comparaison aux émissions NOx à la surface, l'effet sur l'ozone troposphérique et le réchauffement global est significatif parce que la quantité d'ozone produite par unité d'émission est quelque 20 fois plus grande pour les émissions d'avions que pour les émissions de surface, et le changement en ozone se produit à des altitudes de réponse radiative maximale... Des résultats typiques de modèles indiquent que l'accroissement local d'ozone s'accroît de 3-12 pourcent entre 8 et 12 km pour des injections NO₂ de 1,5-2 10⁹ kg par an."

■ Mohnen et al. (1993, p. 1342) : "Un changement de seulement 25 % en ozone troposphérique à une altitude de 8 à 12 km [là où volent les avions] est déjà suffisant pour provoquer un changement de flux radiatif d'environ 0,25 Wm⁻², que l'on considère "significatif" en se basant sur le forçage de 1 Wm⁻² du à l'augmentation anticipée des gaz à effet de serre dans la prochaine vingtaine d'année." et dans leur résumé : "Les émissions d'oxyde d'azote des avions sont les premiers suspects pour l'accroissement observé d'ozone dans la troposphère supérieure. On peut s'attendre qu'un forçage radiatif de 0,2 à 0,35 Wm² résultera d'un doublement des émissions des avions sur les deux prochaines décennies. Cela fera 10 à 25 % du forçage radiatif attribuable au seul CO₂ pour la même période... Une grande fraction du forçage radiatif qui s'est produit sur la période 1970 à 1990 peut être attribué à l'accroissement de l'ozone troposphérique en opposition aux accroissement des autres gaz à effet de serre".

Le taux d'ozone augmente dans la troposphère (Fig. 9.). Vers 3000 m d'altitude, l'altitude des glaciers, l'ozone a augmenté d'un facteur 5 en un siècle, i.e. 500 %. Des travaux argumentent que les avions sont les responsables principaux des NOx (~ 60 %) et ozone dans la troposphère libre. Cela est précisé en § IX.

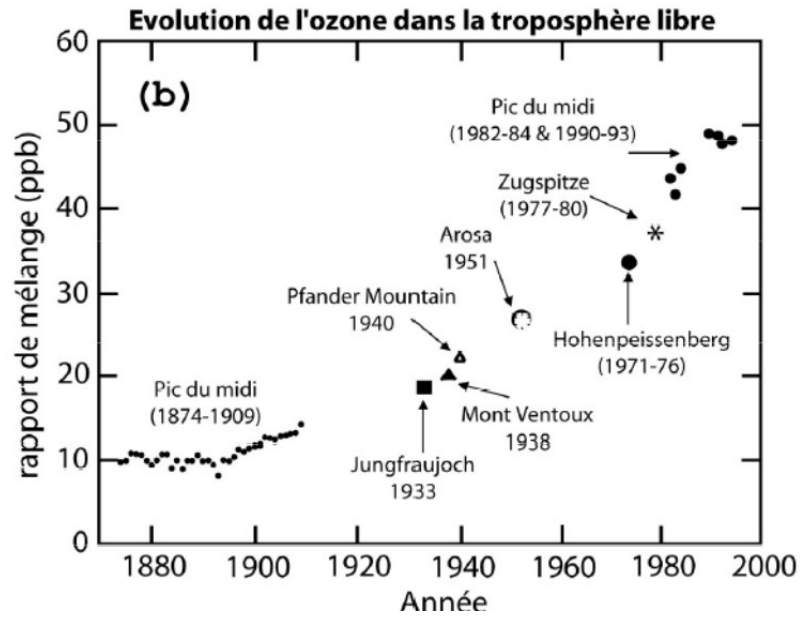


Fig. 9. Evolution de l'ozone dans la troposphère libre de l'Europe de l'Ouest (Picquet-Varrault n.d. p. 11; on retrouve ces mêmes données ou parties dans Kley (1994, p. 162), Marengo (1994), Elichegaray et al. (2005, p.n. 64).
 Pic du midi : 3000 m, Jungfrauoch : 3500 m; Mont Ventoux : 1900 m, Pfander Mountain (Autriche) : 1064 m, Arosa (Grisons, Suisse) : 1800 m, Hohenpeissenberg (Oberland, pré alpes bavaroises) : 1000 m, Zugspitze : 3000m (plus haut sommet d'Allemagne, frontière avec l'Autriche).

Formation de l'ozone dans les basses couches

II. A haute dose, l'ozone "d'en bas" est toxique

La présence de l'ozone est obligatoire dès lors qu'il y a des oxydes d'azote. O₃ fait partie du cycle naturel de l'importante capacité oxydante de l'atmosphère. C'est avec les pics d'ozone qui peuvent se former sous certaines conditions météorologiques, et dont l'origine est discutée plus loin, qu'on est essentiellement concerné dans le présent document.

"Ayant un potentiel d'oxydation considérablement élevé (- 2,07 eV) O₃ est capable de réagir avec presque n'importe quel molécule organique." (Keinan et Varkony al 1983, p. 649). Très utilisé comme oxydant en chimie organique industrielle, dans l'atmosphère il est nocif quand sa concentration monte, ce qui devient systématique en France s'il y a une canicule. Atmo Grand Est rapporte les généralités (2018, p. 53) :

« Effets sur la santé : il s'agit d'un gaz agressif pénétrant facilement jusqu'aux voies respiratoires les plus fines. Les effets peuvent être variés : troubles fonctionnels des poumons (toux, altérations pulmonaires...), nuisances olfactives, effets lacrymogènes, irritations des muqueuses, diminution de l'endurance à l'effort... »

Effets sur l'environnement : on observe des effets néfastes sur la végétation (processus physiologiques des plantes perturbés...), sur les cultures agricoles (baisse des rendements) »

[personnellement je ressens les périodes de pollutions ozone fortes à partir semble-t-il de 170-180 µg/m³ O₃, : une sorte d'impression de sécheresse au niveau des globes oculaires; maintenant à savoir si ça provient de O₃ sensu stricto, ou du bouquet peroxydes, oxygène libre, PAN, etc. c'est un autre problème]

On connaît l'efficacité de ce gaz en concentration pour tuer les bactéries dans les piscines... On l'utilise aussi comme agent blanchissant (cire, huile, textile) et agent déodorant.

L'ozone attaque aussi les matériaux, notamment le caoutchouc. C'est même en mesurant la micro-fissuration de bandes d'élastiques que la concentration ozone était mesurée dans les années 1950s (Haagen-Smit et Fox 1954). "effets... sur le patrimoine bâti (fragilisation/altération de matériaux tels métaux, pierres, cuir, plastiques...)." » (Atmo G.E. 2018, p. 53).

Il faut qu'il y ait du NO₂ pour qu'il y ait de l'ozone mais ce n'est pas (en grande majorité) NO₂ qui est le problème en toxicité. Par exemple, même à "la grande époque" du smog dans le petit bassin fermé coté terre de Los Angeles : "sa concentration n'excède pas 0,4 ppm dans un smog épais, et est donc grandement en dessous son niveau toxique de 20 ppm.", et cela se voit aussi bien sur les élastiques de caoutchouc qui se fissurent aussitôt qu'il y a quelques ppm d'ozone alors qu'ils ne le font avec NO₂ que lorsque ce dernier dépasse 400 ppm (Haagen-Smit et Fox 1954).

- Il y a des études sur les forêts de montagne de Californie sur lesquelles monte de l'air pollué en ozone. Deux "pins jaunes des montagnes rocheuses" originaires de là-bas, *Pinus ponderosa*, pin pondéreux et *pinus jeffreyi*, pin de Jeffrey, sont plus sensibles à cette pollution que les autres arbres. Ils ont de grandes aiguilles, 30 cm ou plus, assez souples. Il a été bien établi que leur réaction à un stress ozone conduit à des marbrures chlorotiques sur les aiguilles vieilles d'un an et au delà (Fig. 10). Les marbrures augmentent encore l'année suivante puis les aiguilles tombent alors que leur rétention normale typique est de 5-6 ans (Fenn et al. 2003, p. 126). Il est établi aussi que c'est l'ozone qui pénètre dans les feuilles par les stomates qui perturbe la biochimie interne. O₃ réagit avec l'eau, ou des constituants de la cellule. Il en résulte des espèces hautement réactive d'oxygène qui altèrent l'intégrité des membranes, pigments, oxyde les protéines...(les plantes peuvent avoir des mécanismes de détoxification).



Fig. 10. A gauche, exemple de marbrure chlorotique due à l'ozone sur des aiguilles de *Pinus ponderosa*. A droite on voit que cela affecte un verticille de l'année précédente. Californie, San Bernardino Mountain 1994 (in Grulke 2003)

L'ozone est le seul polluant qui dépasse les *-valeurs réglementaires-* (en France le dit "seuil d'information" est $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$; l'objectif de qualité pour la protection de la santé humaine est fixé à $120 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour le maximum journalier de la moyenne sur huit heures, pendant une année civile). « *L'ozone peut ensuite se combiner avec d'autres polluants pour former des substances toxiques comme les PAN (Peroxy Acétyl Nitrate).* » (Atmo Grand Est, rapport SURV-EN-129, p. 53).

III. Ozone, azote, radicaux HOx

Seules des molécules neutres peuvent être relativement stables sous forme gazeuse. La chimie de la basse atmosphère n'est donc pas une chimie ionique mais essentiellement de radicaux, ces atomes ou groupes d'atomes avec un électron célibataire sur le niveau orbital extérieur de valence, capables d'une existence indépendante, mais de réactivité élevée ou extrêmement élevée (voir [la](#) § II).

Les radicaux libres sont formés par le rayonnement solaire donc de jour.

Nomenclature : les ultraviolets compris entre $< 0,1 < \lambda \leq 0,4 \mu\text{m}$ sont divisés en :

	μm	
UV-V	$< 0,1$ à $0,2-0,22$	ceux du Vide
UV-C	$0,2-0,22$ à $0,28$	complètement absorbés dans la haute atmosphère,
UV-B	$0,28$ à $0,315-0,32$	seule une petite partie atteint la troposphère mais l'irradiance n'est donc pas nulle en été, cf. Fig. 15,
UV-A	$0,315-0,32$ à $0,4$	la plupart atteignent la surface de la Terre

La haute atmosphère est très exposée aux rayonnements UV très courts et X-rays et particules très énergétiques. Il y a expulsion d'électrons, qui déterminent la ionosphère avec les cations correspondants. La ionosphère est un fluide maintenu faiblement ionisé, d'une charge nette neutre, qui commence au dessus de 60 km (puis divisée en zones D, E et F). Le processus d'ionisation est très actif au midi local. La nuit, les électrons disparaissent ou sont divisés par 100 d'où une durée de vie courte des ions avec de la recombinaison permanente.

III-1. Le cycle $\text{NO}_2/\text{NO}/\text{O}_3$ ou cycle de Leighton

L'ozone, O_3 , est une molécule **secondaire**.

▪ Le dioxyde d'azote exposé aux radiations solaires est photodissocié par celles, λ , inférieure à $0,4 \mu\text{m}$, UV-A, pour donner le monoxyde d'azote et de l'oxygène atomique dans l'état fondamental ^3P (Fig. 11 - droite). Le devenir quasi-exclusif des radicaux $\text{O}(^3\text{P})$ est leur réaction sur l'oxygène

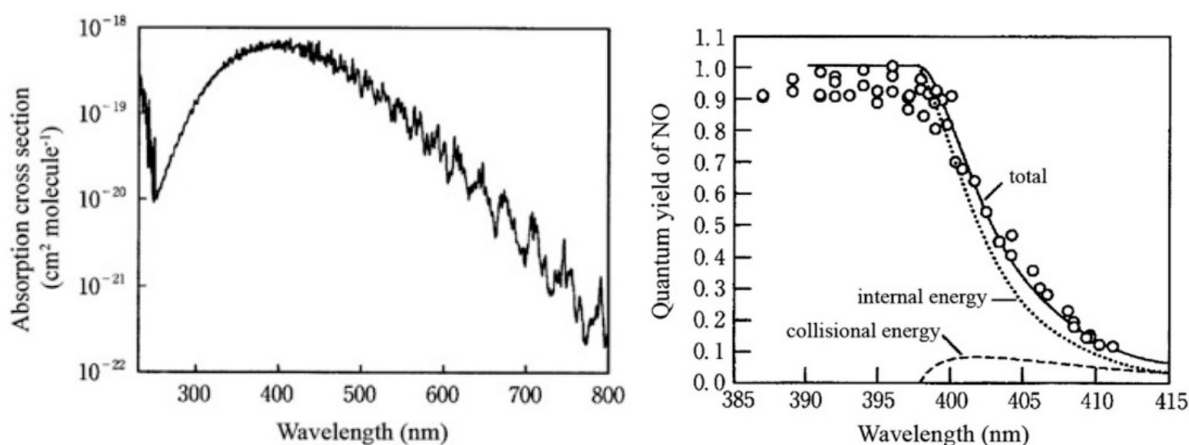
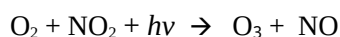
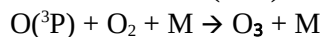


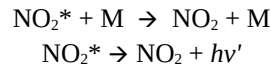
Fig. 11. A gauche spectre d'absorption de NO_2 dans les UV et le visible (d'où sa couleur dans les rouges vu que son absorbance maximale est dans le bleu);

A droite rendement quantique de la formation de NO dans la photolyse de NO_2 (à 25°C), elle chute brutalement au dessus de $0,4$, sera nulle vers $0,42 \mu\text{m}$ (Akimoto 2016, p. 82, 84)

C'est là la source principale d'ozone troposphérique. Sa formation dépend en premier lieu de soleil avec le dioxyde d'azote, NO_2 .

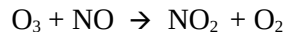
L'absorption donc la formation de molécules NO_2^* excitées se produit sur une plage de longueur d'onde bien plus large que celles capable de la dissocier. La majorité au delà du seuil de dissociation est trempée par les

molécules de l'air, une très faible partie est désexcitée par fluorescence (émission d'une durée de 70 μ s; Akimoto 2016, p. 86) :



Il y a toujours des traces de NO_x à cause des émissions des sols, des éclairs et des incendies. Il y a néanmoins des régions de la Terre pauvre en NO_x, sur l'océan Pacifique où très peu ou pas d'ozone est formé. Tous les jours, si les précurseurs sont présents, l'ozone se forme proportionnellement au rayonnement UV disponible et atteint un maximum souvent vers 15-16 h. C'est une autre action du soleil, dans ce cas sur les basses couches. Un changement de l'irradiance UV-A est ressenti dans ce budget là à précurseurs égaux (ne soit-ce déjà qu'avec l'angle zénithal avec lequel l'épaisseur de la couche atmosphérique traversée varie beaucoup avec l'heure de la journée).

NO réagit rapidement sur l'ozone, est converti en NO₂ :



Par ex. on voit [ici](#) en § IX, que (dans le cadre de cette réaction uniquement) la durée de vie, τ , de NO, pour un rapport de mélange O₃ de 50 ppb et à 25°C, est d'une quarantaine de secondes.

Cela forme un cycle dit de Leighton, Fig. 12. Les réactions de l'oxygène atomique sur O₂ et de O₃ sur NO sont très rapides. C'est donc la photolyse de NO₂ qui est l'étape cinétiquement limitante de ce cycle qui est photostationnaire en milieu de journée en l'été (Doussin, 2003, p. 16). "Pendant la journée, le rayonnement solaire est suffisant pour que ce cycle assure une interconversion rapide entre le mono et le dioxyde d'azote, raison pour laquelle on les regroupe dans la famille NO_x." (Dieudonné 2013, p. 32).

Ces réactions sont inaptes à produire des niveaux excessifs d'ozone parce qu'elles ne recyclent que elles-mêmes (on passe de NO à NO₂ et vice-versa).

Pour avoir un bilan positif en ozone, son accumulation, il faut des réactions additionnelles qui convertissent NO en NO₂ sans consommer, ou en consommant moins d'une molécule, d'ozone, ce qu'on verra avec les chaînes de réactions avec COVs en § VI.

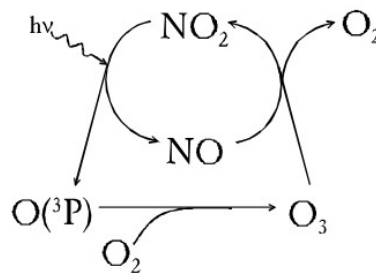


Fig. 12. Cycle de Leighton (in Doussin 2003, p. 16)

● Illustration

S'il n'y avait que la photodissociation de NO₂ suivie la recombinaison de O(³P) avec O₂ : quand NO₂ est entièrement photolysé on devrait aboutir à la même quantité de O₃ qu'il y avait de NO₂.

Ce n'est pas ce que montrent les expérimentations en chambre à smog, NO₂, NO et O₃ atteignent un équilibre en une paire de minutes qui n'est qu'environ 30 % de la concentration initiale de NO₂, Fig 13.

Cela est à cause de la troisième réaction de ce cycle, de O₃ avec NO, qui redonne NO₂,

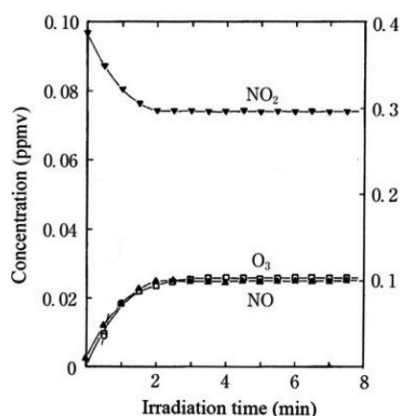


Fig. 13. Profils temporels des rapports de mélange NO, NO₂ et O₃ sous irradiation de type solaire dans une chambre à smog (Akimoto, 2016, p 320).

III-2. Puissance oxydante de la troposphère : chimie des HOx

Depuis environ 1,7 milliard d'années l'atmosphère est un milieu oxydant. Mais les deux oxydants les plus abondants, O₂ et O₃ ont des énergies de liaison assez élevées et sont peu réactifs sauf vis à vis des radicaux, et O₂ seulement avec les radicaux les plus réactifs.

"Étant un allotrope endothermique de l'oxygène, l'ozone peut servir de précurseur pour des espèces réactives d'oxygène tels que l'oxygène atomique, le dioxygène singulet, etc." (Keinan et Varkony 1983, p. 649).

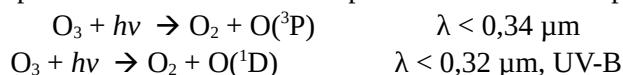
- Pour les membres de **la famille oxygène** : O(³P) atome d'oxygène à l'état stable, O(¹D) atome d'oxygène excité électroniquement, de plus haute énergie que O(³P), les radicaux très réactifs OH^{*}, OH₂^{*}, etc., voir [ici](#).

• OH^{*}

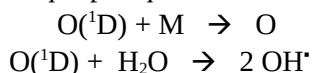
C'est dans les années 1950s qu'a été identifié le radical hydroxyle, OH^{*}, l'un des oxydants les plus puissant connu (E = + 2,85 V), depuis reconnu comme l'oxydant majeur diurne dans la troposphère,

L'ozone présente un spectre d'absorption très intense dans l'ultraviolet à des longueurs d'ondes < 0,34 μm (face de la Terre au soleil donc).

Cette absorption est toujours photodissociante mais deux processus sont en compétition :



La première n'a pas d'impact chimique parce que la réaction [O(³P) + O₂ + M → O₃ + M] vue plus haut, vient à tout instant et très rapidement en annuler les effets [apportant de la chaleur]. Mais la deuxième présente un intérêt déterminant en chimie atmosphérique puisque ensuite :



La plupart de O(¹D) produit est simplement éteint par N₂ ou O₂, première équation. Mais la réaction avec la vapeur d'eau [exothermique] est si rapide qu'il y a assez de O(¹D) qui réagit avec pour que cette réaction soit la source majeure de OH^{*} dans l'atmosphère (Crutzen et Zimmermann 1991; Jacob 1999, p. 200; Doussin 2003, p. 15; etc.). L'estimation officielle, acquise dans les années 1970s, est qu'il y a de l'ordre de 10⁶ molécules OH^{*} par cm³ pendant les heures de la journée, il s'agit d'une moyenne. Finlayson-Pitts et Pitts (2000 p. 18) mentionnent 0,4 ppt ce qui est 10⁷ molécules/cm³. Vrekoussis et al (2003, p. 3142) lors d'une campagne d'été en Crète : "Les niveaux de OH ont montré une forte variabilité avec un maxima (approximativement 2 10⁷ molécules/cm³) qui se produit vers 13h30 heure locale et des valeurs nocturnes qui sont sous la limite de détection.", cf. Fig. 14. La réaction est dépendante en amont des UV-B comme le confirme la Fig. 14.

Quant à l'ozone, il y en a toujours un peu dans la troposphère, 15 ppbv à basse altitude dans l'hémisphère Sud, 30 ppbv dans l'hémisphère Nord.

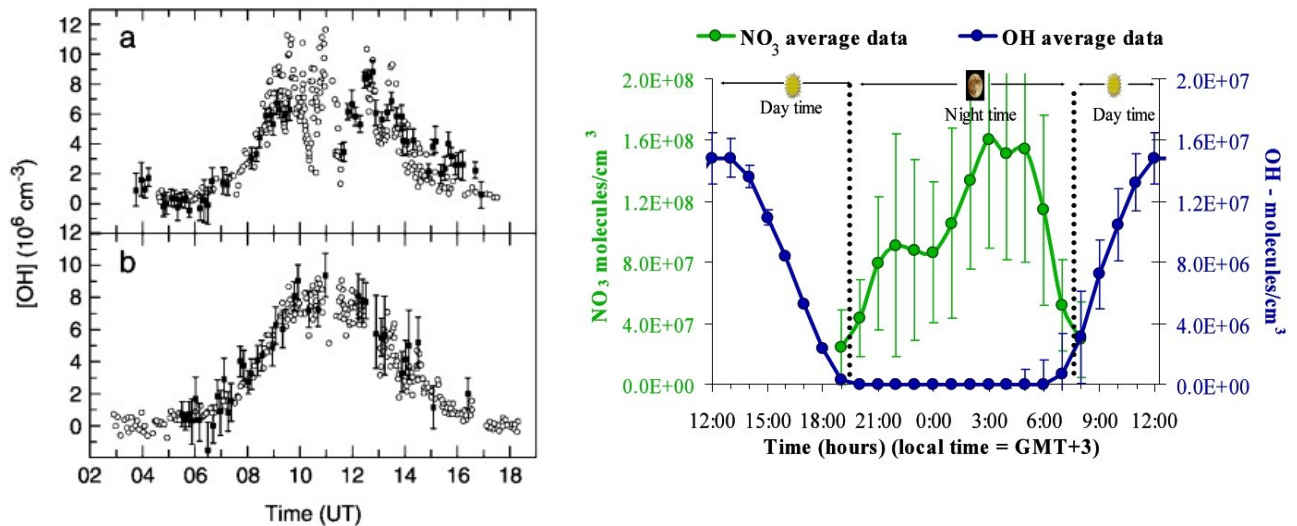


Fig.14. Variation diurne de OH^{*}, à gauche dans une zone rurale d'Allemagne a) le 16 et b) le 17 août 1994 (in Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 603); à droite (en bleu) lors d'une campagne de mesure en Crète du 26/07 au 18/08/2001 (Vrekoussis et al. 2003).

La bande UV efficace, étroite entre 0,300 et 0,320 μm , est contrainte par le fait que la surface d'absorption de l'ozone baisse dramatiquement, de l'ordre d'un facteur 500, entre 0,28 et 0,34 μm (Fig. 29) mais que d'un autre coté peu d'UV en dessous de 0,30 μm atteignent le niveau de la mer. Néanmoins en journée l'été il arrive un peu de cette étroite bande efficace : Fig. 15.

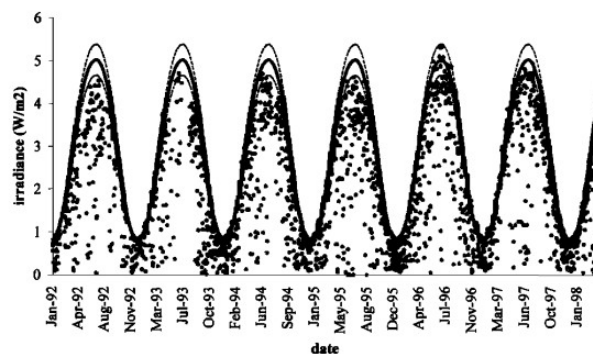
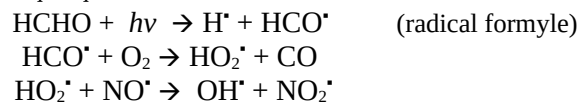


Fig. 15. Irradiance UV-B (0,29-0,325 μm) au niveau du sol à midi à Ispra, Lac Majeur, Italie (jours de ciel clair). Elle atteint 5 W/m² en été, < 1 W/m² en hiver (in Casal et al. 2000, fig. 8).

La production de O(¹D) est considérablement plus importante dans la stratosphère. Mais pour ce qui concerne OH^{*}, cela est compensé par la concentration en vapeur d'eau dont le rapport de mélange est 100 à 1000 fois plus élevé dans la troposphère (Jacob 1999, p. 201).

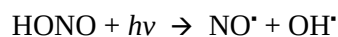
▪ Thiébaud (2007, p. 18) : "Le deuxième mécanisme d'importance de formation de OH^{*} est la photolyse des COV oxygénés tels que les aldéhydes* et les peroxydes. Le radical HO₂^{*} est un produit de cette dissociation et il va conduire à la formation de OH^{*}" (et Sillman et al. 1990, p. 1838).

* le formaldéhyde (H₂C=O) et quelques autres, i.e. RCH=O :



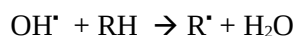
▪ Photolyse de l'acide nitreux HONO

Au cours de la journée, elle ne constitue qu'une source mineure de radicaux hydroxyles. Elle prend plus d'importance le matin quand les effets de la photolyse de l'ozone sont encore faibles et que les concentrations d'acide nitreux, qui s'est accumulé au cours de la nuit sont maximales (Dussin 2003, p. 15) :



• Le radical OH^{*} ne réagit pas avec N₂, O₂, H₂O, CO₂. Mais il réagit avec la plupart des gaz traces de l'atmosphère, principalement CO et CH₄ naturels et anthropiques (mais pas N₂O ni les chlorofluorocarbones).

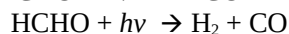
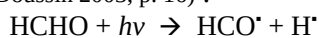
OH^{*} a une forte tendance à prélever un atome d'hydrogène quand c'est possible pour former la molécule d'eau thermodynamiquement stable (et produisant un alkyle), et donc pour les alcanes (Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 182) :



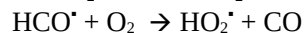
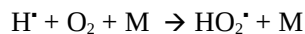
▪ C'est donc ce radical OH^{*} qui est l'espèce oxydante primaire, considéré comme le grand nettoyeur de l'atmosphère (CO, CH₄, COVs...) et dont le maintien est par conséquent considéré comme d'importance (Crutzen et Zimmermann 1991; Seinfeld et Pandis 2016, p. 176-8, p. 78). C'est important parce que 85 % de la masse de l'atmosphère se trouve dans la troposphère et que les espèces à "nettoyer" sont généralement émises de la surface.

• HO₂^{*} (HOO^{*}) hydrogène pexoxy/hydroperoxy

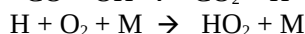
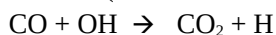
Ces radicaux hydroperoxy (famille de l'oxygène [là](#)) présentent des sources photolytiques par la dissociation des aldéhydes. Le formaldéhyde, HCHO, est photolysé dans l'atmosphère par les UV de 0,29 à 0,35 µm selon deux processus distincts (Doussin 2003, p. 16) :



Le premier de ces processus conduit à la formation de deux radicaux HO₂^{*} par les deux réactions :



Ce radical hydroperoxy a aussi des sources d'origine radicalaire au cours des processus d'oxydation des COVs. Il peut être formé lors de l'oxydation de CO (Sillman et al. 1990, p. 1838; Jacob 1999, p. 207) :



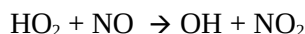
• Interconversion : HOx

On voit qu'il y a donc des interconversions entre OH^{*} et HO₂^{*} ce qui fait que la source de l'un fait une source de l'autre, le puits de l'un fait le puits de l'autre.

- Thiébaud (2007, p. 19-20) :

"Nous avons vu que les réactions de OH^{} avec CO et CH₄ conduisent à la formation de HO₂^{*} et que celles de HO₂^{*} avec NO^{*} ou O₃ reforment OH^{*}. Dans la plupart des conditions atmosphériques, ces réactions d'interconversion entre ces deux radicaux sont plus rapides que celles représentant les sources effectives de OH^{*} et HO₂^{*}."*

- D'une part l'attaque d'un composé organique par OH^{*} conduit presque toujours et extrêmement rapidement à la formation d'un radical HO₂^{*}, mais d'autre part la réaction de réduction des radicaux HO₂ par NO régénère le radical OH (Doussin 2003, p. 17) :



Aussi est-il référé pour le couple OH et HO₂ comme « HOx ».

- "Les radicaux HO₂ et OH ont des réactivités si grandes que leur temps de vie d'OH dans l'atmosphère sont toujours inférieurs à la seconde et presque toujours pour HO₂. On peut donc leur appliquer l'hypothèse de l'état stationnaire... (...) On a pu ainsi estimer que dans un milieu rural, peu pollué, à une latitude moyenne de l'hémisphère nord et pour un ensoleillement optimal, les concentrations en OH et HO₂ étaient respectivement de l'ordre de 10⁶ radicaux/cm³ et 10⁸ radicaux/cm³. Dans les milieux fortement pollués, OH peut atteindre près de 10⁷ radicaux/cm³." (Doussin 2003, p. 18).

- Ou encore, Thiébaud (2007, p. 19-20), "Par ailleurs, une autre voie d'interconversion rapide entre OH^{*} et HO₂^{*} passe aussi par la génération des radicaux RO₂^{*} et RO^{*} via le cycle d'oxydation des hydrocarbures... Les radicaux HO^{*}, HO₂^{*}, RO₂^{*}, RO^{*}, sont en équilibre stationnaire et le temps de vie de RO^{*} est très court (< 1 s) compte tenu de sa réactivité avec O₂... Les réactions d'interconversion rapide correspondent à des temps de vie de 1 s pour OH^{*} et de l'ordre de 100 s pour HO₂^{*}. Comme ces radicaux sont issus des mêmes mécanismes sources, le rapport de leur concentration est également égal à 100 avec des valeurs de l'ordre de 10⁸ HO₂^{*}/cm³ et de 10⁶ OH^{*}/cm³. Le rapport [OH₂^{*}]/[OH^{*}] est un paramètre indispensable pour quantifier la capacité oxydante de l'atmosphère, c'est-à-dire la quantité de OH^{*} effectivement disponible pour initier les réactions de destruction de nombreux hydrocarbures."

- Akimoto (2016, p. 326) : "... mesures directes des transporteurs de chaînes, les radicaux OH et OH₂ dans l'atmosphère ambiante et les calculs de modèles ont été faits. Puisque la durée de vie atmosphérique de OH et OH₂ est aussi courte que, respectivement moins de 1 s et de quelques dizaines de secondes...;"

• **odd hydrogen**

Les espèces H[•], OH[•], et HO₂[•] qui contiennent un seul atome d'hydrogène sont appelées *odd hydrogen species*, = espèce à nombre impair d'hydrogène. Sillman et al. (1990 p. 1838) incluent dans cette définition les espèces "RO₂ et RCO₃ (e.g. CH₃O₂, CH₃CO₃)".

IV. Les composés organiques volatils, COVs

Doussin (2003, p. 18) : "Les composés organiques sont présents dans l'environnement sous de multiples formes. Aussi les chimistes de l'atmosphère ont-ils pris l'habitude de regrouper sous le terme générique de « Composés Organiques Volatils » ou « COV » [VOC en anglais] ceux dont la tension de vapeur leur permet d'être en quantité suffisante pour présenter un intérêt atmosphérique, c'est-à-dire typiquement ceux dont la pression de vapeur saturante est au moins de l'ordre du millième de partie par milliard de la pression totale (ramené en concentration 1 ppt correspond à 2,457 10⁷ molécules/cm³). Une autre habitude consiste à exclure de l'appellation COV le méthane et les fréons du fait de leur faible réactivité troposphérique. L'un des paramètres qui caractérise les COV est leur grande diversité, tant en ce qui concerne la nature de leurs sources, leurs abondances, leurs réactivités ou encore les chaînes d'oxydation qu'engendre leur dégradation."

Les COVs sont ici parce qu'ils participent à des réactions photochimiques dans la formation de l'ozone et d'autres photooxydants.

