

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR  
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**



**THÈSE**

Présentée par **Taoues LAKKI**  
Ingénieur d'État

Pour l'obtention du

**GRADE DE MAGISTER**

**En Génie de l'Environnement**

**Option : Génie de l'Environnement**

**THÈME**

**ÉVALUATION DE LA POLLUTION DE L'AIR  
PAR L'OZONE TROPOSPHÉRIQUE À ALGER**

Soutenue le 22 Novembre 2006 devant le jury :

<b>A. HELLAL</b>	Professeur à l'E.N.P.	Présidente
<b>R. KERBACHI</b>	Professeur à l'E.N.P.	Rapporteur
<b>N. BELHANECHÉ</b>	Professeur à l'E.N.P.	Examinatrice
<b>B. NADJEMI</b>	Professeur à l'E.N.S.	Examineur
<b>M. BOUGHEDAOU</b>	Chargé de cours à l'université de Blida	Examineur

**ANNÉE 2006**

E.N.P. 10 AVENUE HASSEN BADI EL HARRACH ALGER

*À mes chers parents*

*À mes frères et sœurs*

*À mes neveux et nièces*

*À mes amies*

## **REMERCIEMENTS**

*Le travail qui fait l'objet de ce mémoire a été effectué sous la direction de Monsieur Rabah KERBACHI professeur à l'École Nationale Polytechnique. Qu'il me soit permis de dire combien je suis reconnaissante à mon directeur d'avoir tout fait pour m'aider pendant ces longues années, qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et toute ma gratitude pour son aide précieuse.*

*Je prie madame Amina HELLAL, professeur à l'école nationale polytechnique, de trouver ici l'expression de mes profonds remerciements pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis très honorée que, madame Naima BELHANECHÉ professeur à l'École Nationale Polytechnique, monsieur Boubekour NADJEMI professeur à l'École Normale Supérieure de Kouba et monsieur Menouer BOUGHEDAOU, chargé de cours à l'Université de Blida, fassent partie de ce jury. Je tiens à remercier tous les membres de jury qui ont bien voulu examiner ce travail.*

*Je voudrais aussi témoigner de mes vifs remerciements à tous mes collègues du département de chimie à l'École Normale Supérieure de Kouba. J'adresse un remerciement particulier, avec toute ma reconnaissance, à monsieur Boubekour NADJEMI qui m'a témoigné son soutien et sa confiance.*

*Merci à toutes mes amies Nora, Leila, Fatiha, Samia, Nadia, Hind, Nafila, Anissa et Mina de m'avoir toujours chaleureusement soutenue et encouragée.*

## تقدير مستوى تلوث الهواء بالأزون التروبوسفيري في مدينة الجزائر

ملخص :

إن متابعة التلوث الضوئي الكيميائي في مدينة الجزائر سمحت لنا بإجراء أكثر من 7000 قياس لتركيز الأوزون، وبذلك تم إعداد دورات النهار اليومية، الفصلية و السنوية لهذا الملوث. تشير الدراسة إلى تزايد تركيز الأوزون إلى مستوى مبالغ فيه وصل إلى أكثر من 100 جزء من البليون في فترة الصيف. و بلغ أعلى تركيز إلى 130 جزء من البليون في 10 جويلية 1994. هذا مع ملاحظة أن تركيز يزداد وقت الظهيرة و تظهر الدراسة أن نسبة % 75 من ذروات تركيز الأوزون سجلت في فترة بين الساعة الحادية عشر صباحا والسادسة مساء و أن أكثر تجاوزات لمعايير النوعية للهواء المسموح به من الأوزون لوحظت في شهري جويلية و أوت. نوقشت في هذه الدراسة تأثير بعض العوامل المناخية كدرجة الحرارة و سرعة الرياح على تركيز الأوزون، و تبين وجود ارتباط قوي بين كل من درجة الحرارة و سرعة الرياح القصوى و تركيز الأوزون. كما نوقشت كل من فترات التلوث بالأزون و جلب هذا الملوث المؤكسد عن طريق النقل.

**كلمات مفتاح :** التلوث الضوئي الكيميائي، الأوزون، مدار النهار، عوامل المناخية، نقل، مدينة الجزائر

## ÉVALUATION DE LA POLLUTION DE L'AIR PAR L'OZONE TROPOSPHERIQUE À ALGER

### Résumé :

Le suivi de la pollution photochimique à Alger a permis de mesurer plus de 7000 prélèvements en ozone troposphérique. Des cycles caractéristiques, diurnal journalier, saisonnier et annuel ont pu être établis. En période estivale, l'ozone atteint des niveaux très excessifs. On y remarque sur plusieurs journées des teneurs supérieures à 100 ppb. De très fréquents dépassements des normes sont observés au mois de juillet et août. La plus forte concentration horaire relevée pour l'ozone a été de 130 ppb le 10 juillet 1994.

Par ailleurs, on constate que les pics d'ozone apparaissent dans 75 % des cas entre 11 et 18 heures. L'influence de certains facteurs météorologiques sur les teneurs en ozone a été discutée. De bonnes corrélations avec la température et la vitesse maximale du vent ont été mises en évidence.

Les épisodes d'ozone et l'apport de ce polluant photooxydant par le transport sont également discutés dans cette thèse.

**Mots-clés :** pollution photochimique, ozone troposphérique, cycle diurnal, facteurs météorologiques, transport, Alger.

## EVALUATION OF THE AIR POLLUTION BY TROPOSPHERIC OZONE IN ALGIERS

### Abstract :

The measurement of photochemical pollution in Algiers, allowed to measured more than 7000 of hourly measurement of tropospheric ozone. The characterised diurnal daily, seasonal and annual cycles are established. In summer period, the ozone has reached high levels, and exceeding 100 ppb in several days. The highest hourly ozone concentration reported was nearly 130 ppb in 10 July 1994. The very frequently exceeding values of air quality standards values concerning ozone, are observed in July and August. Besides, the high values for ozone occurred in 75 % events at 11 a.m. – 6 p.m. The influence of some meteorological parameters on the hourly ozone is discussed. Good correlations with the temperature and the speed of the maximal wind were obtained.

The paper discusses ozone episode and the contribution of this photooxydant pollutant by the transport.

**Key-words :** photochemical pollution, ozone tropospheric, diurnal cycle, meteorological parameters, transport, Algiers.

## **LISTE DES FIGURES**

	<i>page</i>
Figure 1.a : Variations journalières des concentrations d’ozone et de dioxyde d’azote le 12 juillet 1972 à Londres .....	15
Figure 1.b : Variations journalières des concentrations d’ozone et des oxydes d’azote le 4 juillet 1973 à Frankfurt .....	16
Figure 1.c : Variations journalières des concentrations d’ozone le 30 juin 1984 à Athènes... 16	
Figure 1.d : Variations journalières des concentrations d’ozone et des oxydes d’azote l’été 1986 à Fribourg .....	16
Figure 1.e : Variations journalières des concentrations d’ozone le 9 juillet 1994 à Strasbourg et Aubure .....	17
Figure 1.f : Variations journalières des concentrations d’ozone, des NO <sub>x</sub> et des HC totaux le 15 décembre 1982 à Roubaix .....	17
Figure 2a : Cycle photodynamique du NO <sub>2</sub> dans la troposphère.....	21
Figure 2b : Cycle photo dynamique de l’ozone et des oxydes d’azote en présence d’hydrocarbure dans la troposphère.....	22
Figure 2c : Représentation schématique de la formation d’ozone et des composés PAN dans le smog photochimique Voie NO <sub>2</sub> - O <sub>3</sub> et une voie HC-AN.....	29
Figure 3 : Variation de la hauteur de la couche de mélange au cours de la journée.....	35
Figure 4a : Localisation du site de mesure à El Madania, Alger.....	45
Figure 4b : Schéma du dispositif expérimental de prélèvement.....	46
Figure 5 : courbe d’étalonnage de l’ozone.....	49
Figure 6 : Teneurs horaires en ozone troposphérique mesurées de mai 1994 à septembre 1995..	51
Figure 7 : Nombre d’occurrences des concentrations horaires d’ozone mesurées de mai 1994 à septembre 1995.....	52
Figure 8 : Distribution des concentrations horaires d’ozone de mai 1994 à avril 1995 comparée avec la forme théorique Log-normale.....	54
Figure 9 : Distributions des concentrations horaires d’ozone des étés 1994, 1995 et hiver 1995 comparées avec la forme théorique Log-normale.....	55
Figure 10 : Variation des concentrations horaires d’ozone sur deux journées consécutives en diverses périodes de l’année.....	60
Figure 11 : Évolution journalière des concentrations horaire en ozone.....	153
Figure 12 : Fréquence d’occurrence des maxima horaires mesurés de mai 1994 à septembre 1995..	63
Figure 13 : Répartition mensuelle des maxima horaires journaliers enregistrés entre 10 heures à 16 heures.....	64
Figure 14 : Évolution mensuelle des teneurs horaires d’ozone de mai 1994 à septembre 1995.....	67
Figure 15 : Évolution mensuelle des teneurs en ozone mesurées de mai 1994 à septembre 1995... 68	
Figure 16 : Variation journalière des maxima horaires d’ozone mesurés de mai 1994 à septembre 1995.....	69
Figure 17 : Fréquences relatives des maxima horaires enregistrés de mai 1994 à septembre 1995 pour les différents niveaux.....	69
Figure 18 : Cycle moyen des teneurs en ozone de mai 1994 à avril 1995.....	70
Figure 19 : Profil journalier moyen des concentrations d’ozone du mois de Ramadhan (mercredi 1 février au mercredi 01 mars 1995).....	71
Figure 20 : Variation des concentrations horaires d’ozone sur deux journées consécutives du mois de Ramadhan.....	73
Figure 21 : Cycle annuel moyen diurne d’ozone au cours d’une journée moyenne des jours	

ouvrables et des vendredi de mai 1994 à avril 1995.....	74
Figure 22 : Concentration maximale mensuelle pour une journée de vendredi et une journée moyenne samedi- jeudi.....	75
Figure 23 : Cycle mensuel des concentrations d’ozone au cours d’une journée moyenne du samedi-jeudi et de vendredi de mai 1994 à septembre 1995.....	75
Figure 24 : Variation des concentrations horaires en ozone sur une semaine en diverses périodes de l’année.....	76
Figure 25 : Variation des maxima horaires journaliers selon les jours de semaine.....	78
Figure 26 : Variation de la concentration moyenne selon les jours de semaine.....	78
Figure 27 : Concentrations maximales d’ozone, moyenne pour chaque jour.....	79
Figure 28 : Variation mensuelle des concentrations moyennes d’ozone nocturnes et journalières....	80
Figure 29 : Répartition mensuelle des concentrations horaires d’ozone comparées aux seuils de la directive européenne.....	87
Figure 30 : Évolution des maxima horaires journaliers.....	88
Figure 31 : Nombre de jours avec dépassement du seuil de 90 ppb/1heure, durée moyenne de dépassement et concentration moyenne par jour.....	89
Figure 32 : Fréquence de dépassement du seuil horaire de 90 ppb.....	90
Figure 33 : Nombre de dépassement du seuil de 55 ppb/8 heure pour les 4 périodes de la journée...90	90
Figure 34 : Niveaux moyens mensuels d’ozone pour les 4 périodes de la journée.....	91
Figure 35 : Evolution de la moyenne journalière comparée au seuil de 32,5 ppb/jour.....	92
Figure 36 : Comparaison des dépassements de seuils durant les jours ouvrables et les vendredi ....	93
Figure 37 : Relation entre $O_3$ moy et $O_3$ moy sur 8h .....	95
Figure 38 : Relation entre $O_3$ moy sur 8h et $O_3$ max .....	95
Figure 39 : Relation entre $O_3$ moy et $O_3$ max .....	95
Figure 40 : Moyenne mensuelle des températures maximales absolues, les températures moyennes et d’insolations .....	99
Figure 41a : Variation des températures moyennes maximales mensuelles de mai 1994 à septembre 1995 et des moyennes maximales mensuelles (1975-1984).....	99
Figure 41a : Variation des températures moyennes mensuelles de mai 1994 à septembre 1995 et des moyennes mensuelles (1975-1984).....	99
Figure 41c : Variation des températures moyennes minimales mensuelles de mai 1994 à septembre 1995 et des moyennes minimales mensuelles (1975-1984).....	99
Figure 42 : Évolution des concentrations horaires d’ozone avec la vitesse du vent .....	101
Figure 43 : Variation des concentrations horaires d’ozone avec la direction du vent.....	102
Figure 44 : Évolution des concentrations horaires d’ozone avec la température .....	105
Figure 45 : Concentration moyenne d’ozone et la température.....	106
Figure 46 : Fréquence des concentrations horaires supérieures à 90 ppb avec la température. ...	107
Figure 47 : Fréquence des concentrations horaires supérieures à 90 ppb avec la direction du vent.....	107
Figure 48 : Fréquence des concentrations horaires supérieures à 90 ppb avec la vitesse du vent ..	108
Figure 49 : Corrélacion entre la concentration en $O_3$ max et la température maximale journalière. ...	112
Figure 50 : Corrélacion entre la concentration en $O_3$ max et la température moyenne journalière ....	112
Figure 51: Corrélacion entre la concentration en $O_3$ max et la température minimale journalière. ....	112
Figure 52 : Corrélacion entre la concentration en $O_3$ moy et la température moyenne journalière. ....	112
Figure 53 : Corrélacion entre la concentration en $O_3$ moy et la température minimale journalière. ...	112
Figure 54 : Corrélacion entre la concentration en $O_3$ moy et la température maximale journalière. ...	112
Figure 55 : Corrélacion entre la concentration en $O_3$ moy sur 8h et la température moyenne journalière... 113	113
Figure 56 : Corrélacion entre la concentration en $O_3$ moy sur 8h et la température minimale journalière... 113	113
Figure 57 : Corrélacion entre la concentration en $O_3$ moy sur 8h et la vitesse moyenne journalière.....	113

Figure 58 : Corrélation entre la concentration en $O_{3max}$ et la vitesse moyenne journalière .....	115
Figure 59 : Corrélation entre la concentration en $O_{3 moy sur 8 h}$ et la vitesse moyenne journalière....	116
Figure 60 : Corrélation entre la concentration en $O_{3 moy}$ et la vitesse moyenne journalière .....	116
Figure 61 : Corrélation entre la concentration en $O_{3 moy}$ et la vitesse maximale journalière .....	116
Figure 62 : Corrélation entre la concentration en $O_{3 moy sur 8h}$ et la vitesse maximale journalière ..	116
Figure 63 : Corrélation entre la concentration en $O_{3 max}$ et la vitesse maximale journalière .....	116
Figure 64 : Corrélation entre la concentration en $O_{3 max}$ et la vitesse minimale journalière .....	116
Figure 65 : Corrélation entre la concentration en $O_{3 moy sur 8 h}$ et la vitesse minimale journalière ..	116
Figure 66 : Corrélation entre les concentrations en $O_{3 moy}$ et la vitesse minimale journalière.....	157
Figure 67a : Épisode de pollution par l’ozone d’une journée.....	130
Figure 67b : Épisode de pollution par l’ozone de trois journées consécutives.....	131
Figure 67c : Épisode de pollution par l’ozone de sept journées consécutives.....	131
Figure 68 : Évolution des concentrations horaires en ozone et les paramètres météorologiques ..	132

## **LISTE DES TABLEAUX**

**page**

Tableau 1 : Emissions atmosphérique d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote par les automobiles.	10
Tableau 2 : Concentrations d'O <sub>3</sub> en ppb observées dans quelques grande villes.....	13
Tableau 3a : Résultats des mesures de tendance centrale et les mesures de dispersion.....	53
Tableau 3b : Distributions statistiques des concentrations horaires d'ozone. ....	55
Tableau 4 : Seuils normatifs d'ozone de quelques pays.....	85
Tableau 5 : Nombres d'heures au cours desquels les concentrations horaires se sont maintenues dans les limites indiquées .....	85
Tableau 6 : Nombres de jours et d'heures de dépassement par l'ozone à El Madania. ....	86
Tableau 7 : Coefficient de corrélation et droite de régression linéaire entre O <sub>3</sub> max, O <sub>3</sub> moy sur 24h et O <sub>3</sub> moy sur 8 h .....	94
Tableau 8 : Répartition de la concentration moyenne suivant les classes de vitesses du vent .....	102
Tableau 9 : Répartition de la concentration moyenne suivant la direction du vent donnée pour 8 secteurs de la rose du vent .....	104
Tableau 10 : Distribution statistique des données météorologiques et les concentrations d'ozone...	111
Tableau 11 : Résultats des corrélations entre concentrations d'ozone et la température.....	114
Tableau 12 : Coefficients de corrélation linéaires entre la température et les niveaux d'ozone et les limites de l'intervalle de confiance du coefficient de corrélation .....	115
Tableau 13 : Résultats des relations entre les teneurs d'ozone et la vitesse du vent.....	118
Tableau 14 : Coefficients de corrélation linéaires entre la vitesse du vent et les niveaux d'ozone et les limites de l'intervalle de confiance du coefficient de corrélation .....	119
Tableau 15 : Coefficients de corrélations et les équations de régressions paraboliques entre les concentrations d'ozone et les paramètres météorologiques.....	120
Tableau 16 : Coefficients de corrélations multiples et les équations de régressions entre O <sub>3</sub> max et les paramètres météorologiques.....	122
Tableau 17 : Coefficients de corrélations multiples et les équations de régressions entre O <sub>3</sub> moy et les paramètres météorologiques.....	123
Tableau 18 : Coefficients de corrélations multiples et les équations de régressions entre O <sub>3</sub> moy sur 8 h et les paramètres météorologiques.....	124
Tableau 19 : Journées avec des niveaux élevés d'ozone de plus de 90 ppb sur plus d'une heure....	129



## *Table des matières*

	Page
RÉSUMÉ/ABSTRACT/ ملخص .....	i
LISTE DES FIGURES .....	ii
LISTE DES TABLEAUX .....	v
TABLE DES MATIÈRES .....	vi
INTRODUCTION GÉNÉRALE .....	2

### ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LA POLLUTION DE L'AIR PAR L'OZONE TROPOSPHÉRIQUE.....</b>	<b>7</b>
I- 1 SOURCES D'OZONE TROPOSPHÉRIQUE.....	8
I- 2 ORIGINE DU PHOTOXYDANT O <sub>3</sub> ET SES PRECURSEURS COV ET NO <sub>x</sub> .....	8
I- 3 LA PART DU TRANSPORT ROUTIER À LA POLLUTION DE L'AIR PAR L'OZONE.....	9
I- 4 NIVEAUX D'OZONE TROPOSPHÉRIQUE DANS L'AIR.....	11
I- 4.1 NIVEAU DE FOND.....	11
I- 4.2 NIVEAU ANTHROPOGENIQUE.....	12
I- 5 VARIATIONS JOURNALIÈRES ET SAISONNIÈRES DE LA POLLUTION DE L'AIR PAR L'OZONE.....	14
<b>CHAPITRE II : FORMATION ET DÉGRADATION DU PHOTOXYDANT O<sub>3</sub>.....</b>	<b>19</b>
II- 1 FORMATION DE L'OZONE NATUREL .....	19
II- 2 RÔLE DES POLLUANTS PRÉCURSEURS DANS LA PRODUCTION PHOTOCHIMIQUE ET L'ACCUMULATION DE L'OZONE .....	21
II- 3 OXYDATION PHOTOCHIMIQUE DES COV PAR LE RADICAL OH .....	23
II- 4 SOURCES ET PUIITS DES RADICAUX HYDROXYLES OH DANS LA TROPOSPHERE.....	24
II- 5 LES RÉACTIONS DE TERMINAISON DE L'OXYDATION DES HYDROCARBURES PAR ÉLIMINATION DES DIVERS RADICAUX LIBRES....	26
II- 6 INCIDENCE DES POLLUANTS PRÉCURSEURS DANS L'ACCUMULATION DE L'OZONE : ÉPISODE DE POLLUTION.....	28
II- 7 SOURCES ET PUIITS D'OZONE.....	30
II- 8 L'IMPORTANCE DU RAPPORT COV/NO <sub>x</sub> DANS LA FORMATION D'OZONE.....	32
II- 9 INFLUENCE DES CONDITIONS MÉTÉOROLOGIQUES SUR LES CONCENTRATIONS D'OZONE.....	33
II-9. 1 LA RADIATION SOLAIRE.....	33
II-9. 2 LA TEMPÉRATURE.....	33

II-9. 3 CONVECTION ET LA HAUTEUR DE LACOUCHE DE MÉLANGE.....	34
II-9. 4 LE VENT.....	35
II-9. 5 SITUATIONS SYNOPTIQUE.....	36
II-9. 6 LES EFFETS DE BRISE DE MER SUR LES NIVEAUX D'OZONE.....	36
<b>CHAPITRE III : EFFET DE L'OZONE.....</b>	<b>38</b>
III- 1 EFFET SUR LA SANTE.....	38
III- 2 EFFET SUR LA VÉGÉTATION.....	41
III- 3 EFFET SUR LES MATÉRIAUX.....	42
III- 4 CLIMAT ET VISIBILITE.....	42
<b>PARTIE EXPÉRIMENTALE</b>	
<b>CHAPITRE IV : MÉTHODOLOGIE</b>	
IV- 1 MÉTHODOLOGIE .....	45
IV- 1. 1 SITE DE MESURE .....	45
IV- 2. 2 MODE DE PRÉLÈVEMENT ET D'ANALYSE .....	46
IV- 3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DE L'OZONE DANS L'AIR PAR LA METHODE NBKI (NEUTRAL BUUFFERED-KI METHOD).....	47
IV- 3. 1 PREPARATION DES SOLUTIONS.....	47
IV- 3. 2 ETALONNAGE .....	48
IV- 3. 3 EXPRESSION DES RESULTATS .....	48
<b>CHAPITRE V : TENEURS ATMOSPHERIQUE EN OZONE ET DISTRIBUTION.....</b>	
V- 1 TENEURS ATMOSPHERIQUE EN OZONE.....	51
V- 2 DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS HORAIRES D'OZONE.....	52
V- 3 CONCLUSION.....	57
<b>CHAPITRE VI : ÉVOLUTION CYCLIQUE DES TENEURS EN OZONE .....</b>	
VI- 1 ÉVOLUTION CYCLIQUE JOURNALIÈRE .....	59
VI- 2 ÉVOLUTION CYCLIQUE MENSUELLE .....	65
VI- 3 ÉVOLUTION CYCLIQUE ANNUELLE .....	70
VI- 4 LES PROFILS DES JOURNEES DE VENDREDI, JOURS FÉRIÉS ET DU MOIS DE RAMADHAN .....	71
VI- 4.1 ÉVOLUTION CYCLIQUE JOURNALIÈRE : CAS DE JOURNÉE DU MOIS DE RAMADHAN .....	71
VI- 4.2 ÉVOLUTION CYCLIQUE JOURNALIÈRE : CAS DES VENDREDIS ET JOURS FÉRIÉS.....	72
VI- 4.3 TENEURS NOCTURNE D'OZONE .....	79
VI- 5 CONCLUSION.....	80

<b>CHAPITRE VII : CONCENTRATIONS EN OZONE ET LEURS COMPARAISON AVEC LES SEUILS NORMATIFS DANS L'ATMOSPHERE...</b>	<b>83</b>
VII- 1 JOURNÉES DE VENDERDI ET DÉPASSEMENT DE SEUILS .....	92
VII- 2 INTERCORRELATIONS DES NIVEAUX D'OZONE .....	93
VII- 3 CONCLUSION .....	96
<b>CHAPITRE VIII : CONCENTRATIONS D'OZONE ET LES PARAMÈTRES MÉTÉOROLOGIQUES.....</b>	<b>98</b>
VIII- 1 VARIATION DES CONCENTRATIONS HORAIRES D'OZONE AVEC LA VITESSE DU VENT.....	99
VIII- 2 VARIATION DES CONCENTRATIONS HORAIRES D'OZONE AVEC LA DIRECTION DU VENT.....	102
VIII- 3 VARIATION DES CONCENTRATIONS HORAIRES D'OZONE AVEC LA TEMPÉRATURE.....	104
VIII- 4 DEPASSEMENTS ET LES PARAMÈTRES MÉTÉOROLOGIQUES.....	106
VIII- 5 CONCLUSION.....	109
<b>CHAPITRE IX : ÉTUDE DES REGRESSIONS LINEAIRES SIMPLE ET MULTIPLE.....</b>	<b>111</b>
IX- 1 ÉTUDE DE REGRESSION LINEAIRE SIMPLE.....	111
IX- 2 ÉTUDE DE REGRESSION LINEAIRE MULTIPLE.....	119
IX- 3 CONCLUSION.....	125
<b>CHAPITRE X : ÉPISODES DE POLLUTION PAR L'OZONE .....</b>	<b>128</b>
X- 1 RELATION ENTRE LES ÉPISODES D'OZONE ET LES PARAMÈTRES MÉTÉOROLOGIQUES ASSOCIÉS.....	132
X- 3 CONCLUSION.....	133
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE.....</b>	<b>135</b>
<b>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....</b>	<b>140</b>
<b>ANNEXE I.....</b>	<b>150</b>
<b>ANNEXE II.....</b>	<b>153</b>

## ***INTRODUCTION GÉNÉRALE***

## ***INTRODUCTION GÉNÉRALE***

Il est de nos jours reconnu que l'intensification de la circulation motorisée et des transports routiers a pour conséquence directe une aggravation de la pollution atmosphérique. Le trafic routier y est incriminé surtout par les émissions de polluants comme les oxydes d'azote NO<sub>x</sub>, les hydrocarbures HC et le monoxyde de carbone CO. Ces polluants ont des effets nocifs sur la santé de l'homme et son bien être.

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

Dans cette forme de pollution, l'ozone est le constituant principal et en constitue de ce fait le meilleur indicateur. Or la présence d'ozone dans l'atmosphère n'est pas un phénomène nouveau, l'ozone est un constituant naturel de la stratosphère comme de la troposphère.

L'ozone est donc un polluant secondaire qui, en raison de son pouvoir oxydant très élevé, provoque des effets néfastes pour la santé humaine en agissant sur les voies respiratoires. Il endommage la végétation même à des expositions de courte durée [1].