IV-1. Principales fonctions de chimie organique

La chimie organique tourne autour du carbone, atome qui contrairement à l'azote ou à l'oxygène permet l'existence de chaînes. Celles-ci sont caractérisées par certaines fonctions qu'elles portent, dont les principales pour mémoire sont :

- les **alcane**s (**alkanes**) composés uniquement de C et de H, pas de groupe fonctionnel, ex. : éthane, propane, pentane, etc., qui sont des **paraffines**). Ils sont peu réactifs sauf avec OH[•] (arrachement hydrogène).
alkyles (**alkyl**), ou groupes alkyles ou alcoyle, est le nom donné à des morceaux d'alcane ou alcane incomplets : une liaison n'est pas prise donc ils sont monovalents, cette liaison est (conceptuellement) libre. CH₄ est un alcane, "-CH₃" est un groupe alkyle. On peut ainsi brancher latéralement une chaîne alcane en substituant un groupe alkyle à un H (une valence). En existence physique (brève) ce sont des radicaux ([la](#) § II), ex. CH₃[•], ils ont un électron célibataire qui cherche à se mettre en paire et contrairement aux alcanes les alkyles sont donc très réactifs (sont oxydés rapidement par 3 oxydants : OH, NO₃ et O₃).
- les **alcène**s (**alkenes**), ils comportent au moins une double liaison entre deux carbones : R₁-C=C-R₂ (R = restes quelconques de la molécule), pour cette raison sont dits insaturés, important en ce qui nous concerne ici. Le plus simple est l'éthylène=éthène, C₂H₄, suit le propylène=propène, C₃H₆, le butadiène... qui sont des oléfines, formule générale C_nH_{2n}. Les plus simples sont d'origine anthropique alors que d'autres, tels l'isoprène ou les pinènes, sont émis par les végétaux. Les alcènes sont nettement plus réactifs que les alcanes, surtout par addition d'OH sur la double liaison.
- les **alcynes** (**alkynes**), avec un "n", insaturés mais par une triple liaison entre deux carbones : R₁-C≡C-R₂, le plus simple est l'acétylène = éthyne, H-C≡C-H; leur formule générale est C_nH_{2n-2}
- les **alcool** (**alcohols**), il y a au moins un groupe hydroxyle -OH lié à un atome de carbone saturé (sp³, 4 liaisons simples), formule générale (R₃-)C-O-H où les 3 R peuvent être des hydrogènes, c'est le méthanol, H₃COH qui tue et rend aveugle nombre de personnes chaque année par des alcools fabriqués sans maîtrise (sa température d'ébullition est 64,7°C), puis c'est l'éthanol, H₅C₂OH (ébullition 78,3°C) celui-là voulu dans les boissons alcoolisées (obtenu par fermentation du sucre), et d'autres.
- **carbonyles** (**carbonyl**), c'est le nom du groupe -CO-, carbone trigonal, lié à 3 atomes, avec deux familles, cétones et aldéhydes. Pour ce qui concerne l'atmosphère, "Si l'on excepte l'acétone largement employé comme solvant, les aldéhydes et les cétones sont principalement des composés «secondaires». Ce sont des intermédiaires stables formés au cours des processus de dégradation d'un grand nombre de composés organiques volatiles." (Doussin 2003, p. 25).
- les **cétones** (**ketones**) il y a au moins une fonction R₁-CO-R₂, ex. acétone CH₃COCH₃, largement employé comme solvant, qui est présent dans la troposphère à une concentrations de ~ 1 ppbv (Akimoto 2016, p. 103).

- les **aldéhydes** (**aldehydes**), il y a au moins une fonction (R-)CH=O qui est donc forcément en bout de chaîne. Le plus simple est le formaldéhyde, $\text{H}_2\text{C}=\text{O}$ (dit "formol" quand en solution, utilisé pour la préservation des spécimen biologiques) [Il dérive d'un alcool primaire (oxydation) dont le groupement hydroxyde -OH est en bout de chaîne et se forme suite à l'enlèvement de deux atomes H d'où le nom « alcool déshydrogéné » ou aldéhyde]; puis il y a l'acétaldéhyde (CH_3CHO (gaz réactif). Ce sont les deux plus abondants dans l'atmosphère.
- les **acides carboxyliques** (**carboxylic acids**) qui comportent au moins une fonction (R-)COOH (ex. A. acétique dans le vinaigre).
- les **aromatiques** (**aromatics**): comprennent au moins un hexagone à 6 sommets de carbones (il y a 3 doubles liaisons dans cet hexagone pour que C ait partout ses 4 valences, doubles liaisons qui se promènent, sorte de résonance de délocalisation) et vu qu'il y a double liaisons ce sont des insaturés. Le plus simple est le benzène C_6H_6 . Ils sont émis par les moteurs et utilisés en tant que solvants. Ils sont attaqués par $\text{OH}^\bullet$.
- les **éthers** (**ethers**) avec au moins un pont R-O-R (R étant par ex. deux alcanes, ex. di-ethyl ether, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_3\text{-CH}_2$, anesthésiant à forte odeur, on en trouve dans la goyave).
- les **esters** (**esters**) qui comportent une fonction (R-)COO(-R') (qui donnent des odeurs plaisantes comme par ex. dans l'ananas, la lavande...). Le carbone a une liaison avec R, une double liaison avec O et une liaison avec -OR'. Ils sont formés par réaction d'un acide carboxylique avec un alcool avec départ de H_2O .
- on peut citer aussi les "morceaux" de chaînes : allyl (= groupe propenyl), C_3H_5 (3 carbones avec une liaison $\text{C}=\text{C}$) : $-\text{CH}_2\text{-CH}=\text{CH}_2$ et **butadiène** = C_4H_6 ("buta" = chaîne de 4 carbones et **diène** qui indique la présence de deux double liaisons $\text{C}=\text{C}$).

IV-2. Principaux COVs et Origines

Leur définition donnée plus haut conduit à une multitude de composés. On peut y trouver toutes les fonctions ci-dessus de la chimie organique et qui donneront naissances à des réactions variées.

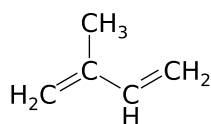
Les COVs sont classés en COVB (**BVOC**), "B" pour biogéniques/biotiques, ceux naturels, et les COVA (**AVOC**), "A" pour anthropogéniques, ceux créés par l'activité humaine, qui peuvent être les mêmes molécules. Finlayson-Pitts et Pitts (2000 p. 14) donnent pour les COVs les estimations suivantes :

Table. 1. Estimations d'émissions globales, en Tg/an					
	sources anthropogéniques	combustion biomasse	sources biogéniques continentales	océans	Total
COVs	98	51	500	30-300	750
CH_4	132	54	310	10	506

"Globalement le total [des émissions biogéniques, COVs] pourrait dépasser les émissions anthropogéniques par autant qu'un ordre de grandeur." (Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 225). La principale émettrice est la strate arborescente (presque $4/5^{\text{e}}$) suivie de la strate arbustive ($\sim 1/5^{\text{e}}$; in Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 20).

- Les principaux **COVBs** terrestres hautement réactifs sont :

a) l'isoprène (de iso + Pr(opyl)ène), une unité de 5 carbones dont un sur une branche latérale : C_5H_8 = 2-méthyl butadiène (méthyl = CH_3 sur le 2^{ème} carbone d'un butadiène qui, on l'a mentionné plus haut est une chaîne de 4 carbones avec deux double liaisons :



L'éthène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$, hormone des plantes est aussi émise (plusieurs Tg/an) surtout quand les plantes sont stressées (mécanique, température, sécheresse; Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 226).

b) et par ailleurs les **monoterpènes**, $\text{C}_{10}\text{H}_{16}$ (= une base de dimère d'isoprène mais produits par une voie biochimique différente; et dont la plante, par contraste à l'isoprène, constitue des réserves).

Ce sont des hydrocarbures légers insaturés, i.e. avec des liaisons doubles entre certains carbones (*diène* pour deux double liaisons, *polyènes* pour plusieurs double liaisons). Les liaisons double sont assez réactives.

Les BVOCs font partie des métabolites secondaires, non nécessaires aux fonctions vitales de base, dont les végétaux ont une grande variété qui, semble-t-il, est leur manière d'interagir avec leur environnement. Ils sont fabriqués dans les chloroplastes, donc dans les feuilles (canopée).

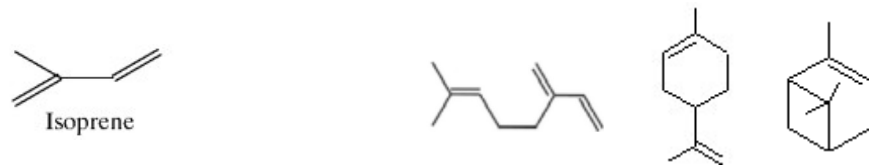


Fig. 16. A gauche l'isoprène (2-méthyl butadiène), à droite : la géométrie des monoterpènes est variée, acyclique, ou à partie(s) cyclique(s)..., ici : myrcène, limonène et pinène.

■ Pour se situer dans le monde végétal, le caoutchouc naturel (cachuchu des amérindiens, qui signifie le bois qui pleure), dissous dans le latex de certaines plantes, essentiellement des euphorbiacées, est un poly-isoprène. L'hévéa, le plus productif, est un arbre issu de la forêt amazonienne (actuellement cultivé massivement en Malaisie, Indonésie, Thaïlande...). Le latex est dans des vaisseaux ramifiés spécifiques à cela de l'écorce. L'incision doit les recouper. Comme ces vaisseaux tournent autour de l'arbre de bas à gauche à en haut à droite avec un faible angle, les incisions sont du haut à gauche à bas à droite, sans toucher au cambium vital à tout arbre qui est juste dessous. L'arbre peut alors produire pendant des années. On ignore pourquoi ces plantes font ce latex. On fait sécher le latex étendu en plaque, en rajoutant des couches. Le *cachuchu* est composé de milliers de molécules isoprène liées en chaînes (liaison qui provoque quelques changements de la maille de base, reste une double liaison, Fig. 17). Ces chaînes ne sont pas lisses. Imbriquées les unes dans les autres, cela donne un matériau élastique connu de très longue date de ces amérindiens.

Le *cachuchu* devient mou et collant à la chaleur. En 1840 l'américain Goodyear découvrit qu'on pouvait en faire un matériau résistant en le chauffant avec 1 à 2 % poids de soufre qui lie les chaînes par des ponts = vulcanisation; et si c'est avec 30 à 40 % de soufre c'est l'ébonite, dure et cassante.

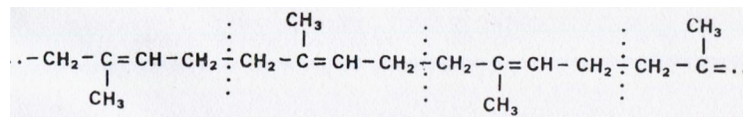


Fig. 17. Le caoutchouc naturel de l'hévéa (Euphorbiacée) est un poly-isoprène basique

■ Quant aux terpènes, dont les mono-, ce sont les composants principaux des huiles essentielles : pins, eucalyptus, camphre, orange, citron, santal... Sur le plan atmosphère, eux génèrent plutôt des aérosols. Presque toutes les plantes font des terpènes mais ça n'est pas, en général, des quantités importantes comme avec l'isoprène. Les plantes émettent aussi des composés organiques oxygénés (comme le 2-méthyl-3-buten-2-ol (MBO) et d'autres, à fonction alcool, aldéhydes, cétones ou acides; Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 229).

■ Le COVB le plus massivement émis est donc l'isoprène, produit essentiellement par la strate arborescente (les mousses et les fougères peuvent en produire aussi ce qui signifie que cette faculté est a priori très ancienne dans le monde végétal).

- Sharkey et al. (2008 p. 5) :

"La plus grande partie du flux d'hydrocarbure de la biosphère à l'atmosphère l'est en juste une substance, l'isoprène... en gros égal à l'émission globale de méthane de toutes les sources..."

(...) L'isoprène est émis par les feuilles, il est dépendant de la lumière... et utilise le carbone directement du cycle de Calvin de la photosynthèse."

p. 7 : *"...les feuilles sont typiquement très fines et ont très peu de capacité de chaleur... la synthèse d'isoprène (et l'émission conséquente) protège contre les coups de chaleur... il a été possible de tester si les plantes qui ont la faculté de fabriquer de l'isoprène pouvaient supporter des courts épisodes de haute température, répétés, mieux que les plantes qui ne le font pas. La réponse est oui, la capacité d'émission de l'isoprène apporte de la tolérance aux courts épisodes de haute température."*

p. 11 : *"L'émission d'isoprène est remarquablement résistante au stress hydrique. Un stress hydrique qui provoque une perte presque complète de la capacité de photosynthèse a seulement un effet mineur sur l'émission d'isoprène."*

- Duane et al. (2002), pour la région italienne considérée comme semi-rurale Insubria/Lac Majeur, argumentent que l'été l'isoprène des arbres est responsable de 50 à 70 % de la formation d'ozone (dans une région où les smogs ne sont pas rares). L'isoprène est aussi à la base d'une concentration forte en formaldéhyde (qui est un produit d'oxydation de l'isoprène par l'ozone).

▪ La durée de vie de ces COVBs pendant la journée est courte, minutes à heures, il en résulte de grandes variations dans l'espace et le temps. Une grande caractéristique des COVBs par opposition aux COVAs est la variation rapide de leurs émissions (Table 2).

Table 2. Réactivité de COVs (Picquet-Varrault n.d. p. 9)

	Temps de vie, du à la réaction avec		
	OH [•]	O ₃	NO ₃ [•]
formaldéhyde, H ₂ C=O	1,2 j.		80 j.
acétaldéhyde, CH ₃ CH=O	8,8 j.		17 j.
isoprène, H ₂ C=CH(CH ₃)=CH ₂	1,4 h.	1,3 j.	50 mn
α-pinène	2,6 h.	4,6 h.	5 mn

Les arbres émetteurs connus sont notamment les peupliers, trembles, les robiniers pseudoacacia, les conifères, les eucalyptus, les platanes... Les chênes d'Amérique sont très émetteurs. L'émission d'isoprène est mesurable d'une seule feuille de White oak (*Quercus alba*, grand arbre de l'Est des USA) dès lors qu'elle est soumise à la lumière, même artificielle, mais elle cesse aussitôt l'arrêt de la lumière (Hills et Zimmerman 1990). Chez les chênes d'Europe il y a une grande diversité sur ce plan là, Kesselmeier et al. (1996) ont mesuré in situ (ce qui est très complexe) que le chêne vert (*Quercus Ilex*), arbre méditerranéen, produit à peine d'isoprène mais par contre beaucoup de pinène. Il apparaît que chaque espèce de plante a sa spécificité. Et beaucoup d'arbres produisent très peu d'isoprène, comme les érables et les hêtres.

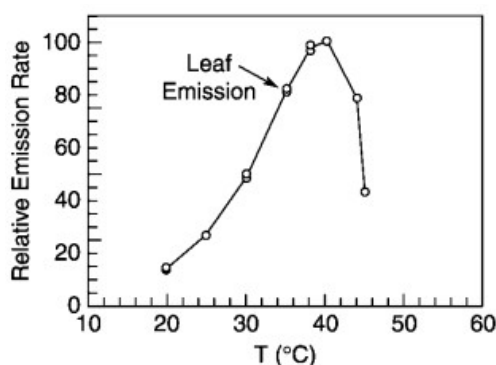


Fig. 18. Effet de la température d'une feuille de saule sur le taux d'émission d'isoprène (Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 228).

▪ La température favorise l'émission d'isoprène : Fig. 18. Selon Sharkey et Yeh (2001 p. 415), vers la température de 30 °C, 2 % de la photosynthèse des arbres producteurs est pour l'isoprène, et elle serait de 15% à 40°C. Un climat sec et ensoleillé favorise leur formation (peut-être via la stimulation d'une enzyme). Dans le cas du chêne vert la relation monoterpènes (α-pinène, β-pinène et sabinene pour 66% de l'émission) est avec l'intensité lumineuse (pas la température) contrairement au pin d'Elliott. Deux types d'émissions semblent possibles, fabrication et relâchement *live* avec la lumière, ou des stocks qui pourraient être libérés avec la température (Kesselmeier et al. 1996).

▪ Les COVB sont des grosses molécules et présentent des pression de vapeur assez faibles. Leurs produits d'oxydation polaires par l'ozone surtout sont encore moins volatils d'où la contribution à la formation d'Aérosols Organiques Secondaires, AOS, particules organiques de petite taille (< 0,2 μm) qui diffusent la lumière dans le domaine du bleu, la « blue haze » au dessus d'une forêt, vallées vosgiennes par exemple : Fig. 19.

▪ Zabicky (2006, p. 604) : "L'hydroperoxyde de méthyle (MeOOH), l'hydroperoxyde d'hydrométhyl (HOCH₂OOH) et l'hydroperoxyde de 1-hydroxyethyl (MeCH(OH)OOH) sont parmi les peroxydes organiques les plus abondants dans l'atmosphère. Leur génération peut être tracée à l'action de HO[•] et O₃ sur

les COV biogéniques tels que les terpènes... Ces peroxydes ont des effets toxiques. Le radical libre hydroperoxyde $\text{HOO}^\bullet$ joue aussi un rôle important dans la chimie traces de l'atmosphère. Des mesures des H_2O_2 d'un site en Caroline du Nord pendant l'été de 1994 ont montré des variations de 26 à 106 ppb pendant une heure. Ces résultats étaient fort semblables à ceux obtenus pendant l'été de 1996, n'excédant jamais le 125 ppb maximum pendant une heure, qui est le standard de qualité local. La distribution latitudinale de ces peroxydes mesurée sur l'océan atlantique montre un maximum dans la région équatoriale et une diminution vers les pôles."

- Les émissions issues de la fermentation des marais, des feux naturels (produits par la foudre par ex.), les rejets de la faune, produisent des COVB.
- La végétation maritime, algues, phytoplancton, produit ses COVs, peu. Cependant "Une matière organique majeure trouvée dans les océans est le sulfure de diméthyle (DMS) dont on pense que les produits d'oxydation jouent un rôle significatif dans la formation de particules et donc les propriétés radiatives dans la couche limite marine." (Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 228).
- Les **COV-A** dont on mesure une vingtaine, variés, > 1 ppbv, en environnement urbain-industriel sont émis par l'usage des solvants et autre substances commerciales volatiles ($\sim 1/3$), rejets de la circulation ($< 1/3$), et $> 1/3$ pour le reste (moteurs fixes, rejets et fuites, des installations industrielles... (Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 19). C'est aussi des COV identiques à ceux biotiques : dans l'élevage, l'usage de la biomasse, les feux provoqués par les activités humaines, la fermentation dans les rizières...

IV-3. Réactivité des COVs

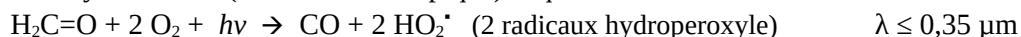
▪ Réaction avec $\text{OH}^\bullet$

Le phénomène majeur, de jour, est l'oxydation des COVs par le radical $\text{OH}^\bullet$. Comme cela a des conséquences directes sur la formation d'ozone, c'est traité en § VI-2.

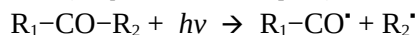
▪ Photolyse par les UV-B

De jour encore, certains COV sont photo dissociables par les UV-B, ce sont essentiellement les carbonylés tels les aldéhydes, ainsi que les hydroperoxydes et les nitrates organiques.

Pour le formaldéhyde $\text{CH}_2=\text{O}$ (naturel et anthropique) l'équation bilan est :

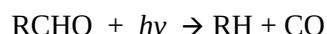


Et pour un composé carbonylé en général (Picquet-Varrault n.d. p. 56) :



qui ensuite produit des radicaux HOx et des PAN.

Mais ce processus est en compétition avec celui donnant un CO et un autre composé stable (Doussin 2003, p. 25) :



▪ Ozonolyse

Certains COVS, les alcènes, sont oxydés notamment par l'ozone (l'attaque est beaucoup moins forte que $\text{OH}^\bullet$ mais il y a beaucoup plus d'ozone). Cette ozonolyse des COV insaturés est complexe et mal connue. Elle forme des composés polyfonctionnels qui forment des AOS, Aérosols Organiques Secondaires (Fig. 19). Cette ozonolyse se fait en 3 étapes : i) addition d'ozone sur la double liaison pour former un iso-ozonide très instable, ii) celui-ci se décompose rapidement en un composé carbonylé et un dit biradical de Criegee*, iii) évolution du biradical de Criegee.

* de l'allemand Rudolf Criegee qui a démêlé ce mécanisme en 1949

Ces processus complexes ne sont actuellement bien quantifiés que pour le plus petit biradical de Criegee, Picquet-Varrault (n.d. p. 37) :

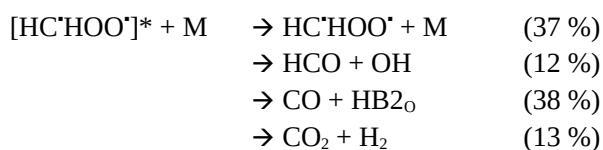




Fig. 19. "« Blue Haze » au dessus des Vosges : l'ozonolyse des terpènes produit des Aérosols Organiques Secondaires, particules organiques de petite taille (< 200 nm) qui diffusent la lumière dans le domaine du bleu." (Picquet-Varrault n.d., p. 48).

- Finlayson-Pitts et Pitts (2000, p. 199) : "Ainsi, outre le fait de produire des composés carbonyles qui peuvent donner des radicaux par photolyse, les réactions ozone-alcènes contribuent directement à la génération de radicaux libres... (...) En bref, les réactions O_3 -alcènes génèrent $OH^\bullet$, avec une production qui approche l'unité dans le cas des alcènes très branchus... (...) ... les réactions O_3 - alcènes pourraient être une source importante de radicaux libres à la tombée de la nuit et pendant la nuit lorsque les sources de $OH^\bullet$ par photolyse sont minimales. Par exemple, Paulson et Orlando (1996) ont prédit que ~ 10-15 % de la production totale de radicaux pourrait être les réactions O_3 - alcènes dans une zone rurale typique au Sud-Est des États-Unis... on s'attend à ce que cette réaction soit le plus important de nuit."
- Parce que l'oxydant attaque sur l'insaturation dans les COVs insaturés (alcènes, alcynes), les BVOCs sont extrêmement réactifs puisqu'ils présentent plusieurs insaturations (*diene* pour deux double liaisons, *polyènes* pour plusieurs double liaisons) : table 2.
- Gu et al. (2021, p. 12197) ont conclu pour le Los Angeles county (qui comprend 88 villes et 10 millions d'habitants), que les émissions BVOC contribuaient à 62,7 % du Potentiel de Formation de l'Ozone (OFP; dont 74,8 % de cela du à l'isoprène). Dans les AVOCs ils soulignent la part importante jouée par les alcènes simples (éthylène C_2H_4 , et propylène $CH_3-CH-CH_2$).
- Cette matière organique COVs a ces trois voies d'oxydation :
 - le radical $OH^\bullet$, principalement le jour,
 - par l'ozone, O_3 ; de jour comme de nuit.
 - le radical $NO_3^\bullet$, principalement la nuit,

● Le méthane, CH_4

Méthane, le plus petit alcane, naturel ou anthropique (dont plus de la moitié est issu de l'agriculture), cf. Table 1, est évidemment un composé organique volatil. Il n'est pas inclus dans les «COVs», "*parce que le méthane réagit si lentement dans la troposphère, il n'est en général pas concerné du point de vue de la formation de l'ozone dans les zones urbaines, i.e. à l'échelle d'heures ou de quelques jours.*" (Finlayson-Pitts et Pitts (2000, p. 133). Par contre, de par sa durée de vie de 4 à 10 ans dans l'atmosphère, cela lui permet de s'accumuler. Le méthane peut atteindre 1,7 ppm soit 1700 ppb ou 1,7 million de ppt (Doussin 2003, p. 20).

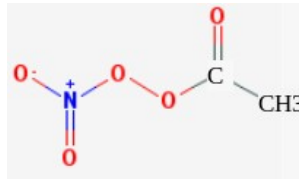
▪ Dans les années 1950s, dans leurs petites expériences artisanales de production d'ozone comme fonction du binôme NO_2 - COVs sous lumière bleue, Haagen-Smit et Fox (1954), s'ils ont trouvé que cela se produisait avec méthyl heptane, n-butane, n-pentane, n-hexane, n-heptane, n-octane et l-hexene précisent :

"on a observé que quand longueur de la chaîne de carbone dans les chaînes paraffines rectilignes s'allongent de C_4 à C_9 , la capacité à former de l'ozone grandit. On a trouvé que Méthane et éthane étaient inactifs."

Le méthane est donc loin d'être un agent de premier rang pour l'ozone mais, "*Il ne peut pas être exclu qu'une production photochimique significative d'ozone se fasse par des réactions entre NO et des intermédiaires du cycle d'oxydation du méthane*", cela dans les environnements riches en NO (Crutzen 1973, p. 1396; aussi Crutzen et Zimmerman 1991, p. 140).

V. Véhicules de transit, les PAN, nitrate de peroxy-acétyle/peroxyacyle : $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$, et autres espèces réservoir de NO_x

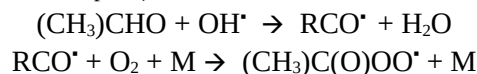
PAN (peroxyacetyl nitrate) aussi appelés Acyl Peroxy nitrates, APNs



"Le PAN a été identifié comme une des espèces avec de l'azote réactif les plus abondantes dans la troposphère (Roberts 1990). Le PAN agit comme une espèce réservoir et pour les radicaux $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{O}_2$ et NO_x ."; "Le PAN est la principale espèce réservoir troposphérique pour NO_x " (Seinfeld et Pandis 2016, p. 205, 204). En effet on ne leur connaît pas d'émissions directes. Le PAN est hautement toxique pour humain (irritation des yeux) et végétaux.

Dans les régions sources "la production de PAN agit comme un évacuateur net de NO_x ($= \text{NO} + \text{NO}_2$). Dans des conditions où NO_x est élevé (limite en COV) cet évacuateur temporaire résulte en une augmentation des taux de production d'ozone en ralentissant le taux de réaction de OH avec NO_2 , et ainsi rallongeant la longueur de la chaîne HO_x ($= \text{OH} + \text{HO}_2$). En vent aval de la région source où le niveau total de NO_x a diminué, la décomposition du PAN injecte des NO_x dans l'atmosphère à bas NO_x , ce qui conduit à une augmentation des taux de production d'ozone." (LaFranchi et al. 2009, p. 7623).

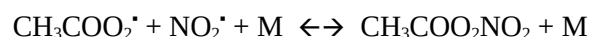
▪ Les PAN "sont formés de l'oxydation d'aldéhydes et autres COV oxygénés (oCOV) en présence de NO_2 ." La voie de formation la plus importante du radical acétylperoxy, il y en a d'autres, est avec l'acétaldéhyde (qui peut être produit par oxydation d'alcanes et alcènes) en présence du radical hydroxyle $\text{OH}^\bullet$, bilan (on peut remplacer (CH_3) par R) (Doussin 2003, p. 25) :



qui peut finir (par addition d'un proton) en acide peroxyacétyle/peracétique* s'il y a très peu d'azote mais qui produit le PAN si NO_2 est disponible.

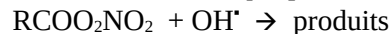
* utilisé comme désinfectant dans l'industrie

Comme le font les autres radicaux peroxy, avec une présence suffisante de NO_x ils réagissent pour donner le PAN :



"A cause de la très forte énergie d'activation de la thermolyse des nitrates de peroxyacyle, les constantes cinétiques de ce type de réaction varient très fortement avec la température.

Ainsi, hors des zones à fortes concentrations en NO_2 et à 0°C , la réaction de thermolyse est pratiquement négligeable et la durée de vie des PANs n'est alors limitée que par la lente réaction :



Mais entre 25 et 30°C , la réaction de thermolyse devient très rapide et la durée de vie des PANs est alors de l'ordre de l'heure." (Doussin 2003, p. 26).

La conséquence est que s'il s'élève dans l'atmosphère, dans les niveaux froids il devient stable, durée de vie de l'ordre du mois à plusieurs mois. Il est alors un véhicule de transport d'azote réactif, faisant office de réservoir, dans la troposphère. "Des mesures récentes montrent que les niveaux de PAN peuvent excéder NO_x par un facteur de 2 à 6 dans la troposphère de l'hémisphère Nord, avec des valeurs typiques de 100 à 200 pptv. Les PAN ainsi modifient la redistribution des composés actifs de l'azote et par conséquent la production de O_3 dans la troposphère..." (Mohnen et al. 1993, p. 1335).

Finlayson-Pitts et Pitts (2000, p. 229) : "... dans le printemps arctique, 50 à 90 % de NO_y peuvent être sous la forme de PAN."

- Si la température augmente :



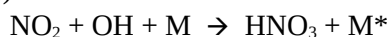
qui produira de l'ozone si les UV-A tapent. Il y aura donc peu de PAN les jours chauds de l'été.

Une autre voie importante de production de MPAN (Methacryloyl Peroxy nitrate) à partir de Methylvinylketone $[(CH_3)COCHO]$ oxydé en methacrolein, autre produit d'oxydation d'isoprène, a été mise en évidence lors d'une étude expérimentale de terrain (BEARPEX 75 km en aval de Sacramento; LaFranchi et al. 2009; Finlayson-Pitts et Pitts 2000, p. 218).

- Le nitrate peroxy-acétyle fait partie des peroxy-nitrates $RCOO_2NO_2$ (avec un "R") au sens plus large.

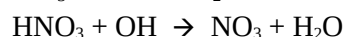
• Autres espèces réservoir, acide nitrique, HNO_3 , ...

Dieudonné (2013, p. 33) : "Les NO_x sont principalement détruits par réaction avec le radical hydroxyle (OH) pour former de l'acide nitrique (HNO_3) :



L'acide nitrique peut ensuite se dissoudre dans les nuages, avant d'être retiré de l'atmosphère par lessivage. Il peut également être déposé au sol (dépôt sec) et constitue ainsi un puits de NO_x .

Toutefois, l'acide nitrique peut également redonner du dioxyde d'azote par photolyse ou bien par réaction avec OH, suivie de la photolyse du radical NO_3 :



Or, en l'absence de nuages, l'acide nitrique possède un temps de vie plus long que le dioxyde d'azote. Il peut donc être transporté par le vent hors des zones d'émissions de NO_x , où sa destruction libérera des oxydes d'azote sous une forme plus réactive, c'est pourquoi on dit que l'acide nitrique est une espèce réservoir de NO_x .

Il existe d'autres espèces réservoir : l'acide nitreux (HONO), le pentoxyde de diazote (N_2O_5), les peroxy-alkyl-nitrates (PANs ou RO_2NO_2) ou les alkyl-nitrates (ANs, $RONO_2$). Certaines sont aussi des puits (e.g. N_2O_5 qui peut être hydrolysé une fois dissous dans les nuages)."

VI. Les chaînes d'oxydation diurnes, le couplage NO_x , HO_x , VOCs, O_3

VI-1. Un schéma simplifié de présentation Doussin (2003, p. 20-22)

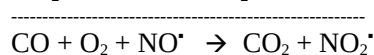
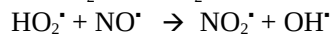
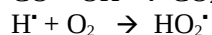
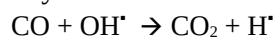
"Leur faible réactivité chimique leur confère des durées de vie dans l'atmosphère de 4 à 10 ans pour le méthane et de 1 mois à 2 ans pour CO". Mais ce sont des molécules simples aussi Doussin (2003, p. 20-22) a choisi de présenter le "schéma général des processus d'oxydation" avec elles. Car on retrouve ce schéma avec les COVs incomparablement plus réactifs, mais avec la grande variété desquels ça devient vite beaucoup plus compliqué à présenter.

"On relève trois situations distinctes, caractérisées par des niveaux de NO_x différents qui ont des conséquences différentes dans le déroulement des chaînes d'oxydations;" : **le 1) le cas général dans nos contrées, les 2) et 3) les cas limites, d'un côté ou de l'autre.**

1) Cas où les concentrations de NO_x sont moyennes, de l'ordre du ppb.

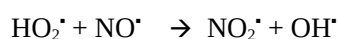
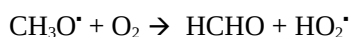
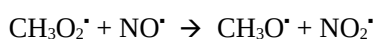
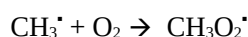
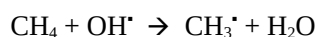
a) les émissions de NO sont proches [de la zone dont on parle] :

- Oxydation de CO :



(cinétique limitante, très lente dans ce cas)
(hydrogène peroxy)

- Oxydation de CH_4 [i.e. représentatif de l'oxydation des COVs = RH] :



lancement du processus radicalaire par
réaction entre $OH^\bullet$ et un COV;

- réaction de cinétique limitante -

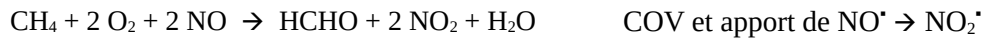
méthyl peroxy = $RO_2^\bullet$

méthyl alkoxyle = $RO^\bullet$,

et apport de $NO^\bullet$ - processus clé -

formaldéhyde et hydroperoxy

et apport de $NO^\bullet$ - processus clé -



"HCHO, formaldéhyde, est une mesure des produits d'oxydation des COV anthropogéniques et biogéniques" (Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 917).