Aussi et en vertu de ces répercussions, ce polluant photooxydant représente de nos jours un problème environnemental majeur dans beaucoup de régions du monde où le trafic routier particulièrement intense et le fort ensoleillement sont les facteurs principaux de risque à l'égard de ce type de pollution. Des concentrations dépassant souvent, et parfois d'une manière considérable, les critères de la qualité de l'air recommandés par les organisations internationales, sont mesurées dans les grandes agglomérations urbaines et en vastes zones périurbaines durant les périodes de fort ensoleillement [1]. C'est le cas de certaines grandes villes, particulièrement celles qui sont situées en bordure de mer (Los Angeles et New York, Rio, Barcelone, Athènes, Milan, Madrid, Abidjan) et la façade méditerranéenne en France [2].

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

- Il existe dans la basse atmosphère (les basses couches de la troposphère) à des teneurs non négligeables,
- Il présente un cycle diurne prononcé,
- L'ozone ne se concentre pas près du site où sont émis les  $\text{NO}_x$  et les HC.
- Ses concentrations élevées dépendent de la quantité de polluants précurseurs, des conditions atmosphériques (températures, insolation prolongée) et de la vitesse de dégradation.

Pour toutes ces considérations, la pollution de l'air par l'ozone fait un peu partout dans le monde l'objet d'une attention particulière et d'une surveillance permanente. L'agglomération d'Alger, ne fait pas exception, et est aussi concernée par cette pollution. Alger offre en effet tous les facteurs propices à la formation d'ozone à des teneurs élevées et qui sont un trafic routier dense et un fort ensoleillement. Ces facteurs fournissent des conditions idéales dans lesquelles les réactions chimiques photolytiques sur les polluants  $\text{NO}_x$  et les HC peuvent avoir lieu. Des études [3-5] ont montré qu'en milieu urbain le trafic routier est la principale source de pollution et que les polluants précurseurs  $\text{NO}_x$ , HC, et CO existent en abondance.

Cependant à Alger, la situation de pollution photochimique est différente de celle du modèle de Los Angeles [6], mais probablement similaire à celle ayant affecté certaines régions (côte méditerranéenne) où des concentrations d'ozone significativement supérieures à 150 ppb ont été enregistrées [7]. Des teneurs horaires en ozone supérieures à 50 ppb ont été enregistrées dans les différentes banlieues d'Alger [5] et certaines ont dépassé les seuils recommandés par les organisations internationales.

Il n'existe toutefois aucune étude de longue durée relative à l'ampleur de la pollution photochimique par l'ozone. Afin d'accéder aux niveaux de pollution auxquels sont exposés les citoyens, nous nous sommes penchés sur l'étude de la pollution par l'ozone en milieu urbain à Alger. L'ozone constitue par ailleurs un indicateur précieux témoignant de la présence de nombreux autres polluants qui ne sont pas mesurés.

Avec les résultats obtenus durant cette étude qui s'est étalée sur 15 mois, nous envisageons l'étude des points suivants :

- Évaluation de la variation temporelle de ce polluant photooxydant,
- Comparaison de la distribution des teneurs horaires en ozone avec les modèles de distributions théoriques,
- Étude de l'évolution journalière, mensuelle et annuelle des concentrations d'ozone,
- Évaluation des niveaux d'ozone pour les journées ouvrables, de fin de semaine (vendredi), et du ramadhan,
- Comparaison des teneurs d'ozone enregistrées avec les normes de qualité d'air ambiant fixées par les organismes internationaux,
- Exploitation des teneurs d'ozone en fonction des paramètres météorologiques,
- Étude des régressions et les corrélations linéaires (simple et multiple) entre les concentrations d'ozone et certains paramètres météorologiques dont l'objectif est d'essayer de révéler quels paramètres météorologiques pourraient être utilisés comme indicateurs de la pollution par l'ozone,
- Enfin, examiner les épisodes de pollution et plus particulièrement préciser les conditions météorologiques associées affectant le passage d'un niveau de pollution de fond à un niveau de pollution très élevée.

## ***ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE***



## ***CHAPITRE I***

## I- GÉNÉRALITÉS SUR LA POLLUTION DE L'AIR PAR L'OZONE TROPOSPHÉRIQUE

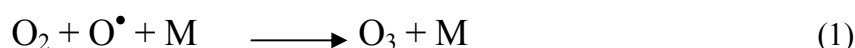
L'ozone O<sub>3</sub> qui est la deuxième forme allotropique de l'oxygène est un composé naturel présent dans l'atmosphère à de faibles concentrations (quelques parties par million). Son odeur est caractéristique (âcre). Son nom dérive du grec ozein et signifie exhaler, sentir une odeur.

Sa répartition dans l'atmosphère n'est pas homogène. C'est dans la stratosphère vers 20 kilomètres d'altitude qu'on le rencontre à des teneurs maximales. Sa quantité totale équivaut à une couche qui, à température et pression normale, couvrirait la terre avec une épaisseur de 3 millimètres. Dans cette couche appelée «couche d'ozone», il joue le rôle d'un filtre protecteur en absorbant les radiations ultraviolettes très nocives de longueur d'onde comprises entre 200 et 300 nanomètres [8].

La concentration en O<sub>3</sub> dans la stratosphère est bien plus grande que celle présente dans la troposphère. Cette couche troposphérique contient près de 10 % de la quantité totale d'ozone présent dans l'atmosphère [1].

Dans des conditions normales, il n'y a que très peu d'échange entre la stratosphère et la troposphère, de façon que les intrusions stratosphériques riches en ozone sont très rares [1, 9]. Des conditions turbulentes accrues seulement amèneraient de l'ozone vers le sol [10].

À signaler aussi que dans les deux couches atmosphériques stratosphérique et troposphérique, la seule réaction de production directe d'ozone est la recombinaison d'un atome d'oxygène et d'une molécule d'oxygène en présence d'un troisième corps M (M : auxiliaire de collision N<sub>2</sub> ou O<sub>2</sub>) qui stabilise les produits de la réaction



alors que le mécanisme de formation d'une molécule d'ozone ne suit pas le même schéma dans les deux couches de l'atmosphère.

Lorsqu'on parlera, comme c'est le cas dans ce travail, de l'ozone en tant que polluant photooxydant, on désigne uniquement l'ozone dans les basses atmosphères ou ozone des couches proches du sol ou plus généralement ozone troposphérique.

## **I-1 SOURCES D'OZONE TROPOSPHÉRIQUE**

On considère aujourd'hui qu'une partie de l'ozone dans la troposphère provient de la stratosphère. Cette source d'ozone stratosphérique ne représente approximativement que 20 % des sources totales de l'ozone troposphérique [11] et cette quantité est soumise à des variations saisonnière et latitudinaire [12].

L'ozone que l'on trouve dans la troposphère est produit à proximité du sol par des réactions photochimiques mettant en jeu certains polluants tels que le monoxyde d'azote NO, le dioxyde d'azote NO<sub>2</sub> (désignés par la formule générale NO<sub>x</sub>), le monoxyde de carbone CO et les hydrocarbures HC en présence de la lumière solaire [6]. Cette source, très importante, représente 80 % de l'ozone troposphérique.

Cependant la formation photochimique d'ozone dans la troposphère s'opère par oxydation des CO, CH<sub>4</sub> et des hydrocarbures non méthaniques (connus sous le nom de composés organiques volatils COV) en présence d'oxydes d'azote. Le CO et le CH<sub>4</sub> à plus longues durées de vies donnent lieu à une production relativement lente d'ozone. Le CO donne lieu à une production importante d'ozone environ 70 % de la formation photochimique totale. C'est donc lui qui est responsable de la formation de la majeure partie de l'ozone à grande échelle (planétaire). Les COV et le CH<sub>4</sub> contribuent chacun à une formation moins importante environ 15 % de la production globale. Cependant les COV donnent lieu à des formations bien plus rapides d'ozone [2]. Cette dernière source tend à accroître de manière significative le contenu en ozone dans les aires urbaines et industrielles.

## **I-2 ORIGINE DU PHOTOOXYDANT O<sub>3</sub> ET SES PRECURSEURS COV ET NO<sub>x</sub>**

En milieu naturel, les hydrocarbures et les oxydes d'azote biogéniques participent à des réactions photochimiques pour former l'ozone. La combustion de la biomasse (importante dans les régions tropicales et subtropicales), l'activité microbienne dans le sol (processus de

biodégradation des matières organiques), certains phénomènes tels que les éclairs, les orages, les éruptions volcaniques, incendies de forêts conduisent à des émissions de  $\text{NO}_x$ . Aussi le NO a une origine stratosphérique (transfert de NO formé dans la stratosphère vers la troposphère). Les sources naturelles des HC correspondent principalement aux émissions d'isoprène et de terpène émis par la végétation. Les fermentations bactériennes peuvent aussi rejeter des hydrocarbures essentiellement des terpènes et du méthane. Les HC proviennent également des océans et des feux de forêt.

En milieu urbain, les sources principales des polluants précurseurs de l'ozone  $\text{NO}_x$  (NO et  $\text{NO}_2$ ) et les COV trouvent leurs origines anthropiques dans divers processus. Cependant l'ozone se distingue de  $\text{NO}_x$ , COV et d'autres polluants classiques par l'absence d'émetteur direct de ce polluant dans l'air. Quelques cas particuliers des activités humaines peuvent produire de l'ozone dans les lieux professionnels tels que les moteurs électriques et les dispositifs spécifiques dont la contribution atmosphérique est insignifiante [13].

Les véhicules à moteur, le chauffage, les centrales électriques et les diverses opérations industrielles contribuent à la pollution de l'air par les HC. Alors que les oxydes d'azote sont générés, dans les installations de combustion à haute température ou des moteurs, d'une part par la transformation de l'azote contenu dans le combustible et d'autre part par l'oxydation de l'azote de l'air de combustion. Les  $\text{NO}_x$  formés sont respectivement sous forme de NO à plus de 90 % et de  $\text{NO}_2$  à moins de 10 % [14].

À signaler que ces émissions anthropiques des précurseurs de l'ozone sont en constante augmentation avec le développement de l'activité humaine (4 % par an) [15] et que les véhicules à moteur constituent en milieu urbain la principale source de ces précurseurs.

### **I-3 LA PART DU TRANSPORT ROUTIER À LA POLLUTION DE L'AIR PAR L'OZONE**

Dans les grandes métropoles, sérieusement affectées par les précurseurs d'ozone, les véhicules automobiles forment, du total d'émission anthropique, la plus importante source de polluants précurseurs de l'ozone au niveau du sol. Les estimations de ces émissions de références étrangères (*tableau 1*) montrent que le trafic automobile constitue une source importante de  $\text{NO}_x$ , d'HC et de CO.

Tableau 1 : Emissions atmosphérique d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote par les automobiles

Pays	Ref.	Émission % (du total d'émission anthropique)		
		HC	NO <sub>x</sub>	CO
Bombay ( Inde, 1987)	[16]	46	28	69
Mexique (Mexique, 1987)	[17]	89	64	91
Athènes (Grèce, 1987)	[16]	79	77	-
Taiwan (Chine, 1987)	[18]	36	-	15
Ankara (Turquie, 1987)	[ 16]	62	44	77
Sao Paulo (Brésil, 1998)	[19]	97	96	98
Manille (Philippines, 1987)	[16]	82	73	93
Québec (Canada, 1990)	[20]	31	74	-
France (1988)	[21]	50	70	-
Europe (1988)	[22]	50	50-60	70
USA (1985)	[23]	34	45	70
Suisse (1985)	[24]	27	74	-
Pays-Bas (1993)	[25]	45	55	65
Costa Rica (1990)	[26]	100	87	80

Certes, dans plusieurs pays, l'installation d'un catalyseur à trois voies a contribué à une forte réduction des émissions de précurseurs, mais l'effet favorable de cette mesure a été souvent masqué par une constante augmentation de la circulation.

À signaler que les émissions d'HC, de NO<sub>x</sub> et de CO évacuées dans les effluents gazeux d'échappement sont en particulier dépendantes de la composition des carburants, du type de moteur (essence, gazole, gaz), des procédés de combustion (complète et incomplète) et

des conditions de fonctionnement des véhicules (régime suivi : ralenti ou accélération, croissance et décélération) [27].

Comme les véhicules émettent à l'échappement, en moyenne, 1000 à 80 000 ppm de CO, de 100 à plus de 500 ppm d'HC et de 100 à plus de 2000 ppm de NO<sub>x</sub> [28], on comprendra aisément l'importance de ces émissions dans la pollution de l'air par les NO<sub>x</sub>, CO, les HC et de l'ozone photochimique et également dans la réduction de ces polluants.

Sous le vent de la ville de Londres [29], il a été estimé que le trafic routier est responsable pour environ 50 % de la formation d'ozone dans la journée.

Lutter contre l'augmentation de ce polluant photooxydant O<sub>3</sub> dans l'atmosphère urbaine nécessite beaucoup d'investigations qui convergent vers la réduction des émissions de ces polluants primaires incriminés.

La réduction des émissions de NO<sub>x</sub> sans réduire simultanément les émissions de HC ont conduit à une augmentation de la teneur du taux d'oxydant dans l'atmosphère [13]. Par contre la réduction des HC est particulièrement efficace pour l'ozone au voisinage des zones de formation. À signaler que les études en extérieur ont montré que les zones urbaines sont, pour la plupart, en situation d'excès d'hydrocarbures. Tandis qu'il faut agir sur les oxydes d'azote dans les zones sous le vent des aires urbaines polluées [30].

La diminution de 50 % des émissions de HC accompagnée d'une diminution de 5 à 10 % de NO<sub>x</sub> permet de réduire de 250 ppb à 120 ppb la concentration maximale en ozone [31]. Des réductions de NO<sub>x</sub> et de CO de l'ordre de 70 à 90 % selon les estimations de simulation en Belgique sont nécessaires afin de ne plus dépasser les valeurs horaires de 120 ppb [32].

Pour l'agglomération d'Alger, on ne dispose malheureusement pas d'inventaire d'émissions relatives à ces polluants incriminés. Mais la forte motorisation (environ 200 véhicules par 1000 habitants en 2002) qui est l'une des plus importantes des villes des pays en voie de développement et l'état du parc automobile (seulement 6 % des véhicules ont moins de 5 ans) sont certainement à l'origine d'une intense pollution urbaine par les polluants précurseurs de l'ozone.

Par ailleurs les conditions d'ensoleillements du pays sont très favorables aux transformations photochimiques de ces précurseurs.

## **I- 4 NIVEAUX D'OZONE TROPOSPHÉRIQUE DANS L'AIR**

### **I- 4.1 NIVEAU DE FOND**

La concentration d'ozone de fond est celle que l'on retrouve dans les zones retirées loin des activités humaines (c'est-à-dire en absence de tout apport anthropique de gaz précurseurs) [13].

Cependant les sources de fonds naturelles d'ozone sont liées à deux processus : à l'apport d'ozone par des intrusions stratosphériques et à l'oxydation photochimique à partir des hydrocarbures naturels en présence des oxydes d'azote  $\text{NO}_x$ . Ces hydrocarbures sont présents en quantités limitées (en traces) et insuffisantes pour rendre compte de la contribution de cette dernière source [13]. L'ozone peut provenir d'autres sources naturelles telles que les phénomènes électriques atmosphériques (les éclairs et la foudre) [33].

Dans les lieux très propres et très éloignés des sources de pollution et dans la troposphère libre (zone située au-delà de quelques centaines de mètres d'altitude environ), l'apport d'ozone d'origine stratosphérique vers la basse atmosphère est marqué par une concentration maximale à la fin de l'hiver et au printemps [6, 10], saisons où les intrusions stratosphériques semblent être plus fréquentes et plus intenses [1]. Cette variation saisonnière d'ozone constitue une caractéristique importante de la concentration en ozone dans l'hémisphère Nord [6] et la moyenne annuelle du flux stratosphérique d'ozone est forte entre les latitudes  $30^\circ \text{N}$  et  $60^\circ \text{N}$  [34].

Dans les zones rurales ou forestières éloignées des sources de pollution, l'ozone est lié à l'oxydation photochimique à partir des hydrocarbures naturels (terpène et isoprène hautement réactif) provenant des arbres et autres végétaux en présence d'oxydes d'azote [13, 35]. Des niveaux très élevés d'ozone peuvent être observés dans les zones rurales de forte productivité [1].

L'ozone atteint des niveaux naturels variant selon la saison et la latitude de 10 et 50 ppb [1]. Le niveau de fond d'ozone associé à la source stratosphérique seule est estimé à 10 ppb [36].

Dans l'hémisphère Nord, le niveau de fond actuel est environ 50 ppb. Rappelons que ce niveau est également 5 fois supérieur à celui qui existait durant la fin du siècle dernier aux latitudes moyennes. Ce niveau de l'ordre de 10 ppb a été obtenu en été dans l'air au sol à Paris (Observatoire du parc de Montsouris). Ceci correspond à un taux de croissance de 1,6 % par an [2] et on estime que l'ozone croît annuellement d'environ 0,5 à 1 % sur l'hémisphère Nord [1].

Il faut signaler que le niveau d'ozone à l'échelle planétaire est évalué entre 10 et 20 ppb [37]. Avec l'augmentation de la population mondiale, les niveaux planétaires de CH<sub>4</sub> et CO s'élèvent régulièrement [2]. C'est pourquoi, le niveau de fond planétaire atteindra 75 à 80 ppb en 2009, si la tendance d'augmentation de 1,5 à 2,5 par an se confirme [1].

#### **I- 4.2 NIVEAU ANTHROPOGENIQUE**

Il n'est pas surprenant que l'ozone est présent dans les atmosphères urbaines et industrielles à des concentrations dépassant non seulement le niveau naturel de fond mais également les niveaux admissibles pour la protection de la santé humaine et des végétaux. Cette formation régionale de l'ozone à partir de la photochimie rapide sur les gaz précurseurs d'ozone tend à accroître de manière significative le contenu en ozone dans ces atmosphères.

Des concentrations de plusieurs centaines de ppb d'ozone sont souvent observées dans l'atmosphère urbaine. Rappelons que les teneurs horaires élevées d'ozone, généralement enregistrées en été, sont restreintes à une période de quelques heures par jour qui coïncide avec les heures d'intenses radiations solaires.

Des teneurs horaires en ozone de 1000 ppb ont été atteintes à Mexico, soit environ 20 fois la valeur de la concentration maximale naturelle, et de 590 ppb en moyenne horaire à Los Angeles [31]. Les teneurs en ozone sur une heure dans les atmosphères urbaines de quelques grandes villes sont rapportées dans le *tableau 2*. Les zones sérieusement affectées par les niveaux sévères d'ozone se distinguent par la circulation automobile dense et surtout l'ensoleillement.

Pour notre pays, les études effectuées à l'est d'Alger en milieu suburbain [38], en milieu urbain Alger et en périphéries [3,5] montrent que les concentrations en ozone sur une heure peuvent atteindre 3 à 10 fois la valeur minimale de fond de 10 ppb.



Tableau 2 : Concentrations d'O<sub>3</sub> en ppb observées dans quelques grandes villes

Ville	Ref	O <sub>3</sub> max horaire ppb
Londres (Royaume-Uni, 1974)	[39]	52
Athènes centre (Grèce, 1982)	[40]	300
Athènes centre (Grèce, juillet 1984)	[41]	170
Claremont (Etats-Unis, oct. 1978)	[42]	590
Riverside (Etats-Unis, 1974)	[43]	372
Upland (Etats-Unis, oct. 1980)	[44]	400
Kanagawa (Japon, juillet 1981)	[45]	250
Tokyo (Japon, 1974)	[46]	190
Eindhoven, (Pays-Bas, 1974)	[47]	210
Francfort (Allemagne, sept. 1982)	[45]	150
Sydney (Australie, juillet 1977)	[45]	340
Marseille (France, septembre 1982]	[45]	125
Strasbourg (France, août 1994)	[48]	132
Strasbourg (France, juillet 1995)	[48]	134

Toutefois, des niveaux élevés d'ozone sont observés dans les zones rurales normalement exemptes de précurseurs et dont personne n'envisageait antérieurement sa présence qu'au-dessus des agglomérations urbaines. Les nombreux cas de fortes concentrations en ozone relevées dans les régions rurales et dans les zones urbaines ont été expliqués par le transport à longue distance d'ozone et des précurseurs et leur transformation photochimique à partir des zones urbaines et industrielles.

On cite les exemples observés en régions rurales, en Japon [46], aux Etats Unis d'Amérique USA [49], dans les zones urbaines à Londres [50], à Québec [51, 52], en régions parisienne et marseillaise [53], en Scandinavie [54], où le transport atmosphérique est incriminé dans de nombreuses pointes horaires relevées dans ces zones situées à quelques dizaines de kilomètres, voire à plusieurs centaines de kilomètres [52,54] des sources de pollution industrielles et urbaines ou des grands axes routiers.

## **I- 5 VARIATIONS JOURNALIÈRES ET SAISONNIÈRES DE LA POLLUTION PAR L'OZONE**

La teneur en ozone dans l'air que nous respirons, dans les régions urbaines et industrielles, dépend des émissions (intensité, durée, période) de précurseurs  $\text{NO}_x$  et COV, la météorologie locale : le vent (direction, vitesse), le gradient de température, des conditions d'ensoleillement (intensité, durée) et l'altitude. Le comportement et la forme du profil de l'ozone, observé d'un jour à l'autre au lieu de mesure, sont le résultat de phénomènes compétitifs : la formation photochimique, destruction chimique, dépôt sec, mélange, et transport à distance [9].

Le profil diurne d'ozone observé à Los Angeles [6] est pris comme modèle typique de l'évolution des concentrations en ozone dans une zone urbaine. Cette évolution journalière d'ozone est marquée par des pointes de concentrations en cours d'après-midi et un minimum la nuit (absence de photochimie et piégeage de l'ozone par les surfaces ou la végétation, et destruction par NO).

De semblables profils ont été décrits dans les différents sites urbains de différentes latitudes. Les figures 1.a-1.f illustrent l'évolution diurne de l'ozone observée dans quelques sites urbains à Londres [55], à Frankfurt [56], à Fribourg [57], à Athènes [41], à Roubaix [58] et à Strasbourg [48].

Sur ces profils la relation étroite entre les émissions de  $\text{NO}_x$ , d'HC et l'apparition de l'ozone est bien illustrée. Une production de quantité significative d'ozone ne s'observe que quand les proportions d'HC et de NO sont transformées [59, 60]. Cette production d'ozone nécessite 3 à 4 heures après l'initiation des réactions mettant en jeu ( $\text{NO}_x$ , HC,  $\text{O}_2$ ,  $h\nu$ ) [61]. Alors que le temps entre l'apparition du maximum de concentration en  $\text{NO}_x$ , en HC et le maximum de concentration en  $\text{O}_3$  est très variable et il dépend étroitement de la turbulence atmosphérique et autres paramètres météorologiques [54].

Dans les régions rurales non influencées par les émissions anthropiques de  $\text{NO}_x$  et d'HC, l'ozone a peu ou pas de variation diurne [62]. Alors que les niveaux journaliers d'ozone sont plus constants en zones isolées et dans la troposphère libre [1]. L'ozone a toujours présenté des évolutions diurnes sous différentes conditions météorologiques et circonstances de l'environnement [63].

L'ozone présente aussi une évolution saisonnière. Les mois d'été connaissent des maximums diurnes beaucoup plus élevés que ceux enregistrés en mois d'hiver. Aux fortes latitudes ou dans l'hémisphère sud, le maximum d'été se trouve déplacé vers le printemps. Ce résultat plaide pour une contribution plus grande de la source d'ozone stratosphérique [2].

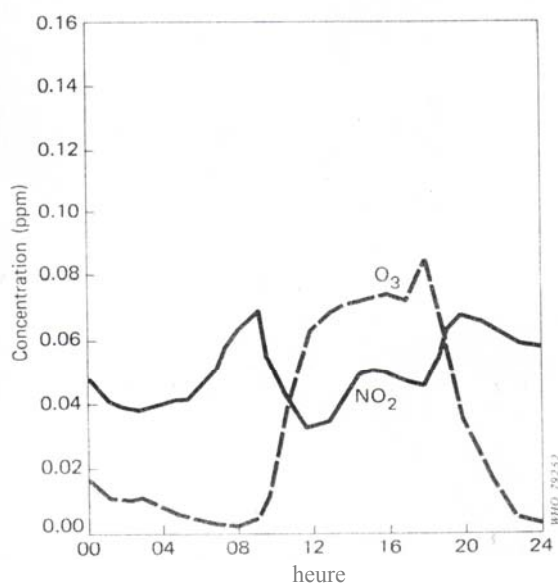


Figure 1.a : Variations journalières des concentrations d'ozone et de dioxyde d'azote Le 12 juillet 1972 à Londres (d'après réf. [55])

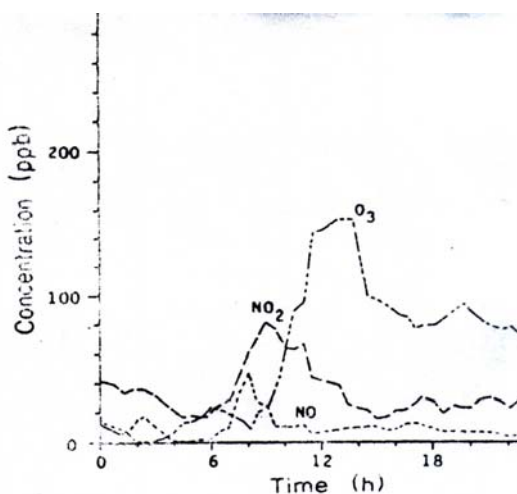


Figure 1.b : Variations journalières des concentrations d'ozone et des oxydes d'azote Le 4 juillet 1973 à Frankfurt (d'après réf. [56])

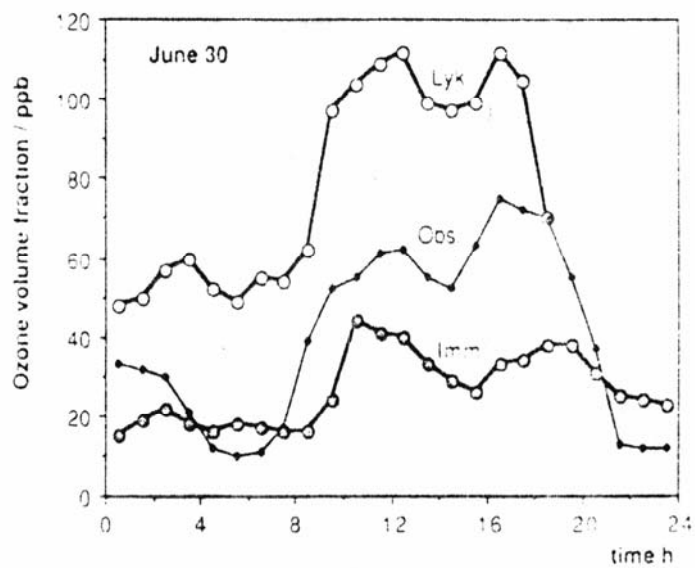


Figure 1.c : Variations journalières des concentrations d’ozone  
 Le 30 juin 1984 à Athènes (d’après réf. [41])  
 L- Lykabetos, O- Observatory, I-Immitos.