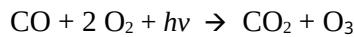
NO étant supposé ici être injecté en permanence la stationnarité NO_2/NO n'est pas établie. **OH^{*} est régénéré** donc le cycle peut se régénérer sur un autre COV [donc s'il y a des COVs disponibles...]. Mais cela dépendra de rapports de vitesses avec d'autres réactions concurrentes qui consomment l'agresseur hydroxyle OH^{*} ou son précurseur hydrogène peroxy HO_2^* . Par ailleurs les bilans montrent qu'il y a oxydation d'une ou plusieurs molécules de NO en NO_2 **sans consommation d'ozone**, ces réactions vont donc participer à l'accumulation d'ozone. Les composés carbonés eux, sont oxydés.

b) les émissions de NO sont éloignées [de la zone dont on parle, ex rural à distance d'une ville] :

Le monoxyde d'azote nécessaire à la poursuite des chaînes réactionnelles provient alors de la photolyse de NO_2 . Il faut rajouter la réaction :



Les bilans deviennent alors respectivement :



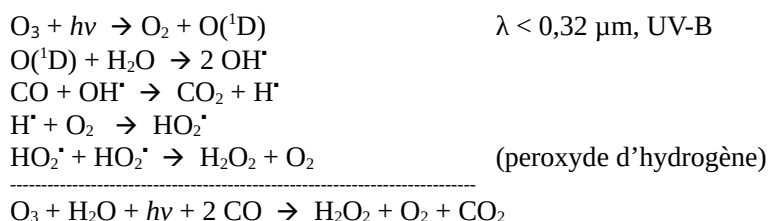
et



Il est alors encore plus net que l'effet de **production photochimique d'ozone due à l'oxydation des COVs** est catalysé par les oxydes d'azote (i.e. ne sont pas consommés, disparaissent de l'équation bilan).

2) Cas où les concentrations de NO_x sont très faibles (zones reculées de la planète)

Dans cette situation, il n'y a pas suffisamment de NO "fraîchement" émis ni suffisamment de NO_2 . Les réactions entre radicaux peroxy prennent alors de l'importance et vont constituer des **puits efficaces de radicaux**. Les chaînes d'oxydation sont alors extrêmement courtes et le système devient consommateur d'ozone. Pour CO on a :



3) Cas où les concentrations de NO_x sont très élevés (grosses villes et industries, centrales électriques fossiles-biomasse, aéroports...)

alors la réaction :



prend un rôle prépondérant et agit comme inhibiteur des cycles d'oxydation en consommant massivement des radicaux OH^{*}. C'est une réaction de terminaison supplémentaire. Les cycles d'oxydation par OH^{*} sont donc moins efficaces néanmoins le système reste producteur d'ozone.

VI-2. Revue

1) Sillman et al. (1990 p. 1838) : le **processus clé** pour aboutir à la formation d'ozone est la réaction :



l'hydroperoxy HO_2^* et l'hydroxyle OH^{*} étant tous les deux à hydrogène impair/odd-H (dont on sait qu'ils sont inter-convertibles par d'autres réactions), il n'y a pas là consommation des ces odd-H. Il n'y a pas consommation non plus d'oxygène impair, O ou O_3 . Par contre à cette étape, il faut un apport de NO^{*}. Ensuite au soleil :

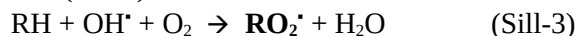


C'est le cas « 1) » (= concentration moyenne de NO_x) de Doussin ci-dessus. Et in fine NO^{*} n'est pas consommé, i.e. il joue le rôle de catalyseur.

Sharkey et al. (2008 p. 5-6). "... La lumière du soleil photolyse NO_2 et cela amène à une molécule d'ozone par NO_2 . En l'absence d'hydrocarbure, le niveau total de NO_x dans l'atmosphère détermine la quantité d'ozone qui peut être formé. Cependant, l'oxydation de l'isoprène par les radicaux hydroxyles de l'atmosphère peut aboutir aux radicaux peroxy (RO_2) qui peuvent convertir NO en NO_2 permettant plus de production d'ozone. D'autres réactions peuvent former HO_2 qui peut aussi convertir NO en NO_2 et générer le radical OH ... Tant qu'il y a des liens C-H, l'hydrocarbure résultant peut subir d'autres cycles pour faire encore plus d'ozone. L'effet net est la création de beaucoup de molécules d'ozone à partir d'une molécule d'isoprène."

2) Sillman et al. (1990 p. 1838), Picquet-Varrault (n.d. p. 21) Akimoto (2017, p. 321) : la réaction de **cinétique limitante** est la réaction de $\text{OH}^\bullet$, hydroxyle, avec :

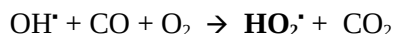
- soit avec un hydrocarbure : COV (= RH) :



(qui se fait $\text{RH} + \text{OH}^\bullet \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$ suivi de $\text{R}^\bullet + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{RO}_2^\bullet + \text{M}$, cette dernière rapide)

Pour le cas «1) a) » de Doussin, oxydation des COVs (RH), si c'est le méthane (CH_4) comme il l'a mis, la réaction est extrêmement lente (durée de vie 4 à 10 ans), mais si RH est par exemple l'isoprène, c'est rapide, durée de vie 1,4 heure.

- soit avec CO (lente) :



(qui se fait $\text{OH}^\bullet + \text{CO} \rightarrow \text{H}^\bullet + \text{CO}_2$ et de suite : $\text{H}^\bullet + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2^\bullet + \text{M}$)

"L'oxydation atmosphérique des hydrocarbures biogéniques apparaît comme source significative de CO au niveau global, comptant pour ~ 10 à 20 % du total." (Finlayson-Pitts et Pitts 2000, p. 234).

▪ Elles sont suivies de :



(qui se fait $\text{RO}_2^\bullet + \text{NO}^\bullet \rightarrow \text{RO}^\bullet + \text{NO}_2^\bullet$ suivi de $\text{RO}^\bullet + \text{O}_2 \rightarrow \text{R}'\text{CO} + \text{HO}_2^\bullet$)

R a perdu un Hydrogène, i.e. s'y forme une double liaisons, i.e. ça devient un carbonyle = aldéhyde ou cétone, ce qui peut être écrit comme ci-dessus $\text{R}'\text{CO}$, en sortant un C du R pour le signifier.

Dans la dernière étape, le radical alkoxy/alcoxy $\text{RO}^\bullet$, s'il est petit, réagit ainsi avec O_2 . Mais s'il n'est pas petit il peut se décomposer en un alcane et un radical alkyle ou s'isomériser en un autre radical et il y a aussi d'autre réactions atypiques. C'est une "étape clé du processus d'oxydation car elle détermine la nature et la distribution des produits d'oxydation ... mais malheureusement étape la moins bien connue !... D'où difficulté à prévoir la nature et les rendements des produits d'oxydation ! Besoin de nouvelles études au laboratoire ..." (Picquet-Varrault n.d. p. 24, 28).

▪ Dans ces deux présentes réactions de 1) et 2) les radicaux à hydrogène impair : $\text{OH}^\bullet$ et $\text{HO}_2^\bullet$, jouent un rôle clé d'où l'idée des *odd-hydrogen* mentionnée plus avant.

▪ Pison et Menut (2004, p. 975) : "Puisqu'il y a une **compétition entre les COVs et NO_x** pour la réaction avec les radicaux OH , le rapport COV-à- NO_x des émissions est un indicateur de leur influence possible sur la formation de l'ozone. Lorsque le rapport COV-à- NO_x est élevé, les radicaux réagissent principalement avec les COVs et la production d'ozone est finalement augmentée; lorsque le rapport COV-à- NO_x est bas, les radicaux réagissent principalement avec NO_2 et la production d'ozone est finalement freinée (Seinfeld et Pandis, 1998)."

● Schéma de l'oxydation des COVs

- Picquet-Varrault (n.d. p. 20->) en donne le déroulement suivant :

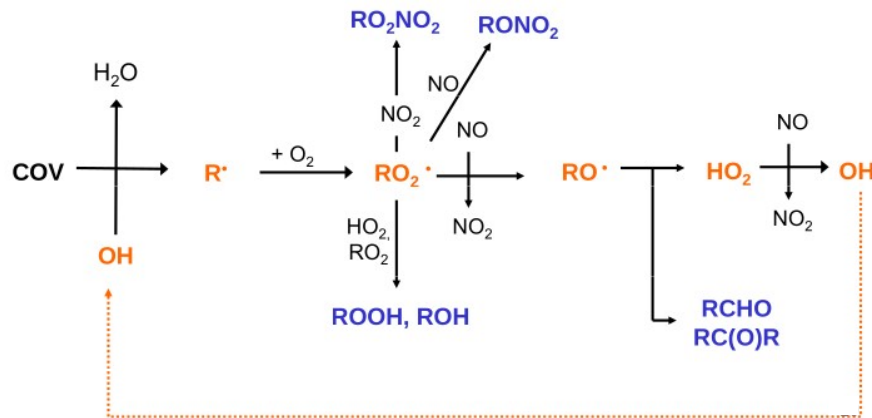


Fig. 20. (Picquet-Varrault (n.d, p. 20)

quatre étapes :

- 1) Formation de radicaux alkyle (R•) par arrachement d'H ou addition sur double liaison, étape cinétiquement limitante (durée de vie du COV → échelle spatio-temporelle) (OH• avec COV)
- 2) Formation d'un radical peroxy (RO₂•) par addition d'O₂,
- 3) Réduction du radical peroxy en radical alcoxy (RO•) par NO• responsable (processus clé, eq. Sill-1) de la formation ou de la consommation d'ozone (NO₂)
- 4) Evolution du radical alcoxy
cela peut être, réaction avec O₂ (formation HO₂•), décomposition (dont un radical), isomérisation (en un radical). Étape qui détermine la nature des produits, et donc l'impact environnemental mais la moins connue en dehors des COVs les plus simples (alcane, petits alcènes).

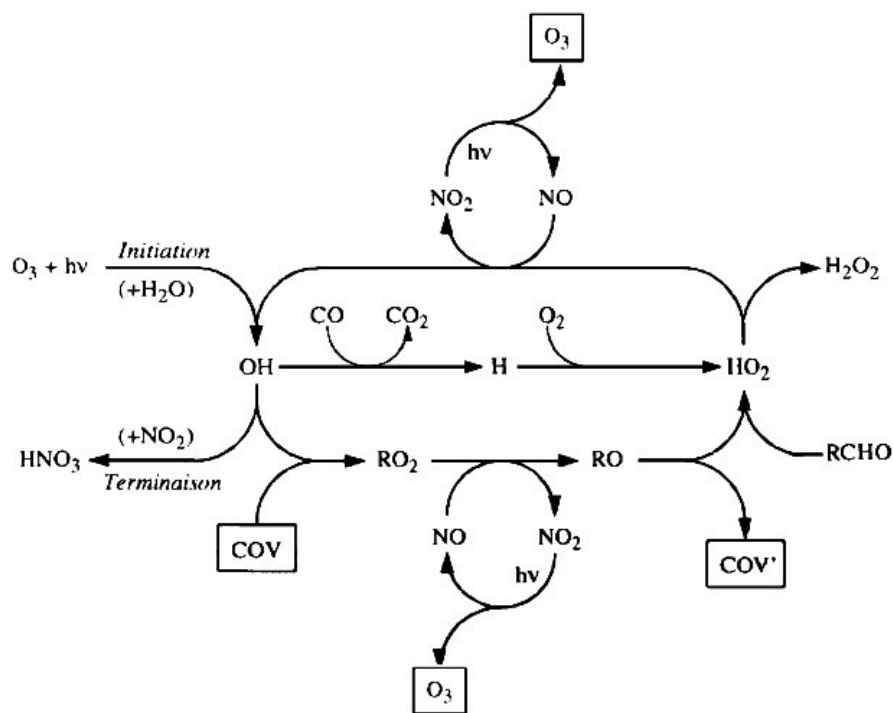


Fig. 21. "Schéma simplifié du cycle d'oxydation des COV par OH et son impact sur l'ozone troposphérique" (Doussin (2003, p. 22).

O₂ étant à disponibilité dans l'atmosphère n'est pas figuré

▪ Doussin (2003, p. 22) donne le schéma de la Fig. 21. La boucle rapide (s'il y a des COVs = RH) est celle RO₂• – RO• – HO₂•. On voit que à deux reprise, si NO• est suffisamment présent, l'oxydation des COVs contribue à la production d'ozone, O₃. La deuxième dépend notamment de l'évolution du radical alcoxy (RO•),

▪ Finlayson-Pitts et Pitts (2000 p. 191) : "... dans la troposphère les radicaux alkyles [donc issus des COVs] sont tous convertis en radicaux peroxy, RO_2^* . RO_2^* réagit avec NO sauf dans les régions éloignées où la concentration de NO est de l'ordre de ~ 40 ppt ou moins. La réaction convertit NO en NO_2 et donc agit comme source de O_3 par la photolyse de NO_2 . Pour les radicaux peroxy plus gros, une portion substantielle de la réaction $\text{RO}_2 + \text{NO}$ donne aussi le nitrate alkyle stable RONO_2 ... Le radical alkoxyle, RO^* , généré par les réactions de RO_2 peut réagir avec O_2 , se décomposer ou subir une isomérisation, ce qui dépend de la structure du radical."

• Illustration

Donc, lorsque des COVs sont ajoutés au cycle de Leighton, Akimoto (2016 p. 321) : "Dans ce système de réaction, NO formé en réaction de photolyse retourne à NO_2 en réagissant préférentiellement avec HO_2 et RO_2 ... sans consommer de O_3 . O_3 est formé de nouveau à partir du NO_2 reformé par l'oxydation de NO en NO_2 , et donc O_3 s'accumule pour aboutir en une concentration élevée parce que le cycle se fait de nombreuses fois."

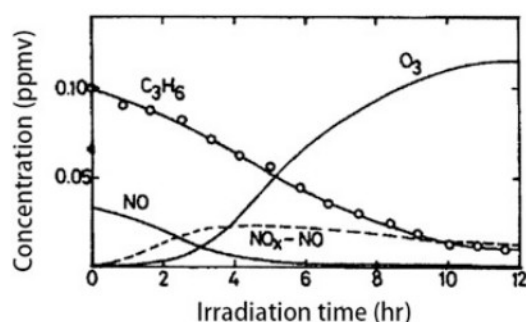


Fig. 22. Profils temporels des rapports de mélange O_3 , NO, C_3H_6 et $\{\text{NO}_x - \text{NO}\}$ lors d'une irradiation en simulation solaire de NO_x et C_3H_6 dans l'air d'une chambre à smog (Akimoto, 2016, p 320).

L'expérimentation en chambre à smog le montre : Fig. 22 : départ à 34 ppbv NO_x (33 NO et 1 NO_2) et un rapport de mélange élevé de 100 ppbv du COV propylène, C_3H_6 (un alcène simple). On voit que la production de O_3 est bien plus élevée que la concentration de départ de NO_x : faire la comparaison avec le cycle de Leighton en Fig 13 où c'est tout l'inverse. Dans Fig. 22, les composés de l'azote qui ne sont pas du NO sont regroupés dans $\{\text{NO}_x - \text{NO}\}$. C'est essentiellement NO_2 jusqu'au maximum de la valeur puis avec le temps il y a le PAN et acide nitrique. C'est d'ailleurs pour cela, parce ces derniers soustraient du NO_x actif que la production de O_3 cesse de s'accroître en fin d'expérience. La diminution du COV C_3H_6 s'effectue par les réactions avec le radical OH^* (comme CH_4 ci-dessus dans Dullin) et aussi O_3 (qui est réactif sur les alcènes) (Akimoto 2016, p. 321). Il a fallu un certain temps pour atteindre le maximum de O_3 : "la vitesse de formation de O_3 , $P(\text{O}_3)$ est proportionnelle à la concentration de HO_2 et RO_2 et la réaction de OH avec RH... est l'étape limitante de vitesse pour la vitesse de formation des radicaux peroxy. Comme on le déduit de l'expérience en chambre, la concentration de OH est presque constante lorsque le rapport COV/ NO_x dépasse une certaine valeur (COV en excès ou NO_x -limité) et donc la vitesse de réaction de OH et COV est presque proportionnelle à la concentration COV..." (Akimoto 2016, p. 322).

▪ Les choses (naturelles réelles...) se compliquent singulièrement lorsqu'on regarde le vaste éventail de COVs s.s., Picquet-Varrault (n.d. p. 6) : "Au total environ 2400 COV recensés, 700 COV non fonctionnalisés, 1700 COV fonctionnalisés [i.e. avec fonction cétone, aldéhyde, alcool, et.]. Mais on estime à 10 000-100 000 le nombre total de COV dans l'atmosphère."

VI-3. Les isoplèthes d'ozone

Le bassin de Los Angeles fermé par de hautes montagnes du côté terre était devenu "le" lieu emblématique du SMOG dans les décennies d'après guerre. Après bien des mesures pour limiter la pollution, la surprise dans les décennies 1980s-1990s a été que c'est les dimanches que la pollution ozone était la plus élevée, lorsque les NO_x et VOCs étaient les plus faibles. On savait d'expérimentations que la formation de l'ozone était en lien avec les concentration en COVs et NO_x .

Parallèlement, des études expérimentales plus élaborées étaient en cours, et notamment avec une vaste chambre à SMOG extérieure à la University of North Carolina, UNC, à Chapel Hill, de pair avec les tentatives de modélisations simplifiées et toujours des petites chambres intérieures expérimentales à smog

(dont les résultats doivent être corrigés relativement à un atmosphère libre, interactions avec surfaces) faites ailleurs.

Observations-en-expérimentations et modèles de calcul des valeurs du bilan ozone produit ont commencé à préciser des domaines de comportement. Cela peut être exprimé de manière concise sur un diagramme de valeur de concentration maximale d'ozone atteinte pour des concentrations initiales de COVs vs NO_x de mélange dans l'air. On peut alors dessiner des lignes de valeur constante qui lient des points qui correspondent à des conditions initiales variées, des isoplèthes : Fig. 24.

Pour fabriquer un tel type de diagramme à partir d'expérimentations, il faut faire une série de mesures en gardant un paramètre fixe, par ex. le COV, qui en Fig. 23, est le méthyl heptane (C₈H₁₈) gardé constant à 3 ppm, alors qu'on relance successivement la manip pour différentes valeurs de départ de l'autre paramètre, NO₂ de vers 0,1 à 100 ppm. Cela a été fait dès 1954 par Haagen-Smit et Fox dans une petite chambre de 5 litres, chaque mesure était faite sur 10 heures en lumière artificielle, ou 3 heures en lumière naturelle. Ensuite ils recommençaient la série de mesure en changeant le premier paramètre, i.e. COV, une valeur d'un cran au dessus, et ainsi de suite.

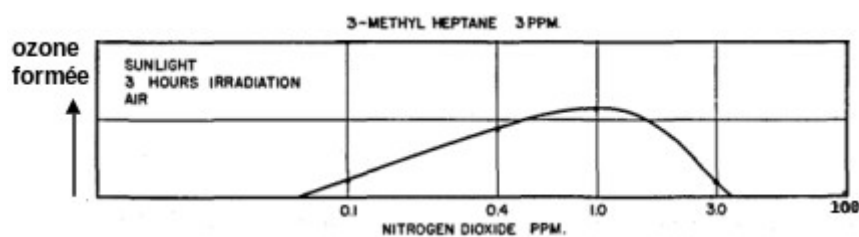


Fig. 23. Exemple de résultat d'expériences d'ozone produit, en ordonnée, en faisant varier un paramètre, ici NO₂ de valeurs de départ entre < 0,1 et 100 ppmv, en abscisse (notez échelle logarithmique), pour une valeur de COV constante, ici méthyl heptane à 3 ppm, dans une petite chambre artisanale de 5 litres exposée au soleil pour des durées de 3 h; de Haagen-Smit et Fox (1954), modifié. La valeur O₃ maxi augmente jusqu'à une situation de départ de 10 ppm NO₂ puis chute. Il faut recommencer la série avec d'autres valeurs de COV.

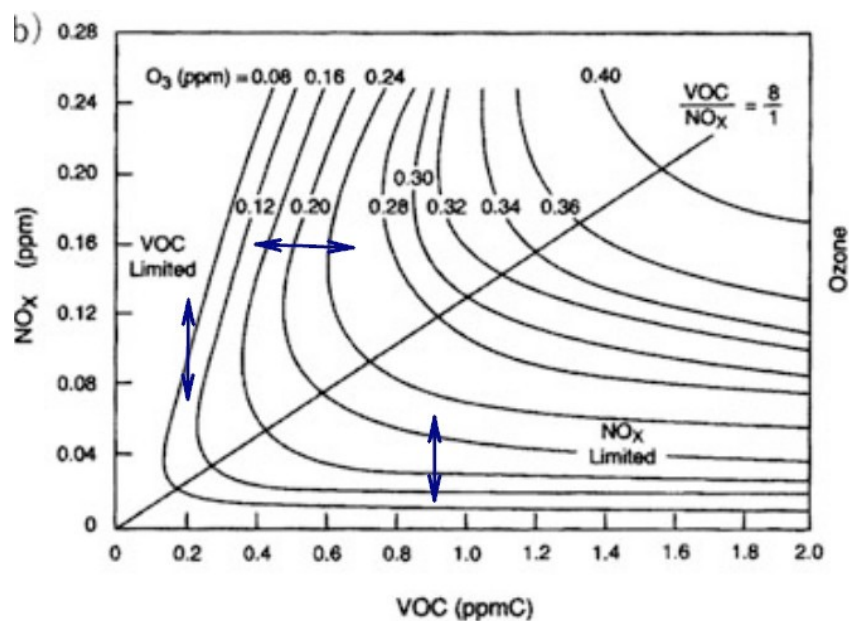


Fig. 24. Isoplèthes de l'ozone pour la concentration maximale atteinte, ici calculée pour un mélange de COVs par modèle EKMA (Empirical Kinetic Modeling Approach) avec un temps d'irradiation limité pour simuler l'ozone journalier (reproduit in Akimoto 2016, p. 324). Les valeurs des COVs et NO_x sur les axes sont des valeurs initiales alors que celles de l'ozone sont celles atteintes au bout du temps d'irradiation appliqué ou considéré dans le modèle. Dans la partie dite "NO_x limité" au Sud de la dorsale la concentration finale d'ozone dépend presque exclusivement de NO_x (flèche bleue verticale en bas). Dans la partie dite "COV limité" au Nord de la dorsale, la concentration finale d'ozone dépend fortement des COV (flèche bleu horizontale), et dans une moindre mesure de NO_x, flèche bleue verticale, où une augmentation de NO_x peut conduire à moins d'ozone et vice-versa.

Lorsque plus tard des modèles numériques existeront, de tels diagrammes seront établis par calcul. Cela représente alors une situation théorique forcément très simplifiée : via les réactions à l'état des connaissances du moment, des choix... Sont imposées l'intensité lumineuse (ou sa manière de variation), la dilution, la manière dont les polluants sont introduits dans le modèle..., supposés simuler une situation géographico-anthropique donnée.

Ce diagramme des isoplèthes est différent lorsque construit sur les données expérimentales en chambre à smog lorsque la durée d'irradiation est longue, et que donc le maximum O_3 (que l'on utilise) a été bien identifié comme dans la Fig. 23. Dans ce cas les deux branches formant la dorsale sont quasiment à angle droit (avec un angle arrondi), i.e. celle au dessus de la dorsale, en "COV-limité" étant pratiquement parallèle à l'axe NO_x , donnant que la variation de NO_x n'a plus d'effet : l'augmenter ne diminue pas la production d'ozone, le diminuer n'augmente pas la production d'ozone.

Si celui en Fig. 24 diffère des diagrammes isoplèthes sur expérimentations longues, cela vient d'un temps d'irradiation imposé plus court sensé représenter le déroulement d'une journée. *"En général, lorsque l'irradiation est terminée en quelques heures, l'ozone n'a pas encore atteint l'ultime maximum, ce qui tend à donner une pente positive plus grande aux isoplèthes du côté des NO_x élevés et à donner un diagramme montrant un accroissement d'ozone avec un décroissement de NO_x ."* (Akimoto 2016, p. 324).

▪ *"Le digramme d'isoplèthes ozone montré en Fig [≈ 24] illustre la dépendance de la production de O_3 sur les quantités initiales de VOC et NO_x . La dorsale ozone sur les diagrammes isoplèthes correspond au maximum de la concentration O_3 qui puisse être atteint à un niveau donné de COV. Le rapport COV/ NO_x de la ligne de crête est d'environ 10 à 12. La longueur de chaîne du radical OH, qui est le nombre de fois qu'un nouveau radical OH est régénéré via la chaîne de propagation de radicaux avant qu'il ne soit détruit, atteint un maximum à ce rapport COV/ NO_x . Ainsi la dorsale correspond au rapport COV/ NO_x auquel O_3 est formé de la manière la plus effective. Au dessus de la crête une réduction de NO_x diminue le taux auquel OH et HO_2 sont enlevés par la formation de HNO_3 et amène à un accroissement du maximum O_3 . Cette région est communément décrite en tant que "COV-limité" (i.e. abaisser COV réduit O_3 de la manière la plus effective). "NO_x-disbenefice" réfère à la situation où la réduction de NO_x conduit à une augmentation d'ozone [pas le bénéfice attendu de l'effort]. Ce disbenéfice ne se produit que dans la région "COV-limité". En dessous de la crête, aux concentrations basses en NO_x , il y a une grande région où diminuer NO_x réduit O_3 le plus effectivement et où une grande réduction en COV n'a pratiquement pas d'effet sur le maximum O_3 . Cette région est décrite comme "NO_x-limité". Une diminution de NO_x au dessus de la dorsale augmente l'ozone alors qu'une diminution sous la dorsale diminue l'ozone."* (Fujita et al., 2002, p. 15).

▪ Les unités de la Fig. 24 sont des ppm, une grande unité pour ces molécules dans l'atmosphère, à multiplier par 1000 pour les avoir en ppb. Sillman et al. (1990) adoptent comme valeur pour séparer les "régimes"-ozones fonction de NO_x :

"hautes concentrations de NO_x " : > 4 ppb

"basses concentrations de NO_x " : ~ 0,3 - 2 ppb.

On voit que la Fig. 24 (le premier intervalle allant à 0,04 ppm soit 40 ppb) est calibrée pour des zones de forte pollution, les campagnes étant en général en temps normal, même aux USA, en régime "basse concentration de NO_x " soit tout à la base. On lit alors que selon ce type général de diagramme, la concentration de COVs n'a pas d'influence, alors que celle de NO_x est forte sur la production d'ozone.

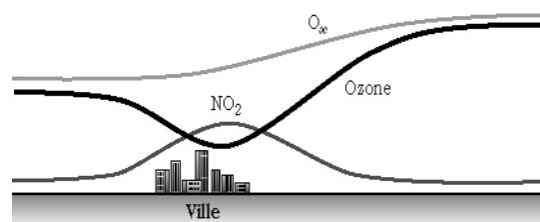


Fig. 25. In Marécal (2014, sl. 39), O_x : cumul oxygène libre. La génération d'ozone est dépendante de la concentration en NO_2 , cf. Fig. 24, Plus de NO_2 peut conduire à moins d'ozone [cas « 3 » de Doussin en § VI-1)], une agglomération industrielle est alors moins polluée en ozone que son panache aval, ce qui est effectivement observé (ex. Pison et Menut 2004). On pourrait aussi imaginer dans certains endroit lors de certaines conditions météo qu'une forte pollution ozone d'origine agricole arrive de la droite...

▪ Cela explique a priori qu'on a moins d'ozone dans une zone polluée (aéroport, ville, centrales électriques et zones industrielles...) que plus loin dans son panache aval. Vous croyiez votre petit coin loin de ces choses, idyllique, or surprise, la pollution ozone de ce petit coin "idyllique" est nettement plus forte qu'à Roissy ! (Fig. 25).

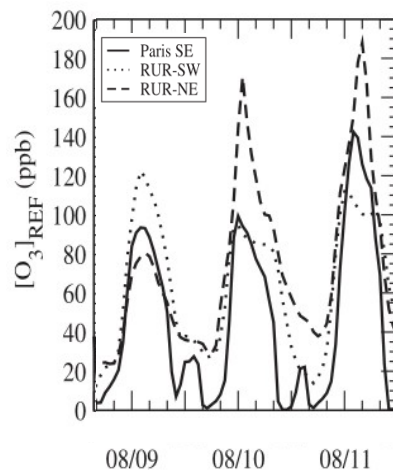


Fig. 26. Exemple de la différence de concentrations ozone calculées entre une zone urbaine de Paris ("Paris SE" ligne pleine) et les zones rurales sous le vents, au SW en pointillés, au NE en tiretés, pour les situations des 09, 10 et 11 août 1998 avec le programme chimie-transport CHIMERE sur les mesures de AIRPARIF. Les 10 et 11, il prévoit dans des zones rurales, jusqu'à 50 à 70 ppb d'ozone en plus que dans la ville, avec un total O_3 très élevé de 170 à 190 ppb; de plus il prévoit un reste d'ozone la nuit en campagne, quasiment pas dans Paris; repris de Pison et Menut (2004, fig. 6, partiel).

▪ Ces diagrammes isoplèthes ont été et sont utilisés pour les zones urbaines aux USA, afin d'aider à la décision environnementale en ville.

Ceux issus de données d'expériences sont réels mais d'application limitées dans l'atmosphère réel, servent à la compréhension qualitative. Ceux numériques de type Fig. 24 cernent des conditions plus réelles mais leur justesse ne peut être complètement validée. Des données manquent pour les COVs, sur les évolutions verticales, les concentrations de OH et OH_2 sont mal connues...

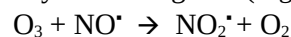
- Les mesures prises pour la ville, vont peut-être aggraver les conditions dans son panache aval à quelques heures de transport où les conditions ne seront plus les mêmes.

- Par ailleurs, on ne voit pas par exemple de tels diagrammes visant la problématique de production d'ozone diffuse d'origine purement rurale (ou des réactions se produisent dans, au contact du, sol, influence de récoltes sur pied ou sol nu, grande dépendance de l'humidité, etc.), c'est un domaine ignoré des grands organismes d'État.

- Aussi ce n'est guère approprié non plus au delà de la journée (chimie de nuit, etc.).

VII. Chimie nocturne

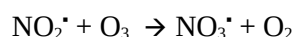
Dès lors que la nuit tombe, d'une part les réactions qui produisent l'ozone sont absentes, d'autre part celles qui en consomment demeurent, telle que du cycle de Leighton (Fig. Lei.) :



Par ex. on voit [ici](#) en § IX, que (dans le cadre de cette réaction uniquement) la durée de vie, τ , de NO pour un rapport de mélange O_3 de 50 ppb et à 25°C, est d'une quarantaine de secondes.

▪ Doussin (2003, p. 27) : "Avec le crépuscule les cycles de production d'ozone et de radicaux hydroxyles s'arrêtent. La nouvelle situation photochimique de la troposphère permet l'accumulation de radicaux nitrates dès les premiers instants d'obscurité... NO_3 est un oxydant puissant qui peut «attaquer» les composés organiques volatils."

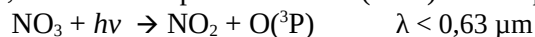
Vrekoussis et al. (2003, p. 3136, 3142) : "La source majeure de NO_3 est l'oxydation du dioxyde d'azote (NO_2) par l'ozone (O_3) [réaction lente] :



Le taux de production... est égal 0,0072 ppbv NO_3 par heure, pour 0,5 ppbv de NO_2 et 50 ppbv de O_3 à 25°C, conditions typiques de la zone Méditerranéenne pendant l'été. (...) NO_3 augmente pendant le coucher du

soleil et atteint jusqu'à plusieurs dizaines de pptv pendant la nuit.". La Fig. 14 donne leurs mesures de NO₃ en été en Crète.

Mais de jour, s'il est aussi formé, en même temps il est détruit (~ 5 s) surtout par la réaction :



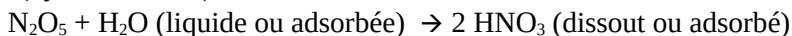
Les estimations du rapport de mélange de NO₃^{*} sont de l'ordre de 0,1 ppt la journée et de 5 à plusieurs centaines de ppt au pic en milieu de nuit. Mais ce rapport chute lorsque l'humidité relative augmente.

▪ Un équilibre rapide s'établit avec le NO₂^{*} qui n'a pas encore réagi avec O₃ et N₂O₅ (Doussin (2003, p. 35-6) :



mais équilibre très dépendant de la température, qui penche vers l'hémipentoxyde d'azote avec le froid, c'est alors un puits pour les radicaux nitrates, alors que à l'inverse la chaleur thermolyse l'hémipentoxyde.

N₂O₅ réagit avec l'eau (hydrométéores) :



▪ Le radical NO₃^{*} oxyde les alcanes (surtout ceux > C₄) : RH + NO₃^{*} → R^{*} + HNO₃, cependant la réaction est lente; par contre, Doussin (2003, p. 38, 41) : "Les vitesses de réaction avec le radical nitrate sont telles que l'oxydation nocturne est, pour la plupart des alcènes, la voie d'oxydation majoritaire parmi l'ensemble des processus atmosphériques. (...) ... Il s'agit du devenir principal d'un grand nombre de composés insaturés ou poly-insaturés, et d'autre part parce qu'ils conduisent à des produits peroxy-nitrés dont le rôle de réservoir de NO_x est avéré ou à des composés polynitrés dont la toxicité est grande."

NO₃^{*} réagit également sur les aldéhydes RCHO pour donner HNO₃ et (+ O₂) un radical peroxyacyle RC(O)OO^{*}, celui des PANs mais qui, par manque de NO^{*}, réagira avec RO₂^{*} par exemple (Doussin 2003, p. 42-3).

Doussin (2003, p. 54) : "De nombreuses voies dans la chimie troposphérique de NO₃ conduisent à la formation d'acide nitrique, qu'il s'agisse de sa production directe par les différentes réactions d'arrachement d'hydrogène sur les composés organiques volatiles ou par l'hydrolyse hétérogène de l'hémipentoxyde d'azote. L'acide nitrique, massivement formé au cours des processus de chimie nocturne, ne présente que très peu de puits chimiques... il est donc principalement éliminé du réacteur atmosphérique homogène par dépôt sec ou par dissolution et contribue ainsi à l'acidification des précipitations."

▪ Finlayson-Pitts et Pitts (2000, p. 218) : "Les réactions nocturnes des biogéniques [COVs] avec NO₃^{*} sont aussi importantes... beaucoup de ces réactions sont très rapides, conduisant à des durées de vie relativement courtes des biogéniques la nuit. Pour le α-pinène, par exemple, la durée de vie pour une réaction avec 50 ppt de NO₃^{*} n'est que de ~ 2 minutes. De nouveau les réactions produisent un nombre de produits multi-fonctionnels, dans ce cas beaucoup d'entre eux contenant le groupe nitrate."

▪ Doussin (2003, p. 24) : "Ozonolyse des alcènes : Ces processus ne concernent pas seulement la chimie atmosphérique diurne puisqu'ils ont lieu aussi la nuit et y prennent même une importance relative accrue avec la disparition des processus liés à la présence d'OH."

▪ Finlayson-Pitts et Pitts (2000, p. 199) : "... les réactions O₃ - alcène pourraient être une source importante de radicaux libres à la tombée de la nuit et pendant la nuit lorsque les sources de OH^{*} par photolyse sont minimales. Par exemple, Paulson et Orlando (1996) ont prédit que ~ 10-15 % de la production totale de radicaux pourrait être les réactions O₃ - alcènes dans une zone rurale typique au Sud-Est des États-Unis... on s'attend à ce que cette réaction soit le plus important de nuit."

▪ Et le nitrate NO₃, et l'hémipentoxyde/anhydride nitrique N₂O₅, sont pris par l'humidité ou se déposent à sec (Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 184 écrivent que les pics de nuit de NO₃ sous certaines conditions peuvent être de 300 ppt). L'ozone aussi réagit sur n'importe quelle surface par oxydation. Selon Tressol (2008, p. 20) 30 % des pertes d'ozone auraient pour origine la déposition au sol. Aussi près de la surface la "durée de vie" de l'ozone, O₃, est d'une dizaine d'heures. Sa teneur est la plus basse vers 06h du matin.

Troposphère générale

VIII. Les concentrations d'ozone dans la basse troposphère ont augmenté

▪ La mesure moyenne, jugée fiable, de l'ozone à Paris-Montsouris de 1876 à 1905 était dans l'intervalle 5 à 15 ppb (Kley 1994). Finlayson-Pitts et Pitts (2000 p. 780) : "Toutes les mesures précoces montent à 10 ppb, alors que 30-40 ppb est une concentrations ozone typique trouvée pratiquement n'importe où dans le monde aujourd'hui." (Fig. 27). Dans tous les cas les mesures sont plus fortes en été mais la variation elle-même semble avoir augmenté.

Cette concentration atteint à certaines heures des canicules françaises actuelles, cela peut-être à l'échelle de bassins, un niveau, $180 \mu\text{g}/\text{m}^3 \approx 90 \text{ ppb}$, 9 fois la valeur moyenne des mesures Paris-Montsouris de 1876 à 1905.

Selon l'UNEP/ILO/WHO (1997) : "*Dans les grandes villes avec des climats ensoleillés et une mauvaise dispersion des émissions (e.g. Los Angeles et villes de Mexico), des concentrations O_3 en excès de 200 ppb ne sont pas rares.*". Le cas de l'agglomération de Mexico, 16 municipalités, 22 millions d'habitants (deux fois la population de la Suède) à la latitude de 19° , zone subtropicale, est spécifique à cause de son altitude, 2240 mètres (et devrait être plutôt traité dans le chapitre suivant sur la troposphère libre) au sein d'une large vallée. A un moment donné la radiation UV solaires y est plus intense, par contre les nuits y sont froides. Los Angeles (cuvette fermée coté terre par de hautes montagnes) a été le symbole du smog mais on voit en § XIII que le problème le plus aigu est plutôt aujourd'hui près de zones agricoles.

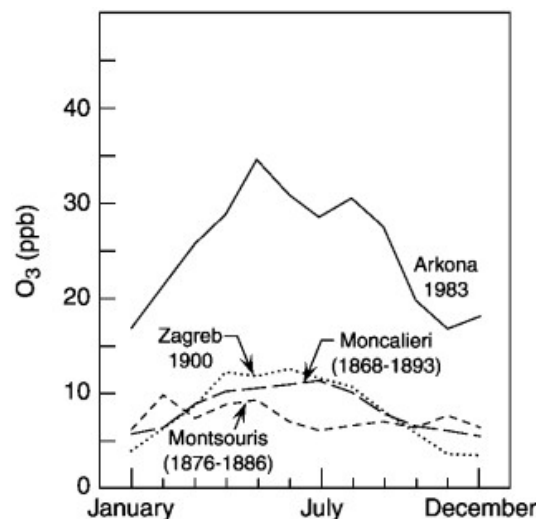


Fig. 27. Moyennes mensuelles de concentration O_3 à Moncalieri, Italie, Montsouris, France, et Zagreb, Croatie dans la période 1868-1900, et Arkona, île de la mer Baltique, en 1983 (in Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 781).

Par ailleurs Pison et Menut (2004, p. 977) qui ont étudié l'impact spécifique des 3 aéroports parisiens sur la régions parisienne en gros ($150 \times 150 \text{ km}$), jusqu'à une altitude de 3000 m lors de la courte période du 07 au 11 août 1998, trouvent une diminution du niveau d'ozone sur et les zones proches des aéroports (car zone très enrichie en NO_x , CO) mais : "Les différences positives se trouvent dans les zones plus lointaines... Cet accroissement en concentration d'ozone qui atteint jusqu'à 10 ppb...", i.e. ce sont les campagnes en aval qui ont l'excès du aux gens qui voyagent en avion par exemple.

▪ Les mesures de Atmo Grand Est, donc dans la *Couche limite atmosphérique CLA (planetary boundary layer, PBL)*, montrent une élévation de la concentration d'ozone avec l'altitude. C'est peut-être le cas déjà à Houdelaincourt, Sud Meuse, qui est à 395 m. D'autres stations rurales à ces petites altitudes, montrent aussi des concentrations plus élevées que dans les zones basses peuplées, exemple Saint-Nazaire-le-Désert perdu au centre de la Drôme (altitude 580 m), et de Revin, qui avait aussi été sélectionnée pour sa ruralité, dans les Ardennes (station nationale MERA, altitude 390 m).

Si l'on s'élève encore, station Atmo Grand Est du col de la Schlucht vers 1220 m en plein cœur du massif des hautes Vosges, on monte d'un cran en quantité ozone. Le *niveau moyen* de 2015 y a été de $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$ [40

ppb] à comparer à 61 pour Houdelaincourt et 56 pour l'Agglomération nancéienne (Air Lorraine 2016, p. 43). En 2017 ces chiffres ont été respectivement de 74, 63 et 57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et Atmo Grand Est (2018, p. 32) commente :

« Cette observation est cohérente avec la littérature et avec les mesures antérieures qui montrent que les zones rurales et de moyenne montagne présentent généralement des teneurs moyennes d'ozone plus élevées. » et : « Concernant le site localisé dans les Hautes Vosges, l'altitude (perturbations et proximité de la troposphère libre) favorise la ré-alimentation par le fond d'ozone atmosphérique. ».

- Sur l'intervalle 1995-2008, Sicard et al. (2009) ont trouvé un accroissement de la concentration d'ozone au dessus de 1000 m d'altitude, entre + 1,75 et 4,05 % selon le paramètre statistique utilisé.
- La mesure de la concentration d'ozone n'est pas difficile (Annexe A-1) mais on verra qu'elle est peu dense en France (Fig. 41). De plus, contrairement aux températures très médiatisées d'avance (mais qui peuvent être démenties, ex. [ici](#) : Fig. 19 versus Fig. 21), à part un endroit ou deux (dont Atmo Grand-Est) il n'y a pas d'accès évident des mesures d'ozone pour le public. En général on apprend, une brève fois (souvent après coup) qualitativement qu'il y a, ou a eu, un niveau d'ozone qui atteint le "seuil d'information". Or cela correspond déjà à un niveau de pollution qu'on peut considérer comme toxique de 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

IX. Variations d'ozone (et NO_x) dans la troposphère libre, les avions

Nomenclature : la *troposphère libre* est le nom donné à la troposphère au dessus de la *Couche limite atmosphérique* CLA (*planetary boundary layer*, PBL) et s'étend de, disons, de 2000 m jusqu'à la tropopause.

La limite prise comme tropopause varie selon les travaux. Il peut s'agir d'une altitude, d'une température, d'une valeur arbitraire du rapport de mélange de l'ozone... qui ne sont pas équivalentes.

L'altitude de la tropopause est changeante, ne soit-ce que avec la saison, aussi avec la météo, avec la latitude..., disons de 8 à 18 km, i.e. de 300 à 80 hPa.

Lorsqu'on voit dans la littérature scientifique un profil vertical multi-annuel (statistique ou dit "climatique") du rapport de mélange de l'ozone jusqu'à 11km (par mesures d'avions par ex.), la partie haute peut être du mélange troposphère-tropopause_basse stratosphère, surtout plus on remonte en latitude où la limite entre troposphère et stratosphère est plus basse.

La stratosphère est quelque chose de distinct. Elle devient vite considérablement plus riche en ozone au delà de la tropopause et se réchauffe petit à petit jusqu'à la stratopause.

- Thouret et al. (2006) analysent les mesures de MOZAIC (Measurement of OZone and water vapour by Airbus In-service airCraft; avions civils équipés) sur 10 ans. Comme limite de la tropopause elles/ils adoptent cette fois la "vorticité potentielle"*, PV, sa valeur de 2 pvu, PV calculée sur la grille du modèle ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts disponible toutes les 6h).

* La "vorticité potentielle" est un paramètre calculé sur la "température potentielle" (Θ). De même que la température potentielle réfère à ce que la température change avec une expansion ou compression adiabatique (i.e. sans échange d'énergie), la dite "vorticité potentielle" calculée réfère au fait que la vorticité d'une parcelle change avec la latitude (f) et la stabilité statique ($-\partial\Theta/\partial p$). On peut montrer que c'est le rapport de la vorticité absolue sur la hauteur d'une colonne comprise entre deux surfaces de température potentielle (ex. [là](#)).

L'air de la troposphère a des valeurs de ~ 1 pvu alors que l'air stratosphérique à une valeur ~ 4 pvu et au dessus; la plupart des études prennent 2 pvu comme valeur définissant la tropopause dynamique.

Dans la troposphère, au dessus de la couche limite, la valeur du rapport de mélange de l'ozone augmente régulièrement avec l'altitude jusqu'à la troposphère supérieure. Si en Fig. 27 on allait de ~ 20 à < 35 ppb (Baltique 1983), pour la haute troposphère Thouret et al. (2006) donnent comme moyennes sur 10 ans : de 45 ppbv en hiver à 80 ppbv en été : Fig. 28 (pour la tropopause elles/ils donnent de 65 à > 110 ppbv, ensuite dans la stratosphère le rapport de mélange augmente vite).

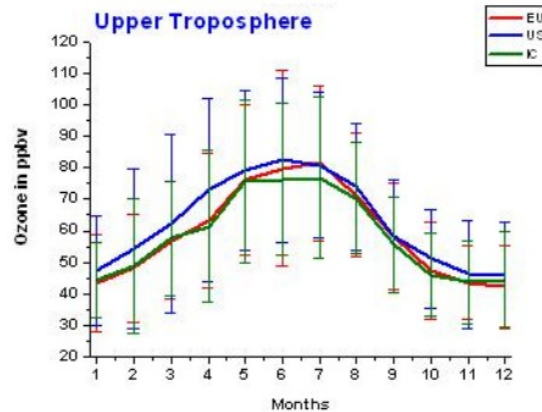


Fig. 28. "Cycle saisonnier de l'ozone... pour... la troposphère supérieure... sur les trois régions sélectionnées, Europe, Est des USA, Islande.. les moyennes ont été faites pour couvrir toute la période échantillonnage : août 1994 - décembre 2003." (Thouret et al. 2006, p. 1039).

- La répartition verticale de l'ozone est lisible aussi dans la météorologie. Weber et Prévôt (2002, p. 4-6) : "Cela confirme que le Foehn du Nord transporte les masses d'air de haute altitude au dessus de la crête alpine jusqu'en bas dans la couche limite*. Les jours avec le Foehn du Nord, les cycles annuels de l'ozone sont très similaires à Jungfraujoch [3580 m] et Mendrisio [pied des Alpes coté italien], environ 40 ppb en hiver et 60 ppb en été. Comparé à l'ensemble total de données à Mandrisio, ces valeurs sont, à températures comparables, hautes en hiver et très basses en été, quand les concentrations d'ozone souvent dépassent 120 ppb pendant la journée. En contraste, durant les nuits, le Foehn du Nord provoque une augmentation de la concentration d'ozone près du sol pendant toute l'année." [le Foehn du Nord n'est pas très fréquent : ~ 4-10 %]. On notera au passage que la pollution ozone des basses couches coté plaine du Pô n'est pas lorsque les pollutions de type industriel-chauffage sont les plus élevées en hiver mais en été lorsque le soleil tape et que la biosphère (anthropique de cette régions agricole ou naturelle) est active.

* boundary Layer.

● Arrivées en partie haute, venues de la stratosphère

Des intrusions de la stratosphère donc riche en ozone dans le sommet de la troposphère ont été mises en évidence. Finlayson-Pitts et Pitts (2000 p. 241) : "... Dias-Lalcaca et al (1998) ont menés des mesures de NO, NO₂ et O₃ dans la région de la tropopause des vols des aéronefs passagers commerciaux. Des régions à ozone très élevée, jusqu'à 450 ppb, ont été rencontrés simultanément avec des concentrations NO_x plus hautes. Cela a été attribué à de l'air d'origine stratosphérique."

Il y a des échanges troposphère-stratosphère via les zones de cumulo-nimbus qui vont à, ou dépassent, la tropopause avec des descentes, ou plis, d'air stratosphérique autour (pourrait-être lié à un vortex cyclonique qui se forme au Nord des gros AMP par exemple), parfois échantillonnées par avion (et qui sont attendues à une plus grande échelle avec les cyclones).

Des descentes d'air stratosphérique sont décelées de temps à autres au niveau de la chaîne alpine (ex. Gandino et al. 1990).

Les éclairs sont aussi supposés être à l'origine d'ozone dans la troposphère (mais comment différencier de celui amené de la stratosphère ?; Pan et al. 2014). Et au niveau planétaire global des passages sont modélisés entre stratosphère et troposphère (dissipation de turbulence, équilibre entre hémisphères en hiver et en été, diffusion, etc., mais par contre ces modèles sont incapables de traiter des cumulo-nimbus qui composent dépressions et cyclones, et ce qui se passe autour...).

Ces sources naturelles sont donc très difficiles à estimer.

● Au niveau des avions

- Brasseur et Solomon (1986 p. 405-6) : "La combustion dans les moteurs d'avions produit un nombre d'effluents qui sont injectés dans l'atmosphère à des altitudes entre 6 et 13 km... [parlant des modèles, de leur évolution] ... Les effets d'émissions NO_x sur l'ozone... dépendent directement de l'altitude des vols d'avions; des émissions de haute altitude [stratosphère] pourraient réduire la colonne d'ozone mais des émissions de basse altitude (haute troposphère) pourraient accroître l'abondance totale d'ozone."

- En croisière un avion de ligne consomme ~ 150 kg de jet fuel à la minute (beaucoup plus au décollage et envol). A l'altitude de croisière à 11 km, les émissions de NO_x sont de ~ 15g/kg de jet fuel brûlé à la température de ~ 2000°C dans les réacteurs à comparer à 8 g NO_x/kg fuel pour les transports terrestres (Kley 1994 p. 175). L'air est plus rare à haute altitude mais il est fortement compressé dans les réacteurs avant l'injection du jet-fuel. Les UV-A reignent à ce niveau et NO₂ ne peut y échapper.

- Pison et Menut (2004, p. 972) : "... environ 60% des NO_x des avions sont émis entre 10 et 12 km d'altitude, dont 93 % dans l'hémisphère Nord. Il a aussi été montré que les émissions des avions pourraient représenter jusqu'à 60 % des émissions NO_x dans la haute troposphère."

Ils ont modélisé une journée de pollution "autochtone" (journée où l'atmosphère était stable), le 09 août 1998 (Pison et Menut 2004, p. 978) : "En altitude l'impact maximal est un accroissement des concentrations d'ozone en aval des aéroports, dans la *zone de campagne* au SW et dans Paris où il atteint + 8,5 ppb à 950 m. Puisque la couche limite est très basse [ce jour là], les émissions de surface ne sont pas mélangées au dessus de 800 m et il n'y a pas d'autres sources que les avions. Ainsi les émissions d'aéronefs se font dans une couche qui n'est pas saturée en NO et contribuent à la production d'ozone..." (... p. 980) : "Dans les couches supérieures [à la couche limite], l'atmosphère est relativement propre et ne contient pas de NO_x et COV de manière significative. Ajouter des émissions alors favorise la photochimie pendant l'après-midi." [i.e. on est dans le domaine "NO_x limité" de la Fig. 24]. (... p. 981 :) "L'impact maximal [augmentation] des émissions du trafic aérien sur la concentration d'ozone se produit pendant le jour dans des zones distantes et en altitude, où le système chimique n'est pas saturé en NO."; "L'ozone produit est bloqué verticalement dans ces couches stables et peut être transporté sur de longues distances."

- Alors qu'en agglomération la durée de vie de l'ozone est d'une dizaine d'heures (ex. [là](#) les Fig. 1 et 6), elle est d'environ 3 mois, 100 jours, dans la troposphère libre (Kley 1994, p. 165), i.e. la "recharge" en ozone peut être plus rapide que son effacement.

Le nombre de voyages en avion a augmenté par exemple de + 6,5 % en 2015. Entre 2005 et 2015 37 aéroports ont vu passer plus de 40 millions de voyages ce qui est plus qu'un doublement, ce qui donne une forme exponentielle à la courbe. « Cette croissance est sans précédent, d'autant que la majorité des aéroports de cette catégorie se trouvent typiquement sur les marchés matures d'Amérique du Nord et d'Europe » écrit même l'OACI (Reuter 09/09/16), ce qui, soit dit en passant sont les gros pays du GIEC.

- Mohnen et al. (1993, p. 1334-5) : "...consommation du combustible de l'aéronautique; elle a été multipliée par plus de 170 pourcent depuis 1971, à une moyenne de 9% par an. D'après Kavanaugh (1988), 40 pourcent de tout le combustible utilisé pour le transport aérien est brûlé à une altitude de 9 km ou plus haut, pendant que 12 pourcent est utilisé pour l'atterrissage et le décollage, et le reste est consommé par les vols entre 915 et 9000 m. La consommation militaire contribue pour 24 pourcent... ... 15g NO_x par kg de combustible pour les altitudes hautes... ... plus de 90 pourcent du trafic longue distance est sur des lignes de vol au travers de l'hémisphère nord... Comme la production d'ozone dans nombreuses régions de la haute troposphère est à limitation par NO_x, l'effet des émissions NO_x de l'aviation ne peut que magnifier la concentration ozone."

- Ko et al. (1992, p. 9.8) : "L'impact des émissions d'avion sur la troposphère est d'accroître le contenu NO_x de la troposphère supérieure et de changer la concentration d'ozone. Puisqu'on pense que la production d'ozone dans l'atmosphère actuel est limitée par la quantité de NO_x, l'effet des émissions NO_x est de magnifier la concentration d'ozone... (...) Bien que la quantité d'émission de NO_x des avions soit petite par comparaison aux émissions NO_x à la surface, l'effet sur l'ozone troposphérique et le réchauffement global est significatif parce que la quantité d'ozone produite par unité d'émission est quelque 20 fois plus grande pour les émissions d'avions que pour les émissions de surface, et le changement en ozone se produit à des altitudes de réponse radiative maximale...[comme vu en § I-2-4-3] Des résultats typiques de modèles indiquent que l'accroissement local d'ozone s'accroît de 3-12 pourcent entre 8 et 12 km pour des injections NO₂ de 1,5-2 10⁹ kg par an."

- Il y a la question des espèces des transit de l'azote, Jacob (1999, p. 214) "Les mesures de concentrations de PAN et NO_x dans la troposphère libre sur les dernières décennies supporte la vue que le transport sur longues distances des PAN à haute altitude joue un rôle critique en permettant aux sources anthropogéniques d'affecter le NO_x troposphérique (et donc O₃ et OH) à une échelle globale."

- Catling et Kasting (2017, p. 82) : "Pour être complet, nous notons aussi que dans la troposphère libre, l'oxydation du monoxyde de carbone et du méthane par OH en la présence de NO produit O₃ comme produit annexe."

- Mohnen et al. (1993, summary) : "Les émissions d'oxyde d'azote des avions sont les premiers suspects pour l'accroissement observé d'ozone dans la troposphère supérieure. On peut s'attendre qu'un forçage radiatif de

0,2 à 0,35 Wm² résultera d'un doublement des émissions des avions sur les deux prochaines décennies. Cela fera 10 à 25 % du forçage radiatif attribuable au seul CO₂ pour la même période... Une grande fraction du forçage radiatif qui s'est produit sur la période 1970 à 1990 peut être attribué à l'accroissement de l'ozone troposphérique en opposition aux accroissement des autres gaz à effet de serre".

- Finlayson-Pitts et Pitts (2000 p. 782) : Présentant un modèle de calcul pour les changements de l'époque pré-industrielle à actuelle : "la contribution majeure au forçage radiatif vient de l'augmentation d'ozone relativement petite prédite pour la région 6 à 12 km."

- Comme on l'a vu plus avant en § I-2-4-3. avec la Fig. 9, le taux d'ozone n'a cessé d'augmenter pour les mesures in situ de surfaces élevées disponibles dans la troposphère. Vers 3000 m d'altitude où se trouvent les glaciers, l'ozone a augmenté d'un facteur 5 en un siècle, soit 500 %.
- Les avions rejettent de la vapeur d'eau et des particules de sulfate qui servent de germes. Non seulement ils sont dispensés de taxe carbone mais eux ont le droit de rejeter 200 fois plus de soufre que le diesel des voitures, jusqu'à 3000 ppm pour eux c'est légal, comparé à 10 ou 15 ppm. Il en résulte les trails, ces traînées nuageuses qui sont de type cirrus à cette altitude, mais ceux-là sont de la pollution optique anthropique, nuages dont le bilan radiatif est à effet de serre positif (fort complexe, dépend de position du soleil dans le ciel, état de la haute troposphère, varie à toute heure du jour et de l'année; c'est sans compter le problème des particules ultra-fine autour des aéroports).

X. Plus haut, dans la stratosphère

(à titre de culture générale)

▪ Akimoto (2016, p. 387-8) : "L'une des caractéristiques les plus particulières de l'atmosphère terrestre et la formation de O₃ via la photolyse de O₂, l'un des constituants majeurs de l'atmosphère, par la radiation ultra-violette dans la stratosphère. L'O₃ produit par photochimie dans la stratosphère forme la couche d'ozone, qui absorbe presque 100 % de la radiation ultra-violette plus courte que 0,3 µm, l'empêchant d'atteindre la surface de la Terre." (...) "Chapman (1930) a montré avec succès que les caractéristiques de la hauteur de la couche d'ozone et la densité de l'ozone dans l'atmosphère de la Terre peuvent être décrites en assumant que seul l'oxygène est présent comme espèce réactive dans l'atmosphère, et ce schéma de réaction est appelé la théorie du pur oxygène ou mécanisme de Chapman." (...) "Toutes les espèces liées aux réactions chimiques dans la stratosphère excepté O₃ ont leur origine à la surface de la Terre, et sont amenées à la stratosphère à partir de la troposphère. Puisqu'il faut environ 1-2 ans pour le transport et le mélange entre troposphère et stratosphère, les composés avec une durée de vie suffisamment longue pour atteindre la stratosphère sont plutôt limités parmi les nombreuses espèces chimiques présentes dans la troposphère..."

La durée de vie photochimique de l'ozone stratosphérique est de l'ordre de 10 mn à l'altitude de 45 km, avec observation du cycle diurne, elle est de plus que quelques jours à l'altitude de 20 km où la concentration d'ozone est affectée par du transport (Akimoto 2016, p. 391).

- Liou (2002, p.472) "La majorité du réchauffement aux altitudes au dessus de 45 km est due à l'absorption de la bande de Hartley, alors que le réchauffement sous ~ 30 km est du à l'absorption dans la bande de Chapuis.", voir Fig. 29.
- Varadas et Taylor 2007, p. 217 : "Ozone... absorbe aussi dans la région du visible entre 410 et 850 nm dans les bandes de Chapuis. Le seuil de dissociation est 1,14 µm. L'ozone est l'absorbant atmosphérique principale des radiations UV et visibles du soleil."
- Brasseur et Solomon (1986, p. 136) : "L'absorption de la radiation ultraviolette par l'ozone dans les bandes de Huggins et de Hartley constitue la source principale de chaleur dans la stratosphère et la mésosphère. Le taux de chauffage atteint jusqu'à 12 K/jour près de la stratopause, avec un maximum d'environ 18 K/jour près du pôle en été."

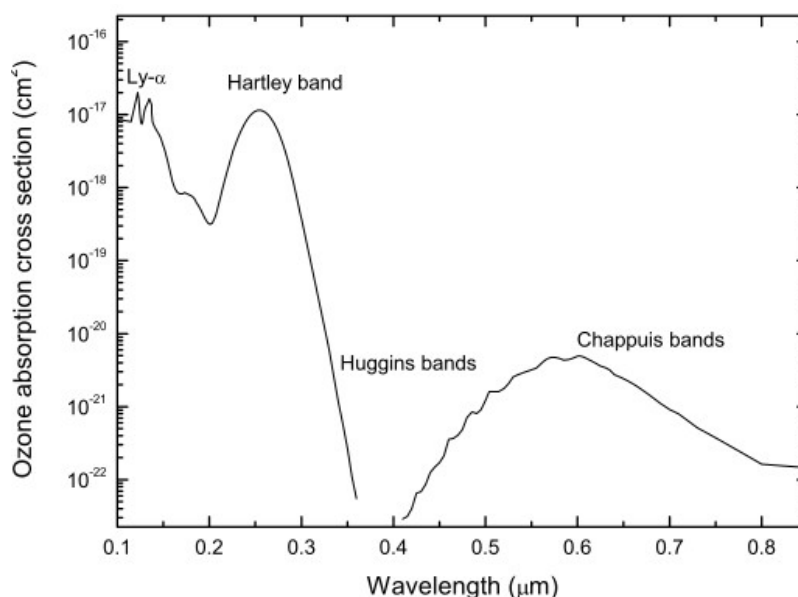
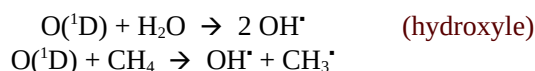


Fig. 29. La section d'absorption de l'ozone de Lyman-α au visible à 273 K (les structures de bandes ont été moyennées)." (Varadas et Taylor 2007, p. 218)

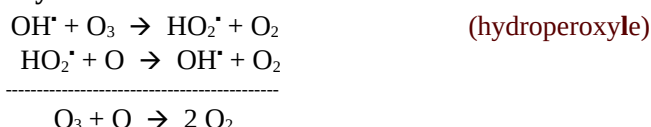
■ Thiébaud (2007, p. 15-18) :

" Les premiers cycles catalytiques de destruction de l'ozone ont été identifiés au début des années 1950. Ils impliquent les radicaux hydrogénés $\text{H}^\bullet$, $\text{OH}^\bullet$, $\text{HO}_2^\bullet$. La formation de $\text{OH}^\bullet$ dans l'atmosphère est initiée par la photodissociation de O_3 ($\lambda < 0,31 \mu\text{m}$) qui génère $\text{O}(^1\text{D})$. Ce puissant oxydant va réagir avec H_2O mais aussi avec le méthane, formé au sol mais dont la durée de vie d'une dizaine d'années autorise sa présence dans la stratosphère; nous avons ainsi :

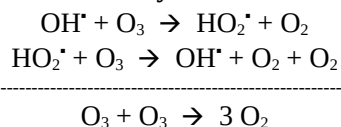


Entre 20 et 50 km d'altitude, la vitesse de formation de $\text{OH}^\bullet$ due à ces deux réactions est de l'ordre de $2 \cdot 10^4$ molécules/ cm^3/sec . Cependant la constante de vitesse plus élevée ainsi que l'abondance stratosphérique de H_2O par rapport à CH_4 rend la première réaction responsable de 90 % de cette valeur...

Les radicaux $\text{OH}^\bullet$ ainsi formés agissent comme des catalyseurs dans les principaux cycles de destruction de l'ozone stratosphérique. Le **cycle 1** suit le mécanisme :

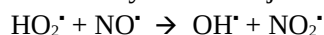


L'efficacité de ce cycle est limitée par la concentration d'atome d'oxygène disponibles pour la deuxième réaction. Le cycle 1 ne joue donc un rôle important qu'au dessus de 30 km. A plus basse altitude, la reconversion de $\text{HO}_2^\bullet$ en $\text{OH}^\bullet$ peut s'effectuer par réaction directe avec l'ozone. L'enchaînement des deux réactions de $\text{OH}^\bullet$ et $\text{HO}_2^\bullet$ avec O_3 constitue donc le **cycle 2** :



Ce processus, qui ne fait pas appel à l'oxygène atomique, est particulièrement important à basse altitude. Il est de fait le principal mécanisme de destruction d'ozone dans la basse stratosphère des latitudes moyennes. Son efficacité nette est limitée par la deuxième réaction, beaucoup plus lente que celle du dessus.

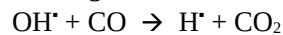
Enfin, pour comprendre l'impact des HOx, on ne peut négliger leur interaction avec les composés atmosphériques membres d'autres familles chimiques. Cela est particulièrement vrai dans la basse stratosphère, où la réaction de $\text{HO}_2^\bullet$ avec le monoxyde d'azote joue un rôle important :



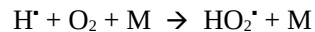
A l'inverse des processus ci-dessus avec $\text{HO}_2^\bullet$, cette réaction restitue $\text{OH}^\bullet$ à partir de $\text{HO}_2^\bullet$ sans consommation d'oxygène impair Ox. L'intervention des oxydes d'azote se traduit donc par une réduction de

l'efficacité de HOx vis-à-vis de la destruction de l'ozone. [par compétition avec la deuxième équation du cycle 2, réduisant son efficacité]

Proche de la tropopause, OH^{*} peut également réagir avec le monoxyde de carbone CO :



suivi de la réaction rapide :

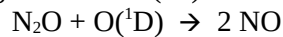


Ce processus aboutit également à la conversion de OH^{*} en HO₂^{*} sans consommation nette de O_x. Il affecte particulièrement l'efficacité du cycle 2." (fin Thiébaud 2007).

■ Dieudonné (2013, p. 207) :

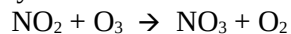
" Chimie des NOx dans la stratosphère

La principale source de NOx dans la stratosphère est le protoxyde d'azote N₂O, dont la très longue durée de vie dans la troposphère (130 ans) lui permet d'atteindre la stratosphère. Le protoxyde d'azote peut être détruit par réaction avec un atome d'oxygène excité O(¹D) :

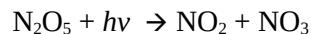


Bien que ce processus soit très minoritaire (moins de 5% du N₂O détruit), c'est le seul qui produise des NOx.