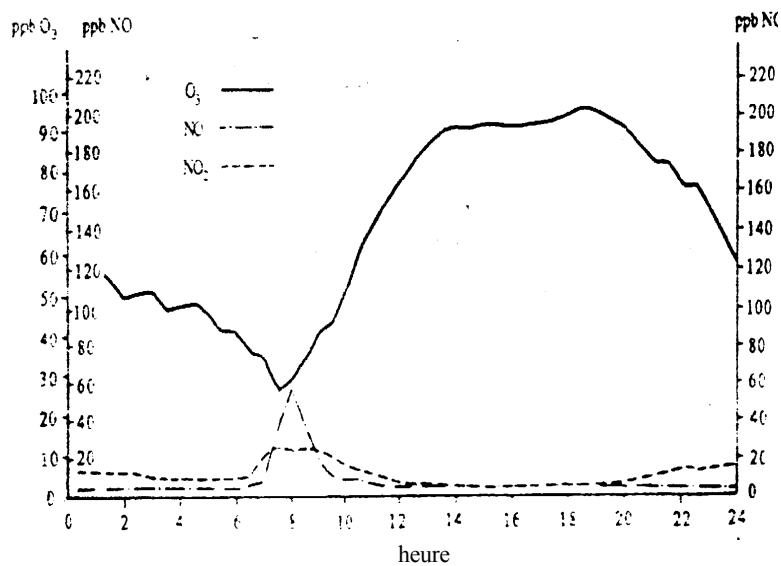


Figure 1.d : Variations journalières des concentrations d’ozone et des oxydes d’azote  
 L’été 1986 à Fribourg (d’après réf. [57])

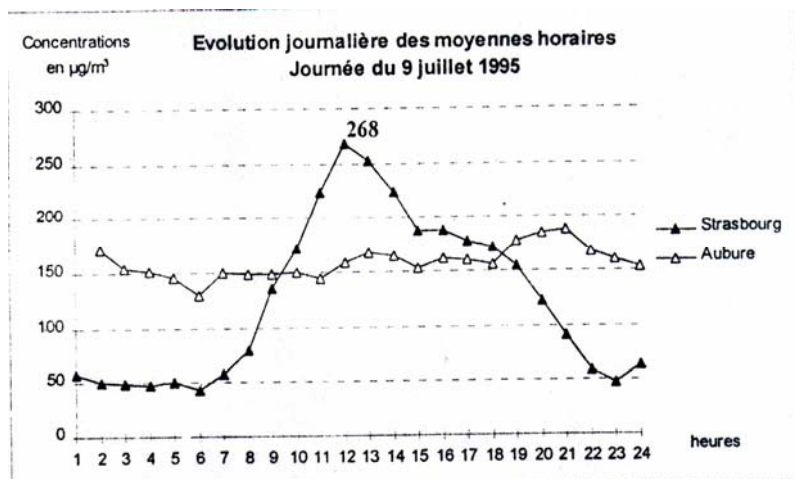


Figure 1.e : Variations journalières des concentrations d’ozone  
Le 9 juillet 1994 à Strasbourg et Aubure (d’après réf. [48])

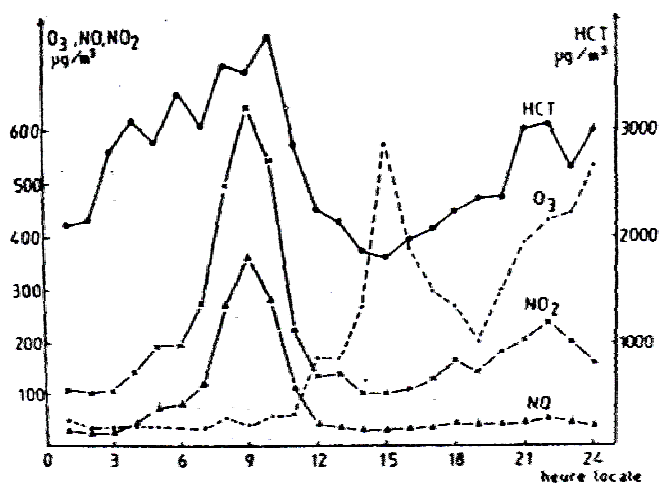


Figure 1.f : Variations journalières des concentrations d’ozone, des  $\text{NO}_x$  et des HC totaux  
Le 15 décembre 1982 à Roubaix (d’après réf. [58])

## ***CHAPITRE II***

## II- FORMATION ET DÉGRADATION DU PHOTOXYDANT O<sub>3</sub>

A l'inverse de ce qui se passe dans la stratosphère où la production de l'ozone implique la formation de l'oxygène atomique par simple photolyse des molécules d'oxygène, la formation de l'ozone troposphérique est assez complexe et surtout lorsqu'il s'agit de décrire les processus qui conduisent à son accumulation à des teneurs élevées.

Toutes les études convergent à dire que l'ozone ainsi qu'un certain nombre d'autres oxydants photochimiques se forment dans les couches d'air proches du sol et dans la troposphère libre par un ensemble de réactions complexes chimiques à partir des précurseurs, produite par absorption des U.V. et impliquant des espèces radicalaires [6, 33, 64-66].

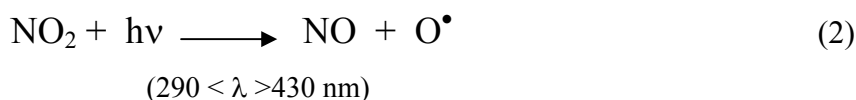
Comme précurseurs, on trouve surtout les NO<sub>x</sub>, les COV et le CO qui proviennent des sources de combustion et des gaz d'échappement des véhicules.

Dans les milieux urbains pollués et industriels, les apports permanents de ces précurseurs généralement trop abondants sur place, se traduisent le jour en présence de lumière par une formation supplémentaire d'ozone et d'autres produits oxydants qui dépassent le site où ils sont produits à des régions lointaines [1].

Dans ce contexte, il y a eu lieu de distinguer la voie de formation de l'ozone naturel de celle de la pollution photochimique issue des activités humaines.

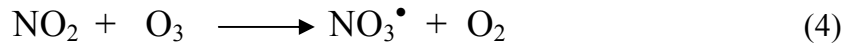
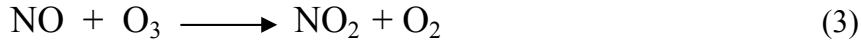
### II- 1 FORMATION DE L'OZONE NATUREL

Dans la troposphère, la principale source d'oxygène atomique nécessaire à la formation de l'ozone est la photodissociation du NO<sub>2</sub> qui est présent à l'état naturel dans l'air à des teneurs très faibles.



La photodissociation du NO<sub>2</sub> constitue la source majeure de NO. En milieu naturel, la source directe de NO est négligeable.

En absence d'autres composés, l'ozone, qui de jour coexiste avec le NO formé et le NO<sub>2</sub>, réagit avec ces deux composés azotés. Ces oxydes d'azote agissent en rabattant l'ozone.



La réaction NO<sub>2</sub> – O<sub>3</sub> est beaucoup plus lente [67]. L'ozone réagit localement d'une manière quantitative et quasi instantanément avec le NO pour régénérer le NO<sub>2</sub>. La réaction NO – O<sub>3</sub> constituera ainsi la principale voie qui limite la formation d'ozone.

Sous les conditions normales, le temps de séjour est d'environ 100 secondes sous une turbulence suffisante [6].

Le bilan global des trois réactions rapides 1, 2, et 3 est chimiquement nul et il s'établit un état stationnaire entre les trois composés NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> [68] car la photolyse de NO<sub>2</sub> produit des quantités identiques d'ozone et de NO qui éviterait l'accumulation d'ozone dans la basse atmosphère. Le NO et O<sub>3</sub> sont formés et détruits avec la même vitesse. Ce processus de formation - destruction de l'ozone est illustré en *figure 2a*, reproduisant le cycle photochimique des NO<sub>x</sub>, dit cycle de CHAPMAN.

La concentration d'ozone à l'équilibre étant donnée par la relation suivante [6] :

$$[\text{O}_3] = \frac{J[\text{NO}_2]}{K[\text{NO}]}$$

K est la constante de vitesse de la réaction entre NO et O<sub>3</sub> (réaction 3) et J = K'I ou I est l'intensité de la radiation solaire et K' est la constante de vitesse de photodissociation de NO<sub>2</sub> (réaction 2).

À l'équilibre, les paramètres déterminants sont le rapport NO<sub>2</sub>/NO et l'intensité du rayonnement solaire. La diminution de NO conduit à l'augmentation de la concentration en ozone, vice-versa.



On a ainsi une quantité faible d’ozone présente dans la troposphère non polluée résultant d’un équilibre naturel entre les réactions chimiques de formation et destruction. À l’équilibre, l’ozone atteint des teneurs naturelles variant selon la saison et la latitude de 10 à 50 ppb [1].

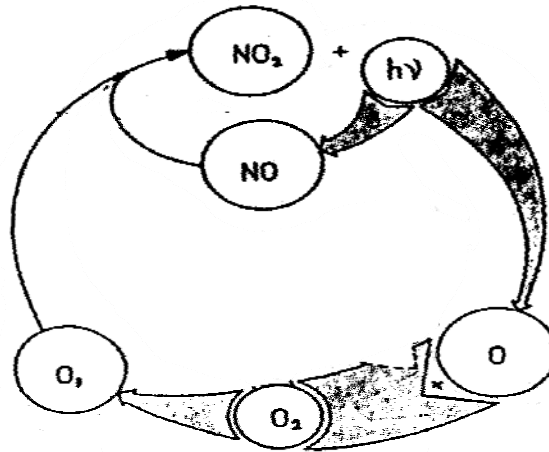


Figure 2a : Cycle photodynamique du NO<sub>2</sub> dans la troposphère

À ce niveau naturel se substituent fréquemment des niveaux d’ozone qui, dans les premiers mètres de l’atmosphère, dépendent étroitement des activités humaines régionales. En milieu pollué, tel que c’est les cas dans les centres urbains et les milieux industriels, de l’ozone résultant des transformations photochimiques de polluants précurseurs vient s’ajouter à ces teneurs naturelles.

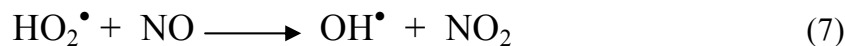
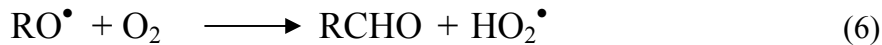
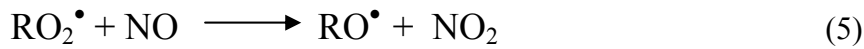
## II- 2 RÔLE DES POLLUANTS PRÉCURSEURS DANS LA PRODUCTION PHOTOCHEMIQUE ET L’ACCUMULATION DE L’OZONE

Pour que l’ozone puisse atteindre des niveaux dépassant les taux naturels, il faudrait que sa réaction de titration par le NO (réaction 3 où le NO joue le rôle de puits de l’ozone) soit court-circuitée. Cela nécessite la présence d’autres espèces oxydantes qui transforment le NO en NO<sub>2</sub> tout en préservant l’ozone.

Divers travaux ont montré que ce schéma a lieu en présence des radicaux libres peroxydes HO<sub>2</sub> (radical hydroperoxyde) ou RO<sub>2</sub> (radical alkylperoxyde) qui proviennent de la dégradation photochimique dans l’air des polluants précurseurs comme le monoxyde

de carbone CO et les composés organiques volatils COV d'origine anthropique ou de source naturelle sous l'action des radicaux hydroxyles OH [6, 33, 64-66].

Cette nouvelle voie de conversion de NO en NO<sub>2</sub> fait intervenir les radicaux peroxydes HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub>. Ces radicaux réagissent rapidement avec NO.



La substitution de l'ozone par les radicaux peroxydes RO<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub>, dans les réactions 5 et 7, court-circuite ainsi celle de NO avec l'ozone (où le NO en abondance réduit l'ozone en oxygène dans la réaction 3) et elle perturbe le cycle naturel NO<sub>2</sub> – NO – O<sub>3</sub> ce qui permet à l'ozone formé d'après la réaction 1 de s'accumuler et d'atteindre des niveaux élevés.

Les radicaux peroxydes sont particulièrement formés par la réaction des hydrocarbures HC avec le radical hydroxyle OH [69].

Le mécanisme d'oxydation des COV et CO est le seul à jouer le rôle important sur l'ozone troposphérique en offrant d'autres voies de transformation du monoxyde d'azote NO en dioxyde d'azote NO<sub>2</sub>. Le cycle des oxydes d'azote s'interrompt et le bilan global se rétablit en faveur de la formation de quantité supplémentaire de l'ozone.

Ce nouveau cycle photodynamique est illustré en *figure 2b*.

S'il n'y avait pas dégradation photochimique des hydrocarbures en radicaux peroxydes, il s'établirait un équilibre entre les agents oxydants et les réducteurs de l'atmosphère qui éviterait l'accumulation d'ozone.

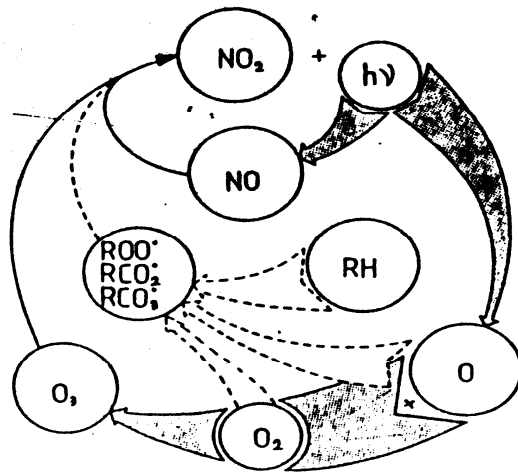
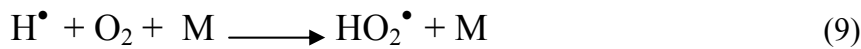


Figure 2b : Cycle photodynamique de l'ozone et des oxydes d'azote en présence d'hydrocarbures dans la troposphère [45]

### II- 3 OXYDATION PHOTOCHEMIQUE DES COV PAR LE RADICAL OH

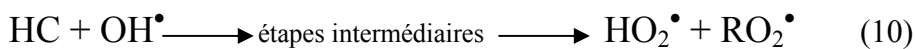
Le mécanisme d'oxydation, induit principalement par le radical hydroxyle OH, forme une source permanente de radicaux libres. Dans tous les mécanismes d'oxydation des COV et CO, il se forme toujours un ou plusieurs  $\text{HO}_2^\bullet$  et  $\text{RO}_2^\bullet$  qui permettent la transformation de NO en  $\text{NO}_2$  avec régénération du radical hydroxyle OH.

Le mécanisme proposé dans la littérature pour le CO est représenté par les deux réactions suivantes [1] :



Notons que le monoxyde de carbone constitue aussi un précurseur d'ozone en atmosphère naturelle.

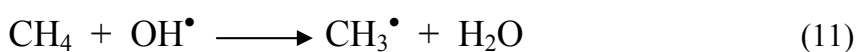
Alors que le mécanisme de la réaction d'un hydrocarbure avec le radical OH présenté dans la littérature [70] est schématiquement le suivant et il s'applique à l'ensemble des hydrocarbures [1] :



Cette réaction procède par un arrachement d'un atome d'hydrogène d'un hydrocarbure par le radical OH, donnant naissance à des radicaux alcoyles R, qui par réaction rapide avec

l'oxygène de l'air éliminent les radicaux R et H précédemment formés et conduisent à la formation de radicaux peroxyles RO<sub>2</sub> et HO<sub>2</sub> [71].

Les réactions chimiques affectant le méthane sont de même nature que celles qui s'effectuent avec les hydrocarbures non méthaniques, mais ces derniers sont beaucoup plus réactifs que le méthane (10, 100 ou 1000 fois plus) [72]. Les COV, extrêmement nombreux, regroupent les hydrocarbures (alcanes, alcènes, alcynes, aromatiques) et les composés oxygénés et ont des réactivités très variables en général supérieures à celle du méthane [1].



Le schéma d'oxydation [60] selon des réactions en chaîne qui en présence d'oxydes d'azote conduit à :

- La conversion de NO en NO<sub>2</sub>,
- Une consommation d'oxygène,
- Une formation de radicaux intermédiaires HO<sub>2</sub> et RO<sub>2</sub>,
- Une formation de formaldéhyde (HCHO) à partir de méthane (CH<sub>4</sub>), d'un aldéhyde (RCHO) à partir d'alcane (RCH<sub>3</sub>),
- Régénération du radical OH, ce qui permet à la chaîne de réactions de se reproduire plusieurs fois.

Tous les composés organiques ne jouent pas le même rôle dans la formation d'ozone, la réactivité des hydrocarbures est très variable selon leur structure [60]. C'est la structure chimique qui détermine le nombre de conversions de NO en NO<sub>2</sub> qui interviennent dans la dégradation atmosphérique de chaque composé organique et l'ozone peut être produit à chacune de ces étapes [73-74]. Des détails supplémentaires sur ces mécanismes et les réactivités pourront être trouvés dans les références citées dans la bibliographie.

Les radicaux OH régissent avec toutes les molécules organiques plus ou moins rapidement selon leur nature empêchant ainsi leur accumulation. Les alcanes et hydrocarbures aromatiques sont détruits presque exclusivement par la réaction avec le radical OH [75].

Dans les réactions précédentes, il a été mis en évidence le rôle du radical hydroxyle OH, à cet égard, il joue le rôle de «détergent» de l'atmosphère par l'élimination des HC et le CH<sub>4</sub>, et de «pollueur» en contribuant à introduire de quantité significative d'ozone.

Nous avons abordé l'oxydation des composés organiques initiée par le radical OH d'origine photochimique, il est fondamental d'aborder les sources de ce dernier.

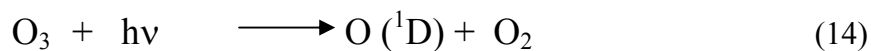
## II- 4 SOURCES ET PUICTS DES RADICAUX HYDROXYLES OH DANS LA TROPOSPHERE

Les radicaux OH se forment principalement par recombinaison d'un atome d'oxygène et d'une molécule d'eau (vapeur d'eau) selon la réaction :



(O (<sup>1</sup>D) : atome d'oxygène à l'état excité)

La majeure source du radical OH est l'ozone, qui conduit à la production d'un atome d'oxygène par la photodissociation [70].

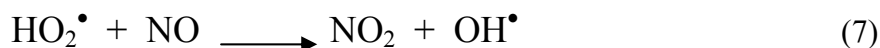
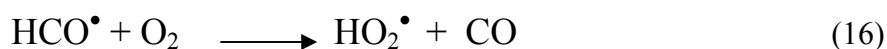


(280 < λ < 310 nm)

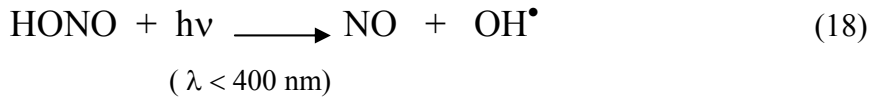
Les polluants incriminés autres que l'ozone qui par photolyse conduisent à la production du radical OH sont : les aldéhydes, les cétones et l'acide nitreux (HONO) et le peroxyde d'hydrogène (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [8, 60]. Les composés carbonylés, cétones et aldéhydes, deviennent une deuxième source majeure des radicaux libres, qui par photolyse conduit par un ensemble de réactions catalytiques à la formation du radical OH.



(280 > λ < 360 nm)



Comme il peut être produit photochimiquement à partir du peroxyde d'hydrogène et de l'acide nitreux [69], selon les réactions suivantes :



Pour des concentrations de  $\text{NO}_x$  inférieures à 1ppb, la réaction d'un atome O ( $^1\text{D}$ ) avec  $\text{H}_2\text{O}$  est la source majeure des radicaux OH [69].

En milieu urbain, il peut exister en début de la journée d'autres sources de radicaux OH que la photolyse de l'ozone, faible le matin, comme l'acide nitreux  $\text{HNO}_2$  et les aldéhydes (émis dans les gaz de combustion) présents dans l'atmosphère. Ces composés sont aisément photolysables [1].

Comme la formation du radical OH nécessite de l'ozone et l'aldéhyde produits photochimiquement le jour, les radicaux OH n'existent en quantité notable que le jour, c'est donc un réactif de jour. La concentration du radical OH augmente avec la radiation solaire. Sa concentration est ainsi estimée de 1 à  $2 \times 10^6 \text{ cm}^{-3}$  pour des concentrations d'oxydes d'azote, d'ozone, de méthane, de monoxyde de carbone et de formaldéhyde typique d'une zone rurale non polluée, à une latitude moyenne avec un ensoleillement maximum [60].

Dans la troposphère, les principaux puits de ces radicaux hydroxyles OH sont les réactions avec deux constituants de base de l'atmosphère naturelle, le méthane et le monoxyde de carbone [70], dont les concentrations augmentent rapidement. L'oxydation du  $\text{CH}_4$  et du  $\text{CO}$  par les radicaux OH se font avec des taux d'élimination de 80 % - 88 % [76].

À partir des mécanismes décrits précédemment, la production d'ozone est toutefois limitée si les radicaux libres réagissent en formant des composés relativement stables (peroxynitrates ou espèces acides).

## II- 5 LES RÉACTIONS DE TERMINAISON DE L'OXYDATION DES HYDROCARBURES PAR ÉLIMINATION DES DIVERS RADICAUX LIBRES

Il est possible de définir les grands types de réactions de terminaison qui revêtent une importance primordiale par élimination des divers radicaux libres :

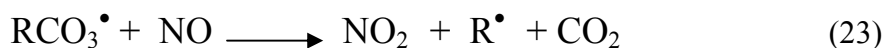
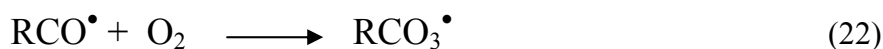
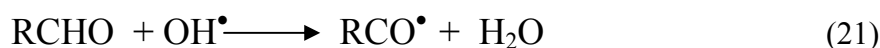
### a) - des radicaux OH et OH<sub>2</sub> [8]

La réaction de recombinaison du radical hydroxyle OH avec les oxydes d'azote est une voie importante d'oxydation de ces composés azotés.



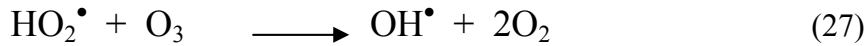
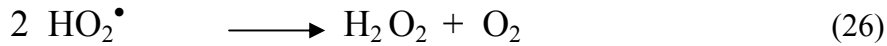
La réaction du radical OH avec le NO<sub>2</sub> a lieu à de grandes vitesses de sorte qu'elle représente la principale voie d'élimination des NO<sub>x</sub>.

La réaction d'un aldéhyde avec le radical OH est une source de nitrates organiques (RCO<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) [77]. Avec R = CH<sub>3</sub>, on a le nitrate peroxyacétyle (CH<sub>3</sub>CO(O<sub>2</sub>)NO<sub>2</sub>) ou PAN (le plus stable) traceur typique avec l'ozone de la pollution photochimique. Les nitrates de peroxyacyles sont très lacrymogènes, très irritants et dangereux pour la santé humaine.



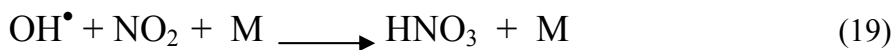
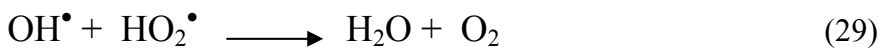
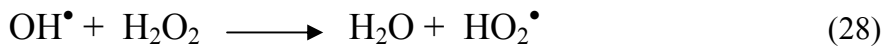
Les réactions du radical HO<sub>2</sub> avec le radical HO<sub>2</sub>, ou un autre radical peroxy et l'ozone sont très importantes dans les atmosphères (dites propres) qui contiennent peu d'oxydes d'azote où le radical OH<sub>2</sub> étant le plus abondant des radicaux peroxyes [71].



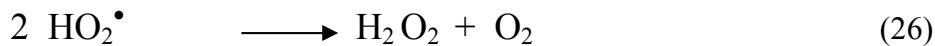


La réaction (26) est la principale source de peroxyde d'hydrogène dans la troposphère [71]. Le peroxyde d'hydrogène peut par photolyse devenir une source supplémentaire de radicaux hydroxyles OH.

Enfin, les radicaux de la chaîne de terminaison éliminent le radical OH de la troposphère par les réactions suivantes [70] :



et



Ces réactions ont lieu principalement le jour.

L'abondance du radical OH est influencée par le nombre de réactions du radical avec les espèces ( $\text{HO}_2$ ,  $\text{HO}_2^\bullet$ ,  $\text{HNO}_3$ , RO,  $\text{RO}_2$ , etc.) [70].

Les composés acides formés ( $\text{HNO}_2$  et  $\text{HNO}_3$ ) ne séjournent pas longtemps dans l'air. Ils sont éliminés de l'air par dépôt sec et peuvent passer dans les gouttes d'eau des nuages ou des précipitations [70]. Malheureusement, un autre type de pollution acide est généré par l'acidification des retombées.

#### **b) – le radical peroxyde**

Les radicaux peroxydes, espèces faiblement réactives, ne réagissent jamais avec des molécules stables. Les seules réactions envisagées en chimie atmosphérique sont : les réactions, avec d'autres radicaux peroxydes eux-mêmes ou avec les oxydes d'azotes NO et  $\text{NO}_2$ .



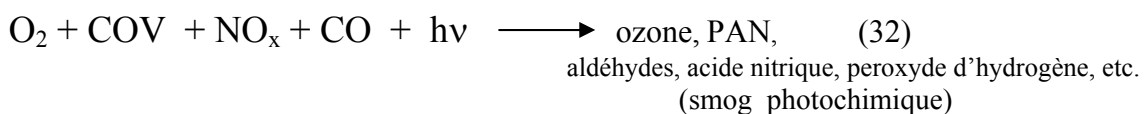


Dans les réactions précédentes (19), (20) et (30), on voit le rôle indirect des radicaux libres qui interviennent dans la réduction des niveaux de  $\text{NO}_x$  dans l'air. Ces réactions permettent de réduire la perte d'ozone due à la présence des oxydes d'azote. La réaction (31) entre radicaux  $\text{RO}_2$  joue également un rôle significatif dans les atmosphères riches en hydrocarbures, comme celles des régions des forêts tropicales [70].