Comme dans la troposphère, NO₂ et NO sont en équilibre photochimique pendant la journée, quoique via des cycles chimiques différents. Au crépuscule, la production photochimique de monoxyde d'azote s'interrompt et ce dernier disparaît rapidement au profit de NO₂. Pendant la nuit, la quantité de dioxyde d'azote décroît de façon lente mais régulière, par formation de l'espèce réservoir N₂O₅ après une première réaction avec l'ozone pour former du trioxyde d'azote :



Aux températures de la stratosphère, le pentoxyde de diazote est stable vis-à-vis de la décomposition thermique. En revanche, pendant la journée, N₂O₅ est détruit par photolyse ou par collision avec un auxiliaire de choc M :



C'est pourquoi on observe à l'inverse une augmentation lente mais régulière de la quantité de dioxyde d'azote pendant la journée."

Ozone des campagnes

IX. Mesures et estimations en zones rurales

XI-1. Azote : quelle part de la source zones rurales à échelle planétaire ?

Les grosses villes et zones industrielles, les grands axes de circulation, les aéroports, les incinérateurs... sont des sources d'oxydes d'azote bien identifiées. C'est elles qui, estimées, sont prises en compte dans les modèles officiels. Les sources agricoles ne sont pas inconnues, mais elles sont essentiellement non intégrées dans les modèles officiels.

Nous avons trouvé dans la littérature quelques évaluations d'ordre de grandeur d'émissions d'oxyde d'azote en moyenne sur une année pour le globe qui incluent les sols agricoles, en ordre chronologique :

- Skiba et al. (1997, abstract) : *"Les émissions globales annuelles du sol sont de l'ordre de 10 Tg NO-N. C'est environ la moitié de la contribution des processus des combustion des combustibles fossiles au budget annuel global de NOx."*
- Davidson et Kinglerle (1997) : *« Cet inventaire reconfirme que la source sol de NO est similaire en magnitude aux émissions des combustibles fossiles en NOx ».*
- Brioude et al. (2013) ont montré sur la base de mesures aériennes à basse altitude et technique d'étude élaborée et nombreuses évaluations croisées entre les modèles, que les données d'émission NEI-05 de l'EPA (basées elles sur des estimations de production à partir de usages urbains connus de combustibles fossiles), qui sont la base de donnée officielle qu'utilise les modèles, surestime de ~ 30 % les émissions NOx sur le bassin de Los Angeles (qui n'apparaissent donc pas si fiables).
- Pilegaard (2013, Introduction) ; *« La quantité de NOx produite par l'émission des sols est comparable comme grandeur de source avec les NOx anthropiques de combustion des carburants fossiles qui se montent à 20 à 24 Tg N/an. ».*
- Oikawa et al. (2015, p. 2) : *"Approximativement 1/4 de la production de NOx global provient des sols, principalement de l'agriculture avec engrais, cependant les émissions globales NOx du sol varient largement (9 - 27 Tg/an)."*

D'abord on voit que ces estimations sont hautement variables (on en parle aussi [là](#), § IX-2-3), il y a peu d'études.

Il est probable que dans ces estimations la plus grande part est attribuée aux zones chaudes où les sols peuvent émettre toute l'année. Les sols des régions tempérées ne doivent pas émettre grand chose en hiver. On verra par contre qu'ils peuvent émettre assez brutalement à la belle saison. Et en fait c'est ce dernier aspect, à cause des canicules, qui nous intéresse surtout ici.

XI-2. Cycles annuels (villes et campagne)

Unités, rappel des conversions ([là](#) § IV) :

conversion $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à ppb (1013 hPa) Europe (T = 293 K) ✕ par	
NO	0,8
NO ₂	0,52
O ₃	0,5

● En France, les organismes Atmo font des mesures avec des capteurs sur petites remorques, ou camionnettes, disposées ici et là, près d'un axe routier et, moins fréquent, dans un petit coin rural tranquille. L'air est échantillonné par aspiration à une hauteur qui apparaît d'au moins 3 m via un tube avec un chapeau.

▪ En 2005 une campagne Atmo Champagne-Ardenne (n.d.,) a été faite pour NO₂ sur l'ensemble des départements de cette région, 234 capteurs : en campagne un capteur par maille de 15 km de côté, 225 km², + 1 dans chaque commune > 14 000 habitants, mesures huit semaines en été, du 13/06 au 12/08/2005, huit semaines en hiver, du 12/12/05 à 10/02/2006 : capteurs à NO₂ laissés 15 jours sur le terrain puis analysés par colorimétrie, i.e. des moyennes sur 360 heures jours-nuits confondus.

Les moyennes NO₂ données pour les 4 villes Charleville-Reims-Troyes-Chaumont sont de 24,5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (12,7 ppb) en hiver et 7,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (3,7 ppb) en été. Sur les échelles de couleur des cartes, pour les campagnes ou lit > 20 (> 10,4 ppb) ou > 16 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (> 8,3 ppb) en hiver, et < 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (< 3,1 ppb) en été. Les valeurs hautes sont

parfaitement localisées sur les villes, zone industrialisées et routes principales ce qui témoigne que le NO₂ ne voyage guère en général.

On retrouve cette différence entre les saisons ailleurs, par ex pour l'agglomération parisienne, Fig. 30 (gauche).

■ Pour l'ozone, la variation est l'opposé, par exemple Fig. 27. (valeurs journalières moyennes un été), et Fig. 30 (droite).

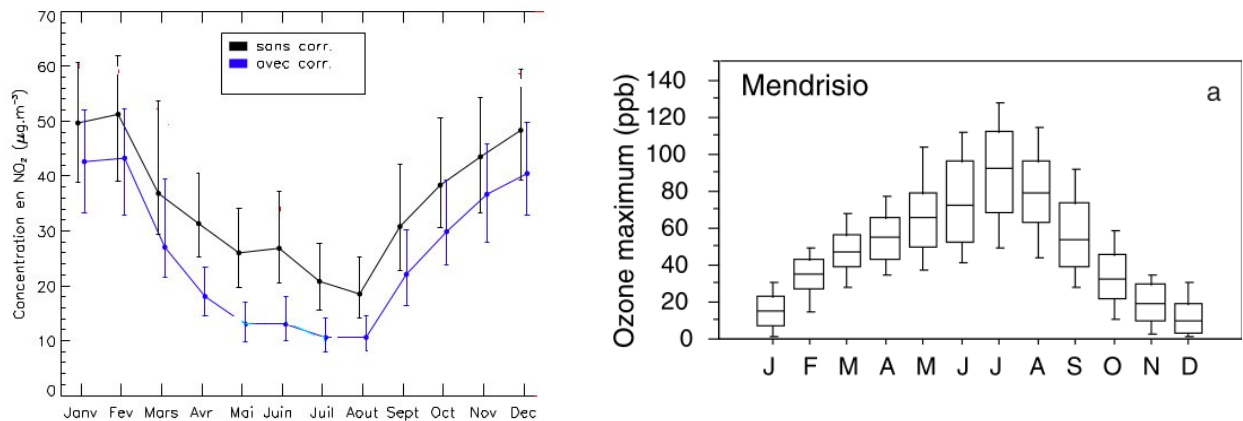


Fig. 30. A gauche, "Concentration médiane de NO₂ dans Paris sur la période 10h-11h TU en fonction du mois de l'année", données brutes et corrigées (de l'inclusion d'espèce azotées réservoir dans les mesures); in Dieudonné 2013, p. 52). A droite, maximum journalier des concentrations d'ozone, définie comme la valeur la plus haute des moyennes sur 1/2h, et 90 percentiles, Mendrisio au pied des Alpes entre les lacs majeurs et de Come (Weber et Prévôt 2002, fig. 2).

■ Dieudonné (2013, p. 157) : "Le cycle annuel des concentrations NO₂ est plutôt dominé par la variabilité du temps de vie photochimique des NO_x, avec un maximum en février et un minimum en août. La variabilité des émissions intervient de façon moins marquée (minimum de trafic pendant les vacances d'été, mise en route/arrêt des systèmes de chauffage).".

■ Weber et Prévôt (2002, p. 4.2) : "Il est bien connu que les concentrations d'ozone dans la basse troposphère ont un cycle annuel prononcé... A Mendrisio [altitude 350 m], au bord du bassin du Po, les concentrations d'ozone les plus hautes sont observées pendant juillet, les plus basses en décembre. Comme l'air à Mendrisio contient des substances précurseur d'ozone en abondance, la vitesse de production d'ozone est fortement contrôlée par la radiation solaire incidente et la température... En hiver, il existe souvent de couches d'inversions stables pendant lesquelles l'ozone est détruit soit par déposition à sec ou par réaction avec le monoxyde d'azote (tritation de l'ozone)."

■ Dieudonné (2013, p. 35) : "La répartition horizontale des NO_x est très hétérogène car leur temps de vie (inférieur à un jour dans la couche limite) est trop court pour permettre au vent de les transporter à plus de quelques centaines de kilomètres des sources. Les quantités pouvant être transportées sous forme d'espèce réservoir restent faibles devant celles émises directement à proximité des sources. La figure (non donnée ici) présente la moyenne de la concentration de surface de NO₂ en Île de France. On peut voir que la concentration de NO₂ reproduit fidèlement la répartition géographique des émissions de NO_x. Les grands axes routiers et les principales avenues sont nettement visibles..."

De plus (Dieudonné 2013, p. 116) : "En hiver, la couche limite est fine et le NO₂ reste piégé près du sol, où il peut s'accumuler pendant toute la journée car son temps de vie est long. Inversement, en été, seule une partie du NO₂ émis le matin subsiste le soir et il a été ventilé dans une couche limite beaucoup plus épaisse."

XI-3. Un constat : l'étroit parallélisme ozone - température

"En général, plus il y a de soleil et de chaleur, plus la formation d'ozone dans l'air que nous respirons est importante ! En somme, la pollution ozone apparaît surtout l'été, lorsque l'ensoleillement est intense." écrit Atmo Bourgogne (27/06/19) sans autres explications.

Le lien entre température et concentration en ozone, journalières moyennes, peut être impressionnant, exemple cette station mobile mises volontairement en zones rurales dans l'Est du bassin de Paris proche de station météorologique référence en Fig. 31.

Ou même le mélange des données de l'hexagone, lors de la canicule 2003 en Fig. 32 (pour le jour).

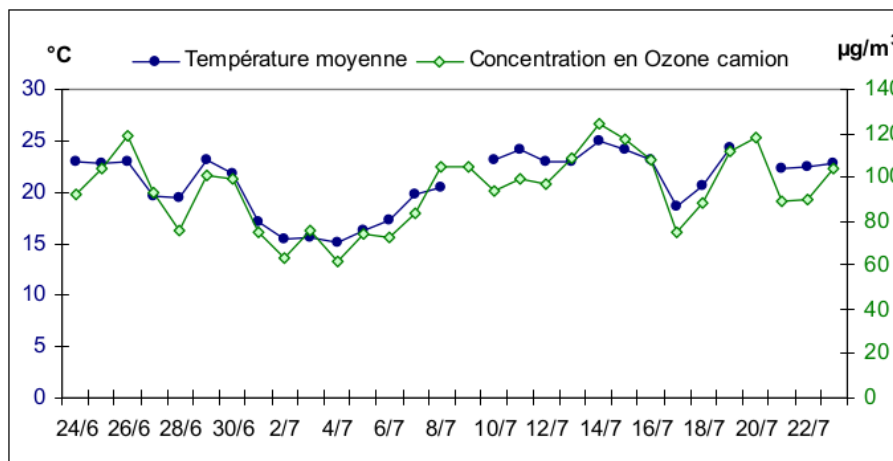


Fig. 31. Température moyenne station météorologique de Chaumont, Hte Marne, et moyenne journalière ozone à une station mobile en zone de forêt, Arc-en-Barrois, à 15 km S-SW, du 24 juin au 22 juillet 2003 (Atmo C-A 2003, p. 18).

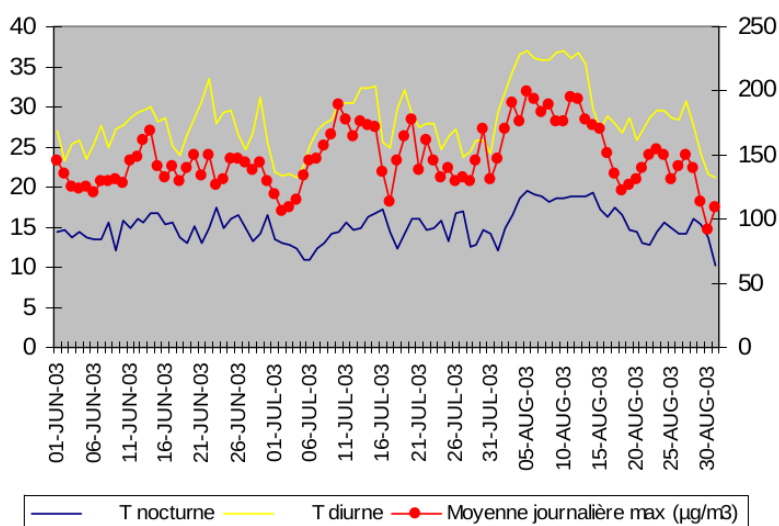


Fig. 32. "Relations concentrations maximales d'ozone [en rouge] et température lors de l'été 2003" [en jaune], calculs pour la France sur données journalières, l'ozone est corrélé ($r^2 = 0,81$) avec les températures diurnes (en jaune) (in Elichegaray et al. 2004)

Des tentatives d'explications ne sont pas légions, et partielles.

▪ Pour Weber et Prévot (2002, p. 4-3) "L'accroissement des maxima d'ozone avec l'augmentation de la température peut être attribué à plusieurs causes :

- (1) les hautes températures sont généralement associées avec des radiations incidentes élevées, ce qui supporte les réactions photochimiques,
- (2) la température montre un effet de mémoire dans le sens où une journée a une plus grande probabilité de devenir plus chaude si le jour précédent était chaud,
- (3) des plus hautes températures augmentent directement la vitesse de réaction, et,
- (4) les émissions biogéniques augmentent avec la température ce qui amène à des concentrations plus élevées des substances précurseur.

Cela est en parallèle avec les épisodes de concentrations d'ozone, quand l'ozone s'ajoute pendant plusieurs jours... Aux latitudes moyennes, la température de l'air elle-même a aussi un cycle saisonnier prononcé, ainsi la variation saisonnière d'ozone et la variation de température ne sont pas indépendantes."

▪ Une tendance inverse à l'humidité relative, très lâche (loin d'être absolue) a été rapportée : plus d'ozone pour une H.R. de 40% que pour une H.R. de 80 %, statistique de données de l'Ontario sur 10 ans in Xu et al. (1996).

- Sillman et Samson (1995, p. 11506) concluent d'essais de modélisation et d'observations : *"La chimie des PAN apparaît avoir un impact équivalent ou plus grand que les causes plus évidentes de la dépendance à la température, i.e. l'insolation, H₂O ou les émissions accrues d'isoprène."* Ils argumentent de leurs modèles que la durée de vie des PAN, puits de NO_x à basse température, se décomposant plus vite à haute température génèrent un accroissement en NO_x, et en radicaux OH[•], HO₂[•], cela favorise la formation d'ozone avec alors évolutions inverses du taux d'ozone et celui des PAN.
- Cependant en suisse, Wunderli et Gehring (1991) ont mesuré une augmentation parallèle de l'ozone et du PAN avec la température au dessus de 10°C...
- Tie et al. (2006, Abstract) : *"...les émissions d'isoprénoides [isoprène et monoterpènes] sont les plus hautes pendant l'été et le temps de midi, ce qui est corrélé au pic de la période de production d'ozone. Par exemple, le rapport entre des émissions d'isoprénoides entre l'été et l'hiver est d'environ 15 en Chine. Résultat, les émissions biogéniques d'isoprénoides sont significativement plus grandes que les émissions COVs anthropogéniques en Chine pendant la journée en été."*

XI-4. Lien du précurseur NO et température des sols agricoles,

Les émissions de sources thermiques ont peu à voir avec la météo (trafic, usines, centrales, incinérateurs, etc.).

Mais dans les sols la nitrification est fonction de la température, celle du sol, de l'humidité du sol et du contenu ammonium du sol. On a vu cela dans [Azote](#) § IX-2-3..

On peut résumer que dans les sols agricoles, la production de NO_x est forte pour les conditions :

chaleur + sol bien drainé + période sèche + à fertilisation chimique notable + préférence basique + sol mis à nu

Quand on traverse un département devenu de grandes cultures comme la Marne aujourd'hui, cela dit quelque chose : Fig. 33...

Les stations d'épurations sont également des sources actives d'azote.

- Oswald et al. (2013) : *"Nous anticipons que des émissions HONO* élevées sont particulièrement importantes pour les zones arides et arables avec des pH de sol alcalins ou neutre, où elles peuvent influencer substantiellement la chimie de la troposphère." (...)* *"Cette source d'azote réactif du sol négligée antérieurement peut expliquer des rapports de mélanges HONO élevés de jour inattendus observés dans bien des études. De plus NO est produit par photolyse de HONO sur une échelle de temps de ~ 30 mn pendant la journée."***

* HONO acide nitreux/nitrite. Il se forme dans l'atmosphère lorsque NO et NO₂ sont présents, en résultat de leur interaction avec H₂O : $\text{NO}^{\bullet}(\text{g}) + \text{NO}_2^{\bullet}(\text{g}) + \text{H}_2\text{O}(\text{g}) \leftrightarrow 2 \text{HNO}_2(\text{g})$ et Akimoto (2017, p. 86) "par des réactions hétérogènes de NO₂ avec la surface du sol".

** Au soleil (Stohl et al 1996, p. 3752) : $\text{HONO} + h\nu \rightarrow \text{OH}^{\bullet} + \text{NO}^{\bullet}$

C'est la météo qui décide

- On revient ici sur quelques études/diagrammes pour rappeler que la production du précurseur NO_x :
a) varie exponentiellement avec la température; b) que en pays tempéré cela est étroitement logé au cœur de l'été, c) en journée à l'exposition au soleil.
- Pilegaard (2013) : *"En général on trouve que les émissions NO s'accroissent exponentiellement avec la température du sol avec des valeurs de Q₁₀* dans l'intervalle 2 à 3."*
* Q₁₀ : changement du taux d'émission entre 10 et 20°C
- Johansson et Granat (1984, Abstract) en mesurant le flux de NO de la terre arable vers l'atmosphère dans un site rural de Suède ont trouvé que *"L'émission était élevée en été quand la température était élevée et le sol était sec."* Ils ont calculé un Q₁₀ (changement du taux d'émission entre 10 et 20°C) de 3,6 pour les parcelles fertilisées en nitrate de calcium (Fig. 36).



Fig. 33. Paysage de Champagne crayeuse après les récoltes au milieu de l'été vers l'année 2020 (illustration in Schruijer et Pirard 2022) : sol poreux fertilisé, basique, puis à nu, qui peut être exposé à la sécheresse.

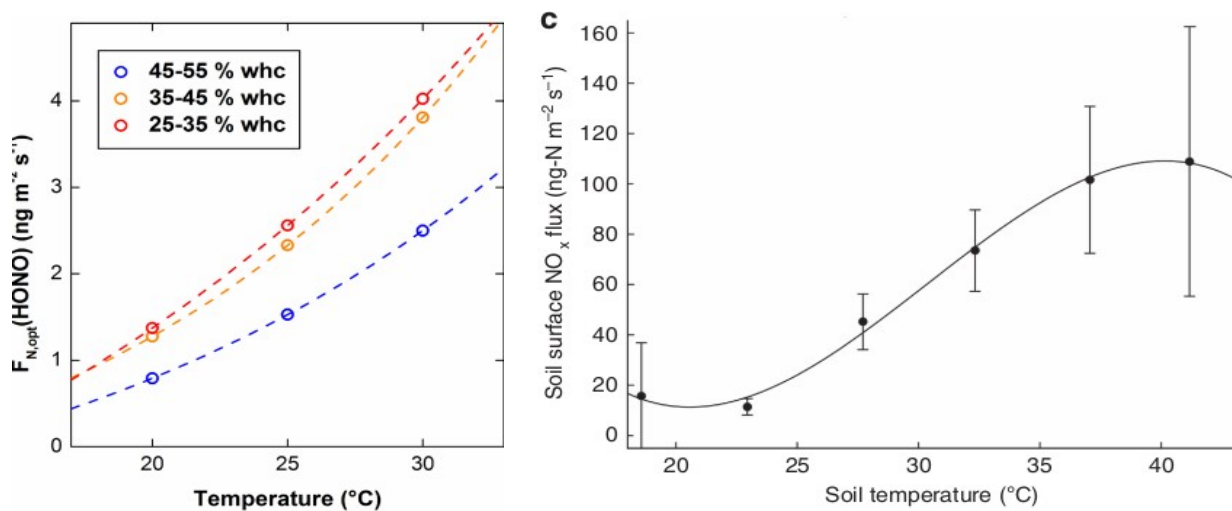


Fig. 34. A gauche : Dépendance à la température des émissions HONO (flux) d'un sol de pelouse (plutôt pauvre en azote) pour trois pourcentages de la capacité en eau du sol, whc (in Oswald et al. 2013 suppl.). A droite : Relation entre le flux NO_x de la surface du sol ($ng\ N/m^2/s$) et la température du sol (moyenne entre -2 et -10 cm) en région chaude, Imperial Valley, Californie (in Oikawa et al. (2015).

- Oswald et al. (2013) : "On sait que les émissions biogéniques de NO dépendent fortement de la température du sol... un exemple est fourni en Fig. 34 [à gauche]..". On voit qu'entre 20 et 30 $^{\circ}C$ ça triple, "ce qui est typique des systèmes de respiration du sol."
- En Île de France, Rolland et al. (2010 p. 717) : "La réponse des émissions de NO aux taux de fertilisation était remarquablement linéaire (avec des valeurs de R^2 supérieures à 0,99)..." et les émissions de NO allaient de 1,4 à 10,5 kg N-NO/hectare. Le facteur global d'émission NO dérivé de la fertilisation a été de 1,7 %. Et ces émissions d'origine agricole sont brutalement concentrées sur la fin juin-mi août (Fig. 35 : le 175^e jour correspond au début de la dernière semaine de juin, c'est à peu près fini au 225^e, ce qui est la mi août).

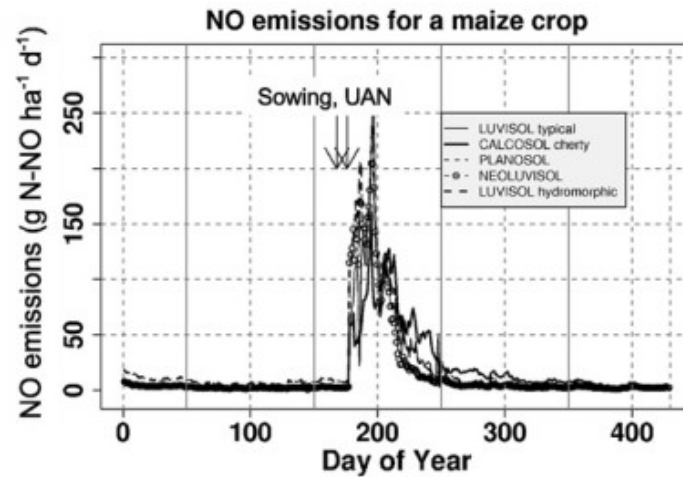


Fig. 35. "Dynamique des émissions de NO", ici pour du maïs en région parisienne en 2001 (in Rolland et al. 2010).

Et à l'intérieure d'une journée, c'est quand le sol est chaud, donc en général en début d'après-midi que les émissions piquent (Fig. 36).

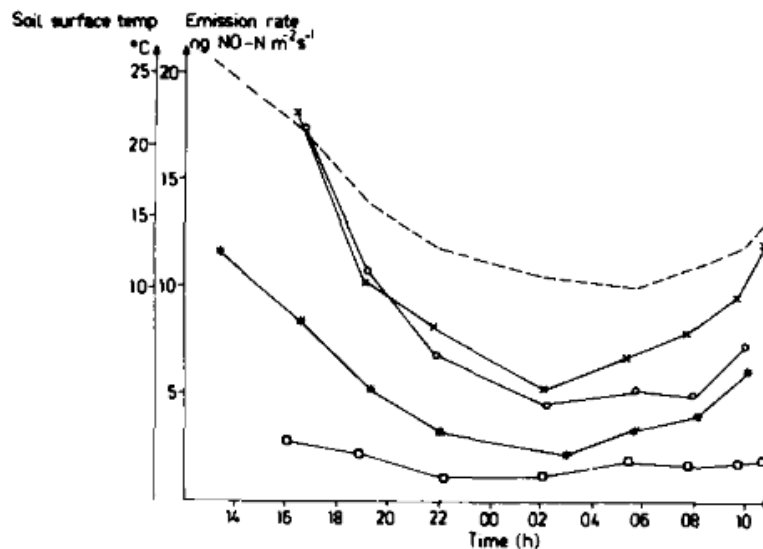


Fig. 36. "Variations journalières des émissions de NO sur quatre systèmes de culture", de haut en bas : orge puis herbe de fourrage avec engrais nitrate de calcium, puis orge et luzerne sans engrais; en pointillés température du sol à ~ - 3 cm (Johansson et Granat, 1984, fig. 6).

■ Par ailleurs Johansson et Granat (1984 leur fig. 8 et p. 36) ont trouvé que l'émission de NO était nettement plus élevée d'un sol dont la végétation venait d'être coupée par comparaison à lorsqu'elle est en place, d'un facteur 1,5 à au moins 3 pour les parcelles fertilisées en nitrate de calcium, "A la base, ces résultats pourraient être interprétés de deux manières :

- que NO se dépose sur la végétation*,
- que la végétation gêne quelque peu le mélange vertical, et des concentrations plus élevées se font près du ou sous la surface du sol..."

* Almaraz et al. (2018) estiment aussi que la végétation peut capter la moitié des NOx émis par les sols agricoles (déposition à sec).

■ Stohl et al. (1996) : "La température du sol atteint son maximum plus tôt dans la journée que la température de l'air parce qu'il répond rapidement à la radiation solaire, alors que le maximum de la température de l'air est en retard sur le maximum de radiation de plusieurs heures. Ainsi, l'émission maximale de NO se produit à un moment où la radiations solaire et donc le potentiel de formation pour O₃ est le plus grand."

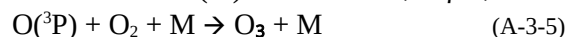
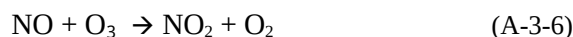
■ Une pluie peut tout arrêter (nitrification défavorisée, mise en solution de NO₂...).

- D'où des conséquences pour l'ozone

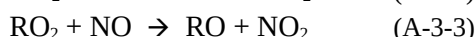
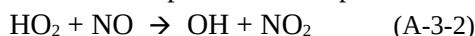
- Davidson et al. (2000) après avoir présenté l'étude générale de lien entre sols et émissions des oxydes d'azote N_2O et NO concluent que (p. 679) :

"l'inquiétude locale et régionale sur l'ozone troposphérique pourrait être atténuée en évitant les applications d'engrais pendant les périodes sèches, lorsque le précurseur d'ozone NO a le plus de chance de fuir..."

- Déjà la production continue de NO entraîne de jour celle de NO_2 et de O_3 via le cycle d'équilibre dit de Leighton (il y a toujours un peu de O_3 dans l'atmosphère). De la présente Annexe A-3 :



Mais les choses changent en présence de COVs. Ce sont alors les radicaux libres alkyl peroxy qui sont les agents oxydants responsables d'une formation rapide de NO_2 à partir de NO :



C'est la **réaction** éq. (Sill-1) que Sillman et al. (1990 p. 1838) qualifient de **clé** pour aboutir à la formation d'ozone comme on l'a vu en § VI-2.

Or la campagne (la strate arborescente surtout, et arbustive) produit beaucoup de COVs (la majorité, i.e. table 1.) et, comme on l'a vu en § VI-2, cela essentiellement lorsqu'il fait chaud (par ex. Fig. 18).

- **Constat** : lors des coups de chaleurs (toujours possibles, qui en eux-mêmes sont explicables par des événements météo occasionnels comme on l'a vu [ici](#) en § IV-1., Fig. 13 et discussion) dans une région agricole avec des forêts ici et là, indépendamment des villes et zones industrielles, les précurseurs de la formation d'ozone : NO_x des terres agricoles et COVs des arbres, augmentent exponentiellement chacun de leur côté.

XI-5. Les campagnes sont les plus polluées en ozone

Il semble que dans tous les cas, partout dans l'air des campagnes, il y a plus d'ozone que dans l'air des villes. Exemple en Hte Marne : *"Les concentrations journalières en ozone relevées au niveau de la forêt d'Arc-en-Barrois sont globalement supérieures à celles de la station urbaine de Saint-Dizier (excepté le 15 juillet), confirmant le caractère plus rural de la station."*, toujours pour l'ozone, pour la Marne : *"Durant les fortes chaleurs, du 2 au 12 août, le profil de La-Croix-aux-Bois se détache nettement de celui de Reims pour suivre celui de Revin. Ceci veut dire qu'en période de fortes concentrations, on constate deux comportements distincts : zone urbaine et zone rurale. Les niveaux proches entre Revin et La-Croix-aux-Bois s'expliquent par la proximité des 2 sites ruraux, influencés par la même masse d'air."*, enfin Aube et cela au moment de la canicule 2003 : *"Globalement, les concentrations d'ozone des sites ruraux sont supérieurs à celles des stations urbaines et périurbaines de l'agglomération de troyenne."* (Atmo C-A 2003, p. 17, 24, 31).

Dans cette campagne de Champagne (avec les valeurs d'oxydes d'azote supérieures en ville, Fig. 43) la moyenne ozone a été de 99,3 pour les sites ruraux, contre 83,6 $\mu g/m^3$ pour les villes (Reims, Troyes, St-Dizier). Les courbes ozone de campagne suivent de très près les variations de température, cf Fig. 31 et Fig. 44.

- Houdelaincourt (Sud Meuse)

En 2011 une station fixe de mesure d'ozone a été installée en campagne à 1,5 km des habitations et routes les plus proches sur un point culminant du plateau du Barrois à 395 mètres, aucune ville proche. La densité de population y est faible (de l'ordre de 15 habitants par km^2) et l'activité économique est largement dominée par l'agriculture. Les forêts représentent plus de 30% de l'occupation des sols.

Dans tous les cas la pollution ozone à cette station d'Houdelaincourt est supérieure à celle dans les agglomérations de la région, Reims (altitude $\approx 100m$), de Saint-Dizier (altitude $\approx 160 m$). A Bar-le-duc petite ville la plus proche dans la vallée encaissée de l'Ornain (rivière qui dans la ville coule à l'altitude de 195 m), à l'agglomération nancéienne (altitude $\approx 230 m$ pour le centre). La table 3 donne des moyennes annuelles.

« Les niveaux moyens d'ozone O_3 sont, généralement, plus élevés en zone rurale qu'en zones urbaines à péri-urbaines » (Air Lorraine, 2016, p. 43-44).

On note que Houdelaincourt est à une altitude plus élevée.

Table 3. Ozone et NO₂ en campagne et villes.

Moyennes annuelles µg/m ³	Houdelaincourt		Bar-le-Duc		Agglo Nancy	
	O ₃	NO ₂	O ₃	NO ₂	O ₃	NO ₂ (trafic)
2015	61	6	42	16	56	17 (29)
2016	58	6	42	17	46	16 (29)
2017	63	6	45	15	57	14 (25)
2018	67	5	49	16	59	15 (24)

(Air Lorraine 2016; Atmo Grand Est 2017; Atmo Grand Est 2018; Atmo Grand Est 2019).

Profil journalier en O₃ à HOUDELAINCOURT
du 01/04/18 au 30/09/18

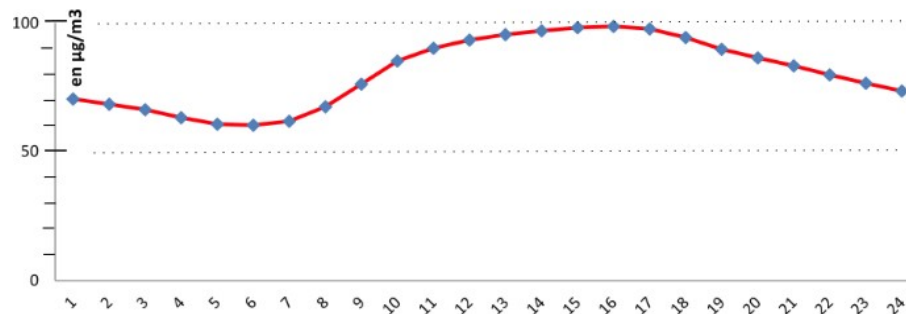


Fig. 37. La concentration ozone descend beaucoup moins la nuit en site rural, ici Houdelaincourt, 395 m, avril à septembre (Atmo Grand Est 2019).

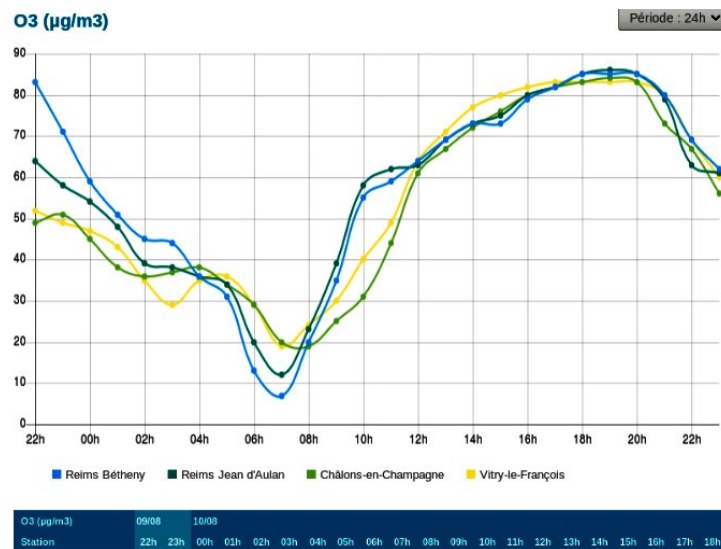


Fig. 38. La concentration ozone subit de grandes variation dans les villes avec le cycle de la journée, ici villes de la Marne les 9-10 août 2018

Outre le fait que la concentration soit supérieure, le profil journalier de pollution ozone à Houdelaincourt est très différent de celui des villes de cette région comme Bar-le-Duc, Saint-Dizier, Reims, Nancy. La variation de la concentration ozone y est aussi bien moindre, surtout, elle diminue peu la nuit : Fig. 37.

Selon Air Lorraine (2016, p. 44) :

« en milieu rural la destruction d'ozone est moindre que dans les autres milieux... ».

Pour comparaison, mesures dans des villes de la même régions, Fig. 38.

Étude de cas : pollutions ozone avec la chaleur en circulation lente

XII. Pollutions ozone en zone tempérée

XII-1. Caractéristiques

- Sillman et al. (1990, p. 1837) : "Les concentrations d'ozone dans les endroits ruraux en Europe apparaissent en augmentation. D'après Volz et Kley (1988), les niveaux aujourd'hui sont d'une valeur plus du double que celles d'il y a 100 ans. Des valeurs d'ozone particulièrement hautes (> 90 ppb) ont tendance à se produire pendant les épisodes de pollution de grande échelle spatiale ($> 500\,000\text{ km}^2$) entre les mois d'avril et de septembre. Ces épisodes persistent pour 3-4 jours en moyenne et se produisent plusieurs fois chaque année... Ils sont généralement associés avec des systèmes de haute pression qui se déplacent lentement, quand les conditions météorologiques amènent à la formation photochimique de l'ozone, avec des températures chaudes, des ciels clairs et des vitesses de vent faible."
- Les canicules en France semblent systématiquement correspondre à une pollution très forte en ozone, carrément toxique à ces concentrations là qui vont à $200\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$. Elles sont en été, ça peut être en plein creux des vacances.
- Exemple de l'agglomération parisienne (Dieudonné 2013, p. 115) : *"Pendant les mois de mai à août, il y a beaucoup moins de NO_2 que le reste de l'année et parmi ces quatre mois, juillet et août présentent des concentrations médianes inférieures de 4 à $10\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ [2 à 5,2 ppb] par rapport à mai et juin. Ceci est dû à la diminution du trafic automobile pendant les vacances d'été, la route représentant un peu plus de la moitié des émissions de NO_x en Île de France."* Et pour prendre l'exemple de la canicule 2003 : du 08 au 11 août l'ensemble du bassin parisien était pris dans une forte pollution ozone alors que, en plus de la situation de grandes-vacances, les 09 et 10 sont repos hebdomadaire (samedi et dimanche), probablement le moment où la pollution villo-industrielo-transport est la plus basse de toute l'année, et c'est valable pour l'Europe de l'Ouest. De même que l'épisode caniculaire était lancé le 03, un dimanche de début août.

XII-2. Analyse d'un bref épisode sur mégapole

La thèse de E. Dieudonné (2013) porte spécifiquement sur l'air de Paris. Elle travaille aux liens avec une "couche limite" définie-reconnue par l'abondance d'aérosols vus-mesurés globalement optiquement par lidar (situé à Jussieu, un autre à Palaiseau). Cette "couche limite" ainsi définie dans la thèse s'affaisse considérablement la nuit et s'élève la journée avec le soleil, telle qu'elle le décrit, par une convection interne très active, rapide, et même turbulent en matinée ensoleillée.

Elle traite (p. 144-8) entre autres de l'exemple d'un bref épisode où l'ozone est monté un après-midi à $\sim 200\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur l'agglomération parisienne. Cela correspondait au passage d'un petit anticyclone ($< 1020\text{ hPa}$) passé par la Mer du Nord, avec un petit vent (10 km/h) de NE pendant l'épisode, puis changement de temps (air atlantique et vent NW) le 02 juillet après midi. Les températures (non détaillées) *"étaient élevées sans être caniculaires : de 18°C la nuit à 29°C la journée."*, pas de nuages bas ou moyens pendant l'épisode.

Le maximum ozone a lieu entre 14 et 17h locales, Dieudonné (2013, p. 146) : *"et correspond au maximum de l'activité photochimique. La nuit les concentrations diminuent par export hors du centre-ville et par déposition. Le matin l'ozone est détruit par réaction avec le NO fraîchement émis [pic du trafic du matin, il y a toujours du monde dans l'agglomération à cette date là], ce qui explique que le minimum journalier ait lieu vers 9-10 h locales."* Pour NO *"le pic du soir n'est pas visible car la réaction avec l'ozone transforme trop rapidement NO en NO_2 ."*

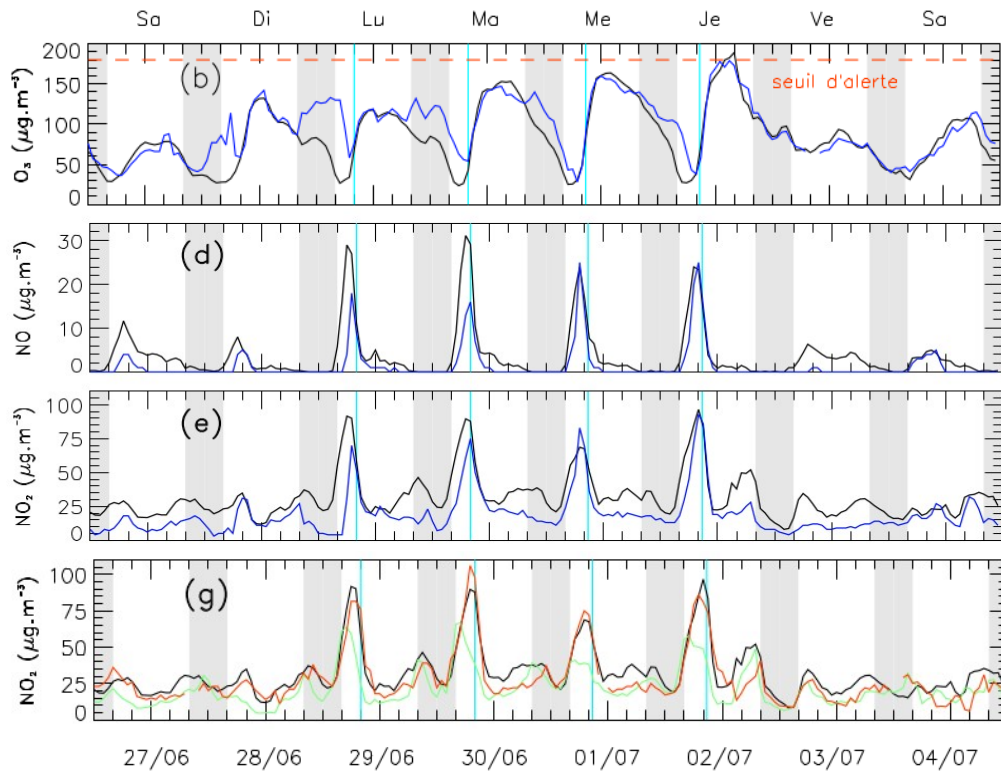


Fig. 39. Du 27 juin au 04 juillet 2009 concentration en ozone, O_3 (b), en NO (d) et en NO_2 (e et g) sur l'agglomération parisienne, au niveau du sol (noir) en haut de la Tour Eiffel (bleu); et pour NO_2 (g) en vert : concentration amont, en orange : concentration aval (Dieudonné 2013, p. 147)

(p. 146 :) "Pendant la journée, dès que la couche limite commence à monter, il n'y a plus de gradient de concentration en ozone entre le sol et le sommet de la Tour Eiffel. En effet, l'ozone a un temps de vie long et il est produit dans toute l'épaisseur de la couche limite, c'est donc un bon traceur du mélange vertical entre le sol et le sommet de la Tour Eiffel, et un exemple d'espèce dont la concentration est sous contrôle dynamique. Pendant la nuit, on observe un découplage entre le sol et le sommet de la Tour Eiffel car la couche limite passe sous les 300 m et le sommet de la tour se retrouve dans la couche résiduelle. Comme les émissions de NO_x se font uniquement au niveau du sol, la concentration d'ozone diminue au sol mais pas dans la couche résiduelle, qui constitue un réservoir d'ozone. Après l'aube, la couche limite croît lentement, mais cela suffit à faire monter du NO jusqu'au sommet de la Tour Eiffel, où les concentrations d'ozone chutent rapidement. Lorsque la couche limite se met à croître plus rapidement, la concentration d'ozone au sol rattrape celle au sommet et les deux augmentent très vite, non pas en raison d'un démarrage soudain de la photochimie, mais par import d'ozone depuis les niveaux supérieurs de la couche résiduelle. (...)

Au sommet de la Tour Eiffel, NO est souvent sous la limite de détection car il est entièrement consommé (titré) par l'ozone. Il n'y a que pendant la période de croissance rapide de la couche limite que le mélange turbulent est suffisamment vigoureux pour que le NO arrive au sommet de la tour. En effet, le temps de vie du monoxyde d'azote est très court, donc il s'agit d'une espèce sous contrôle purement photochimique. Le matin, on observe aussi un retard d'une heure du pic au sommet de la Tour Eiffel, le temps que la couche limite y fasse monter le NO. L'import d'ozone depuis la couche résiduelle et la dilution verticale font alors brusquement diminuer les concentrations.

Les concentrations de dioxyde d'azote, comme celles de NO, montrent un pic du matin très prononcé du 28 au 2, avec un retard au sommet de la Tour Eiffel et une brusque diminution des concentrations lors de la montée de la couche limite. Le temps de vie de NO_2 a beau être plus long que celui de NO, les concentrations au sommet de la Tour Eiffel restent largement inférieures à celles du niveau du sol. Comme pour NO, il n'y a que pendant la phase de montée rapide de la couche limite que le mélange est suffisamment vigoureux pour annuler le gradient sol/tour. Pendant l'après-midi, il peut exister un gradient marqué entre la couche de surface et la couche mélangée, même si la couche limite est encore convective. Enfin, le pic du soir est moins marqué que celui du matin car le NO_2 peut alors se diluer dans une couche limite plus épaisse. (...)

Au niveau régional, les concentrations de NO_2 en amont et en aval sont globalement inférieures à celles dans Paris. Lors des pics du matin, la concentration en aval rattrape voire dépasse légèrement celle dans Paris,

mais on n'observe pas d'accumulation de nuit en raison de la faiblesse du vent de surface et des grandes épaisseurs atteintes par la couche limite pendant la journée."

XII-3. La grosse canicule de 2003

L'exemple parfait chez nous est la plus forte canicule des dernières décennies, début août 2003, pile au moment où le pays est le plus à l'arrêt de toute l'année, tout comme Allemagne et le Benelux : la plupart des usines étaient fermées, ce qui supprime le gros trafic routier longue distance "flux tendu" de l'industrialisation européenne. Les villes du centre étaient à demi-vides endormies, désertées...

La Fig. 40 (et avec Fig. 41) témoigne du caractère qualitatif des données que nous avons trouvées.

Les Atmo utilisent les cartes du logiciel PREV'AIR qui est sous direction de l'INERJS et qui, comme son nom l'indique, est fait pour donner des indications prévisionnelles (pour les préfectures par ex.), exemple en Fig. 42. On voit de Fig. 40 que le modèle dans tous les cas complète les vides (vastes pour la France sur données transmises à l'Europe, cf. Fig. 41). On voit de certains endroits que le remplissage numérique est lié à la température. Le modèle doit tenir compte des précurseurs supposés des villes/industries, d'un mini bruit de fond arbitraire de végétation naturelle (quelques fois mentionné), etc. Cependant le site PREV'AIR.org (consulté 04/12/25) écrit que *"le transport est majoritairement responsable des oxydes d'azote"*. Or on a vu plus avant que des cartes de pollution NO₂, que ce soit pour toutes la Champagne-Ardenne comme l'agglomération parisienne indiquent que ce radical voyage très peu. Ces cartes de mesures, même sur la moyenne annuelle, montrent qu'il reste principalement là où il est émis. Et puis comme chez les Atmo (qui mesurent très peu de NO_x en campagne), les sols agricoles sont absents du propos*.

* Après avoir souligné que *"La relation entre l'ozone rural et les émissions NO_x peut être identifiée sur théorie basée sur les mécanismes photochimiques."*, à savoir qu'elle doit être en régime "NO_x-limité", Sillman et Samson (1993 p. 122) ajoutent que *"Il est plus difficile d'obtenir une évidence empirique de lien entre l'ozone rural et NO_x parce que NO_x et O₃ ont des durées de vie dans l'atmosphère de la couche limite très différentes (durée de vie de ~ 3 jour pour O₃, durée de vie ~ 3 h pour NO_x)"*.

Ce que le modèle PREV'AIR va sortir, sur de grandes surfaces, et pour la France les comparaisons ne pourront être faite qu'à un petit nombre d'endroits, dépend des présomptions de départ. Par exemple ces cartes sont inaptes à répondre aux questions plus précises que l'on se pose ici, qui sont celles d'un impact des sols agricoles si c'est une problématique absente du logiciel.

Contrairement au Benelux, en France, en Allemagne aussi, la majorité des stations de mesure de O₃ est donné de zone "urbaine" (Fig. 41). En zone urbaine la pollution ozone est contrainte quand on est en "COV limité" (Fig. 24, Fig. 25). Par conséquent les cartes proposées, si elles essaient d'être représentatives des endroits où se trouvent le maximum de personnes, les agglomérations, surreprésentées, ne le sont pas forcément en terme de surfaces (qu'on pourrait identifier à végétation, naturelle et anthropique), sachant que dans la littérature scientifique la surface occupée par les agglomérations est un chiffre-généralité de l'ordre de 1,2 %.

▪ Normalement la concentration d'ozone s'accroît jusqu'au milieu d'après midi ce qui baisse avec l'inclinaison du rayonnement solaire et décroît vite en phase nocturne pour atteindre un minimum au petit matin. C'est souvent assez régulier. Ce rythme est marqué dans les villes où la chimie destructive d'ozone est plus forte.

Mais on a pu, et en pleine agglomération, voir la concentration d'ozone qui s'accroît en soirée suite d'une brise qui s'est levée, témoignage d'un air importé, quand le soleil n'est plus là ou au couchant (par ex. un petit pic soudain à 190 µg/m³ à 21-22h le 03/08/2018 dans Reims). Ainsi l'advection peut être caractérisée.

Question, d'où venait l'air plus riche en ozone alors qu'on était dans la ville entourée de campagne ? On a personnellement observé cela en Champagne en pic de chaleur par toutes sorte de direction du vent, NE, SW, S... Est-ce lié à une instabilité de l'air lors des pics de chaleur ? On a lu plus haut de Dieudonné (2013) qu'il y a une convection active, voir turbulente surtout en matinée qui finit par atteindre 2000 m. Il doit bien résulter une instabilité de ce niveau gonflé avec l'arrivée de la nuit puisque cette zone (détectée par les aérosols en LIDAR) est affaissée à quelques centaines de mètres en fin de nuit dans le cas de Paris.

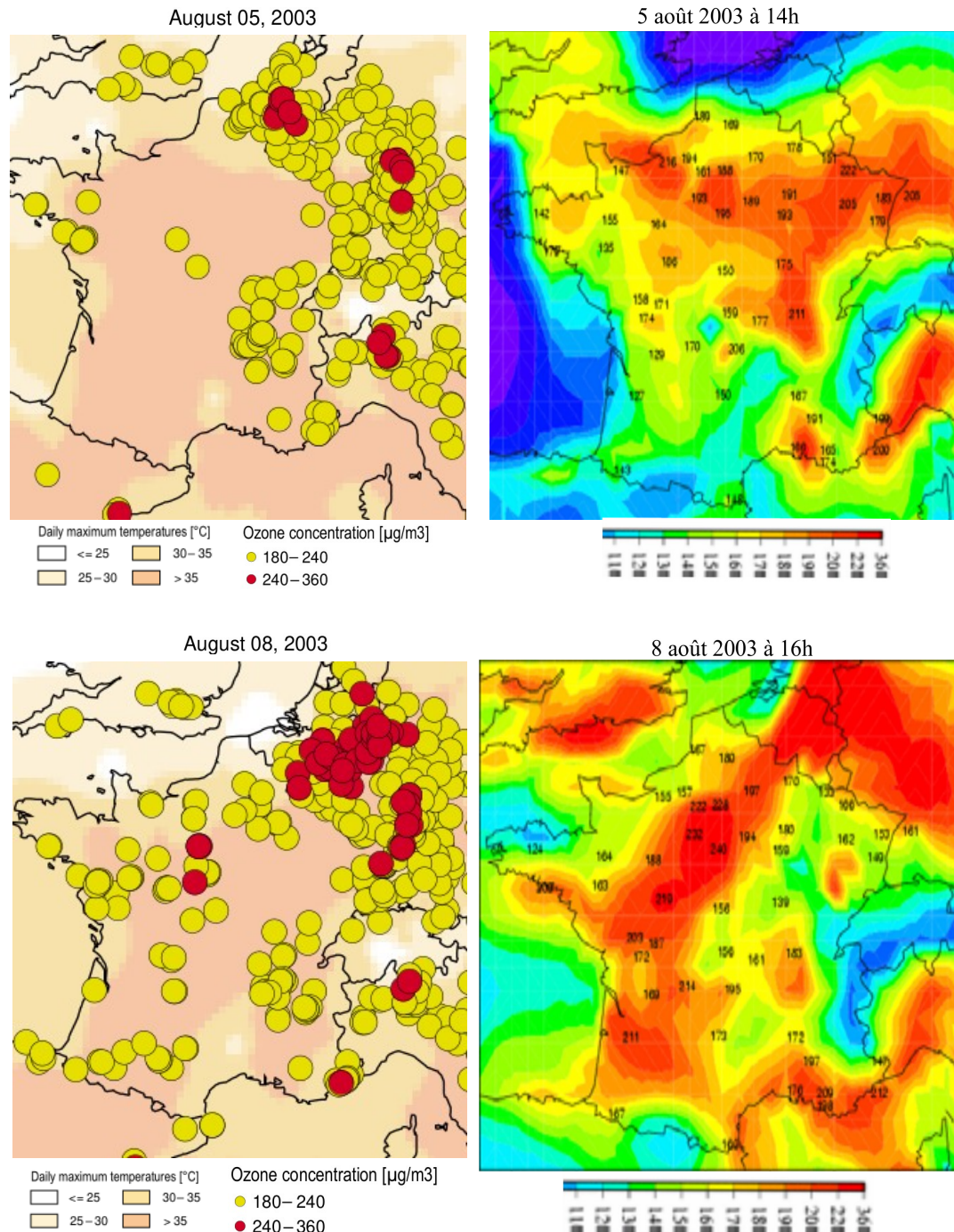


Fig. 40. Concentrations en ozone en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur la France et zones frontières. A gauche tous les ronds sont > 180 , à droite aussi dès qu'on rentre dans l'orange.

a) A gauche extrait d'un Report de la European Environment Agency, EEA, du 15/09/2003, avec les données que les pays sont sensés lui transmettre à la fin de chaque mois sur les dépassements de $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Elles sont considérées encore non validées, sans possibilité aussi de savoir si toutes les stations étaient opérationnelles (Fiala et al. 2003).

b) A droite de Atmo CA (2003) cartes avec la légende "Concentrations maximales réelles en ozone en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ". Mais deux pages auparavant cela est présenté (en indiquant un n° de figure erroné) comme "Cartographie du modèle PREV'AIR" ce qui est le cas. Ce n'est donc pas des données réelles. On voit des couleurs que le modèle donne des valeurs à des endroits où il n'y a pas de stations ozone, que les valeurs du modèle sont fonction de la température. Qu'en est il de la différence, urbain vs rural ? Le manque de lien entre les cartes du 05 août pose question. Et dans de vastes zones mises en rouge par le logiciel (> 190) il n'y a pas de données publiées ? (en vertu du règlement elles auraient dû être transmises à l'Europe).

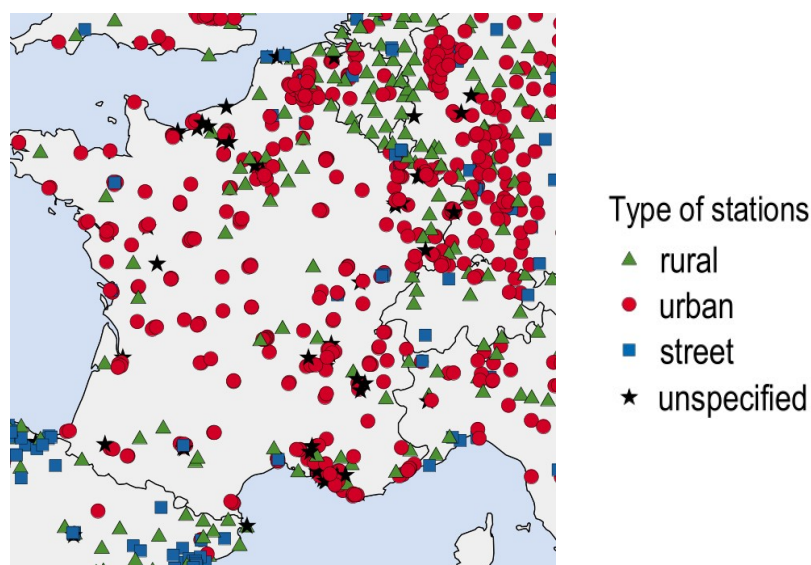


Fig. 41. Stations de mesure de l'ozone connues de la EEA (Fiala et al. 2003).

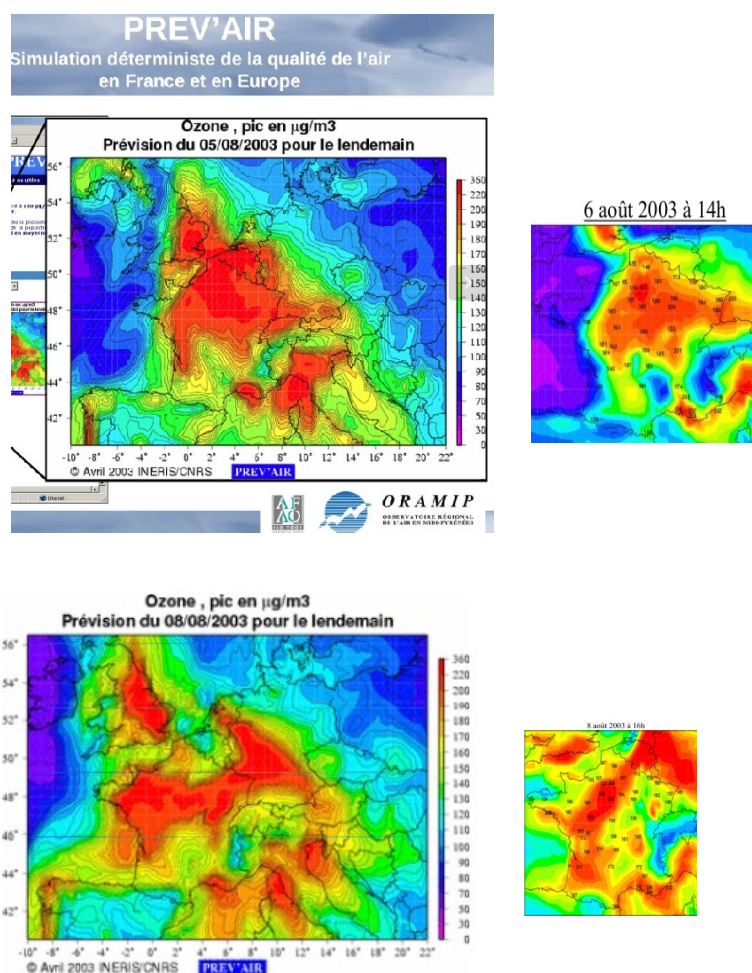


Fig. 42. Modèle PREV'AIR avec une prévision la veille au soir, J-1 (05/08/03 et 08/08/03) et corrigé/re-calé le jour "J" réciproquement à 14 h et 16 h avec on suppose les nouvelles données disponibles alors. Dans tous les cas, ces cartes ne sont pas la réalité mais du modèle, les mesures étant rares (PREV'AIR, Atmo CA 2003 et Picquet-Varrault nd)

Atmo C.A. (2003, p. 33) a écrit qu'une origine allemande de cette pollution août 2003 plus forte dans nos campagnes que dans nos villes "n'est donc pas à exclure puisque la direction du vent durant cette période était de Nord-Nord-Est. ". Le vent était de l'ordre de 9 km/h (là en Fig. 14 : 3-4 m/s), il faut donc au moins 22 h pour parcourir un 200 km (ligne droite et en admettant que l'alternance jour et nuit n'y change rien). En fait, si prudemment on se limite à la carte des données (Fig 40 à gauche), on voit que la pollution ozone > 180 µg/h apparaît partout en même temps aux quatre coins de la France et dans les pays limitrophes.

▪ On a quelques données locales lors de cette canicule. Atmo CA (2003) menait une campagne de mesures comparatives d'un mois entre quelques agglomérations et sites ruraux de Champagne-Ardennes. Pour le monoxyde d'azote NO sont données les moyennes journalières. La moyenne villes (Reims-Troyes-St-Dizier) pour NO₂ a été 15,6 µg/m³ (8,1 ppb), celle pour NO y a été de 3 µg/m³ (2,4 ppb). La moyenne pour les 3 sites ruraux a été 4,3 µg/m³ (2,2 ppb) pour NO₂ et de 0,3 µg/m³ pour NO (0,24 ppb) : exemple de l'Aube en Fig. 43.

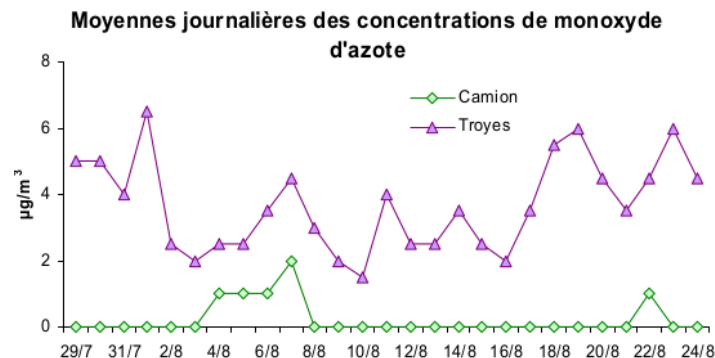


Fig. 43. Moyennes journalières de NO en µg/m³, en forêt d'Orient : "camion", et dans la ville de Troyes du 29/07 au 24 août 2003 (Atmo CA 2003, p. 29).

Les mesures de l'Ozone sont inverses de celles de l'azote, O₃ se forme à partir de NO₂. Elles grimpent à partir du 01 août pour rebaisser le 14. Que cet ozone est de nature photochimique (plutôt que apporté par advection) est confirmé de manière spectaculaire par le parallélisme quasi parfait entre température locale et ozone mesuré localement : Fig. 44. Et comme les radicaux oxydes d'azote ne se déplacent guère, cet ozone au milieu de la Champagne (et plus à l'Ouest et Sud-Ouest évidemment) ne peut guère venir "d'Allemagne". On connaît des exemples d'advection d'air riche en ozone (là en Fig. 6), par définition cela n'a plus de lien avec l'ensoleillement. De plus le vent, faible, ne venait pas toujours du NE ou E. Les 08 et 09 il venait du Nord, le 11 après midi du Sud, le 12 il avait une composante Ouest... (station Montsouris, là § IV-4.) sans compter que, en dehors de la circulation interne à la masse d'un anticyclones (sens des aiguilles d'une montre), la masse elle-même, qui passait alors sur l'Allemagne, se déplaçait vers le Sud-Sud-Est (là en Fig. 11.)

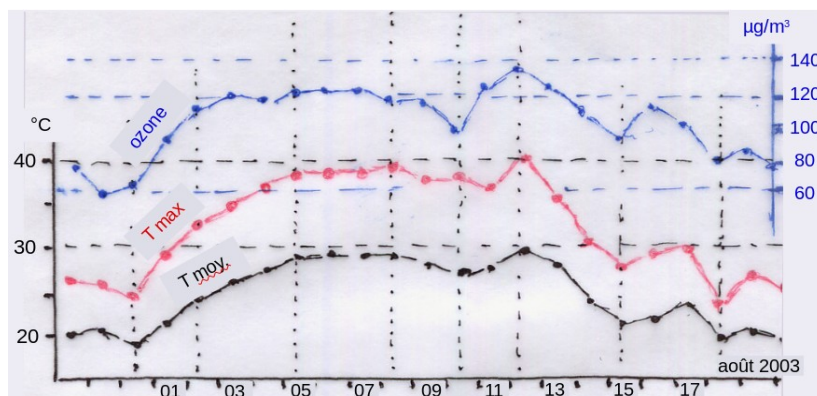


Fig. 44. Température moyenne et max, station météorologique de Mathaux, Aube, et moyenne journalière ozone à une station mobile sur le site rural du parc de la forêt d'Orient à quelques km de là, du 29 juillet au 19 août 2003 (décalqué sur Atmo C-A 2003, p. 28 et 30).

▪ Et caractéristique de cet épisode caniculaire donc, la moyenne NO_x des villes a été de (8,1 + 2,4 =) 10,5 ppb et celle des campagnes (2,2 + 0,24 =) 2,44 ppb.

Or Sillman et al. (1990) adoptent comme valeur pour séparer les "régimes"-ozones fonction de NO_x :

"hautes concentrations de NOx" : > 4 ppb

"basses concentrations de NOx" : ~ 0,3 - 2 ppb.

A juger de ces limites de Sillmann et al (1990), les petites villes de Champagne-Ardenne en "hautes concentrations" n'étaient pas dans un régime favorable à une production démesurée d'ozone. Comme on l'a vu dans le 3) de § VI-1, NO₂ consomme le radical OH^{*} en compétition avec le cycle d'oxydation des COVs (ce régime reste producteur d'ozone mais avec ce freinage).

Pour les zones rurales puisqu'il s'agit d'une "moyenne" (donc disons avec la moitié des valeurs en dessous de 2,44 ppb), on entrait par moments dans le régime "basses concentrations". C'est le régime 1) vu en § VI-1, très favorable à la production d'ozone pour un peu qu'il y ait des COVs, parce que ni OH^{*} ni NOx ne sont consommés dans les réactions, i.e. ils agissent en tant que catalyseurs. On est dans le régime "NOx-limited" de la Fig. 24. Et dans ce régime là tout accroissement du catalyseur NOx génère un nouvel accroissement d'ozone.

- Pour ce qui est des COVs, il n'y a guère de doute sur leur présence, le site rural des Fig. 43 et Fig. 44 est en bordure de la forêt d'Orient.

- Quant à l'apport de NOx sur ces espaces pauvres en NOx c'est là que ces données ignorées des modèles officiels sur les émissions d'azote des sols agricoles peuvent entrer en jeu, voir § XI-4 : c'est le moment, pour ne pas dire l'heure précis-e de l'année ou les sols agricoles azotés émettent le précurseur NO.

- Ce qui caractérise "toutes" (voir XII-4...) canicules françaises à notre époque est une forte pollution ozone dans les plaines (idem dans la plaine agricole du Po en Italie), ozone qui est le "*polluant majoritaire et responsable des situations les plus dégradées de la qualité de l'air en été*" (Atmo C-A, 2003, p. 36).