## II- 6 INCIDENCE DES POLLUANTS PRÉCURSEURS DANS L'ACCUMULATION DE L'OZONE : EPISODE DE POLLUTION

Les réactions de photooxydation de ces polluants ( $\text{NO}_x$ , COV, CO) présents conjointement dans l'air urbain, conduisent non seulement à la formation de l'ozone, le composé le plus abondant, mais forment aussi, couplée à d'autres photooxydants en faibles quantités [1] comme les aldéhydes, les nitrates organiques, les nitrates de peroxyacyles (PAN), peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et les radicaux (O, OH,  $\text{HO}_2$ ,  $\text{RO}_2$ ,  $\text{NO}_3$ ) à durées de vie très courtes. Ce mélange de gaz constitue le smog photochimique ou smog oxydant qui se forme en été dans les régions à fort ensoleillement.

Le bilan d'ensemble qui est régi par une chimie atmosphérique fort complexe, est schématiquement le suivant :



La *figure 2c* représente le mécanisme simplifié des plus importantes réactions qui interviennent dans la formation du smog photochimique.

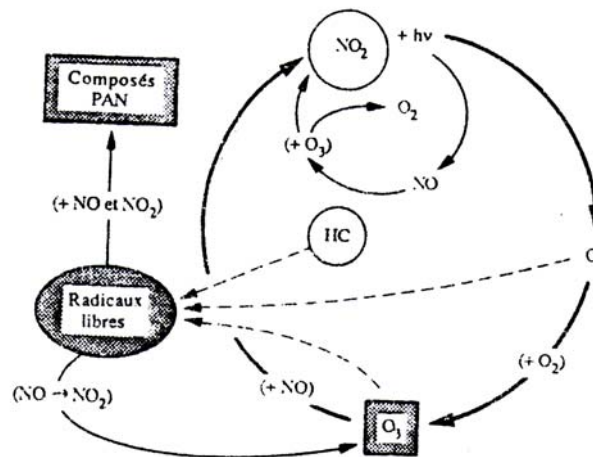


Figure 2c : Représentation schématique de la formation d’ozone et des composés PAN dans le smog photochimique  
Voie  $\text{NO}_2\text{-O}_3$  et une voie HC-PAN [78-79]

Ainsi un épisode d’ozone est souvent lié à un ensemble de conditions qui sont : injection de précurseurs en grande quantité dans la masse d’air considérée, forte intensité du rayonnement solaire, forte température, vents faibles empêchant la dilution, faible épaisseur de la couche de mélange et inversion de température. L’existence simultanée de ces conditions est en général associée à des conditions anticycloniques (hautes pressions) [6].

Il est caractéristique de noter que les atmosphères urbaines contiennent en général moins d’ozone que les environs. Ceci peut être expliqué par la destruction importante de l’ozone par la réaction avec le monoxyde d’azote produit de manière importante par le trafic routier.

On représente ainsi les conséquences schématiques de cas d’épisode d’ozone :

- Cas d’une masse stagnante au-dessus d’une zone urbaine polluée :

Si trois conditions sont réunies, c’est-à-dire très forte stabilité verticale de l’atmosphère (absence de dispersion), très forte irradiation et forte proportion d’hydrocarbures par rapport à NO dans l’air, de l’ozone se forme alors et s’accumule à des concentrations alarmantes de plusieurs centaines de ppb [80].

Le risque de développement d’épisodes sévères d’ozone est renforcé par la présence de teneurs initiales en ozone et de précurseurs [2].

- Cas d'une masse d'air riche en  $\text{NO}_x$  et HC qui se déplace hors de la zone urbaine polluée : Dans ce cas des concentrations très élevées d'ozone sont observées loin de la zone polluée. Les HC et  $\text{NO}_x$ , facilement transportables, se réduisent au cours de son déplacement dans le panache urbain considérablement au profit d'augmentation d'ozone.

Cette situation peut toucher le lieu le plus immédiat (la banlieue) ou des régions plus éloignées du centre ville pollué [1, 60].

## II- 7 SOURCES ET PUIITS D'OZONE

Les niveaux d'ozone enregistrés résultent d'un équilibre instantané entre des sources et des puits d'ozone. Selon l'altitude, les conditions météorologiques et l'heure de la journée, les sources l'emportent sur les facteurs de destructions ou réciproquement [9].

Rappelons que les sources de l'ozone troposphérique se trouvent dans trois processus [81] :

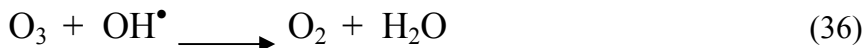
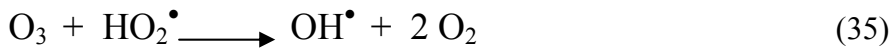
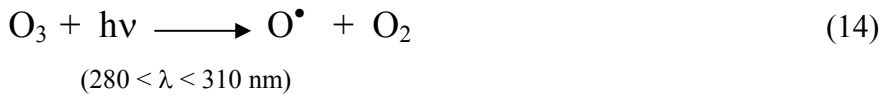
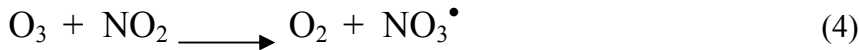
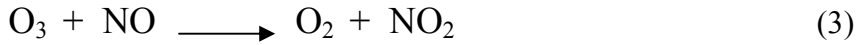
- Le transport d'ozone depuis la stratosphère jusqu'au niveau du sol dans la zone considérée,
- Formation locale de l'ozone dans l'air pollué (urbain et industriel) à partir de précurseurs émis au même endroit et production régionale de l'ozone à partir de la photochimie rapide sur les précurseurs émis ailleurs puis transportés sur le site,
- Formation de l'ozone à grande échelle à partir de la photochimie lente sur le méthane et le monoxyde de carbone dans l'atmosphère libre.

À ces sources d'ozone correspond la destruction de l'ozone [82] par :

- Adsorption et/ou par réaction avec la surface (végétations, sol, bâtiment),
- Les réactions chimiques de destructions chimiques par les précurseurs émis par le trafic routier dans l'air urbain,
- La dilution, qui dépend de la diffusion atmosphérique.

Toutes ces situations peuvent éventuellement se produire au même endroit. De nos jours, les sources l'emportent sur les puits, ce qui conduit à une augmentation de l'ozone dans la troposphère de l'ordre de 1 à 2 % par an [2].

Ce sont les réactions chimiques qui contribuent à la plus importante perte d’ozone (environ 80 % de la destruction totale d’ozone) [83]. Les principales réactions chimiques de destructions sont [70, 84] :



La réaction NO – O<sub>3</sub> est extrêmement rapide, 27 ppm/min à 21 °C contre 0,043 ppm/min pour la réaction NO<sub>2</sub> – O<sub>3</sub> [67]. La présence de NO dans l’atmosphère est donc un facteur de destruction d’ozone très efficace.

Les réactions d’ozone avec NO et HC (oléfine) sont importantes et prépondérantes l’après-midi [85-86]. Par contre la réaction 4 est importante en fin de soirée lorsque le NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub> sont en concentrations élevées et un autre radical NO<sub>3</sub> agresseur des composés atmosphériques est formé s’il n’y a plus de photochimie directe susceptible de le dissocier. Le radical NO<sub>3</sub> formé intervient dans la chimie troposphérique nocturne, il est l’agresseur des composés organiques volatils COV. Il est donc un réactif de nuit alors que le radical OH est un réactif de jour [87].

Dans les sites urbains, le monoxyde d’azote NO, la végétation et le sol sont les majeurs puits d’ozone [88]. Ce dernier puits peut être négligé le jour quand l’entraînement de l’ozone par la diffusion turbulente dépasse la déposition au niveau du sol [89]. À signaler que la diffusion turbulente permet d’entraîner l’O<sub>3</sub> à quelques millimètres des surfaces adsorbantes. Le

contact de l'ozone avec la surface dépend directement de la vitesse du vent [90]. À des vitesses du vent élevées la destruction à la surface devient plus efficace [82].

Dans le milieu rural, la destruction à la surface est le puits dominant pour l'ozone [1]. La source directe de NO est négligeable, les teneurs de NO sont faibles pour éliminer l'ozone d'une manière appréciable.

## **II- 8 L'IMPORATANCE DU RAPPORT [COV]/[NO<sub>x</sub>] DANS LA FORMATION D'OZONE**

Dans les éléments précédents, il a été montré que la formation d'ozone est directement dépendante des polluants précurseurs NO<sub>x</sub> et COV et son comportement est principalement influencé par le rapport [COV]/[NO<sub>x</sub>] [1, 54].

Il est donc normal que l'on ait une relation du type  $[O_3] = f \left[ \frac{COV}{NO_x} \right]$  et selon l'abondance relative des précurseurs, ce sont des réactions de destruction ou de production d'ozone qui peuvent être favorisées. Le rapport [COV]/[NO<sub>x</sub>] est d'importance critique dans la formation et par suite dans le contrôle d'ozone.

Il est caractéristique de noter les niveaux d'ozone pour des situations en terme de rapport [COV]/[NO<sub>x</sub>]:

— Le rapport [COV]/[NO<sub>x</sub>] petit : cas d'une région polluée urbaine où se concentrent les polluants précurseurs. Dans ce cas, la formation d'ozone est limitée par la réaction de titration de NO en excès sur l'ozone formé.

— Le rapport [COV]/[NO<sub>x</sub>] élevé : il s'agit dans ce cas d'une région de la banlieue sous l'influence du centre urbain pollué. Dans ce cas c'est l'accumulation d'ozone qui prédomine au détriment de la réaction de piégeage par le NO du fait d'une forte proportion d'hydrocarbures par rapport à NO dans l'air à mesure que l'on s'éloigne de la source.

En fonction du rapport [COV]/[NO<sub>x</sub>], des diagrammes d'isoconcentration maximale d'ozone (isopleth diagram) ont été construits [54]. Ce type de diagramme peut indiquer sur

quel facteur il faut agir pour réduire les teneurs en ozone, de tels diagrammes peuvent être utile dans les politiques de réduction des émissions des précurseurs.

Au rapport  $[\text{COV}]/[\text{NO}_x]$  élevé, la réduction de  $\text{NO}_x$  sera la plus efficace dans la réduction du niveau d'ozone.

Dans la plupart des sites urbains où le rapport ambiant est moins de 10 : 1, la réduction d'hydrocarbure est la plus efficace pour réduire les niveaux d'ozone.

Dans les régions éloignées (non polluées) où le rapport ambiant est d'environ 30 : 1 ou plus, augmenter ou réduire les concentrations ambiantes des hydrocarbures peuvent avoir un effet insignifiant sur les concentrations en ozone.

Au rapport  $[\text{COV}]/[\text{NO}_x]$  bas typique d'un site urbain, l'augmentation des  $\text{NO}_x$  peut abaisser la concentration en ozone localement par la réaction de titration.

## **II- 9 INFLUENCE DES CONDITIONS MÉTÉOROLOGIQUES SUR LES CONCENTRATIONS D'OZONE**

Les cinétiques de transformations chimiques des précurseurs azotés et carbonés et les paramètres météorologiques sont à l'origine des variations importantes des niveaux du photooxydant  $\text{O}_3$  observés dans la basse atmosphère. Parmi les paramètres météorologiques qui influent sur la formation d' $\text{O}_3$ , la bibliographie mentionne : le rayonnement solaire par son rôle direct dans la chimie, la température par son rôle indirect, le vent qui transporte les polluants précurseurs d'ozone et la turbulence qui les disperse.

### **II- 9. 1 LA RADIATION SOLAIRE**

Dans les réactions de photooxydation, le rayonnement solaire joue un rôle fondamental. Les rayonnements U.V. amorcent les réactions chimiques photolytiques de production de radicaux qui sont à l'origine de la formation d' $\text{O}_3$  et d'autres photooxydants.

Les flux de radiations solaires (intensité, durée) varient beaucoup au fil des heures, des jours et des saisons [91]. En été, l'intensité du rayonnement est à son niveau le plus élevé et par conséquent l'activité photochimique est à son taux maximum. En plus, l'ozone

troposphérique est marqué par un maximum en après-midi qui coïncide avec les heures d'intenses radiations.

## **II- 9. 2 LA TEMPÉRATURE**

La température est l'un des effets importants de la radiation solaire. Un rayonnement intense, ou plus prolongé, engendre des températures plus élevées [92]. Certaines réactions photochimiques dépendent de la température et le taux de production d'ozone plus élevé peut avoir été produit par des températures maximales élevées [93].

De nombreux travaux ont montré que la température apparaît corrélée très significativement avec la concentration d'ozone. À signaler que la température est indirectement un indicateur de conditions ensoleillées et/ou anticycloniques [1].

## **II- 9. 3 CONVECTION ET LA HAUTEUR DE LA COUCHE DE MÉLANGE**

La teneur en ozone est gouvernée par la convection [1, 53-54]. Sa concentration, au-dessus du sol, croît au cours de la journée du fait de l'établissement de la convection diurne. Par ailleurs, c'est à une convection nocturne négligeable que sont attribuées les concentrations d'ozone faibles observées la nuit.

En cours de journée ; la convection a deux effets contraires : le premier est de ramener au sol des masses d'air qui peuvent être riches en ozone et un pic bref très intense s'observe le matin [1]. Le second est de diluer les polluants primaires émis par les sources urbaines et industrielles dans une couche de mélange de hauteur croissante au cours de la journée.

Cette couche de mélange telle que représentée en *figure 3* se définit comme étant la portion d'atmosphère au voisinage de la surface du sol où sont émis les polluants précurseurs d'ozone. Des quantités importantes d'ozone se forment et se diluent dans cette couche de mélange.

Le réchauffement, par le mécanisme de la thermoconvection, permet la formation de cette couche de mélange. Au cours de la journée, le sol se réchauffe plus vite que l'air et les gradients verticaux de température sont accentués dans les premiers hectomètres de l'atmosphère.

Alors que dans la nuit, lorsque le ciel est clair, le sol et les premières couches de l'atmosphère se refroidissent en entraînant ainsi la formation d'une couche d'inversion nocturne.

En effet, l'inversion de rayonnement isole les basses couches de l'atmosphère des niveaux intermédiaires chargés en ozone. L'ozone dans cette petite section est détruit à la fois par déposition au sol et la titration chimique.

Au début de la journée, l'air près du sol est réchauffé détruisant progressivement l'inversion nocturne. L'inversion disparaît le plus souvent avant la fin de la matinée et est remplacée par une couche de mélange.

Les sites qui ne sont pas affectés par l'inversion de rayonnement nocturne gardent des niveaux d'ozone analogues le jour et la nuit alors que, dans les sites de plaines, l'inversion de rayonnement nocturne est responsable de la destruction de l'ozone.

Altitude

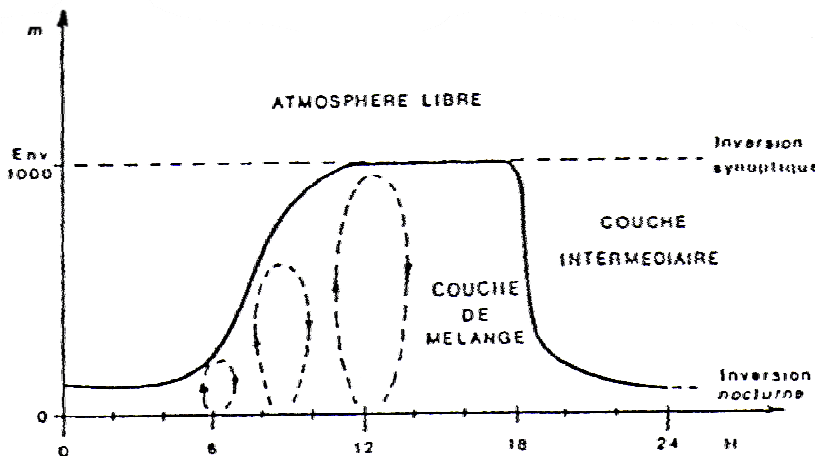


Figure 3 : Variation de la hauteur de la couche de mélange au cours de la journée [1]

L'ampleur des épisodes de pollution par l'ozone est dépendante de la hauteur de la couche de mélange de manière déterminante. Les épisodes aigus se produisent souvent par situation liée à des faibles hauteurs de mélange [1]. Une étude effectuée à Los Angeles [61] a montré que les jours où la hauteur du mélange et la vitesse du vent sont faibles, la concentration de l'ozone est élevée.



Par contre dans d'autres études [94], on n'a pas trouvé une corrélation significative entre la hauteur de mélange et la concentration en O<sub>3</sub>.

#### **II- 9. 4 LE VENT**

Le vent, caractérisé par sa direction et sa vitesse, joue un grand rôle dans le processus de transport des polluants et le renouvellement des masses d'air.

La dispersion par le vent agit sur la concentration des polluants tandis que le maximum de la hauteur de la couche du mélange affecte le volume disponible pour la diffusion des polluants [61]. L'augmentation de ces deux facteurs (la vitesse du vent et la hauteur du mélange) contribue à réduire la concentration des polluants.

Tous les auteurs ont signalé une anti-corrélation entre les concentrations des polluants primaires et la vitesse du vent. Plus la vitesse du vent est élevée, plus les polluants sont rabattus au sol [95].

Ainsi la pollution par l'ozone diminue lorsque la vitesse du vent augmente et s'accroît quant une inversion de température tend à s'opposer à la diffusion verticale des polluants [96].

#### **II- 9. 5 SITUATIONS SYNOPTIQUES**

C'est le facteur atmosphérique principal, responsable de l'apparition des épisodes de pollution photochimique aigus, car il détermine la nature et l'intensité des processus de dispersion. Les situations anticycloniques sont généralement caractérisées par un ciel clair, des vents faibles et une inversion de température persistante vers 1000 m d'altitude ou moins. C'est dans ce type de situation que les épisodes de pollution photochimiques les plus sévères sont observés.

En régime dépressionnaire, la situation est généralement caractérisée par des vents forts et une atmosphère neutre ou instable, souvent accompagnée d'une nébulosité importante qui limite fortement les processus photochimiques [1].

## **II- 9. 6 LES EFFETS DE BRISE DE MER SUR LES NIVEAUX D'OZONE**

Les brises de mer et de terre peuvent contribuer à la dispersion des polluants où créer de sérieux problèmes de pollution. Les effets de littoral sont engendrés par les écarts de température qui existent entre l'air au-dessus de la mer et l'air au-dessus de la terre [96].

Les précurseurs d'ozone, transportés vers la mer par brise de terre, subissent une photooxydation par une intense irradiation solaire au début de l'après-midi. Au printemps et en été surtout, l'air riche en ozone de provenance de la masse d'eau envahit l'atmosphère terrestre des niveaux élevés d'ozone [47, 53, 84, 89, 97-99]. Ce phénomène est observé à Athènes [97], à Marseille et à Fos-Berre [53] en France, aux Pays-Bas [47, 84] et dans le bassin de Californie [99]. Toutes ces études ont signalé, qu'en cas de brise de mer, la concentration d'ozone est beaucoup plus élevée à l'intérieur que près de la mer. Ce phénomène de brise de mer explique les niveaux élevés d'ozone qui persistent la nuit en Islande [89].

L'influence de la mer affecte non seulement les concentrations d'ozone mais aussi le cycle diurne de variation en ozone [41, 72, 97].

## ***CHAPITRE III***

### **III- EFFET DE L'OZONE**

Compte tenu du grand volume d'air absorbé par jour et par personne, soit en moyenne 12 m<sup>3</sup> ou environ 15 kg, il est important de protéger la qualité de l'air qu'on respire.

L'air dans les zones urbaines et industrielles n'est plus ce mélange gazeux naturel incolore, inodore et non toxique. Des constituants toxiques sont ajoutés abondamment et en continu à ce mélange comme le dioxyde d'azote, gaz corrosif et brunâtre dont l'odeur est irritante ; le monoxyde de carbone, gaz asphyxiant ; les hydrocarbures très nocifs et d'autres polluants. Et de l'ozone dont sa concentration naturelle, grandement modifiée, est remplacée par des teneurs élevés dans le mélange gazeux.

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

#### **III- 1 EFFET SUR LA SANTE**

L'organisme est très sensible à l'ozone. L'ozone, par ses propriétés oxydantes et sa structure chimique, pénètre facilement jusqu'aux voies respiratoires les plus fines, réagit sur les composants cellulaires des voies aériennes et des alvéoles qui semblent constituer une cible privilégiée de l'ozone et affecte les capacités respiratoires [100]. Les conséquences d'une telle pollution sont essentiellement médicales.

Les effets spécifiques de l'ozone sur la santé se réfèrent aux observations des recherches expérimentales constatées sur les animaux de laboratoire et sur les sujets humains, dans une atmosphère artificielle reproduisant les conditions hypothétiques de l'ambiance urbaine.

Dans le cadre de ce court chapitre, nous résumons les conclusions concernant des expositions contrôlées sur l'homme aux concentrations maximales admissibles d'ozone qui varient selon les pays entre 80 et 120 ppb et à des concentrations supérieures à 200 ppb rencontrées en général en milieu urbain en été dans quelques grands sites.

Les effets de l'ozone sur la santé rapportés par la bibliographie apportent les résultats suivants :

— Une exposition contrôlée à 120 ppb et même à 100 ppb pendant deux heures avec l'exercice physique marqué pour les personnes en bonne santé entraîne une légère diminution de la fonction respiratoire. La diminution de la fonction respiratoire est proportionnelle à l'intensité de l'exercice physique [7].

Les asthmatiques représentent une population très sensible. Une exposition à 120 ppb pendant une heure augmente la réactivité bronchique aux allergènes chez les asthmatiques porteurs d'atopie. Chez certains adultes sains des symptômes respiratoires peuvent apparaître : toux, dyspnée et douleur thoracique. Ces symptômes sont absents chez les enfants [101].

— Une diminution de la résistance des voies aériennes et une réduction de la ventilation sont remarquées pour des concentrations d'ozone allant de 100 à 1000 ppb [13]. L'inhalation d'ozone entre 100 et 200 ppb détériore transitoirement la fonction ventilatoire [7].

— Des concentrations d'ozone de l'ordre de 300 ppb entraînent l'apparition chez certains sujets des symptômes respiratoires désagréables (brûlures thoraciques, toux sèche, coryza) [7].

— L'inhalation d'ozone à des concentrations élevées (200 à 1000 ppb) pendant 1 à 3 heures entraîne chez certains sujets sains des symptômes : toux sèche, irritation du nez et de la gorge, brûlure ou oppression thoracique [13].

L'ensemble de ces études conforte l'impression générale que des concentrations d'ozone supérieures à 100 ppb représentent une menace pour la santé respiratoire. Même des concentrations relativement faibles de 80 à 100 ppb sont capables, de détériorer les cellules des voies aériennes des alvéoles, de provoquer des irritations oculaires de la toux pour une exposition prolongée et une altération pulmonaire surtout chez les enfants et

les asthmatiques. Ces effets sont accentués par l'exercice physique et sont variables selon la sensibilité de l'individu [7].

S'agissant des effets sensoriels, il a été démontré que l'ozone provoque une diminution des facultés sensorielles ; irritation oculaire, modification des paramètres visuels et des seuils d'olfaction. Le seuil de perception olfactive se manifeste selon les individus de 7,5 à 20 ppb. Ces concentrations faibles sont très répandues dans les zones urbaines. Les irritations oculaires semblent apparaître vers 100 ppb. Des modifications de perception oculaire sont décrites après exposition de trois heures à des niveaux de 200 à 500 ppb [13].

Les effets de l'ozone diminuent avec la répétition des expositions à ce polluant. Il y a donc un effet de tolérance [102]. Les investigations comportant des expositions répétées à l'ozone, indiquent un phénomène d'hypersensibilité lors du deuxième jour, puis un état d'adaptation apparaît en 3 à 5 jours [103]. Un certain degré de résistance ou d'adaptation à des concentrations d'ozone (200 à 500 ppb) a été démontré chez des volontaires sains [104].

Sur les risques cancérigènes et mutagènes de l'ozone, les données de la littérature sont actuellement parcellaires et contradictoires [103].

L'homme est généralement exposé à un mélange complexe de polluants atmosphériques dans l'air urbain. Il a été ainsi montré que lorsque l'ozone est associé au dioxyde d'azote [105] et autres composés oxydants ou particulaires une synergie de leurs effets s'exerce [106].

Il semble que les effets sanitaires (irritation des yeux et des voies respiratoires, les maux de tête, sentiment d'inconfort) surviennent lorsque les teneurs en ozone atteignent 100 ppb en présence d'importante quantité d'espèces photochimiques notamment le nitrate de peroxyacétyle [107].

La sensibilité de l'appareil respiratoire aux infections bactériennes ou virales augmente nettement après exposition au NO<sub>2</sub> et à l'ozone [108].

Pour la population générale, aucune relation n'a été observée entre concentrations maximales d'oxydants et la mortalité quotidienne. Les concentrations horaires comprises entre 100 et 250 ppb sont capables de modifier la fonction pulmonaire chez l'enfant, d'accroître la fréquence des crises d'asthme, de causer des irritations oculaires fréquentes et

de réduire les performances sportives [13]. Par contre, des associations existent entre niveaux d'ozone et l'hospitalisation. Des études réalisées au Canada [109] ont démontré, à plusieurs reprises, la corrélation étroite existant entre l'hospitalisation et les niveaux épisodiquement élevés d'ozone. Au Japon, des symptômes généraux et respiratoires associés à des alertes au smog ont été signalés [28]. Un excès de 0,5 à 1,5 admissions hospitalières pour pathologie respiratoires (tous âges) a été observé pour une augmentation des niveaux maxima horaires d'ozone de l'ordre de 100 ppb [1].

### **III- 2 EFFET SUR LA VÉGÉTATION**

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

L'ozone est absorbé directement via les feuilles par diffusion. Il peut affecter l'activité photosynthétique des végétaux, altérer leur résistance aux virus, champignons et insectes et provoquer des lésions visibles aux feuilles très caractéristiques [110]. Le fort pouvoir d'oxydation d'ozone induirait en particulier, une altération du feuillage, notamment au niveau de la cuticule et des cires épicuticulaires ainsi qu'une modification de la perméabilité membranaire au niveau des tissus [1]. Les lésions provoquées aux feuilles, souvent limitées à la face supérieure des feuilles, se traduisent par l'apparition de minuscules taches nécrotiques. Certaines plantes, les plus sensibles, présentent des signes incontestables d'intoxication. Elles sont d'ailleurs utilisées comme bio-indicateurs d'ozone. Le tabac Bel W3, particulièrement sensible, est d'ailleurs fréquemment utilisé comme indicateur de la présence d'ozone [107]. Les dégâts sur le tabac se reconnaissent par l'apparition de taches de couleur suivies d'un jaunissement [1].