- Tressol (2008, p. 38) : "*L'été 2003 présente l'épisode de plus forte pollution à l'ozone connu depuis 1994 (Fiala et al., 2003). L'été 1994 fut chaud et fortement pollué mais malgré les efforts fournis par la communauté européenne pour réduire les émissions [celles des combustibles fossiles] pendant la décennie suivante, le nombre moyen d'heure excédant le seuil d'information (> 180 g/m³) fut plus élevé en 2003 avec notamment 30% d'heure en plus en France.*"

Alors ? la pollution O₃ augmente sous certaines conditions météo en été, notamment pendant les grandes vacances, parce qu'on essaie de diminuer certaines émissions de NOx ? ou un paramètre important, de prompt variabilité, dans la chaîne conduisant à l'ozone n'est pas pris en compte ?

- On a vu en § I-2-4-1. qu'il est écrit que la présence accrue d'ozone près de la surface n'a guère d'effet sur la température parce qu'il est déjà à peu près à la température de cette surface. Cela va avec la bande d'absorption pour cette température, à 9,6 µm, une énergie qui vient du bas. Mais comme l'ozone absorbe aussi un peu de rayonnement visible (bandes de Chappuis), et la part des UV-B présente l'été en journée (bandes de Huggins; Fig. 29), qui viennent eux du soleil, du haut, le sens d'évolution de la température, s'il est dit faible, ne peut en tout cas que aller dans celui d'une augmentation. D'autant que la remarque s'applique à des valeurs terrestre moyennes annuelles, été comme hiver, jour comme nuit, alors qu'on parle ici de taux sur une zone particulière en canicule sur une durée courte quand la concentration d'ozone est 4 fois plus élevés (400 %).

XII-4. Un épisode caniculaire à pollution ozone limitée

Au moment où l'on finalise cet écrit un épisode de forte chaleur vient faire ce qui ressemble à une exception ? pour ce qui concerne l'ozone.

Il a eu lieu du 18 au 27 juin 2026. Dans le Nord-Est (Hte-Marne/Meuse) il a consisté d'abord en 6 jours avec des températures les après-midi montant à 35-36 °C, une sorte d'équilibre thermique semblant exister sur cette période (Fig. 45.).

Il fallait attendre 01h pour que la température repasse sous les ~ 28°C (à 18-21°C vers 04h). Il pouvait y avoir une légère brize. La France est alors, descriptivement (sans présager des causes plus externes), comme centre d'un inhabituel vaste mouvement giratoire passant Ouest-Est au Nord sur l'Écosse, le Sud de la Scandinavie, descendant Sud via l'Allemagne-Pologne, revenant Est-Ouest par l'Italie du Nord et le coin Sud-Est de la France, alors que sur l'Espagne c'est plutôt du couloir dépressionnaire lié à ce qui se passe sur l'Atlantique, mais orienté vers le NW donc délaissant l'hexagone qui se trouve sans advection apparente : animation satellite du 23 juin 01h-02h30 : [ici](#)). Il n'y avait pas de gradient très clair de pression sur l'hexagone, avec des valeurs tournant autour de 1015 hPa (Orly donne > 1020 pour les 21-22/06).

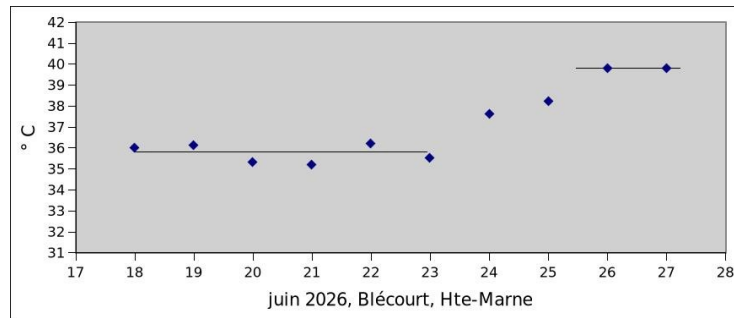


Fig. 45. Épisode caniculaire 18-28 juin 2026 : pics maximaux de températures atteints en journée (moyennes horaires maxi légèrement inférieures en général; températures < 31°C les 17 et 28), données de la station Météo France de Blécourt.

Ozone (O3) - Moyenne horaire

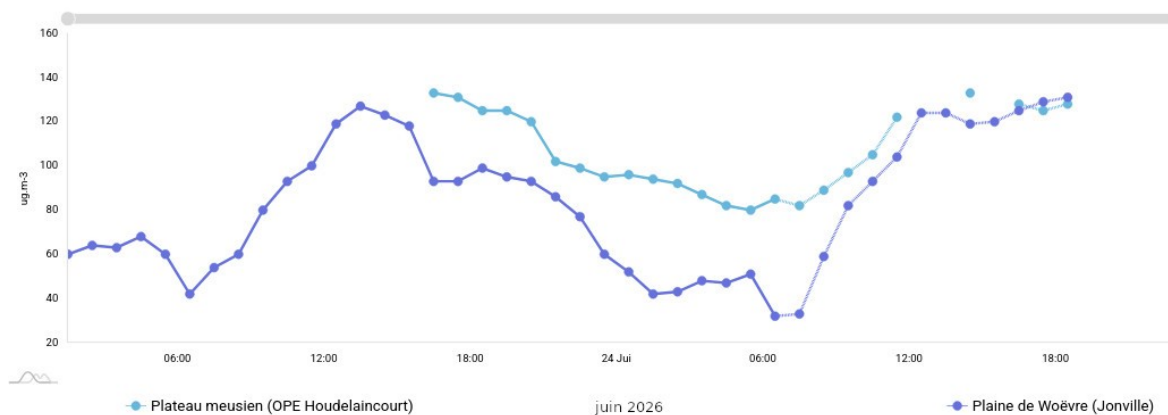


Fig. 46. Concentration d'ozone en Meuse les 23 et 24 juin 2026 (données Atmo Grand Est).

- Les deux derniers jours 26-27/06, les plus chauds (pointes proche de 40 °C, à mini 22,5-24,3 °C vers 03-04h pour Blécourt), la situation avait évolué : l'air sur l'hexagone montait de Sud-SW, une advection rapide d'ailleurs, un peu de "type Sirocco" (animation 26/06 20h30-22h50 : [ici](#)). Les 24 et 25/06 ont été intermédiaires entre la première situation météorologique à la seconde.

- Sauf le premier jour de l'épisode (18/06, T°rosée ≤ 10°C) l'air n'était pas sec (point de rosée calculé à Blécourt de 12 à souvent 15-16°C parfois plus, i.e. il y aurait eu de la brume à ces températures). Pendant cette période des bandes orageuses, très électriques, était localisées dans l'hexagone, avec changement de région, et à durée de vie limitée : la convection (verticale) n'était pas bloquée.

▪ Ozone : en dépit de la chaleur les maxima d'ozone n'ont jamais atteint (ou ont à peine effleuré le temps de 1h à Houdelaincourt) 140 µg/m³ que ce soit en campagne ou dans les villes proches (ex. Fig. 46).

▪ Ce qui a caractérisé cet épisode est déjà le manque du balayage de l'hexagone par les couples usuels couloir dépressionnaire-AMP, mais il ne s'agit pas non plus d'un "blocage" anticyclonique. Sinon contrairement à une première quinzaine d'août, personne n'est en vacance, tout fonctionne à plein, les transports aussi, et de plus c'est le solstice d'été, l'apport solaire est à son maximum annuel, et en verticalité et en durée. Cependant la concentration ozone était 40 à 60 µg/m³ en dessous de celle de la canicule 2003. Bien que le printemps n'ait pas été pluvieux l'ensemble du paysage est alors celui d'une belle végétation assez luxuriante (naturelle et agricole), une situation radicalement opposée à celle de la Fig. 33.

On conçoit déjà qu'à rayonnement solaire égal, un sol nu après récolte, milieu de l'été tel que début août 2003, va chauffer bien plus vite et beaucoup plus que s'il est à l'ombre sous 60 cm d'épis serrés, situation de juin 2026. D'autant que la récolte sur pied va capturer du NOx, NO₂ étant une molécule dite "collante" (son point d'ébullition est en fait 21,1°C ! c'est sa basse pression partielle dans l'atmosphère qui fait qu'il ne condense pas spontanément).

C'est peut-être là une bonne partie de l'explication à la nette différence de > 40 µg/m³ en concentration d'ozone entre ces canicules 3-12 août 2003 et 18-27 juin 2026 (> 180 vs 140 µg/m³) alors même que le

rayonnement solaire est à son maximum fin juin ce qui n'est déjà plus le cas la première moitié d'août. Comme on l'a vu dans [Extraits d'études](#), IX-2-3-3, Ludwig et al. 2001, Johansson et Granat 1984 et aussi Jambert et al. 1997 ont décrit une capture de NOx par la végétation/récolte sur pied.

▪ La chaleur a continué cet été 2026 (jusqu'au 18/08) concentrée sur une diagonale centrale SW-NE de la France (les régions NW et SE ont eu un été différent, à Nice par ex. la T° maxi en août n'a dépassé 33°C que un après-midi, les Alpes du Sud ont eu de l'eau; à l'autre bout, à Calais, la température maxi en août n'a dépassé 28°C que 5 après-midi avec un maxi de 32°C). Exemple du week-end du 14, 15 et 16 août dans le Nord-Est chaud et très sec, station météo de Houdelaincourt, températures maxi/mini : 37,2/21,4; 35,6/19,7 et 31,5/20,3 °C. Comme souvent cet été là, la France se trouve dans une zone de circulation générale assez statique avec à ce moment une faible tendance Sud-Nord : [animation](#) IR meteociel.fr 14/08/26 14h20-16h40. Il n'y a plus de céréales sur pied, la concentration ozone (qui n'a jamais atteint les valeurs de 2003) a augmenté de 20 µg/m³ par rapport aux mêmes endroits en juin, pour passer à 160 µg/m³ les après-midi - soirs (les courbes sont pratiquement les mêmes du 13 au 16 août), Fig. 46-2.

Ozone (O3) - Moyenne horaire

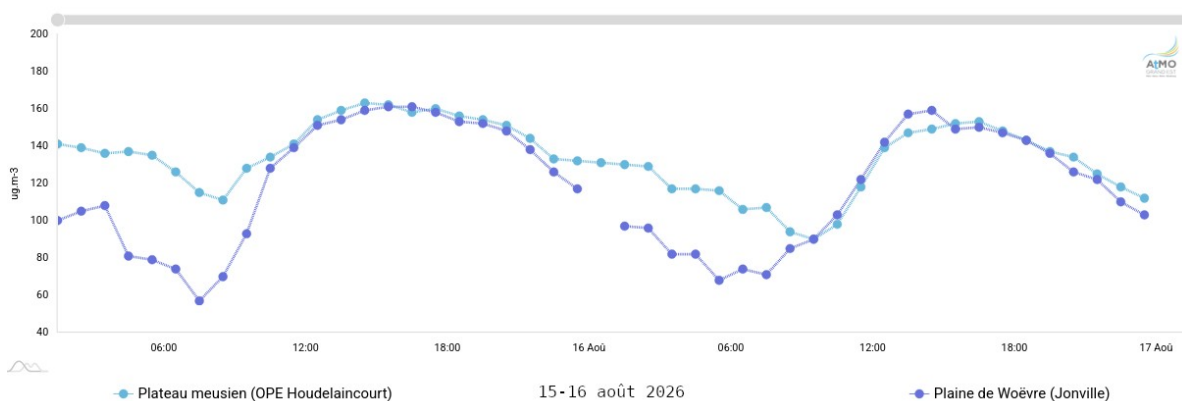


Fig. 46-2. Concentration d'ozone en Meuse les 15 et 16 août 2026 (données Atmo Grand Est).

XIII. Californie

XIII-1. L'Imperial Valley

▪ GÉOGRAPHIE. L'Impérial Valley se trouve à quelque chose comme 250 km au SE de Los Angeles de l'autre côté de montagnes. Elle est dans une dépression occupée du Nord au Sud par la Coachella valley puis le lac artificiel dit Salton Sea puis, l'Impérial Valley jusqu'à la frontière Mexicaine. C'est une fosse proche de la faille de San Andreas qui passe en bordure Est.

A la latitude 33°N (comme Casablanca), on est dans le désert du Colorado avec des températures qui peuvent dépasser allègrement 40°C en été, pour des précipitations annuelles qui sont de 130 mm. L'Imperial Valley, sur 60 x 35 km, c'est 200 000 hectares de cultures irriguées, légumes : asperges, laitues, alfalfa, blé, canne à sucre, melons, plantes de fourrages, élevage de bovins. Certaines cultures sont faites en hiver, d'autres en été. Dans la vallée coachella c'est les dates.

Les eaux d'irrigation terminent dans la *Salton sea* qui est la partie la plus basse de la fosse (jusque 54 m sous le niveau de la mer).

Mais cette agriculture intensive n'a commencé essentiellement qu'à partir de 1940 lorsque le *All american canal* long de 130 km venant de plein Est en longeant la frontière mexicaine dans ce désert minéral du Colorado, après 6 ans de travaux, y a apporté l'eau de la rivière Colorado (qui fait la limite N-S Californie-Arizona, fleuve donc bien dégarni avant qu'il n'entre au Mexique pour se jeter dans le golfe de Californie), et avec une branche qui remonte vers la Coachella valley. Cette eau est distribuée par un système de rivières artificielles avec des réservoirs.

▪ ÉTUDE. On voit ailleurs, [ici](#) § IX-2-3-2, que les émissions NOx des sols fertilisés de cette Impérial Valley sont particulièrement élevées. Oikawa et al. (2015, p. 7) : "Il est probable que des émissions élevées de NOx du sol contribuent à des concentrations élevées d'ozone troposphérique dans l'Imperial Valley..." et, "En résumé nous trouvons des pertes de N sous la forme NOx des agrosystèmes de haute-température qui ne sont pas bien représentées par les modèles courant de Chimie de l'air. Il faudrait prendre en compte la gestion

des émissions NOx des sols dans les efforts à venir pour améliorer la qualité de l'air régional de l'Imperial Valley, une région qui dépasse régulièrement les standards gouvernementaux en **ozone** et qui souffre des hospitalisations pour asthme les plus importantes de Californie."

XIII-2. La Great Valley

▪ **GÉOGRAPHIE.** La Great Valley est ce bassin spectaculaire du milieu de la Californie, long de l'ordre de 700 km. pour une largeur d'une moyenne de 95 km, surface 52 000 km², extrêmement plat, d'une altitude très basse, proche du niveau de la mer (quelques endroits en dessous) montant vers 100 m à ses extrémités Nord et Sud. Il est entre les latitudes 40 et 35° N (comme entre les latitudes de Naples et de la Crète).

- Il y a plusieurs villes de quelques centaines de milliers d'habitants sur la longueur de la Great Valley, Redding à l'extrême Nord et Chico au Nord, Sacramento et Stockton vers le centre, Fresno au Sud et Bakerfield à l'extrême Sud. Et tout ce monde tourne autour de l'agriculture. La Great Valley est exclusivement agricole. C'est une productrice-exportatrice majeure (dite championne du monde pour les raisins secs, puis il y a amandes, pistaches, coton, produits de la tomate, ail, avocats..., oranges-citrons et autres fruits, élevages lait et viande), tout cela sous irrigation obligatoire en été.

- Il ne pleut qu'en hiver sur la Great Valley et beaucoup moins sur la moitié Sud que sur la moitié Nord. Mais ce bassin avec de nombreux aquifères empilés est dit regorger d'eau, alimenté en l'hiver par la Sierra Nevada qui arrête les masses humides du Pacifique.

Les années pluvieuses il y a assez d'eau dans les réserves en surface aménagées, etc., mais pas pendant les sécheresses. Sur la période de sécheresse 2012-mi 2017 le tirage par les puits a conduit à un enfoncement de la surface mesuré par satellite de ~ 1,2 mètre dans le Sud, vers Tulare (Murray et Lohman 2018). Le site USGS rapporte que la surface à Mendota au centre de la plaine à l'Ouest de Fresno, là où la subsidence est maximale, était topographiquement 9 mètres plus basse en 1977 qu'elle ne l'était en 1925. Pour limiter ces prélèvements profonds, le Sud de la Great Valley peut prélever dans le canal du *State Water Project*, SWP, avec de l'eau en provenance du Nord de la Californie et qui alimente en partie Los Angeles plus au Sud derrière une chaîne de montagne.

- Pendant l'été une brise vient du NNW, quasi-permanente parce qu'elle résulte de la poussée en provenance de l'agglutination anticyclonique (haute pression) Pacifique-Est qui est alors à ce niveau contre la côte, et le tirage de la basse pression thermique sur le désert de Mojave. Le chauffage du sol en journée génère des mouvements anabatiques plus locaux, qui gonflent la couche limite de la troposphère et favorisent encore la montée sur les reliefs.

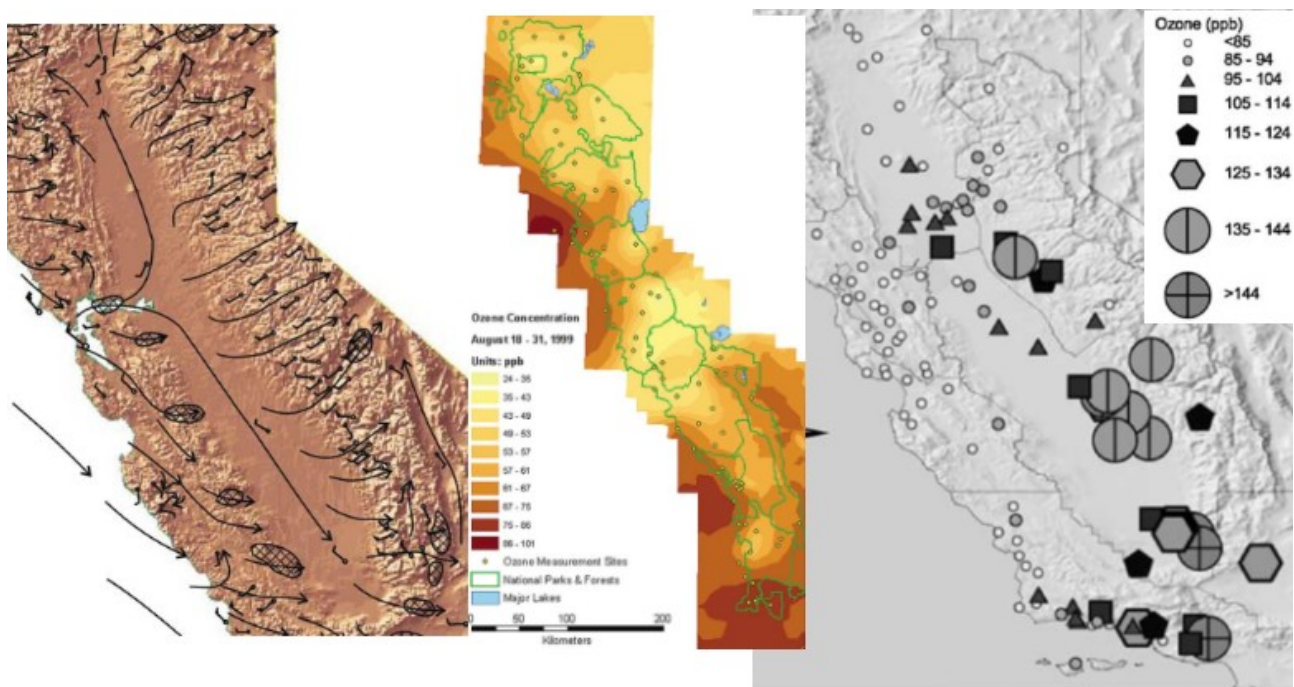


Fig. 47. Les 1^{ère} et 3^{ème} carte vont de la côte jusqu'à l'Est de la Sierra Nevada, la carte du milieu ne montre que la Sierra Nevada (tracé des parcs forestiers en vert). A gauche schéma de la brise d'été, régulière, qui balaye en continu la plate Great Valley. Ozone : la carte du milieu est pour la période du 18-31 août 1999, celle de droite le

30 août 1996. Les maxima d'ozone sont mesurés sur les premières pentes-Ouest de la Sierra Nevada, surtout la partie Sud et l'extrémité Sud du bassin, là où la brise du NNW renforcée par les mouvements anabatiques de jour, rencontre du relief. Les valeurs sont en ppb, à multiplier par 2 pour les avoir en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et sont donc très élevées à ces endroits (extraites du vol. Bytnerowicz et al. 2003, p. 8, 228 et 333)

▪ ÉTUDE. Almaraz et al. (2018) montrent que si on prend un modèle officiel, IMAGE, du GIEC, appliqué aux caractéristiques de la Great valley, on peut en sortir [fonction de ce qu'on y entre, comme tout modèle] des émissions NOx beaucoup plus élevées qu'il n'est considéré dans les études officielles. Ensuite, des mesures aéroportées fin juillet-début août 2016 sur la Great Valley peuvent être analysées comme donnant que facilement la moitié des NOx mesurés vient des émissions des sols agricoles.

Or on constate, Fig. 47, que les zones à forte pollution ozone en été sont sous la brise régulière, aux coupures de relief (où elle rencontre une strate arbustive naturelle productrice de COVs ?) qui vient de balayer cette vaste zone d'agriculture intensive. Et c'est à ces endroits là notamment qu'on observe des marbrures chlorotiques sur les aiguilles des pins locaux sensibles au stress ozone, *Pinus ponderosa*, et *pinus jeffreyi* (cf. du type Fig. 10.).

• Ces deux exemples californiens concernent des zones de "sécheresse" naturelle permanente en été, mais agriculture maintenue en production intensive par irrigation. L'irrigation est par à-coup afin que l'humidité du sol ne descende pas sous un certains seuil, et cela se répercute certainement sur les émissions.

XIV. Les agences nationales ignorent les sols agricoles fertilisés

▪ Oswald et al. (2013) notifiant que ces émissions NO et HONO des sols sont ignorées jusque là par les modèles numériques.

▪ Almaraz et al. (2018) "*Le California Air Ressources Board... n'inclut pas ces estimations d'émissions [des sols agricoles] dans leur base de données officielles d'État pour la modélisation de la qualité de l'air.*"

▪ Dans le rapport de mesures Atmo C-A (2003) "Campagnes de mesure d'ozone en zone rurale" de 36 pages qui inclus notamment les départements essentiellement agricoles de la Marne et de l'Aube pendant la canicule 2003, les sols agricoles sont totalement absents du propos. "*Les sources principales de ces précurseurs d'ozone proviennent principalement du transport routier et des industries.*", "*... NOx... issus de l'oxydation de l'azote atmosphérique (N_2) lors des combustions (essentiellement à haute température) de carburants et combustibles fossiles.*".

▪ Stohl et al. (1996) font du modèle, à vaste échelle sur la grande Europe de l'Atlantique à Moscou dans un sens, de Gibraltar à Oslo dans l'autre, surface comprise entre les longitudes 10°W à 40°E et entre les latitudes 36°N et 60°N.

Leur motivation (p. 3749) : "Presque toutes les études qui analysent la pollution photochimique en Europe négligent l'effet des émissions NO du sol.",... (..., p. 3753 ;) "des mesures additionnelles sont requises. Il y a un manque général de mesures européennes ce qui a déjà été souligné par Yienger et Levy (1995)."

Ils constituent un inventaire des émissions NOx des sols et veulent voir l'effet que cela peut avoir sur la formation photochimique de l'ozone.

- NOx : (p. 3753) : "D'après nos meilleures estimations, les sols ont contribué à approximativement 8% des émissions NOx annuelles pyrogéniques en 1994 et 27 % des émissions pyrogéniques sur une journée chaude d'été.", cela est comme moyenne sur la vaste surface numérique du modèle. "Cependant nous avons trouvé des grandes différences régionales." : extrait de leur table 3 :

année 1994		
% émissions NO sol / pyrogénique	France	Allemagne
sur l'année	11,2 %	4,7 %
sur juin à août inclus	31,4 %	13,7 %
sur la journée chaude du 05 août	40,5 %	20,9 %

Il précisent (p. 3747) que dans le cas de sols nus (comme après récolte, voir Fig. 33 ci-dessus) "la température maximale journalière était probablement sous-estimée" et aussi l'émission de NO puisqu'elle est calculée d'après notamment la température.

- O₃ : Ils ne donnent pas de résultats de leur modélisation pays par pays pour l'ozone (modèle monobloc). S'ils incluent les sols agricoles leur calcul de production d'ozone moyen sur leur grande Europe, pour Juin à août, est + 3 ppb ou + 4 ppb pour le maximum journalier, soit + 6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et + 8 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Comme ils estiment que leur inventaire d'émission NO des sols est incertain d'un facteur trois ou quatre (p. 3752) : "Si en

addition on tient compte de 33, 100 et 300 % de notre meilleure estimation des émissions NO du sol, cette valeur [celle de départ sans les sols agricoles] est accrue respectivement de 1,4, 4,0 et 9,6 ppb [2,8, 8 et 19,2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$]. Ainsi avec l'incertitude estimée de l'estimation d'émission, l'importance des émissions des sols va de relativement petite à une contribution majeure à la formation photochimique de O_3 . Et (p. 3753) : "L'effet global des émissions NO sur les concentrations O_3 européennes pourraient en fait être même plus fortes que ne le suggère les simulations du modèle présenté ici. Sillman et al. (1990) et Jacob et al (1993) ont montré qu'une molécule NOx en zone urbaine ou dans le panache d'une centrale thermique est moins efficace à produire O_3 qu'une molécule NOx dans les conditions 'NOx-limité' typiques des zones rurales. Dans nos calculs de boîtes de modèle, toutes les émissions ont été artificiellement dispersées sur l'Europe et ont donc été ainsi d'une efficacité égale à produire O_3 . Cependant en réalité les émissions pyrogéniques sont concentrées dans les zones urbaines, dans les panaches des centrales thermiques, et le long des grands axes, alors que les émissions du sol sont plus étalées. Ainsi la dispersion artificielle dans notre modèle est moins justifiée pour les émissions pyrogéniques que pour les émissions du sol. Par conséquent notre modèle exagère probablement l'efficacité des émissions pyrogéniques à produire de l' O_3 ".

Aussi (3741) : "Dans les zones rurales, les concentrations de NOx sont beaucoup plus basses que dans les zones urbaines, alors que les concentrations en COVs peuvent être relativement élevées. Cela provient du temps de résidence long de certains COVs dans l'atmosphère par comparaison à NOx et à la contribution substantielle des émissions COVs biogéniques aux émissions totales de COVs. Par conséquent la production photochimique de O_3 en zones rurales est en général "NOx-limitée" (National Research Council, 1992). Cela implique qu'en zones rurales les concentrations en O_3 sont beaucoup plus sensibles aux changements des émissions de NOx qu'aux changements des émissions de COVs. Aussi, pour développer des stratégies pour réduire les niveaux actuels de O_3 , il est critique d'avoir des estimations des sources de NOx dans les zones rurales.". On remarquera que notre conclusion en § XII-3 pour la canicule 2003 n'est pas différente de cette description.

- Mohnen et al. (1993, p. 1336). "Lorsque des hydrocarbures naturels hautement réactifs (tel que isoprène et terpène) sont émis en grande quantité par l'écosystème terrestre, ils stimulent la formation d'ozone et PAN... Des mesures de niveaux accrus d'ozone (> 90 ppbv) dans la couche limite atmosphérique* sur l'est des États-Unis ont été faits dans les années récentes pendant des périodes de hautes décharges d'isoprène... Il a de fait été trouvé que l'isoprène dominait la chimie de OH et ozone dans la zone."

*planetary boundary layer

- Akimoto (2016, p. 325) : "... la concentration O_3 a tendance à dépendre plus de NOx alors que la réaction est en cours, et elle tend à basculer dans le régime NOx-limité. Alors la concentration en O_3 devient plus sensible à une nouvelle addition de NOx. Une telle situation a été analysée dans des modèles à trois dimension... dans des calculs qui visent ... de large surfaces de la partie Est des États-Unis, il a été montré que le contrôle des COVs est plus effectif dans les villes, mais le contrôle de NOx est plus effectif dans les zones rurales."

- Ludwig et al. (2001 p. 241) : "... Williams et al (1992a)... aux États-Unis. Ils ont aussi mis l'accent sur le fait que les émissions NO qui résultent des activités agricole sont généralement au maximum lorsque l'activité photochimique dans la troposphère est aussi à son maximum ("Episodes d'ozone").".

- Or..., CGDD (2015, p. 5 puis 7 puis 8) : "La France est... premier consommateur d'engrais minéraux azotés de l'Union européenne : 2,2 millions de tonnes (Mt) d'azote consommées en France en 2013 sous forme d'engrais manufacturés, contre 1,7 Mt en Allemagne, soit 20 % de la consommation totale de l'Union européenne." (...) "les pertes d'azote sont considérables (... soit 1,5 MtN). Elles atteignent près de la moitié de l'azote qui entre dans ce bilan. Rapportée aux apports d'azote de synthèse, ce ratio monte à plus de 80 %." [seul le poids de l'atome azote des engrais est considéré dans ces chiffres].

Annexes

A-1. Mesures de l'ozone

- Technique (mesures environnementales)

La technique actuelle de mesure de l'ozone la plus courante utilise des photomètres UV à lampe de mercure. L'ozone a un pic d'absorption fort à 0,254 μm qui par coïncidence chevauche la forte émission 0,254 μm des lampes à mercure basse pression. Les instruments commerciaux basés sur cette absorption sont largement utilisés. L'air est attiré dans une cellule et l'absorption sur cette raie de la lampe est mesurée. Dans une deuxième cellule l'ozone est détruit par catalyse dans un éliminateur (scrubber; [to scrub out](#) : lessiver, récurer) d'ozone en oxyde de manganèse, MnO_2 (avec surface d'échange élevé), non chauffé, cas majoritaire en France (comme le modèle O3 41M de Environnement SA ou le 49C de Thermoenvironmental-Megatec). Le bilan dans l'éliminateur est $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$ mais le mécanisme doit impliquer fourniture temporaire d'électrons par Mn, présence de l'anion peroxyde qui rend les électrons in fine à Mn ($\text{O}_2^{2-} \rightarrow \text{O}_2 + 2 \text{e}^-$; Batakliet et al. 2014, eq. 24). Il existe d'autres types de scrubbers (chauffés par ex., comme le modèle SERES OZ 2000, où ceux plus chers à Ag ou Pt). L'information recherchée est dans la différence.

Dans ce système, la concentration d'ozone est mesurée comme énergie d'une quantité de photons de laquelle est déduite la concentration en ppbv. La limite de détectabilité de ce système est 0,4 ppb, la précision $\sim 0,05$ ppb (partie par billion, i.e. par milliard). Dans la pratique, c'est un appareil léger, une mesure facile.

- Unités environnementales

Sont employés les $\mu\text{g}/\text{m}^3$, une concentration, en Europe surtout, et les rapports de mélange : ppbv ou ppmv (partie par milliard ou par million, par volume), notamment aux USA.

La masse volumique, $\mu\text{g}/\text{m}^3$, dépend de la température et de la pression, pas les ppbv. On voit [ici](#) § IV. que :

- pour passer de $\mu\text{g}/\text{m}^3$ à ppb il faut multiplier par 0,5
- pour passer de ppbv à $\mu\text{g}/\text{m}^3$, il faut multiplier par 2,

cela pour la pression standard 1013 hPa et une température de 293 K = 20°C.

- Unité planétaire

(sacs.aeronomie.be) Le Dobson unité, DU, indique combien il y a d'un élément trace dans l'atmosphère à l'aplomb d'un point donné de la Terre. L'unité dans le S.I. devrait être kg/m^2 qui n'est pas très parlant. Supposez que tout le gaz trace en question dans l'atmosphère soit ramené/comprimé à une couche de ce gaz pur posé à la surface à pression et température standard (1013 hPa, 0°C). La quantité de ce gaz trace, par exemple l'ozone, est alors l'épaisseur de cette couche exprimée en 0,01 millimètres (donc 100 DU = 1 mm).

Une unité Dobson est pour O_3 :

$$\begin{array}{ll} 2,6867 \cdot 10^{20} \text{ molécule}/\text{m}^2 & \\ 4,4615 \cdot 10^{-4} \text{ mole}/\text{m}^2 & (\text{i.e. divisé par le nb d'avogadro } 6,022 \cdot 10^{23}) \\ 2,1415 \cdot 10^{-5} \text{ kg}[\text{O}_3]/\text{m}^2 & (\text{i.e. multiplié par poids molaire } 48 \text{ g}) \end{array}$$

La mesure se fait par spectromètres (de Dobson). De la surface est mesurée la radiation solaire transmise par l'atmosphère sur deux longueurs d'onde autour de 0,3 μm , l'une absorbée plus fortement que l'autre par l'ozone (premières mesures de ce type en 1926 à Arosa en Suisse; Finlayson-Pitts et Pitts 2000, p. 737).

Moyenné sur la surface du globe la colonne d'ozone a une valeur d'environ 300 DU. Pour la Hollande, c'est en moyenne 280 DU en automne et 380 DU au printemps.