Sur la végétation, la présence d'ozone se manifeste par une baisse de la croissance des cultures mise en évidence aux Etats-Unis [111] et une diminution de sa résistance aux stress. De nombreuses études ont montré une diminution de 20 à 30 % de divers rendements agricoles pour des concentrations de 100 à 120 ppb [2]. Pour les cultures les plus sensibles

comme le soja, le coton, les épinards, la présence des teneurs en ozone pendant le jour au cours de la période de croissance des plantes peut entraîner des baisses de rendement de 10 à 15 % [8].

Diverses études montrent que l'ozone est un facteur parmi d'autres incriminés dans le dépérissement forestier [111-114]. Les chercheurs attribuent une certaine responsabilité de la pollution photochimique dans le dépérissement forestier observé en Europe et en Amérique du Nord [115].

Aux USA, 32 % de l'acidité (pluie acide) provient de la présence de  $\text{HNO}_3$  qui se forme lors du smog photochimique [1].

### **III- 3 EFFETS SUR LES MATÉRIAUX**

Diverses études montrent également que l'ozone peut accélérer la dégradation des matériaux. Les hauts polymères ne résistent pas au pouvoir destructif de l'ozone en particulier les matières plastiques (durcissement, fragilisation), les teintures textiles et les peintures (décolorations). Les niveaux d'ozone critiques sont mal connus, mais semblent supérieurs aux niveaux habituels d'ozone dans l'atmosphère [107]. La formation de craquelures du caoutchouc a été utilisée comme technique de détermination qualitative de l'ozone car les résultats sont faciles à observer [116].

### **III- 4 CLIMAT ET VISIBILITE**

L'ozone comme d'autres gaz à effets de serre, par ses propriétés radiatives dans le domaine des longueurs d'onde infrarouge (une molécule d' $\text{O}_3$  est environ 2000 fois plus active que le gaz carbonique), est susceptible de provoquer un réchauffement de la troposphère entre 0,5 et 2 °C selon les modèles pour un doublement des teneurs actuelles de l'ordre de 60 ppb [2].

L'ozone contribue aussi aux baisses de la visibilité dans l'atmosphère par les aérosols fins qu'il génère [107].



## ***PARTIE EXPERIMENTALE***

## ***CHAPITRE IV***

## IV- MÉTHODOLOGIE

### IV- 1 SITE DE MESURE

Les prélèvements ont été effectués dans le quartier d'El Madania sur les hauteurs d'Alger (environ 200 mètres en dessus du niveau de la mer) à environ 6 kilomètres au sud-est du centre ville (*figure 4a*). En ce site, le poste de prélèvement est implanté à environ 3 mètres au-dessus du niveau du sol. Il s'agit en fait d'un site résidentiel représentatif d'un site urbain de pollution de fond qui n'est pas directement exposé aux émissions du trafic routier ou autres émissions industrielles. Ce site qui se trouve à plus de 300 mètres des grandes voies de circulation accuse de faibles teneurs en monoxyde d'azote NO [5] et est donc susceptible de faire l'objet d'une forte pollution par l'ozone.

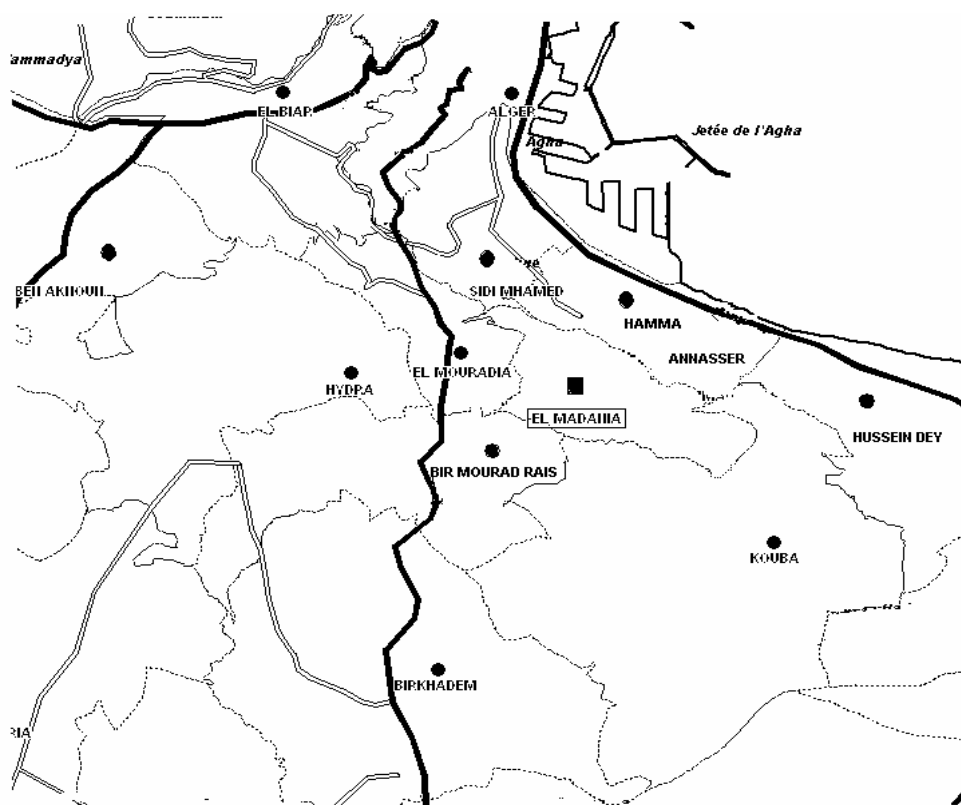


Figure 4a : Localisation du site de mesure à El Madania, Alger

## IV- 2 MODE DE PRÉLÈVEMENT ET D'ANALYSE

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

La durée de prélèvement est de une heure et le débit de prélèvement est de 48 litres par heure soit 0,8 litre par minute [117]. Le dispositif expérimental de prélèvement mis en place sur le site est présenté sur la *figure 4b*.

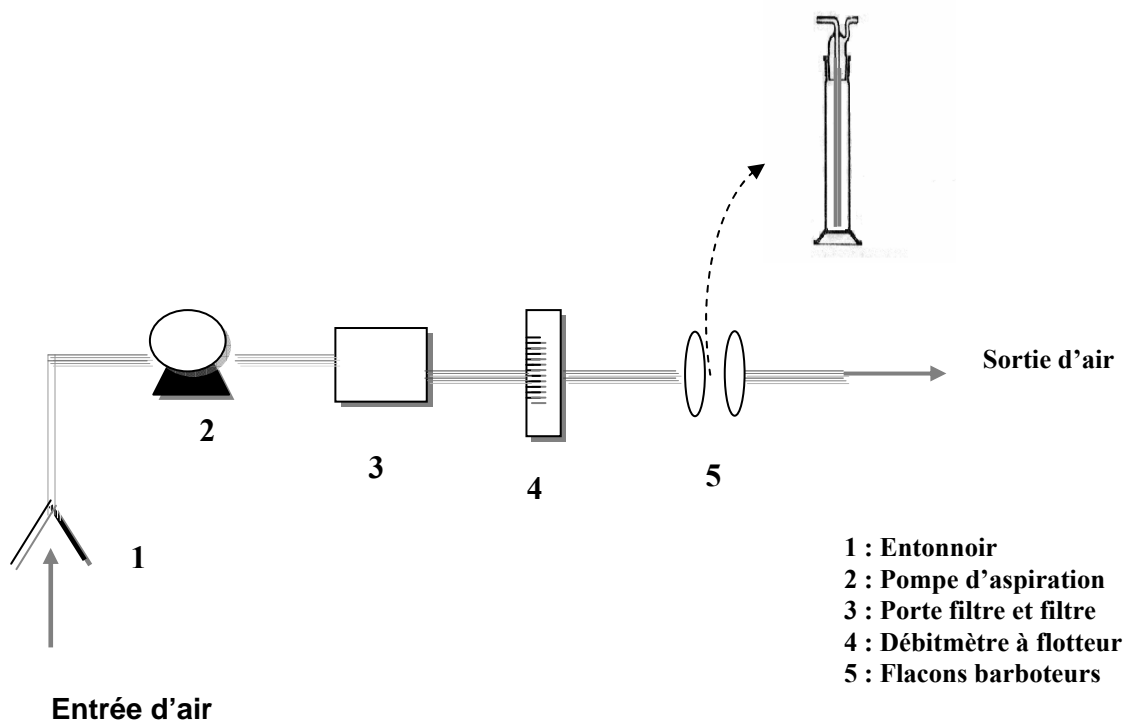


Figure 4b : Schéma du dispositif expérimental de prélèvement

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

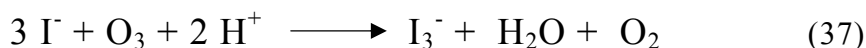
Toutes les heures et pendant 24 heures de la journée, les solutions d'absorption sont renouvelées, collectées et conservées à basse température et à l'abri de la lumière jusqu'au dosage au laboratoire.

La concentration des ions  $I_3^-$  en solution est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre.

Ce mode de prélèvement est basé sur la méthode N.B.K.I (Neutral Buffered KI Method) recommandée par Intersociety Committee [117] et qui est largement employée pour la mesure du pouvoir oxydant de l'air ambiant exprimé en ozone.

Dans cette méthode, la solution d'absorption se compose de 1 % de KI dans un tampon phosphate ( $Na_2HPO_4 + KH_2PO_4$ ) à pH  $6,8 \pm 0,2$ .

L'ozone de l'air ambiant oxyde les ions iodures :



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

### **IV-3 PROTOCOLE EXPERIMENTAL DE DOSAGE DE L'OZONE DANS L'AIR PAR LA METHODE NBKI (NEUTRAL BUUFFERED-KI METHOD) (Gamme de mesure de 0 à 1000 ppb)**

#### **IV- 3. 1 PREPARATION DES SOLUTIONS**

##### **- Solution d'absorption**

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

##### **- Solution de calibration**

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

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

Dissoudre successivement 16 g de KI et 3,173 g de I<sub>2</sub> résublimé dans 500 ml d'eau distillée, conserver cette solution à température ambiante un jour au moins avant son utilisation et vérifier sa normalité avec Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (0,025).

#### 2- Préparation d'une solution de I<sub>2</sub> à 0,001 M

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

#### 3- Préparation de la solution de calibration

Pipeter 4,09 ml de la solution 0,001 MI<sub>2</sub>, verser dans une fiole jaugée de 100 ml, et compléter jusqu'au trait avec la solution d'absorption juste avant l'utilisation. Un ml de la solution ainsi obtenue est équivalent à 1 µl d'O<sub>3</sub>. Jeter cette solution après l'utilisation.

### IV- 3. 2 ETALONNAGE

Pour obtenir un rang de concentration :

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

### IV- 3. 3 EXPRESSION DES RESULTATS

La *figure 5*, donne l'absorbance en fonction de la quantité de µl d'ozone par 10 ml de solution.

La concentration d'ozone, exprimée en µl/l ou ppb (parties par billion), est donnée par la relation suivante :

$$[\text{O}_3] \text{ ppm} = \frac{\text{Quantité de } \mu\text{l de O}_3 \text{ par } 10 \text{ ml}}{\text{Volume d'air échantillonné}}$$

$$[\text{O}_3] \text{ ppm} = \frac{\mu\text{l O}_3 / 10 \text{ ml}}{V} \quad (1)$$

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

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

La quantité de  $\mu\text{l O}_3/10 \text{ ml}$  est calculée à partir de la courbe d'étalonnage :

$$\mu\text{l O}_3/10 \text{ ml} = DO/k \quad (2)$$

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

K : pente de la courbe d'étalonnage.

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

$$[\text{O}_3] \text{ ppm} = DO/k V$$

La concentration d'ozone peut être donnée en  $\mu\text{g/l}$ , soit :

$$[\text{O}_3] \mu\text{g/l} = \frac{\text{ppm} \times \text{masse molaire} (\text{O}_3)}{\text{volume molaire} (\text{O}_3)} = 1,962 \times \text{ppm}$$

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

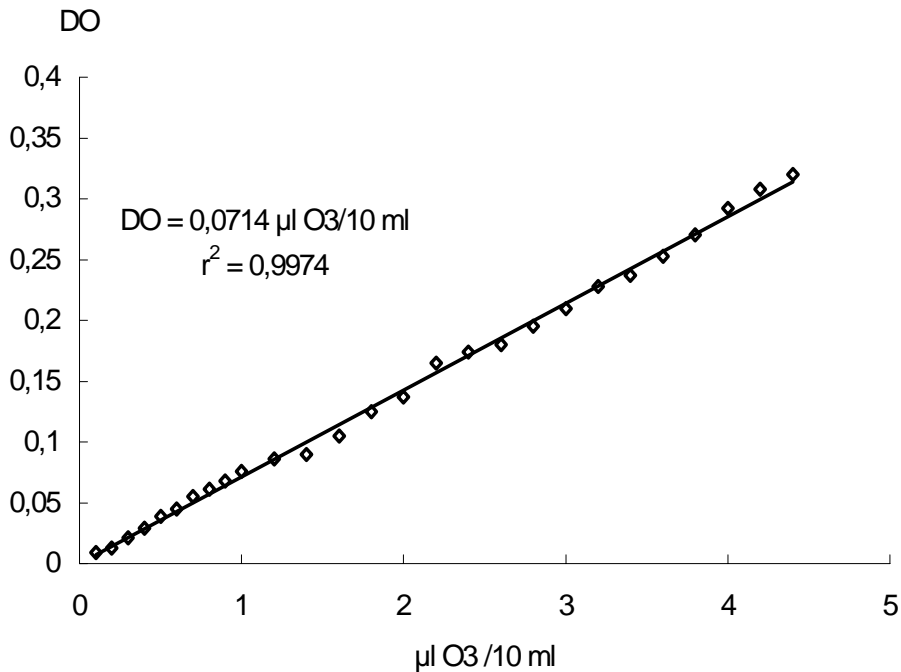


Figure 5 : Courbe d'étalonnage de l'ozone

## ***CHAPITRE V***



## V- TENEURS ATMOSPHERIQUES EN OZONE ET DISTRIBUTION

### V- 1 TENEURS HORAIRES EN OZONE MESURÉES

Les prélèvements horaires effectués de jour comme de nuit sur une période de 15 mois allant de mai 1994 à septembre 1995 ont permis d'aboutir à des résultats exploitables pour une durée globale de 298 jours, soit 7152 mesures de teneurs horaires en ozone troposphérique.

La *figure 6* reflète donc l'évolution locale de plus de 7000 dosages horaires et illustre le large domaine de variation des teneurs observées.

Des fluctuations importantes des teneurs horaires sont observées au sein d'une même journée, d'un jour à l'autre, d'un mois à l'autre et d'une année à l'autre.

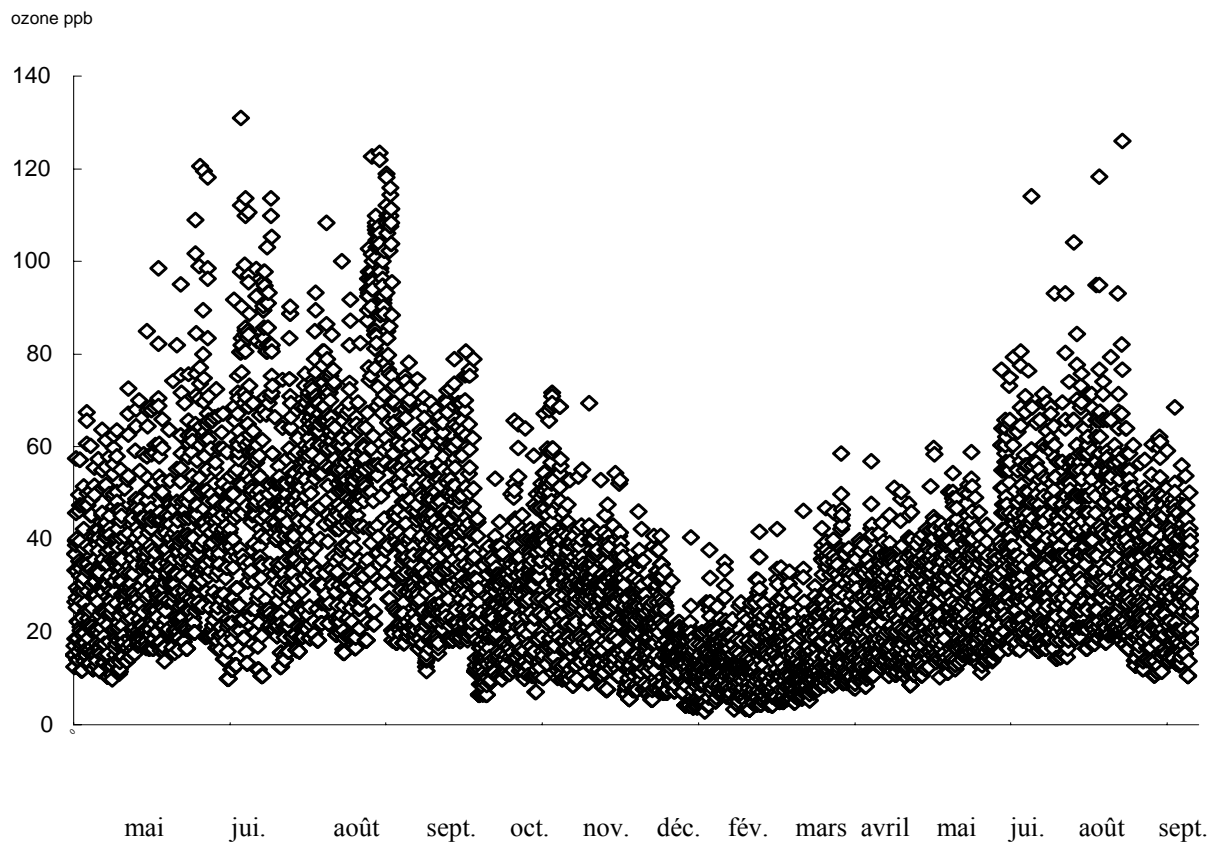


Figure 6 : Teneurs horaires en ozone troposphérique mesurées de mai 1994 à septembre 1995

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

Par ailleurs, l'examen des teneurs horaires en ozone révèle des concentrations comprises entre 3 ppb ( $6\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et 131 ppb ( $262\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Les faibles concentrations enregistrées sont supérieures à la limite de sensibilité de la méthode de mesure. Seulement quelques dizaines de concentrations horaires en ozone sont proches du niveau minimum mesuré. Des teneurs excessivement élevées sont enregistrées. Un peu moins de 2 % des teneurs horaires sont supérieures à la norme horaire de 90 ppb de l'Union Européenne UE (92/72/CEE) [118] et plus d'une cinquantaine de ces teneurs sont supérieures à 100 ppb. Certaines de ces concentrations horaires restent largement supérieures même à 120 ppb correspondant à la norme horaire de 120 ppb de l'Agence Américaine de Protection de l'Environnement (US EPA) [119]. À signaler que l'ozone constitue un danger pour la santé des populations pour des teneurs dépassant des seuils de l'ordre de 100 à 120 ppb.

## V- 2 DISTRIBUTION DES CONCENTRATIONS HORAIRES D'OZONE

L'analyse statistique de la dispersion des teneurs horaires en ozone représentée par l'histogramme (*figure 7*) donnant le nombre d'occurrences des concentrations horaires, montre que les teneurs les plus fréquentes apparaissent entre 10 et 40 ppb. La plus forte fréquence de teneurs mesurées se situe autour de 20 ppb. Les teneurs horaires d'ozone inférieures à 5 ppb sont rares et ne représentent que 0,42 % du total des mesures observées. Les fortes concentrations supérieures à 120 ppb correspondent aux minimums de l'histogramme.

Les teneurs inférieures à 50 ppb, qui correspondent au maximum observé dans les aires naturelles [1], sont les plus fréquentes (le percentile 85 est égal à cette valeur).

Le *tableau 3a* récapitule les grandeurs statistiques des teneurs horaires en ozone. Dans ce contexte, on note que la moyenne annuelle (de mai 1994 à avril 1995) est de l'ordre de 30 ppb et que seules 2 % des teneurs horaires mesurées sont supérieures à 90 ppb (percentile 98 = 90 ppb). La plus forte concentration horaire enregistrée a été de 131 ppb le 10 juillet 1994.

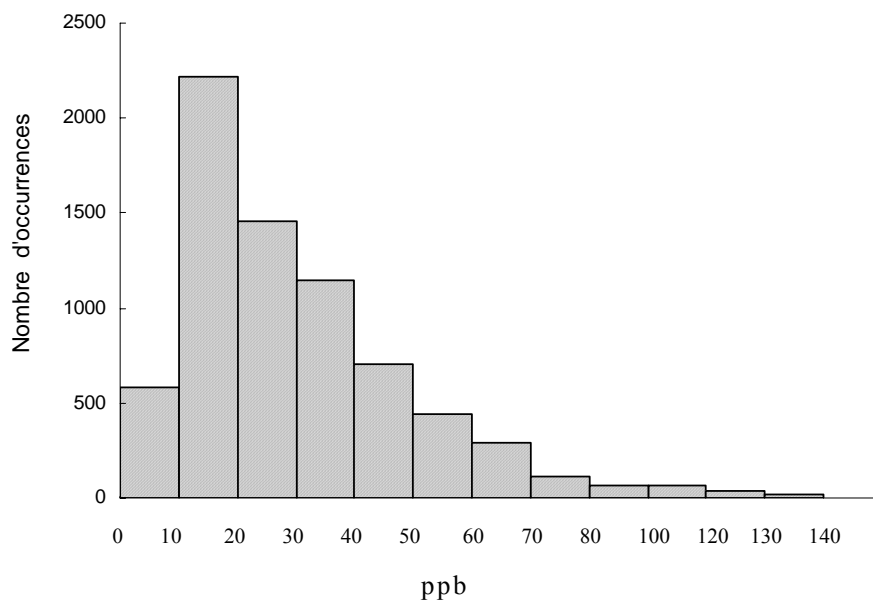


Figure 7 : Nombre d'occurrences des concentrations horaires d'ozone mesurées de mai 1994 à septembre 1995

Tableau 3a : Résultats des mesures de tendance centrale et les mesures de dispersion

Année	Ecart-type ppb	Médiane ppb	Mode ppb	Moyenne Ppb	Percentile 98 ppb	Maximum ppb
1994 mai - décembre	22	28	30	33	94	131 10 juillet
1995 février - septembre	16	21	18	26	66	126 21 août
mai 1994 -avril 1995	21	24	30	30	90	131 10 juillet

Cependant l'analyse des grandeurs statistiques, décrivant la dispersion mensuelle des teneurs horaires en ozone (*tableau 3b*), montre que les niveaux les plus élevés se voient aux mois d'été (avril – septembre) et les niveaux les plus bas se voient aux mois d'hiver (octobre –

mars). Aux mois d'hiver, les niveaux d'ozone atteints sont très faibles et les teneurs horaires restent souvent du même ordre de grandeur que le niveau naturel.

On y enregistre le percentile 98, le plus élevé, de 60 ppb au mois d'octobre.

Dans le même contexte, on signale une forte élévation des niveaux horaires d'ozone aux mois d'été 94 par rapport aux niveaux enregistrés aux mois d'été 95. Le percentile 98 s'élève à 110 ppb pour le mois d'août 1994.

L'examen visuel de l'histogramme de la *figure 7* révèle immédiatement la forme Log-normale de la distribution des concentrations horaires en ozone.

On montre par ailleurs, au moyen de logiciel ARENA et comme illustré en *figure 8*, que la distribution la plus proche de la distribution observée des teneurs horaires en ozone de mai 1994 à avril 1995 est le modèle Log-normale ( $p$ -valeur = 0,005). Des essais avec d'autres distributions, Exponentielle, Erlang, Gamma, Normale, Weibull, n'étaient pas concluants. Les résultats des tests statistiques (test  $\chi^2$ , Kolmogorov-Smirnov) de ces derniers modèles sont donnés en *annexe I*.

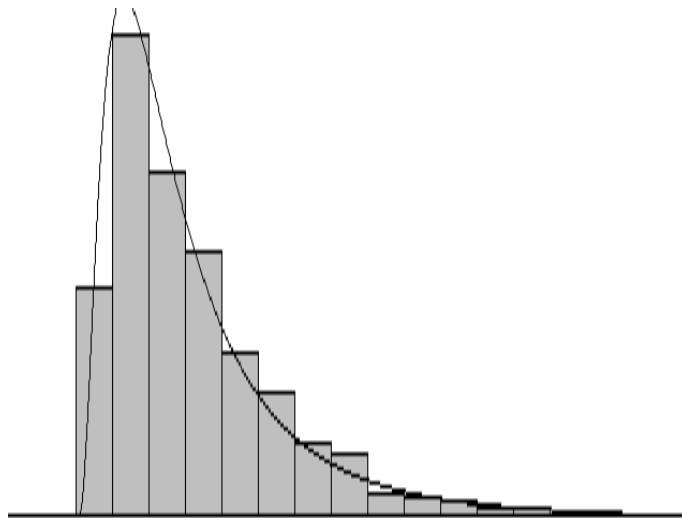


Figure 8 : Distribution des concentrations horaires d'ozone (en histogramme) de mai 1994 à avril 1995 comparée avec la forme théorique Log-normale

Tableau 3 : Distributions statistiques mensuelles des concentrations horaires d'ozone

Mois	Nombre d'heures	Mode ppb	Médiane ppb	Moy. Arithm. ppb	Min. obs. ppb	Max. obs. ppb	percentiles (ppb)												
							5	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	98	99
Mai 1994	312	10	26	28	10	67	12	12	14	17	20	26	31	35	41	50	56	61	63
Juin	528	18	30	35	14	121	16	17	19	21	26	30	36	41	47	60	70	82	99
Juillet	576	45	41	43	10	131	13	16	20	25	34	41	46	52	63	81	90	99	110
Août	624	51	51	52	16	124	19	19	25	33	44	51	57	64	72	93	104	110	114
Septembre	552	18	33	37	12	81	18	18	20	23	28	33	39	45	52	63	69	74	75
Octobre	624	26	24	26	7	72	9	10	13	15	19	24	29	32	38	45	53	60	68
Novembre	576	30	23	22	6	69	7	8	12	15	19	23	26	29	32	35	40	43	52
Décembre	408	4	14	13	3	40	4	5	8	10	12	14	15	16	18	20	22	26	32
Fevrier 1995	528	14	11	13	3	46	4	5	6	8	10	11	13	15	19	23	27	31	34
Mars	384	11	16	20	7	59	9	9	10	11	13	16	20	24	30	36	39	44	47
Avril	384	11	22	23	9	51	11	12	13	15	17	22	26	29	33	36	40	44	48
Mai	432	15	23	25	10	60	13	14	15	17	20	23	27	30	36	41	44	50	53
Juillet	480	18	34	37	14	114	16	18	20	23	27	34	38	46	52	60	66	75	80
Août	384	20	33	37	16	126	17	18	19	21	27	33	40	46	55	60	69	78	93
Septembre	360	15	26	28	11	68	12	13	15	17	21	26	30	37	41	47	50	58	61

La distribution des concentrations horaires d’ozone est régie par la loi Log-normale avec la moyenne géométrique de 28 ppb, l’écart type géométrique (Log STD) de 26 ppb et de moyenne arithmétique de 30 ppb.

Nous avons examiné de la même manière la distribution des concentrations horaires des étés 1994 et 1995 (1<sup>er</sup> avril 1994 – 30 septembre 1994), et hiver 1995 (1<sup>er</sup> octobre 1994 – 31 mars 1995). Les histogrammes de la *figure 9* montrent l’ajustement de la distribution de fréquences de ces séries de données horaires d’ozone à une loi Log-normale.

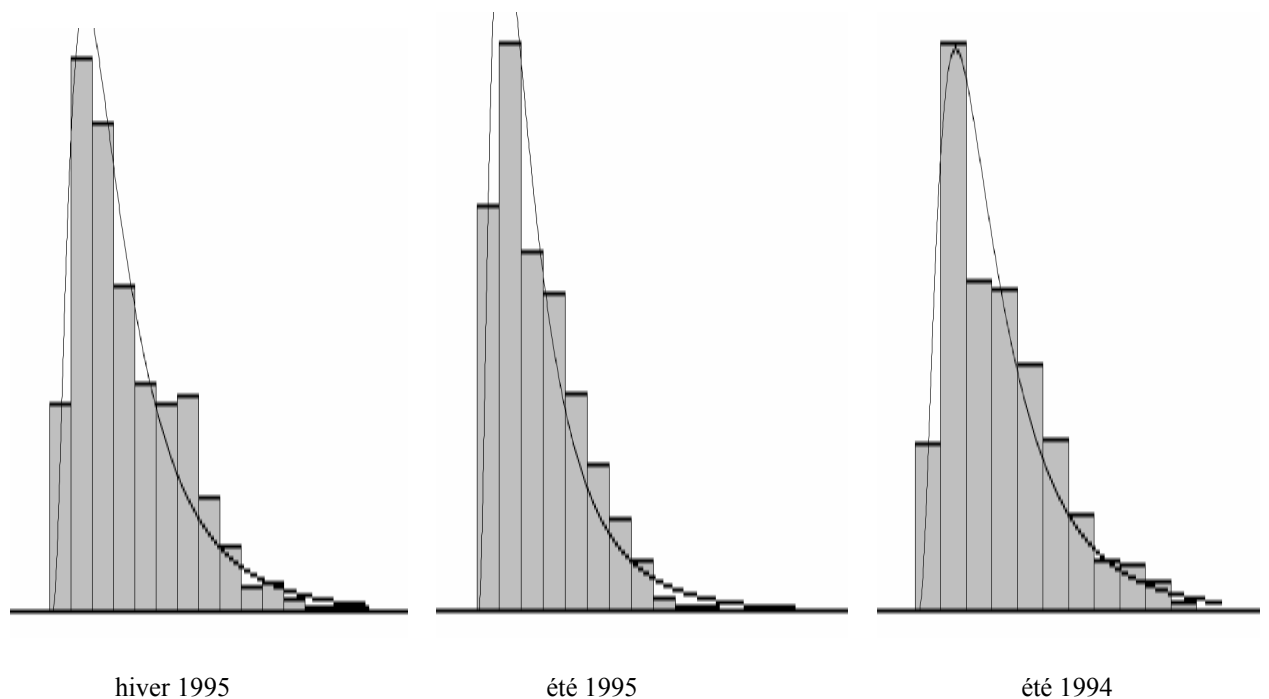


Figure 9 : Distributions des concentrations horaires d’ozone des étés 1994, 1995 et hiver 1995 (en histogramme) comparées avec la forme théorique Log-normale (été : 1<sup>er</sup> avril – 30 septembre hiver : 1<sup>er</sup> octobre – 31 mars)

À la suite de ces résultats, nous pouvons confirmer que la distribution Log-normale représente parfaitement les concentrations horaires pour l’ensemble des teneurs (élevées et faibles) observées dans notre site de mesure.

L’application de la loi Log-normale pour tous les polluants atmosphériques et pour tous les sites urbains est attribuée aux travaux de Larsen [120]. Cette loi qui est

souvent rencontrée en pollution atmosphérique [121-124] décrit mieux les fluctuations dues aux multiples facteurs naturels exogènes qui agissent sur la formation de l'ozone. La vitesse du vent et la hauteur de mélange sont de majeurs facteurs influençant la distribution des fréquences des polluants de l'air [62, 124]. La distribution Log-normale de la vitesse du vent conduit à la distribution Log-normale des polluants primaires [121, 124-125].

La déviation des mesures d'ozone de la distribution Log-normale est possible, certains auteurs [62] l'attribuent aux basses concentrations résultant de la diminution nocturne. Alors que d'autres auteurs [125] ont expliqué cette déviation par le fait que la vitesse du vent n'est pas le seul facteur déterminant. Plusieurs autres facteurs sont importants dans la détermination de l'ozone dans l'air ambiant à savoir : la présence des précurseurs, les conditions météorologiques qui peuvent influencer sur les vitesses de réactions chimiques et les mécanismes physiques de destruction.

Nous soulignons toutefois, que d'autres distributions ont été également appliquées pour représenter l'ozone dans l'air ambiant. Les concentrations horaires d'ozone ont tendance à présenter le modèle Log-normale comme forme pour les sites sous l'influence des sources locales urbaines comme l'ont montré certains auteurs [126]. D'autres distributions, à savoir les modèles de distribution Gauss [127], Gamma et Weibull [124, 128-130], sont capables de présenter presque aussi bien ou mieux les concentrations de polluants que la distribution Log-normale. Certains auteurs [125] ont aussi trouvé pour plusieurs sites (site urbain, suburbain, rural) que la distribution des concentrations horaires des périodes d'été et d'hiver tend plus vers la normale que la Log-normale.

### **V- 3 CONCLUSION**

Les résultats obtenus sur le suivi du polluant photooxydant O<sub>3</sub> indicateur majeur de pollution photochimique dans l'air ambiant, qui couvre plus de 7000 teneurs horaires, ont permis d'accéder aux niveaux de l'ozone qu'il s'agisse de niveau de pollution de

fond ou d'épisode de pollution. Il résulte de cette analyse que les niveaux horaires sont élevés aux mois d'été, le percentile 98 s'élève à 110 ppb pour le mois d'août 1994. Par contre les mois d'hiver se distinguent par des niveaux les plus faibles.

Également, ce suivi sur une longue durée a permis de connaître la loi de distribution des teneurs en ozone. Cette distribution suit une loi Log-normale pour la durée d'échantillonnage d'ozone de une heure avec la moyenne géométrique de 28 ppb, l'écart type géométrique (Log STD) de 26 ppb et de moyenne arithmétique de 30 ppb.



## ***CHAPITRE VI***

## VI- ÉVOLUTION CYCLIQUE DES TENEURS EN OZONE

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

Dans ce chapitre des profils annuel, mensuel et journalier sont présentés pour ce polluant photooxydant  $O_3$ . On examine les fluctuations journalières des teneurs horaires en  $O_3$  en regard des différences entre les jours de semaine (jour ouvrable : week-day) et fin de semaine (vendredi : week-end) et les journées du mois de ramadhan. Ces cas particuliers correspondant à des circonstances particulières et nécessitant une discussion spécifique seront également présentés dans ce chapitre.

### VI-1 ÉVOLUTION CYCLIQUE JOURNALIERE

À titre indicatif, nous présentons en *figure 10* l'évolution sur deux journées consécutives des teneurs horaires en ozone mesurées en différentes périodes de l'année. On relève des cycles diurnes qui présentent des allures similaires. Il y a au cours de la journée une alternance de pic et de dépression. Cette allure cyclique est le reflet de la réactivité de l'ozone et ses teneurs sont la résultante de sa formation le jour et sa destruction la nuit. Les teneurs maximales d' $O_3$  sont relevées en début d'après-midi lorsque l'ensoleillement atteint son maximum. Peu après le coucher du soleil, il n'y a plus de photochimie directe et on assiste au déclin de l'ozone.

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

L'évolution journalière des teneurs horaires en  $O_3$  observée au site d'El Madania illustre bien le comportement diurne typique d'ozone. Ce cycle caractéristique d'ozone était déjà observé dans les différents sites urbains et suburbains d'Alger [5, 38] et correspond au type de cycle observé dans les sites urbains dans différents pays [6, 48, 55-58, 127, 131-133].

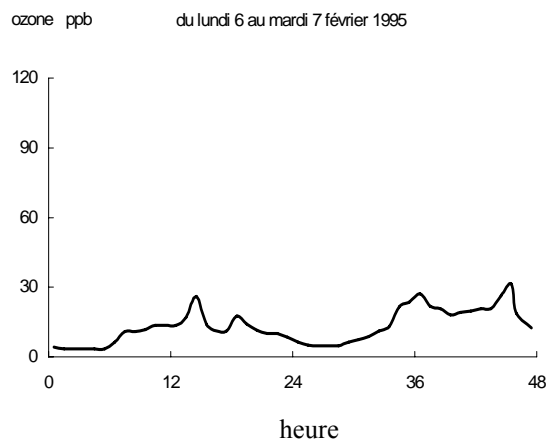
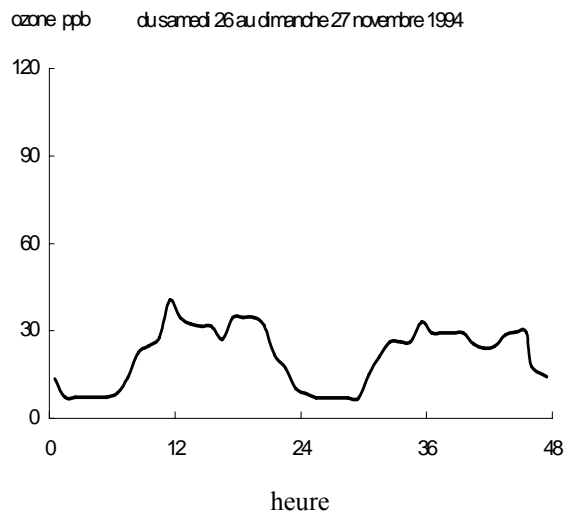
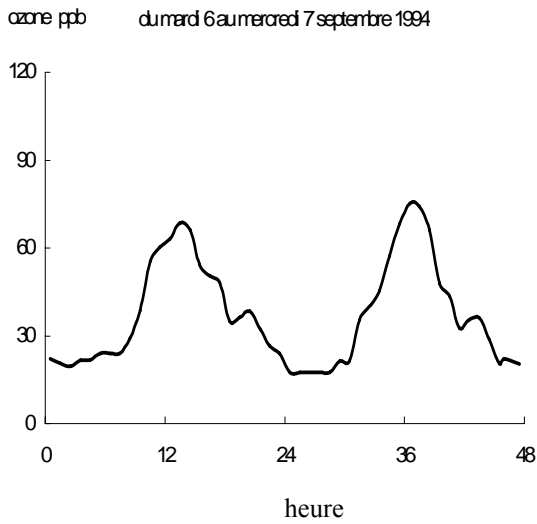
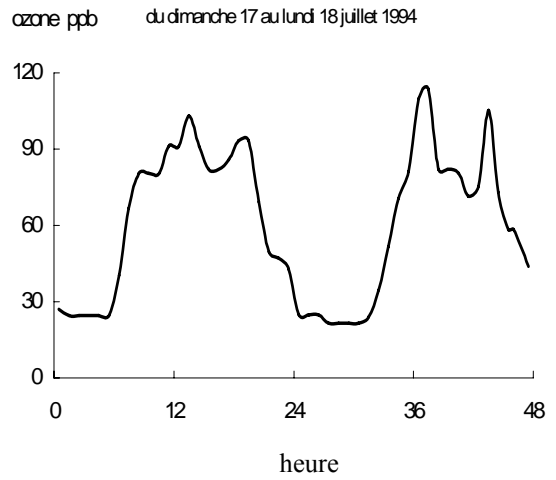
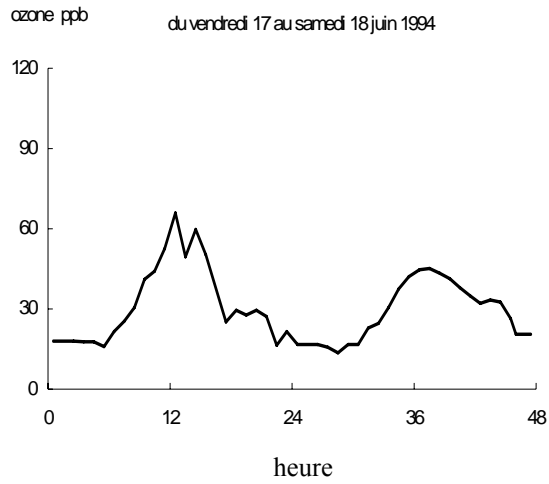


Figure 10 : Variation des concentrations horaires d'ozone sur deux journées consécutives en diverses périodes de l'année

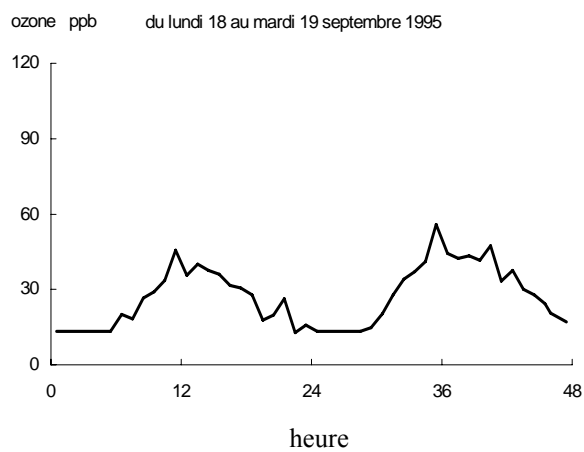
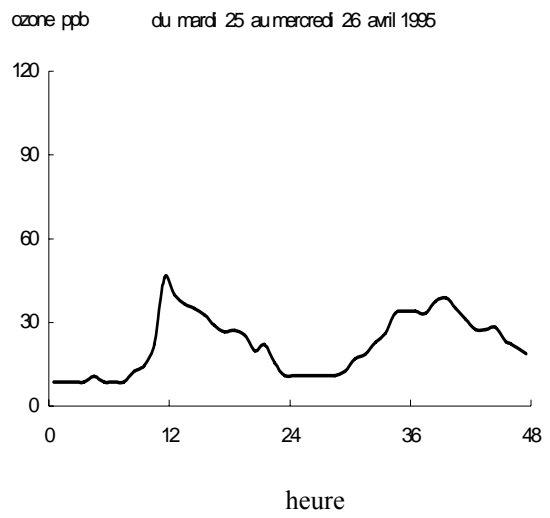
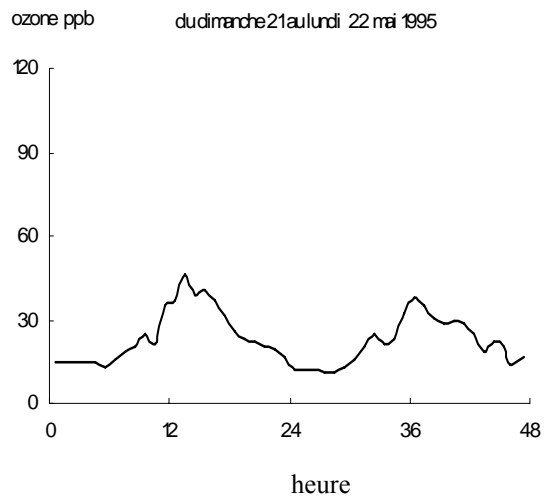
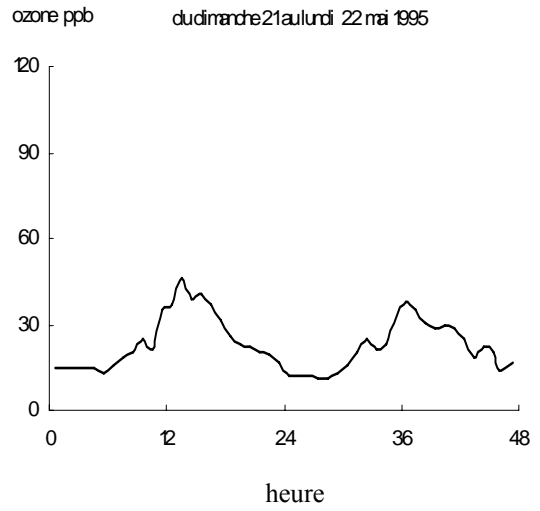
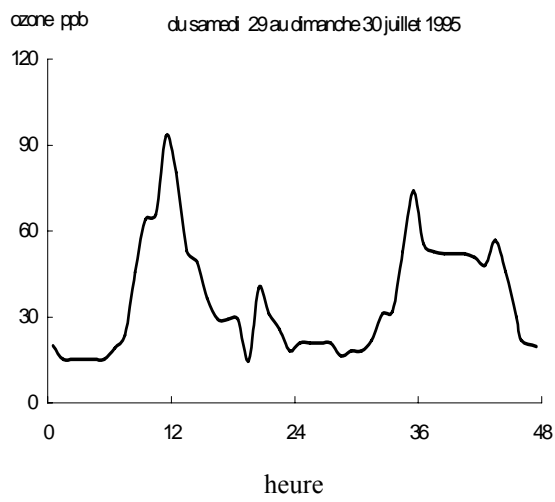


Figure 10 (suite) : Variation des concentrations horaires d'ozone sur deux journées consécutives en diverses périodes de l'année

À n'importe quelle heure de la journée, la teneur en  $O_3$  au niveau du sol dépend principalement des concentrations de précurseurs  $NO_x$  et HC et des variations journalières et saisonnières de l'ensoleillement [127, 131]. Parallèlement à ces facteurs, il faut tenir compte aussi des mouvements convectifs liés à l'évolution diurne de la couche mélange [1, 53-54].

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

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

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

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

Enfin, l'ozone d'après-midi suit également la pollution automobile. Il résulte de l'instauration du couvre feu la nuit durant la période d'étude (le trafic est quasi nul) des concentrations en NO et en HC nulles alors que les valeurs d'ozone se stabilisent à un niveau minimal pendant la nuit. Ces valeurs varient entre 3 à 37 ppb.

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

Il ressort de l'examen plus approfondi de l'ensemble des profils journaliers donnés en *annexe 2* (voir les figures 11), les remarques et constats suivants :

— Le profil d'ozone présente une forte amplitude de variation diurne-nocturne. Selon le mois, les valeurs minimales s'étalent de 3 à 37 ppb la nuit et les maxima correspondants s'étalent de 18 ppb à 131 ppb. L'amplitude des variations diurnes-nocturnes est beaucoup plus importante en été qu'en hiver avec des contrastes qui peuvent atteindre 18 ppb à 111 ppb selon les mois d'été et 11 à 58 ppb selon les mois d'hiver. On note par ailleurs que les teneurs minimales sont élevées lorsque le maximum du jour est lui aussi élevé. Une teneur nocturne de 20 ppb apparaît, en général, lorsque le maximum horaire excède le niveau de 80 ppb.

— Dans la plupart des journées étudiées, l'ozone atteint son maximum en milieu de journée, il persiste alors à des teneurs élevées pendant plusieurs heures de l'après midi et ce n'est qu'à partir de 18 heures, qu'on note une diminution sensible des teneurs.

L'étude des fréquences horaires d'occurrences des maxima, que nous présentons en *figure 12*, montre que sur l'ensemble des jours étudiés, 85 % des teneurs en  $O_3_{max}$  apparaissent entre 10 heures et 18 heures.

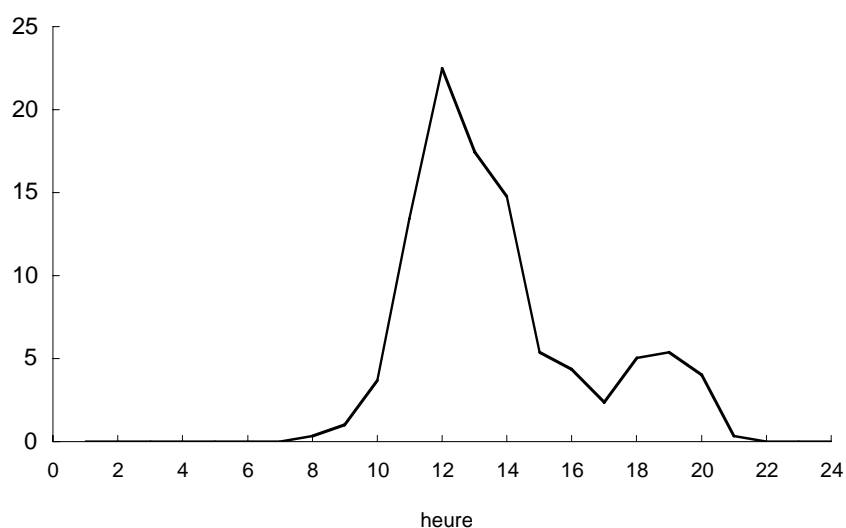


Figure 12 : Fréquence d'occurrence des maxima horaires mesurés de mai 1994 à septembre 1995

Comme décrit en paragraphe II-2, les fortes radiations solaires forment à partir des COV des radicaux libres qui, en oxydant le NO, provoquent un accroissement des teneurs en NO<sub>2</sub> au détriment de celles du NO sans pour autant consommer l’ozone. Cependant cet ozone s’accumule et atteint des niveaux élevés.

— L’analyse des profils montre aussi que dans certaines journées, un deuxième pic d’ozone tard le soir vers 18-21 heures. Ces pics nocturnes peuvent être expliqués par des conditions météorologiques particulières. Le profil journalier avec deux maximums dans la journée a été évoqué dans les sites urbains à Québec [51].

— Nous n’avons noté aucun retardement de l’heure d’observation du maximum de la journée entre l’été et l’hiver. Les résultats de la répartition des pics horaires, enregistrés entre 10 et 16 heures au cours de l’année, traduits par la *figure 13*, ne montrent aucune différence significative de variation de l’heure du maximum.

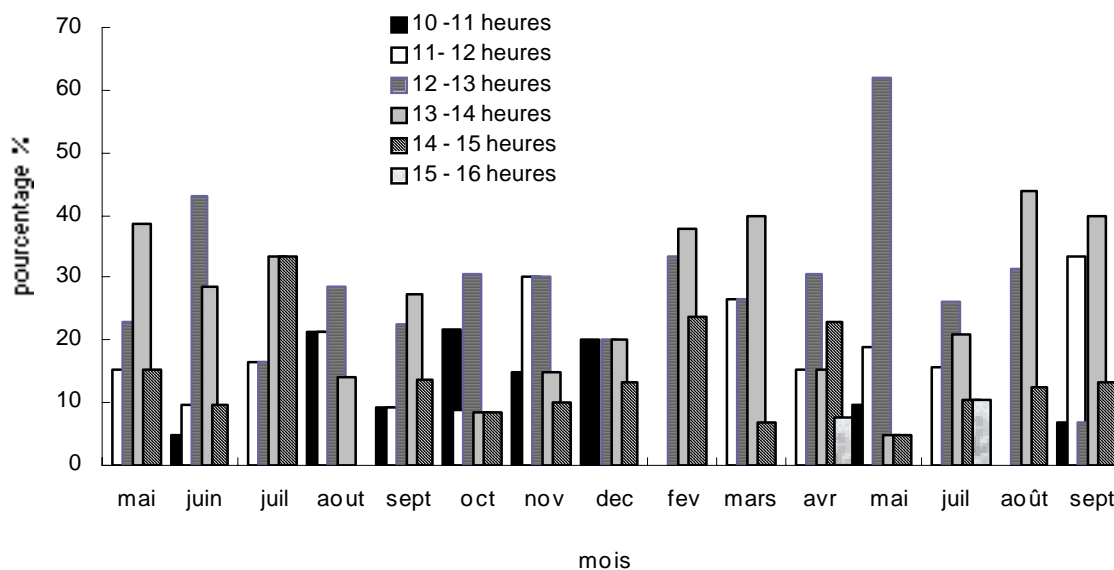


Figure 13 : Répartition mensuelle des maxima horaires journaliers enregistrés entre 10 heures et 16 heures

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

— Durant la nuit, les faibles niveaux d’ozone restent stables jusqu’au lever du jour. C’est à une convection nocturne associée à l’absence quasi-totale de réducteurs d’ozone la nuit que nous attribuons ces faibles niveaux.

En absence de NO, par l’instauration du couvre feu (situation spécifique et unique durant la période d’étude), la titration chimique (réaction NO – O<sub>3</sub>) est freinée la nuit de telle sorte que l’ozone est détruit partiellement par déposition au sol. Cette voie de destruction d’ozone devient dominante dans telle situation.

Signalons que les profils d’ozone en milieu urbain sont caractérisés habituellement par des niveaux nuls (non décelable) la nuit [72, 134].

— Dans quelques profils journaliers une rapide et importante augmentation d’ozone a été observée le matin juste après le lever du soleil. Rappelons que la production de quantité significative d’ozone nécessite 3 à 4 heures [61] après l’initiation des réactions mettant en jeu (NO<sub>x</sub>, HC, O<sub>2</sub>, h $\gamma$ ).

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

— L’augmentation d’ozone s’amorce vers 5 à 7 heures du matin sauf pour le vendredi où elle se prolonge de deux heures (jusqu’à 9 heures environ). Ce décalage horaire est dû simplement à l’activité humaine réduite à cette heure de la journée.

— Enfin tous les profils étudiés sont caractérisés par l’absence totale du minimum d’ozone matinal. Les concentrations d’ozone restent constantes pendant la nuit et jusqu’à 5 – 7 heures du matin. L’émission locale faible de précurseurs d’ozone masque ce minimum généralement enregistré vers 5 à 7 heures.