A-2. Nomenclature pour les molécules azotées

- La nomenclature utilise trois groupements :

$\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$ = les espèces réactives clé d'azote (inter-conversion rapide déjà par le cycle de Leighton, Fig. 12)

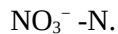
$\text{NO}_y = \text{NO} + \text{NO}_2 + \text{HNO}_3 + \text{PAN} + \text{HONO}$ (= acide nitreux) + NO_3 + $2 \text{N}_2\text{O}_5$ + Organic nitrates (RNO_3) + nitrate particulaires (pNO_3^-) + ... c'est donc **tout** : **NO_x + toutes leurs espèces réservoir**

NO_y peut être mesuré en convertissant toutes les espèces d'azote oxygéné via un convertisseur Au/CO en NO, puis en mesurant le NO total (Finlayson-Pitts et Pitts 2000 p. 205) .

$\text{NO}_z = \text{NO}_y - \text{NO}_x$ = **seulement les espèces réservoir**,

- Contenu azote des molécules azotées

Les molécules azotées peuvent être exprimées en terme de leur contenu azote. Cela est écrit conventionnellement avec N derrière un tiret après la molécule (quelle qu'elle soit), comme :

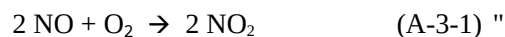


Dans une mole de nitrate il y a 14g d'azote sur un total de 62g donc la conversion est par le facteur 0,226. Exemple, le niveau maximal de nitrate dans les réseaux d'eau public de l'EPA (USA) est 10 mg/l $\text{NO}_3^- \text{-N}$ ce qui correspond à 44 mg/l NO_3 .

A-3. Oxydations de NO en NO_2

- Finlayson-Pitts et Pitts (2000, p. 265-6)

"Au début des années 1950s les «ingrédients» majeurs de la pollution photochimique de l'air avaient été identifiés par Haagen-Smit et collègues comme les COVs et NO_x , et la photolyse de NO_2 avait été identifiée par Blacet comme la source des hauts niveaux d'ozone. Initialement il a été pensé que la conversion du NO émis en NO_2 était due à la réaction avec O_2 [qu'ils appellent "oxydation thermique de NO par l'oxygène" p. 131] :



"De fait cette réaction peut être démontrée facilement en mélangeant une concentration relativement élevée (i.e. ~ torr) de NO dans de l'air. Le NO incolore est rapidement converti en NO_2 brun-orange et on peut sentir que le récipient de réaction se réchauffe pendant que la réaction exothermique se fait."

- La pression partielle dans un mélange de gaz est la pression qu'il aurait s'il était seul à occuper le volume offert au mélange (Σ pressions partielles = pression totale)
- 1 torr = 1 mm Hg à 0°C, = 133,3 Pa ($\times 760 \approx 1013$ hPa).
- 1 atm = 760 Torr = $2,46 \cdot 10^{19}$ molécules/cm³
- 1 torr = $2,46 \cdot 10^{19} \div 760 = 3,24 \cdot 10^{16}$ molécules/cm³
- 1 ppm = $2,46 \cdot 10^{13}$ molécules/cm³ (la § IV)
- 1 Torr = $3,24 \cdot 10^{16} \div 2,46 \cdot 10^{13} = 1315,8$ ppm

Bien que cette réaction (A-3-1) soit souvent citée, de manière erronée, comme responsable de la conversion de NO à NO_2 dans l'atmosphère, on peut se servir de la cinétique de réaction élémentaire pour démontrer que ça ne peut pas être le cas. Même dans une atmosphère très polluée, la conversion de NO à NO_2 se fait sur une période de plusieurs heures. La réaction (A-3-1) est cinétiquement de second ordre en NO en phases gazeuse et liquide (réfs). En suivant les conventions... la loi de cinétique pour la réaction (A-3-1) peut être écrite comme suit :

$$\frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_1 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

Résultat du fait que la réaction soit du deuxième ordre en NO, la cinétique d'oxydation de NO en NO_2 décroît d'un facteur 100 quand NO tombe d'un facteur 10.

La valeur recommandée de la constante de vitesse du troisième ordre [2 pour NO +1 pour O_2] à température ambiante est $k_1 = 2 \cdot 10^{-38} \text{ cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}$ (réf). À NO de 1 torr, par exemple, la vitesse initiale d'oxydation dans l'air à 1 atmosphère est environ 40 % par minute, alors que à 1 mTorr (1,3 ppm à un atmosphère, 25°C), elle est seulement 0,04 % par minute (voir aussi problème 1)."

Problème 1 (Finlayson-P et P p. 287). Pour eq. (A-3-1) avec la valeur de la constante de vitesse de 3è ordre à 298 K, k_1 ci-dessus,

(a) Quelle est la constante de vitesse effective de deuxième ordre dans l'air à 1 atmosphère ?

réponse donnée : $1 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

C'est le cas de réaction de *pseudo deuxième ordre* : $k' = k_1 [\text{O}_2]$ (voir cinétique chimique la § IX).

Le dioxygène fait 21 % de la pression atmosphérique (qui est $2,46 \cdot 10^{19} \text{ molécules/cm}^3$)

donc $k' = 2 \cdot 10^{-38} \times (2,46 \cdot 10^{19} \times 0,21) \approx 1 \cdot 10^{-19}$.

Unités : $(\text{cm}^6 \text{ molécule}^{-2} \text{ s}^{-1}) \times (\text{molécules/cm}^3) = \text{cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Puis pour les pourcentages de vitesse initiale d'oxydation qu'ils donnent dans le texte (d'environ 0,04 % et 40 %) :

conversion de k' : $1 \cdot 10^{-19} \times 2,43 \cdot 10^{13} \times 60 \approx 1,48 \cdot 10^{-4} \text{ ppm}^{-1} \text{ min}^{-1}$

Pour 1,3 ppm : $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2 \times 1,48 \cdot 10^{-4} \times [1,3]^2 \approx 5 \cdot 10^{-4}$

or $5 \cdot 10^{-4} \text{ ppm} \div 1,3 \text{ ppm} \approx 0,039 \%$

Pour 1 Torr : $\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2 \times 1,48 \cdot 10^{-4} \times [1315,8]^2 \approx 512$

or 512 ppm $\div$ 1315,8 $\approx$ 39 %

b) Calculez la demie-vie pour la conversion NO à NO₂ à 298 K et concentrations de NO de 0,1, 10 et 10 000 ppm, respectivement, à la surface de la terre.

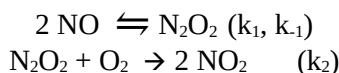
réponse donnée : 47 jours, 11 h et 41 sec respectivement

pour A + A → produits (NO + NO, O₂ étant invariable), la littérature comporte deux traitements (cinétique chimique [à](#) § IX) :

$$t_{1/2} = \frac{1}{2k[A]_0} \quad (\text{Burrows et al 2017, p. 397}) \quad t_{1/2} = \frac{1}{k_{\text{eff}}[A]_0} \quad (\text{Engel et Reid 2014, p. 994})$$

avec $k_{\text{eff}} = 2k$. Dans le cas présent si l'on utilise $2k$ ($2 \times 1 \cdot 10^{-19}$), on trouve la moitié des valeurs données, si l'on utilise un k (supposé effectif), on trouve les valeurs données en réponse au problème. Ce qui est surtout important est que (en contraste avec les réactions de premier ordre) $t_{1/2}$ dépend de la concentration initiale du réactant avec un accroissement dans la concentration initiale résultant en une diminution de $t_{1/2}$. (on s'y attend, collisions plus fréquentes).

- Par ailleurs, il a été argumenté que la réaction : $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$ se fait en deux temps (Burrows et al. 2017, p. 422) :



où N₂O₂ est un intermédiaire de vie brève.

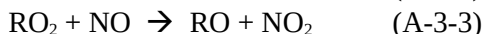
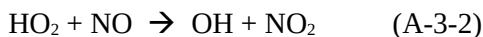
On peut montrer par un raisonnement de cinétique de chimie qu'un tel mécanisme est compatible avec la réaction de départ (2^{ème} ordre par respect à NO et premier ordre par respect à O₂), sans pouvoir le prouver pour autant. Cela s'explique parce que la constante de vitesse k_2 est suffisamment lente par rapport à k_1, k_{-1} , ce qui permet de supprimer l'un des termes par simplification.

(suite Finlayson-Pitts et Pitts) : "Ainsi à une concentration de NO de même 0,1 ppm [100 ppb], que l'on trouve aux pics de concentration dans des zones polluées, le taux est trop faible pour être consistant avec les conversions observées en NO₂ sur échelle de temps d'heures.

Cependant, la nature deuxième ordre de la réaction (A-3-1) fournit un diagnostic qualitatif pour les émissions de NO de certaines centrales, fonderies, etc. Occasionnellement, une fumée orange-brune caractéristique de NO₂ peut être vue commençant à une courte distance au dessus de la sortie de cheminée. Dans ce cas, la concentration de NO qui quitte la cheminée est suffisamment grande pour qu'il soit rapidement oxydé en NO₂ par O₂ par la réaction (A-3-1)...

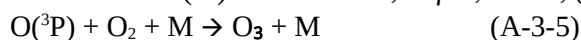
A des concentrations plus basses, l'oxydation de NO par O₃ en bordure du panache peut aussi être importante, donnant des taux d'oxydation aussi élevés que 20 % par minute (réf).

Dans la plupart des cas, cependant, un tel panache n'est pas visible parce que les concentrations de NO sont suffisamment faibles pour que la réaction (A-3-1) soit très lente. Une fois que cela a été reconnu dans les années 1950s, le puzzle a été d'identifier la réaction responsable pour la conversion NO à NO₂. Comme cela a été discuté... il est su maintenant que les radicaux libres hydrogène et alkyl peroxy sont les agents oxydants :



[C'est la réaction éq. (Sill-1) que Sillman et al. (1990 p. 1838) qualifient de **clé** pour aboutir à la formation d'ozone comme on le voit en § VI-2.]

... Dans une atmosphère hypothétique qui ne contient que NO, NO₂ et l'air, c'est-à-dire pas de matière organique, les réactions qui contrôlent les concentrations de NO et NO₂ sont (A-3-4) et (A-3-5), et (A-3-6) :



La relation de Leighton, nommée d'après Philip Leighton, qui a écrit la première monographie décisive sur la pollution de l'air en 1961 est donnée par :

$$\frac{[\text{O}_3][\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = \frac{k_4}{k_6} \quad \text{ou} \quad \frac{[\text{NO}_2]}{[\text{NO}]} = [\text{O}_3] \frac{k_6}{k_4} \quad (\text{A-3-A})$$

D'après cette relation, que l'on nomme aussi "état photostationnaire", le rapport des concentrations de O_3 , NO et NO_2 devrait être une constante donnée par le rapport des constantes de vitesse pour la photolyse de NO_2 et pour la réaction de NO avec O_3 . Puisque k_4 [auquel on réfère d'habitude comme $k_p(NO_2)$] change avec l'angle zénith du soleil, on s'attend à ce que ce rapport de concentration change pendant la journée.

"Pendant la journée, le rayonnement solaire est suffisant pour que ce cycle assure une interconversion rapide entre le mono et le dioxyde d'azote, raison pour laquelle on les regroupe dans la famille NOx." (Dieudonné 2013, p. 32).

En général on s'attend à ce que la relation de Leighton tienne quand les réactions (A-3-4) et (A-3-6) sont les processus majeur de perte pour NO_2 et O_3 [la réaction (A-3-5) est essentiellement toujours le processus de perte de $O(^3P)$]. Dans de telles circonstances, on peut utiliser la relation de Leighton en modèle numériques... si deux des trois concentrations sont connues, on peut obtenir la troisième en utilisant l'équation (A-3-A)...

En réarrangeant l'équation (A-3-A) on obtient :

$$K_6 [O_3][NO] / k_4 [NO_2] = 1 \quad (A-3-B)$$

... Alternativement le logarithme du coté droit de éq. (A-3-B) doit être zéro [$\log 1 = 0$]. La Fig. A-3-1 montre le logarithme du coté droit de éq. (A-3-B) en fonction du temps sur une période de 2 h à la mi-journée dans une zone rurale du Michigan (U.S.) (réf.). Les valeurs sont de fait proche de zéro, bien qu'on voit clairement des déviations à cela. Ce n'est pas surprenant vu les assumptions faites pour obtenir les éq. (A-3-A) et (A-3-B).

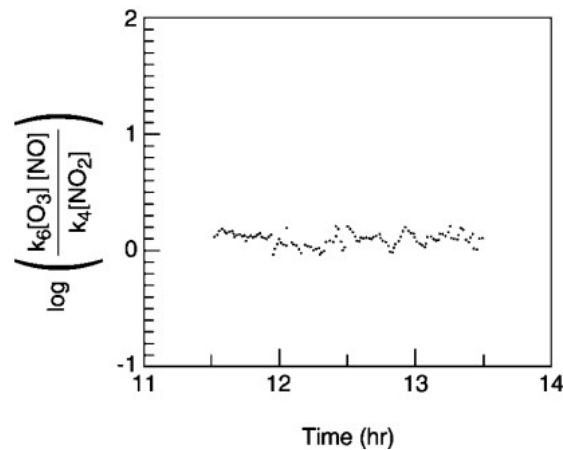


Fig. A-3-1. Test de l'état photostationnaire en zone rurale du Michigan le 04 juin 1977, de 11h30 à 13h30 (in Finlayson-Pitts et Pitts (2000, p. 266)

Il y a une déviation lorsque la conversion de NO à NO_2 se fait par des réactions autres que celle avec O_3 , i.e. par les réactions (A-3-2) et (A-3-3) avec HO_2 et RO_2 (réfs); l'équ. (A-3-A) alors devient :

$$\frac{[NO_2]}{[NO]} = \frac{1}{k_4} [k_6 [O_3] + k_2 [HO_2] + \sum k_3 [RO_2]]$$

Des déviations peuvent aussi se produire lorsque des processus de perte de O_3 autre que celle de la réaction (A-3-6) deviennent significatives et O_3 n'est plus dans un état stationnaire. Ces processus de pertes additionnelles peuvent inclure la photolyse de O_3 de même que les réactions avec NO_2 , les alcènes et les radicaux HO_2 et OH . A la tombée et au lever du soleil, on s'attend à des déviations parce que taux de photolyse de NO_2 est suffisamment petit de sorte que les assumptions d'état stationnaire ne sont plus valides (réfs). Finalement, ce rapport peut être perturbé par des flux de NO de la surface et d'effets micrométéorologiques (réf.)."

Bibliographie

- Air Lorraine 2016, "Évaluation de la qualité de l'air ambiant à Houdelaincourt en 2015", sept., conv. Andra, 57p. + 9 annexes.
- Akimoto, H. 2016, "Atmospheric Reaction Chemistry", Springer, 433p.
- Almaraz, M. - Bai, E. - Wang, C. - Trousdell, J. - Conley, S. - Faloona, I. - Houlton, B.Z. 2018, "Agriculture is a major source of NO_x pollution in California", *ScienceAdvances*, vol. 4, iss 1, 8p, [là](#).
- Atmo CA 2003, "Campagnes de mesures d'ozone en zone rurale en Champagne-Ardenne", étude 03-06-08/01-CL-ED/EC-KS, 40 p. ([ici](#)).
- Atmo Champagne-Ardenne n.d., "Dioxyde d'Azote dans l'air en Champagne-Ardenne", dépliant 4p.
- Atmo Grand Est 2017, "Evaluation de la qualité de l'air ambiant à Houdelaincourt en 2016", rapport SURV-EN-013_1, 53p + 11 annexes.
- Atmo Grand Est 2018, "Evaluation de la qualité de l'air ambiant à Houdelaincourt en 2017", rapport SURV-EN-129_1, 48p + 6 annexes.
- Atmo Grand Est 2019, "Evaluation de la qualité de l'air ambiant à Houdelaincourt en 2018", rapport SURV-EN-246_1, 60p + 6 annexes.
- Betakliev, T. - Georgiev, V. - Anachlov, M. - Rakovsy, S. - Zaikov, G.E. 2014, "Ozone decomposition", *Interdiscip. Toxicol.*, nov. 15, 7(2): 47-59, [là](#).
- Brasseur, G. - Solomon, S. 1986 "Aeronomy of the middle Atmosphere", D. Reidel Publ., Dordrecht, 447p.
- Brioude, J. et al. (20 auteurs) 2013, "Top-down estimate of surface flux in the Los Angeles Basin using a mesoscale inverse modeling technique: assessing anthropogenic emissions of CO, NO_x and CO₂ and their impacts.", *Atmos Chem. Phys.*, 13: 3661-3677.
- Burrows, A. - Holman, J. - Parsons, A. - Pilling, G. - Price, G. 2017(2009), "Chemistry³ : Introducing inorganic, organic, and physical chemistry", Oxford Univ. Press., 3rd edit, 1410p.
- Bytnerowicz, A. - Arbaugh, M.J. - Alonso, R. 2003, "Ozone air pollution in the Sierra Nevada: Distribution and effects on forests", *Developments in environmental science*. Oxford, Elsevier, vol. 2, 402p.
- Casale, G.R. - Meloni, D. - Miano, S. - Palmieri, S. - Siani, A.M. - Cappellani, F. 2000, "Solar UV-B irradiance and total ozone in Italy: Fluctuations and trends", *J. Geoph. Res.*, vol.105, n° D4: 4895-4901.
- Catling, D.C. - Kasting, J.F. 2017, "Atmospheric Evolution on Inhabited and Lifeless Worlds", Cambridge Univ. Press, 592p.
- CGDD 2015, Commissariat Général au Développement Durable, "Les pollutions par les engrais azotés et les produits phytosanitaires : coûts et solutions", *Etudes & documents*, n°136, décembre, 25p.
- Crutzen, P. 1973, "A Discussion of the Chemistry of Some Minor Constituents in the Stratosphere and Troposphere", *Pure and Applied Geophysics*, vol. 106-108 (V-VII): 1385-99.
- Crutzen, P.J. - Zimmermann, P.H. 1991, "The changing photochemistry of the troposphere", *Tellus*, 43AB: 136-51.
- Davidson, E.A. - Kingerlee, W. 1997, "A global inventory of nitric oxide emissions from soils", *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, vol. 48: 37-50, [là](#).
- Davidson, E.A. - Keller, M. - Erickson, H.E. - Verchot, L.V. - Veldkamp, E. 2000, "Testing a Conceptual Model of Soil Emissions of Nitrous and Nitric Oxides", *BioScience*, vol. 50, n°8: 667-80.
- Dieudonné, E. 2013, "Analyse multi-instrumentale de l'influence de la variabilité de la hauteur de couche limite sur la distribution verticale des oxydes d'azote en région parisienne", Thèse Paris VI, 227p., [là](#).
- Doussin, J-F. 2003, "Études cinétiques et mécanistiques des processus d'oxydation des composés organiques volatils d'importance atmosphérique induits par le radical nitrate en atmosphères simulées.", thèse Paris VII, 233p., [là](#).
- Duane, M. - Poma, B. - Rembges, D. - Astorga, C. - Larsen, B.R. 2002, "Isoprene and its degradation products as strong ozone precursors in Insubria, Northern Italy", *Atmospheric Environment*, vol. 36, iss. 24: 3867-79, [là](#).

- Dufresne, J.L. - Treiner, J. 2011, "L'effet de serre atmosphérique : plus subtil qu'on ne le croit !", *La Météorologie*, n°72: 31-41.
- EEA 2003, "Air pollution by ozone in Europe in summer 2003", Topic Report 3/2003, 33p., ISBN 92-9167-633-0 (données envoyées par les pays, pour la France viennent du ministère de l'environnement, avec "des modélisations de dispersion", c'est un travail statistique sur 5 mois sans données météo, il y a des contradictions d'une page à l'autre; et annoncent montrer la haute pression sur l'Europe de l'Ouest avec des cartes de géopotential 500 hPa... i.e vers 5500 à 6000 m d'altitude...
- Elichegaray, C. - Colosio, J. - Bouallala, S. 2004, "Bilan de la pollution photochimique observée en France au cours de l'été 2003", et "Canicule et pollution par l'ozone en France lors de l'été 2003", in ADEME, "Pollution de l'air et canicule 2003 - Bilan et conséquences", Paris, 4 mars, p.n. 2-7 et p.n. 61-77
- Engel, T. - Reid, P. (3rd Edit.) 2014, "Physical Chemistry", Pearson New Intern. Edit. 1040p.
- Fenn, M.E. - Poth, M.A. - Bytnerowicz, A. - Sickman, J.O. - Takemoto, B.K. 2003, "Effects of ozone, nitrogen deposition, and others stressors on montane ecosystems in the Sierra Nevada", in Bytnerowicz, A. - Arbaugh, M.J. - Alonso, R. "Ozone air pollution in the Sierra Nevada: Distribution and effects on forests", *Developments in environmental science*. Oxford, Elsevier, vol. 2, 402p.
- Fiala, J. - Cernikovskiy, L. - de Leeuw, F. - Kurfuerst, P. 2003, "Air pollution by ozone in Europe in summer 2003", Report Environment Agency, 15 september, 26p.
- Finlayson-Pitts, B.J. - Pitts, J.N. 2000, "Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere", Academic Press, 969p.
- Fishman, J. 1991, "The global consequences of increasing tropospheric ozone concentrations", *Chemosphere*, 22: 685-695.
- Fujita, E.M. - Stockwell, W.R. - Campbell, D.E. - Chinkin, L.R. - Main, H.H. - Roberts, P.T. 2002, "Weekend/Weekday Ozone Observations in the South Coast Air Basin", Volume I - Executive Summary, final Report, June, 32p.
- Gandino, C. - Leyendecker, W. - Sandroni, S. 1990, "Northern Foehn and Ground-Level Ozone at Ispra", *Il Nuovo Cimento*, vol. 13 A., n°3: 669-76.
- Greenwood, N.N. - Earnshaw, A. 1998 (1984), "Chemistry of the Elements", Butterworth/Heinemann, 1343p.
- Grulke, N.E. 2003, "The physiological basis of ozone injury assessment attributes in Sierran conifers", in Bytnerowicz, A. - Arbaugh, M.J. - Alonso, R. "Ozone air pollution in the Sierra Nevada: Distribution and effects on forests", *Developments in environmental science*. Oxford, Elsevier, vol. 2, 402p.
- Gu, S. - Guenther, A. - Faiola, C. 2021, "Effects of Anthropogenic and Biogenic Volatile Organic Compound on Los Angeles Air Quality", *Environm. Sc. & Technology*, 55: 12191-12201, [la](#).
- Haagen-Smit, A.J. - Fox, M.M. 1954, "Photochemical Ozone Formation with Hydrocarbons and Automobile Exhaust", *Air Repair*, 4,3: 105-136.
- Hills, A.J. - Zimmerman, P.R. 1990, "Isoprene Measurement by Ozone-Induced Chemiluminescence", *Anal. Chem.* 62: 1055-60.
- Jacob, D.J. 1999, "Introduction to Atmospheric Chemistry", Princeton Univ. Press, 266p.
- Johansson, C. - Granat, L. 1984, "Emission of nitric oxide from arable land", *Tellus*, 36B: 25-37, [la](#).
- Keinan, E. - Varkony, H.T. 1983, "Ozonation of single bonds", in Patai, S. "The Chemistry of Functional Groups, Peroxides": 649-683.
- Kesselmeier et al. 1996, "Emission of monoterpenes and isoprene from a mediterranean oak species *Quercus Ilex* L. measured with the BEMA (Biogenic Emission in the Mediterranean Era) Project", *Atmospheric Environment*, Vol. 30, n° 10/11: 1841-1850.
- Kley, P. 1994, "Tropospheric ozone in the global, regional and subregional context, in Boutron, C.F. (édit) "Topics in atmospheric and interstellar physics and Chemistry", Les Editions de la physique, chap. VIII: 161-84.
- Ko, M.K.W. - Kley, D. - Wofsy, S. - Zhadin, E. 1992, "Predicted Assessment of Ozone Depletion: 1991", *Scientific Assessment of Ozone*, WMO Report N°25, Chap. 9 : 9.1-9.15, [la](#).

- LaFranchi, B.W. et al. (16 auteurs) 2009, "Closing the peroxy acetyl nitrate budgets: Observations of acyl peroxy nitrates (PAN, PPN, and MPAN) during BEARPEX 2007", *Atmos Chem. Phys.*, 9: 7623-7641.
- Liou, K.N. 1992, "Radiation and cloud processes in the atmosphere", Oxford University Press, 487p.
- Liou, K.N. 2002, "An Introduction to Atmospheric Radiation", Academic Press, Second Ed., 577p.
- Ludwig, J. - Meixner, F.X. - Vogel, B. - Förstner, J. 2001, "Soil-air exchange of nitric oxide: An overview of processes, environmental factors, and modeling studies", *Biogeochemistry*, 52: 225-257.
- Marécal, V. 2014, "Atmosphère: Structure et composition", 98 diapositives cnrm-game (Météo-France/Cnrs).
- Marenco, A. 1994, "Evolution de l'ozone troposphérique au cours du XXème siècle", in *Lettre n°1*, PIGB-PMRC, Lab. Aérologie, Toulouse, [là](#).
- Mohnen, V.A. - Goldstein, W. - Wang, W.C. 1993, "Tropospheric Ozone and Climate Change", *Air & Waste*, vol. 43(10): 1332-1344, [là](#).
- Murray, K.D. - Lohman, R.B. 2018, "Short-lived pause in Central California subsidence after heavy winter precipitation of 2017", *Sciences Advanced*, 4: eaar8144
- Oikawa, P.Y. - Ge, C. - Wang, J. - Eberwein, J.R. - Liang, L.L. - Allsman, L.A. - Grantz, D.A. - Jenerette, G.D. 2015, "Unusually high soil nitrogen oxide emissions influence air quality in a high-temperature agricultural region", *Nature Communications*, DOI: 10.1038/ncomms9753, 10p.
- Oswald, R. - Behrendt, T. - Ermel, M. - Wu, D. - Su, H. - Cheng, Y. - Breuninger, C. - Moravek, A. - Mougin, E. - Delon, C. et al. 2013, "Emissions from Soil Bacteria as a Major Source of Atmospheric Reactive Nitrogen", *Science*, 341(6151): 1233-1235, [ici](#) + suppl.
- Pan et al. (15 auteurs) 2014, "Thunderstorms enhance tropospheric ozone by wrapping and shedding stratospheric air", *Geophys. Res. Lett.*, 41: 7785-7790.
- Picquet-Varrault, B. n.d., "Chimie des systèmes réactifs gazeux - Oxydation des composés organiques dans la troposphère", cours, Univ. Paris-Est Créteil, LISA, 64p., [là](#).
- Pilegaard, K. 2013, "Processes regulating nitric oxide emissions from soils", *Phil. Trans. R. Soc. B.*, 368: 20130126, [là](#).
- Pison, I. - Menut, L. 2004, "Quantification of the impact of aircraft traffic emissions on tropospheric ozone over Paris area", *Atmospheric Environment*, 38: 971-983.
- Rolland, M.N. - Gabrielle, B. - Laville, P. - Cellier, P. - Beekmann, M. - Gillot, J.M. - Michelin, J. - Hadjar, D. - Curci, G. 2010, "High-resolution inventory of NO emissions from agricultural soils over the Ile-de-France region", *Environmental Pollution*, 158: 711-722.
- Salby, M.L. 1996, "Fundamentals of Atmospheric Physics", Academic Press, San Diego, 627p. ([là](#))
- Schruijer, F. - Pirard N. 2022, "Tu nourriras le monde", film documentaire, 1h29, [là](#).
- Seinfeld, J.H. - Pandis, S.N. 2016 (3rd Ed.), "Atmospheric Chemistry and Physics", Wiley, 1120p.
- Sharkey, T.D. - Yeh, S. 2001, "Isoprene Emission from Plants", *Annu. Rev. Physiol. Plant Mol. Biol.*, 52: 407-436, [là](#).
- Sharkey, T.D. - Wiberley, A. E. - Donohue, A.R. 2008, "Isoprene Emission from Plants: Why and How", *Annals of Botany*, 101(1): 5-18, [là](#).
- Sicard, P. - Coddeville, P. Galloo, J.C. 2009, "Near-surface ozone level and trends at rural stations in France over the 1995-2003 period", *Env. Monit Assess*, sept., 156(1-4): 141-157
- Sillman, S. - Logan, J.A. - Wofsy, S. 1990, "The Sensitivity of Ozone to Nitrogen Oxides and Hydrocarbons in Regional Ozone Episodes", *Jl. Geophys. Res.*, Vol. 95, N° D2: 1837-1851
- Sillman, S. - Samson, P.J. 1993, "Nitrogen Oxides, Regional transport, and Ozone Air Quality: Results of a Regional-Scale Model for the Midwestern United-State", *Water, Air and Soil Pollution*, 67: 117-132.
- Sillman, S. - Samson, P.J. 1995, "Impact of temperature on oxidant photochemistry in urban, polluted rural and remote environments", *J. Geophys. Res.* vol. 100, n° D6: 11497-11508.
- Skiba, U. - Fowler, D. - Smith, K.A. 1997, "Nitric oxide emissions from agricultural soils in temperate and tropical climates: sources, controls and mitigation options", *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, vol. 48, issue 1-2: 139-53.

- Stohl, A. - Williams, E. - Wotawa, G. - Kromp-Kolb, H. 1996, "A European Inventory of Soil Nitric Oxide Emissions and the Effect of these Emissions on the Photochemical Formation of Ozone", *Atmospheric Environment*, vol. 30, n°22: 3741-3755.
- Stull, R. 2023, "Practical Meteorology", LibreTexts, [là](#)
- Thiébaud, J. 2007, "Le radical HO₂ : chimie et instruments de détections", in "Développement d'un spectromètre à cavité optique de haute finesse couplé à la photolyse laser - Mesures spectroscopiques et cinétiques du radical HO₂", Thèse Lille: chapitre 1., pp. 13-20.
- Thouret, V. - Cammas, J.P. - Sauvage, B. - Athier, G. - Zbinden, R. - Nédélec, P. - Simon, P.- Karcher, F. 2006, "Tropopause referenced climatology and inter-annual variability (1994-2003) from the MOZAIC programme", *Atmos, Chem. Phys.*, 6: 1033-1051.
- Tie, X. - Li, G. - Ying, Z. - Guenther, A. - Madronich, S. 2006, "Biogenic emissions of isoprenoid and No in China and comparaison to anthropogenic emissions", *Scienc of the Total Environment*, 371: 238-51.
- Tressol, M. 2008, "Étude de la canicule européenne de 2003 avec les données aéroportées MOZAIC : pollution et transport", thèse Univ. Toulouse III, 117p.
- UNEP/ILO/WHO 1997 (2nd Edit.), "Nitrogen Oxydes", Internatinal Programme on Chemical Safety, (IPCS-INCHEM), *Environmental Health Criteria 188* : [ici](#).
- Varadas, I.M. - Taylor, F.W. 2007, "Radiation and Climage", Oxford Univ. Press, 492p.
- Veldkamp, E. - Keller, M. 1997, "Fertilizer-induced nitric oxide emissions from agricultural soils", *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 48: 60-77
- Vrekoussis, M. - Kanakidou, M. - Mihalopoulos, N. - Crutzen, P.J. - Lelieveld, J. - Perner, D. - Berresheim, H. - Baboukas, E. 2003, "Role of NO₃ radical in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign", *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 3: 3135-3169, [là](#).
- Wang, W.C. - Yung, Y.L. - Lacis, A.A. - Mo, T. - Hansen, J.E. 1976, "Greenhouse Effects due to Man-Made Perturbations of Traces Gases", *Science, New Series*, Vol. 194, No. 4266, Nov. 12: 685-690 ([là](#))
- Watson et al. 1996, "Techniques, politiques et mesures d'atténuation du changement climatique - Document Technique I du GIEC", version française, nov.
- Weber, R.O. - Prévot, A.S. 2002, "Climatology of ozone transport from the free troposphere into the boundary layer south of the Alps during North Foehn", *Jl. Geophys. Res.*, vol. 107, n°D3, 4030, 10.1029/2001JD000987.
- Worden, H.M. - Bowman, K.W. - Worden, J.R. - Eldering A. - Berr, R. 2008, "Satellite measurements of the clear-sky greeehouse effect from tropospheric ozone.", *Nature geoscience*, vol. 1, Letters: 305-8.
- Wunderli, S. - Gehrig, R. 1991, "Influence of temperature on formation and stability of surface PAN and ozone. A two years field study in Switezrland", *Atmospheric Environnement*, vol. 25A, n°8: 1599-1608.
- Xu, D. - Yap, D. - Taylor, P.A. 1996, "Meteorologically adjusted ground leveo ozone trends in Ontario", *Atmospheric Environment*, vol. 30, n°7: 1117-24.
- Zabicky, J. 2006, "Analytical and safety aspects of organic peroxides and related functional groups", in Rappoport, Z. (edit), "The chemistry of peroxides", John Wiley & sons, vol. 2: 597-774.