Plusieurs études ont enregistré ce minimum dans les sites urbains pendant la période correspondant à l’heure de «pointe» matinale du trafic automobile [51, 72, 135, 136]. Alors



que les sites extra-urbains à Québec [51] et pour les journées de week-end (Sunday) [125, 135] sont caractérisés par l'absence de ce minimum matinal.

## VI- 2 ÉVOLUTION CYCLIQUE MENSUELLE

Dans l'étude de l'évolution mensuelle du cycle journalier moyen (*figure 14*), on constate que l'allure des profils moyens diffère peu suivant la saison. La concentration moyenne en ozone pour une journée moyenne croît d'une façon régulière entre les mois d'hivers et les mois d'été. Cette évolution mensuelle des concentrations d'ozone est due aux variations du flux de radiations solaires. Les conditions d'ensoleillement sont suffisantes pour engendrer une plus forte activité photochimique aux mois d'été.

Comme il a été décrit auparavant, l'ozone atteint son maximum en milieu de la journée, et persiste ensuite à des teneurs élevées pendant plusieurs heures de l'après-midi. En été où les journées d'ensoleillement sont très longues, les teneurs élevées en ozone persistent jusqu'à environ 22 heures.

À partir des données présentées et documentées en *figure 15* donnant la variation mensuelle des concentrations moyennes et des concentrations maximales, on constate que les niveaux de pollution les plus élevés apparaissent aux mois de juillet – août et que les mois de décembre – février accusent les teneurs moyennes les plus basses.

Le mois d'août 1994 se caractérise par les teneurs les plus excessives. Durant ce mois, la concentration moyenne en  $O_3_{\max}$  s'élève à 87 ppb, tandis que le percentile 99 de la distribution du mois s'élève à 114 ppb.

On observe aussi que le niveau de pollution est différent d'une année à l'autre. On y enregistre les concentrations moyennes en  $O_3$  de 52 ppb pour le mois d'août 1994 et de 37 ppb pour le mois d'août 1995. L'été 1994 a été en effet plus sec et plus chaud que l'été 1995. On retrouve clairement l'importance des facteurs météorologiques dans la production photochimique de l'ozone.

L'analyse comparative de l'ensemble des données d'été et d'hiver donne le rapport été/hiver de l'ordre de 1,8 qui est caractéristique d'un site urbain. Des études similaires effectuées en Angleterre [125] reportent un rapport de 1,6 pour le site rural et un rapport de 1,8 pour le milieu urbain.

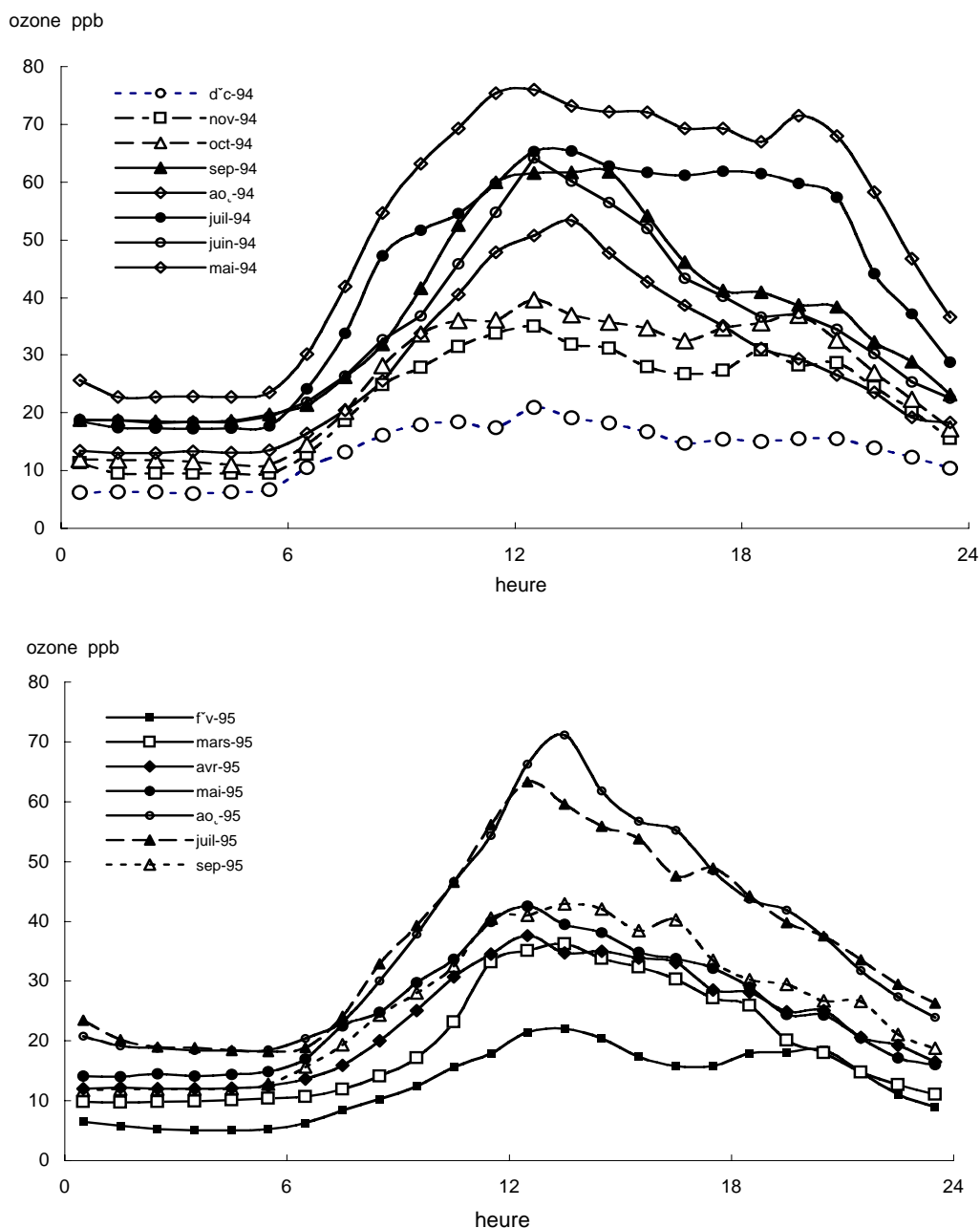
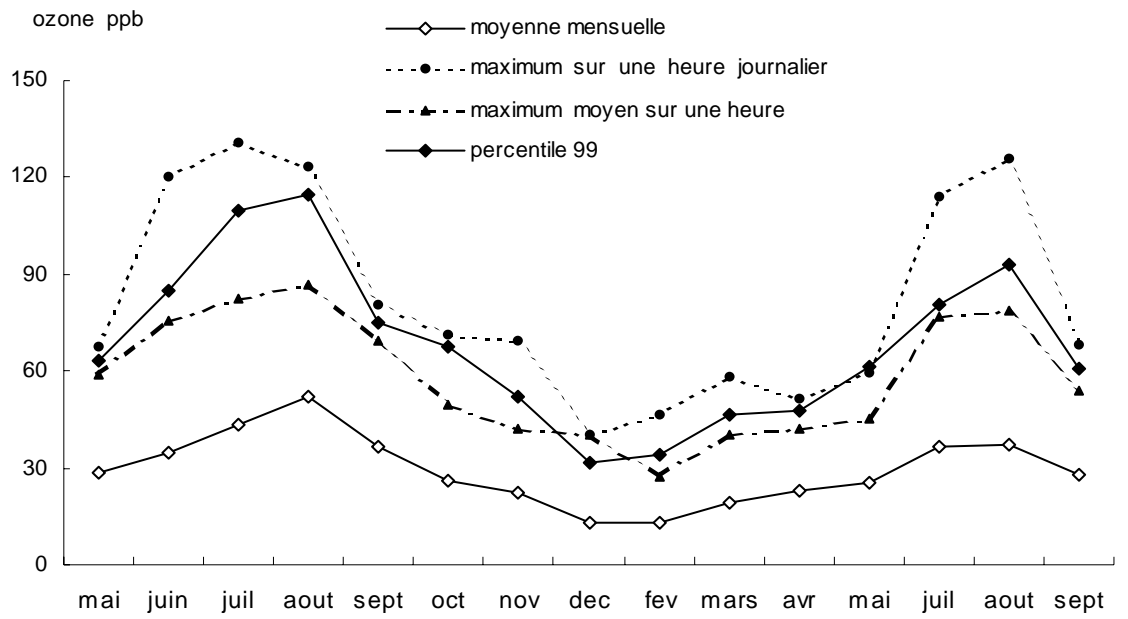


Figure 14 : Évolution mensuelle des teneurs horaires d'ozone de mai 1994 à septembre 1995



Min.	10	14	10	16	12	7	6	3	3	7	9	10	14	16	10
O3 Max. sur 1 h. ppb	67	121	131	124	81	72	69	40	46	59	51	60	114	126	68
Percentile 9 ppb	63	99	110	114	75	68	52	32	34	47	48	53	80	93	61
O3 Max. moy sur 1 h ppb	59	76	82	87	70	49	42	25	28	40	42	45	77	79	54
Moy. mensuelle ppb	28	35	43	52	37	26	22	13	13	20	23	25	37	37	28

Figure 15 : Évolution mensuelle des teneurs en ozone mesurées de mai 1994 à septembre 1995

L'examen de l'évolution des maxima horaires illustrés en *figure 16-17*, montre eux aussi que les pics de pollution varient fortement en fonction de la saison. Les expositions aux

pics élevés d’ozone sont très fréquentes en été (figure 17). Des teneurs excessives en ozone, souvent dépassant 90 ppb, sont enregistrées en été (juillet – août).

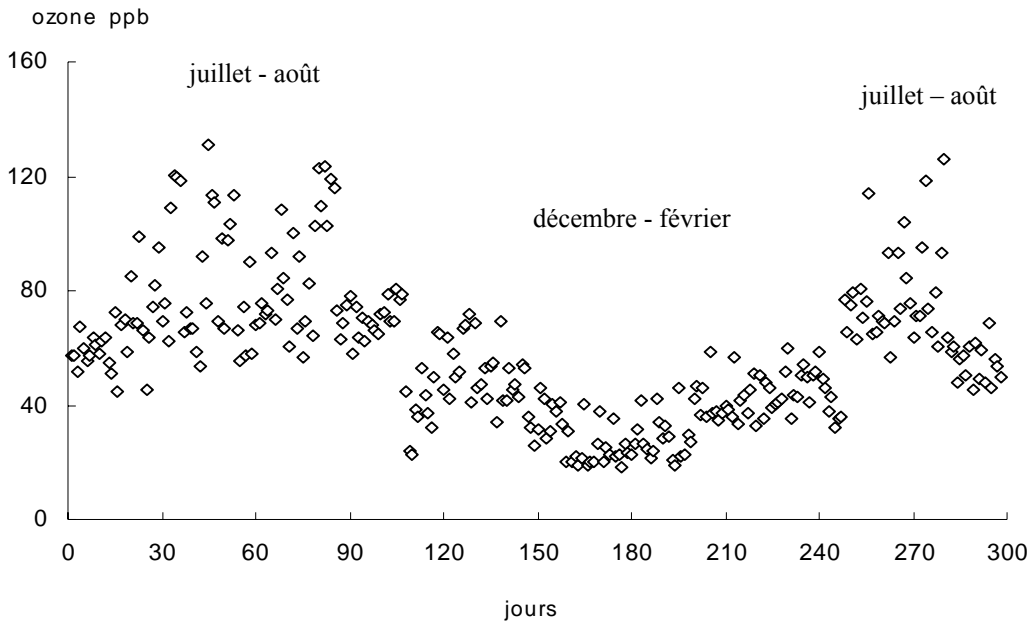


Figure 16 : Variation journalière des maxima horaires d’ozone mesurés de mai 1994 à septembre 1995  
fréquence relative

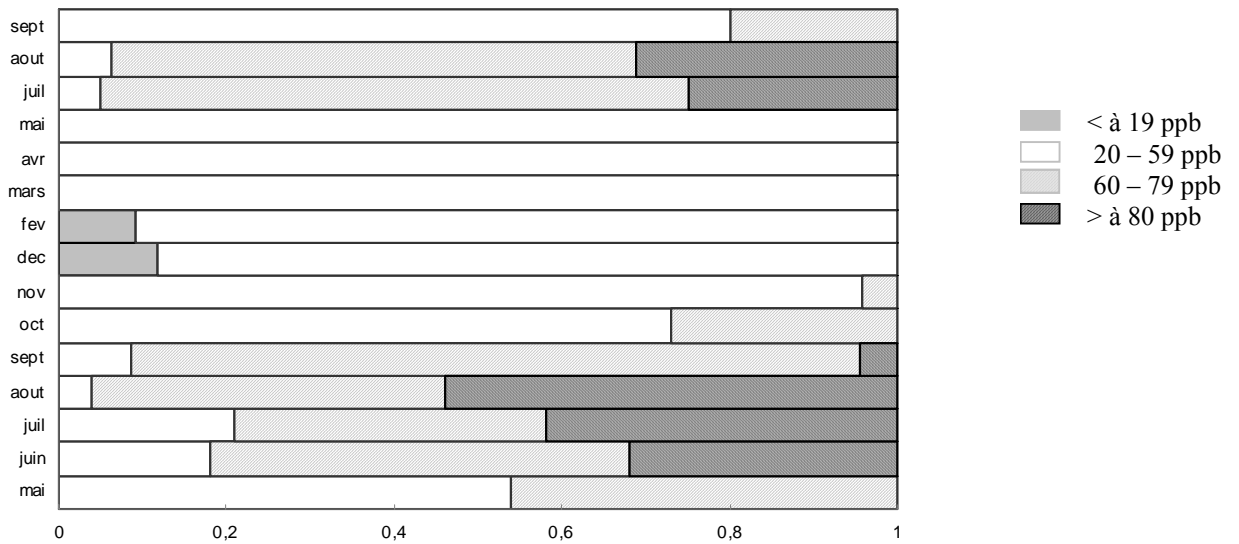


Figure 17 : Fréquences relatives des maxima horaires enregistrés de mai 1994 à septembre 1995 pour les différents niveaux

### VI-3 ÉVOLUTION CYCLIQUE ANNUELLE

Le profil journalier moyen des teneurs mesurées sur l'année (*figure 18a*) montre une évolution classique marquée où le maximum horaire moyen s'élève, toutes saisons confondues, à environ 46 ppb et la moyenne des teneurs est de 30 ppb.

Par ailleurs, le rapport entre les moyennes quotidiennes et leur moyenne annuelle de 30 ppb varie entre environ 0,3 et 2,7.

En revanche, la *figure 18b* illustre la différence d'écart type montrée par la barre d'erreur par rapport à la concentration moyenne. Durant le jour, ces écarts sont sensiblement différents et relativement importants alors que la nuit ne présente que des faibles écarts par rapport à la concentration moyenne. Le large écart constaté le jour n'est pas surprenant pour les mesures de l'ozone dans l'air ambiant [127]. Concernant le faible écart par rapport à la moyenne affichée la nuit, l'explication retenue implique l'influence des conditions météorologiques (stabilité nocturne) et le trafic automobile quasi nul (instauration du couvre feu) caractérisant les fins de journées.

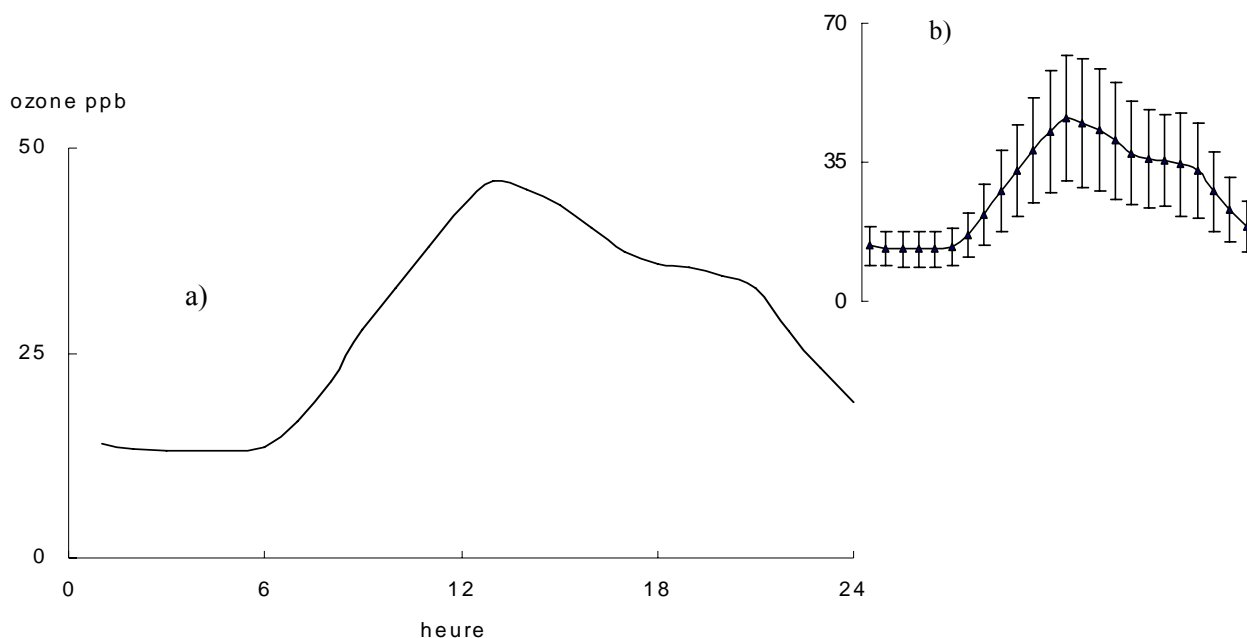


Figure 18 : a) Cycle moyen des teneurs en ozone de mai 1994 à avril 1995

b) Cycle moyen des teneurs en ozone avec l'écart type indiqué par les barres d'erreurs

## VI- 4 LES PROFILS DES JOURNÉES DE VENDREDI ET JOURS FÉRIÉS DU MOIS DU RAMADHAN

Le vendredi (week-end) et les journées du mois de ramadhan méritent une attention particulière. En ces journées, la circulation automobile y est irrégulière. L'intensité du trafic routier du vendredi, jour de repos hebdomadaire, est plus réduite que durant le reste de la semaine.

Durant les journées du mois de ramadhan, on observe en matinée un décalage horaire dans les activités de tout genre et surtout un gel quasi total et instantané du trafic routier pendant une courte période de la soirée (rupture du jeûne).

Les perturbations en rapport avec ces deux types de journées se répercutent clairement sur les émissions de  $\text{NO}_x$  [5]. On s'interroge si des variations aux mêmes perturbations du mode de vie s'observent nécessairement sur le niveau d'ozone.

### VI- 4.1 ÉVOLUTION CYCLIQUE JOURNALIERE : CAS DES JOURNÉES DU MOIS DE RAMADHAN

Le profil journalier moyen des teneurs horaires d'ozone mesurées au mois de ramadhan (mois de février) est montré en *figure 19*.

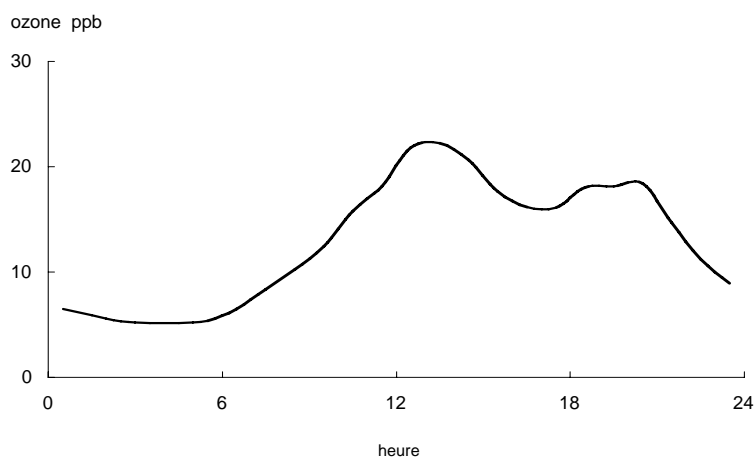


Figure 19 : Profil journalier moyen des concentrations d'ozone du mois de Ramadhan (mercredi 1 février au mercredi 01 mars 1995)

On présente les résultats suivants avec beaucoup de réserve, comme l'ozone est un polluant secondaire sa relation avec les émissions des précurseurs  $\text{NO}_x$  et HC est très étroite. Sa concentration aussi dépend étroitement d'autres facteurs comme la turbulence atmosphérique,

ensoleillement et autres paramètres météorologiques. Chacun de ces facteurs provoque sur la valeur d'ozone observée des variations relatives à ses fluctuations propres.

La journée du mois de ramadhan illustre bien la relation très étroite de l'ozone avec les émissions des précurseurs NO<sub>x</sub> et HC dues aux fluctuations du mode de vie en ce mois.

L'examen du profil moyen montre que l'ozone atteint son maximum moyen de 22 ppb entre 13 et 14 heures, il décroît progressivement. La dépression d'ozone coïncide avec la forte intensité du trafic (période d'avant ftour) avec répercussion de fortes teneurs en NO. Pendant la rupture du jeûne entre 19 h et 20 h (période de ftour), caractérisée par l'arrêt absolu du trafic routier qui se traduit par une baisse des teneurs en NO jusqu'à leurs niveaux minimaux, l'ozone commence à croître pour atteindre une teneur moyenne de 18 ppb entre 19 et 21 heures. Le retour dans la soirée du trafic (les veillées traditionnelles de ce mois) à partir de 21 heures coïncide avec le retour de la dépression de l'ozone pendant la nuit pour atteindre les valeurs minimales usuellement rencontrées.

Nous présentons à titre d'exemple en *figure 20* quelques évolutions journalières enregistrées durant le ramadhan.

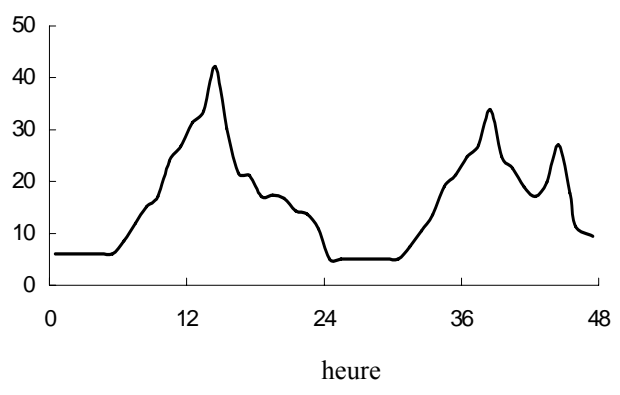
Les valeurs minimales observées la nuit oscillent entre 3 à 7 ppb, ces teneurs sont en général inférieures aux autres valeurs enregistrées en différents mois.

Ces basses teneurs ne sont pas dues à l'instauration du couvre feu, puisque les précurseurs nocturnes existent dans le cas des soirées de Ramadhan, mais résultent aussi de la destruction d'ozone au sol lors de l'établissement de la couche inversion nocturne.

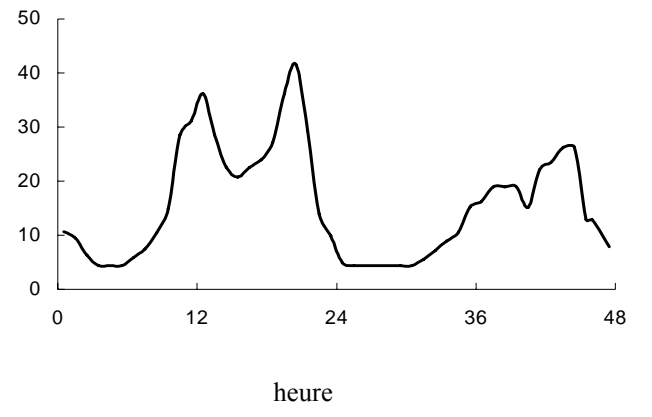
#### **VI- 4.2 ÉVOLUTION CYCLIQUE JOURNALIERE : CAS DES VENDREDIS ET JOURS FÉRIÉS**

L'examen des profils journaliers moyens annuels relatifs aux jours ouvrables et des vendredis présentés en *figure 21*, montre que l'évolution du profil moyen ne diffère pas selon les deux classes de journées (jours ouvrables et vendredi), les teneurs élevées en ozone sont enregistrées au milieu de la journée et les plus faibles la nuit.

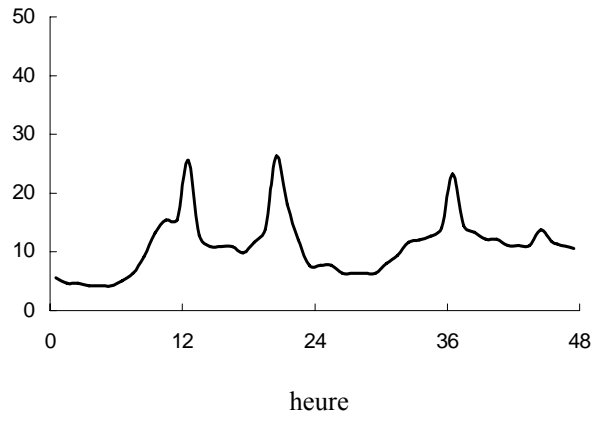
ozone ppb du mardi 14 au mercredi 15 février 1995



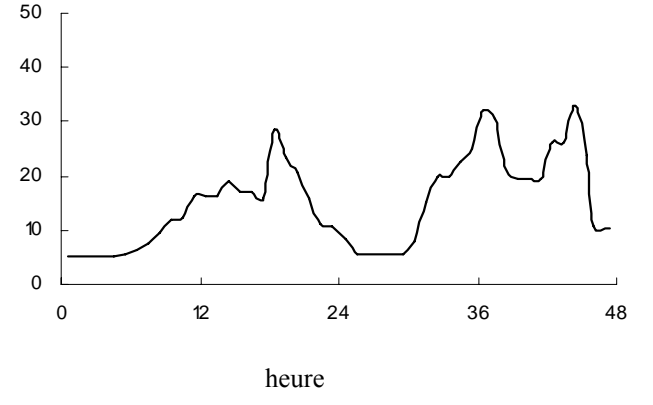
ozone ppb du mercredi 8 au jeudi 9 février 1995



ozone ppb du vendredi 3 au samedi 4 février 1995



ozone ppb du jeudi 16 au vendredi 17 février 1995



ozone ppb du mardi 28 février au mercredi 1 mars 1995

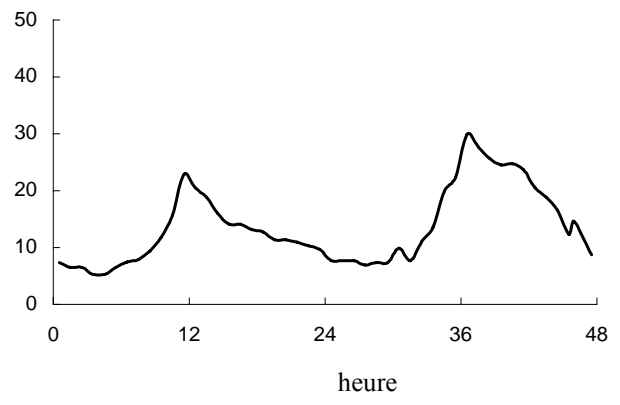


Figure 20 : Variation des concentrations horaires d'ozone sur deux journées consécutives du mois de Ramadhan



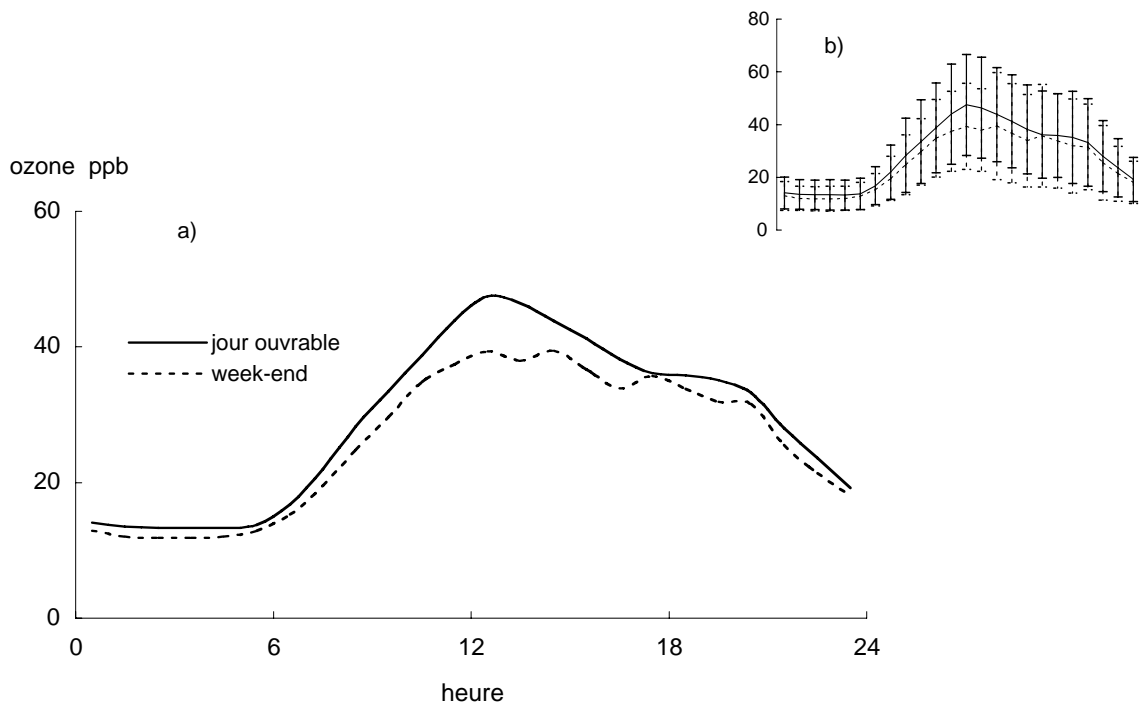


Figure 21 : a) Cycle annuel moyen diurne d'ozone au cours d'une journée moyenne des jours ouvrables et des vendredi de mai 1994 à avril 1995  
 b) Cycle moyen des teneurs en ozone avec l'écart type indiqué par les barre d'erreurs

On constate ainsi que le modèle en cloche du cycle moyen des concentrations en  $O_3$  est indépendant du jour (jour ouvrable, vendredi). Il existe cependant des différences dans le niveau des teneurs atteintes.

En effet, le maximum moyen diurne enregistré en jours ouvrables est environ 20 pour cent supérieur au maximum moyen des jours de vendredi. L'étude [135] dans le bassin de Los Angeles montre que le maximum moyen en week-end (sundays) a été 20 % supérieures au maximum des week-days. L'étude effectuée au site suburbain à Alger (Dar El Beida) [38] conduit au même résultat. Les week-ends, en ces sites, présentent une pollution par l'ozone supérieure à celles des jours ouvrables.

Toutefois, par l'écart type illustré par la *figure 21b*, on note pour les deux types de journées la même dispersion des mesures autour de leur concentration moyenne.

Les écarts types sont relativement importants durant le jour alors que la nuit ne présente que des faibles écarts par rapport à la concentration moyenne.

L'évolution mensuelle présentée en figures 22 et 23 montre que la différence week-end/jours ouvrables est observée sur la quasi totalité des mois de l'année.

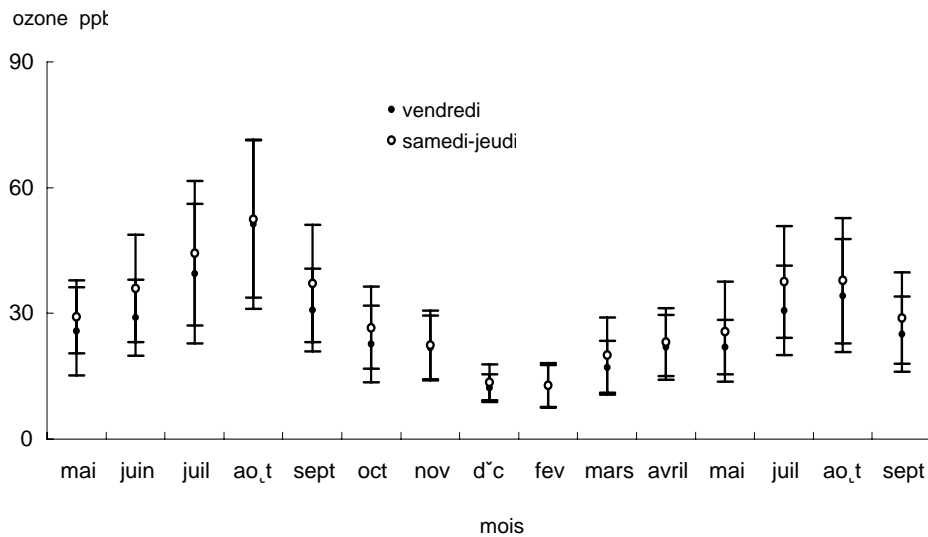


Figure 22 : Concentration maximale mensuelle pour une journée de vendredi et une journée moyenne samedi-jeudi

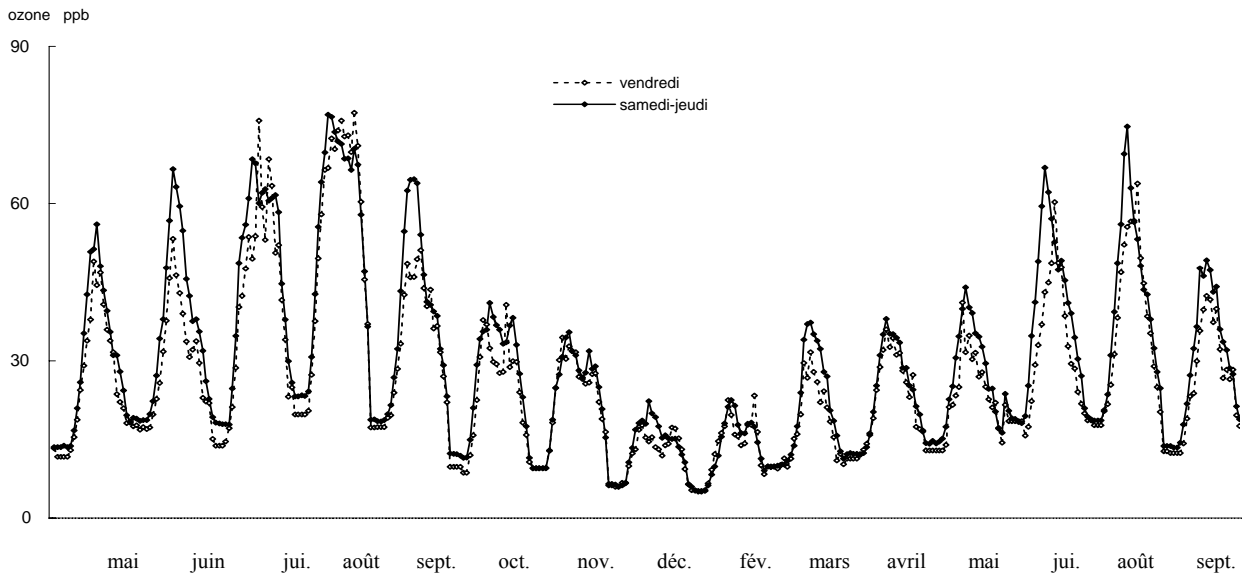


Figure 23 : Cycle mensuel des concentrations d'ozone au cours d'une journée moyenne du samedi-jeudi et de vendredi de mai 1994 à septembre 1995

Dans ce même contexte, les profils journaliers regroupés en *figure 24* montrent que les teneurs horaires élevées ont tendance à être enregistrées durant les jours ouverts de semaine.

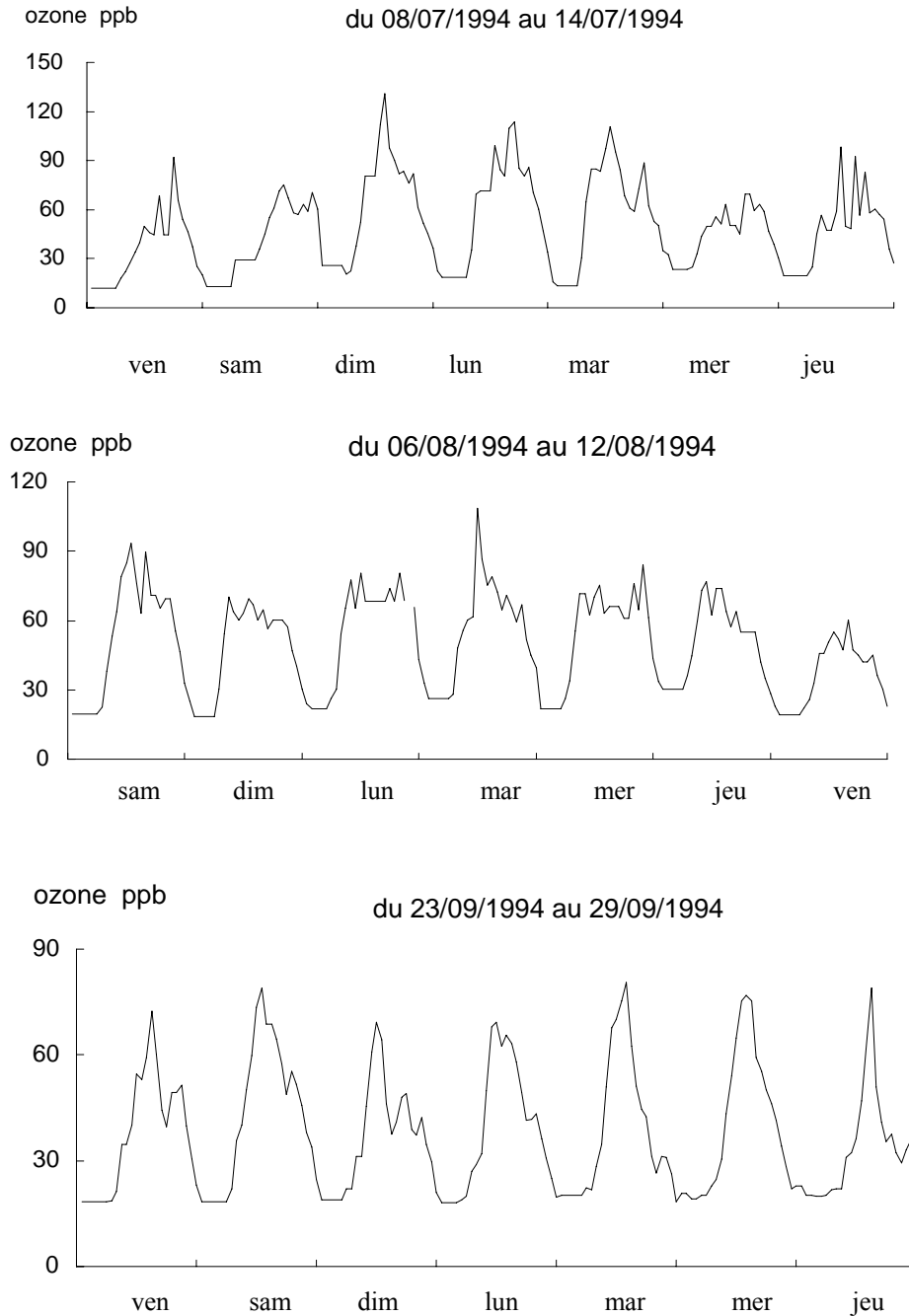


Figure 24 : Variation des concentrations horaires en ozone sur une semaine en diverses périodes de l'année

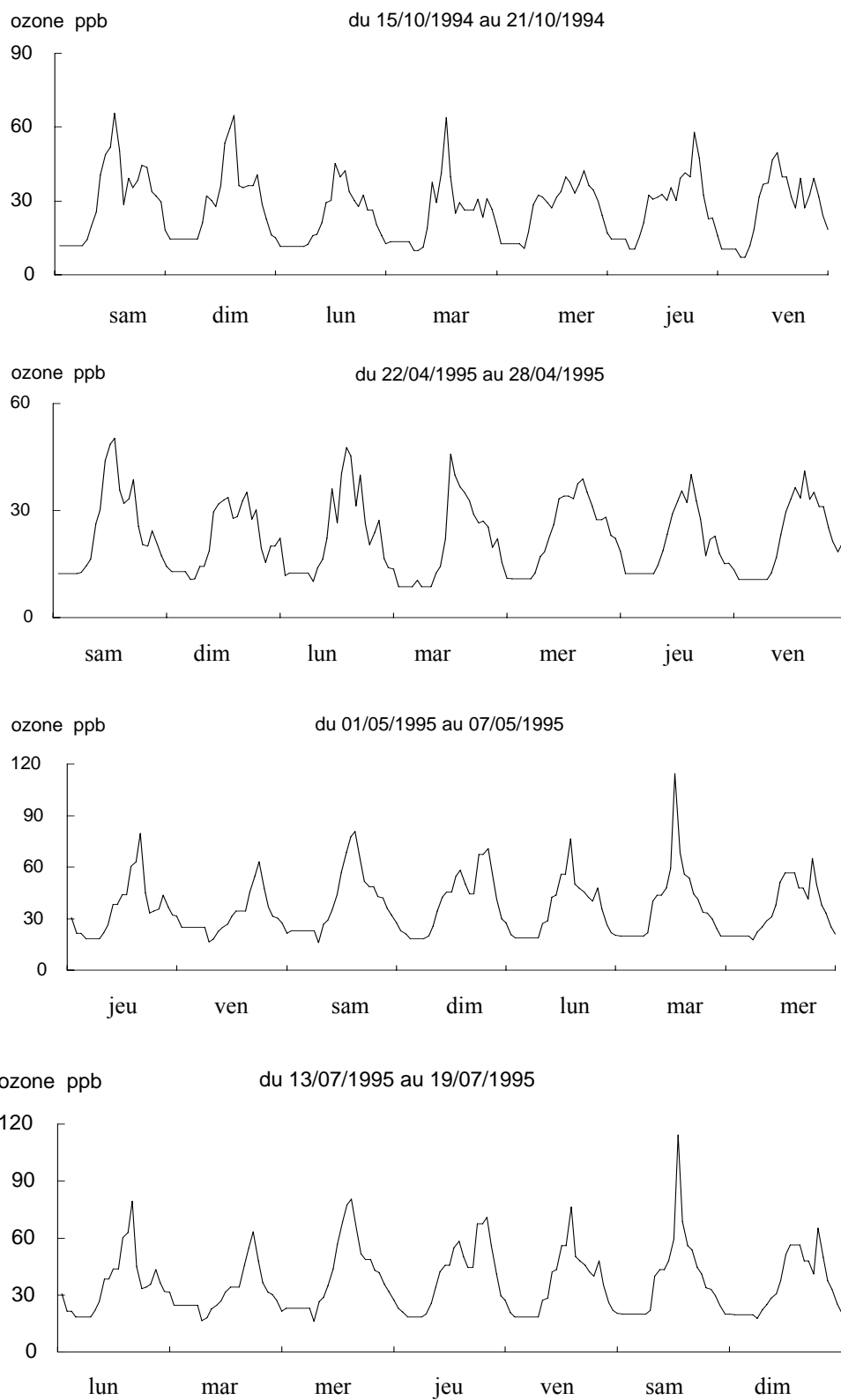


Figure 24 (suite) : Variation des concentrations horaires en ozone sur une semaine en diverses périodes de l'année

Sur ces figures, on décèle en matinée une formation de quantité significative d’ozone qui s’amorce entre 5 à 7 heures pour les jours ouvrables alors qu’elle se retarde de quelques heures (environ deux heures en moyenne) pour les vendredi. Ce décalage est probablement dû au fait que l’activité humaine est réduite en matinée du jour de repos.

Une comparaison des moyennes journalières et des maxima horaires journaliers en O<sub>3</sub> selon les jours de semaine est illustrée en figures 25 et 26.

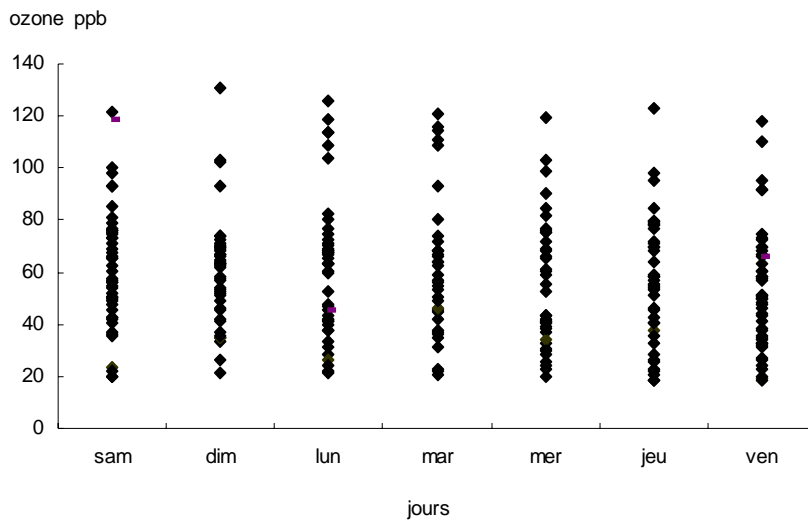


Figure 25 : Variation des maxima horaires journaliers selon les jours de semaine

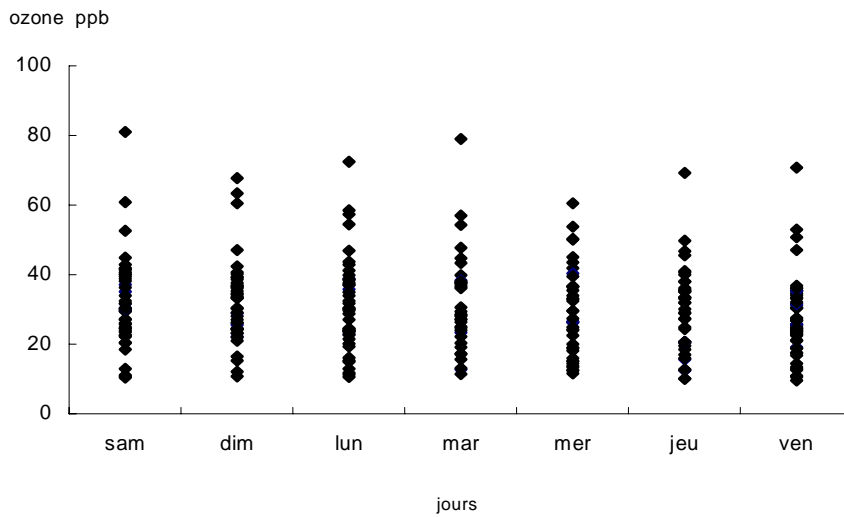


Figure 26 : Variation de la concentration moyenne selon les jours de semaine

Pour les vendredis, les maxima horaires varient de 19 à 118 ppb et les moyennes journalières oscillent entre 10 à 71 ppb. Les jours ouvrables, les maxima varient de 18 à 131 ppb. Le test statistique au risque 5 %, montre que les maxima enregistrés le vendredi ne diffèrent pas significativement de ceux des jours ouvrables.

On montre par ailleurs que les concentrations en  $O_3_{max}$  et  $O_3_{moy}$  atteignent pratiquement les mêmes niveaux et ce quelque soit la journée de la semaine (figure 27).

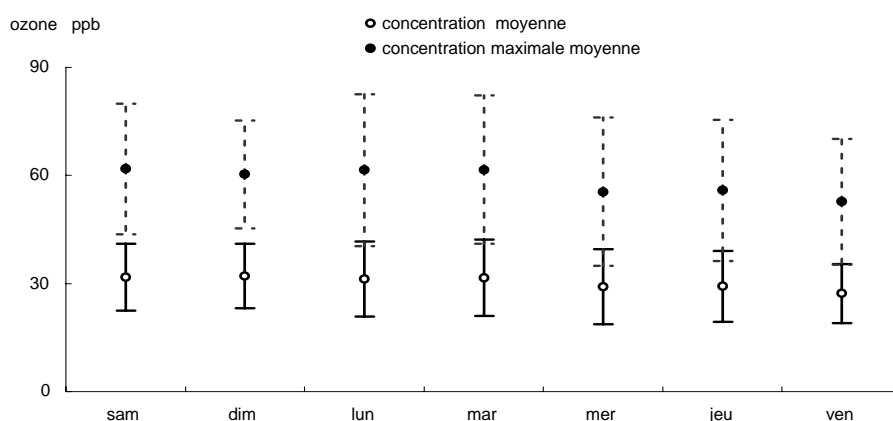


Figure 27 : Concentrations maximales d'ozone, moyenne pour chaque jour. Les lignes verticales indiquent l'écart type

Les auteurs [63, 94, 137] partagent cette conclusion selon laquelle aucune différence significative n'a été détectée entre ces deux types de journées week-end (Sunday) et week-day. HAAGEN-SMIT et BRUNELLE [138] qui ont étudié pour la première fois la variation entre week-day et week-end trouvent des teneurs moins élevées en ozone en week-end dans un site urbain aux U.S.A. Il convient de citer que plusieurs auteurs [125, 135, 139-141] montrent que les concentrations les moins élevées sont enregistrées plus en week-day qu'en week-end.

#### VI- 4.3 TENEURS NOCTURNE D'OZONE

L'évolution journalière des teneurs en ozone indique que le maximum s'observe en début ou milieu d'après-midi alors que le minimum s'observe lors du coucher du soleil.

Durant la nuit, ses teneurs demeurent très faibles aussi bien en été qu'en hiver, bien au-dessous du niveau naturel.

On note par ailleurs que les teneurs minimales ont tendance à être élevées lorsque le maximum du jour est lui aussi élevée. Une teneur nocturne de 20 ppb apparaît en général quand le maximum horaire de la journée excède 80 ppb. Des teneurs nocturnes inférieures à 10 ppb apparaissent souvent pour des maxima horaires moins importants inférieurs à 50 ppb.

La plus forte amplitude diurne-nocturne s'observe en été et la moindre amplitude en hiver.

Ces résultats sont visibles sur la *figure 28* qui illustre une comparaison entre la tranche horaire 11 h et 16 h (forte insolation) et la tranche horaire nocturne 00 h et 05 h.

La nuit, les basses teneurs en ozone résultent en partie de la destruction de la destruction d'ozone au sol lors de l'établissement de la couche inversion nocturne.

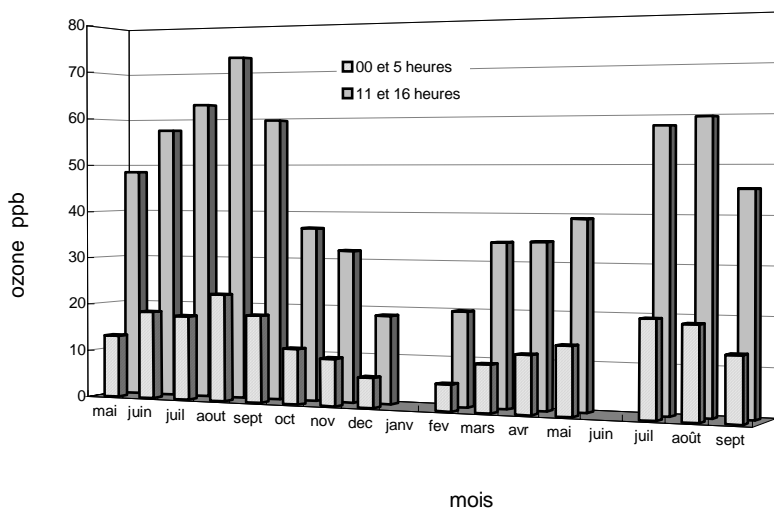


Figure 28 : Variation mensuelle des concentrations moyennes d'ozone nocturnes et journalières

## VI-5 CONCLUSION

L'examen de l'ensemble des 298 cycles journaliers et tous les profils mensuels et annuel présentés pour ce polluant photooxydant O<sub>3</sub> montre que les teneurs élevées en O<sub>3</sub> sont observées au milieu de la journée et les plus faibles durant la nuit.

Au sein de toutes ces journées du vendredi au samedi, il y a une forte amplitude de la variation diurne-nocturne. L'amplitude est beaucoup plus importante en été qu'en hiver avec des contrastes qui peuvent aller jusqu'à 110 ppb en été.

L'influence de l'irradiation solaire est mise en évidence, en ce sens qu'à l'approche de l'été, celle-ci augmente, elle intensifie fortement la production d'ozone par l'accélération des divers processus photochimiques.

On constate par ailleurs que les concentrations en  $O_3_{max}$  et  $O_3_{moy}$  se situent presque aux mêmes niveaux pour la plus des jours de semaine.

À la lumière de ces résultats, il est certain de rencontrer de fortes teneurs d'ozone le vendredi. Ce qui rend la stratégie de contrôle de ce polluant très complexe. En outre, pour l'ozone polluant secondaire, l'effet du ramadhan est non apparent.

Il apparaît au terme de cette étude que toutes les journées d'été peuvent présenter de fréquents épisodes d'ozone. Ces épisodes d'ozone ne résultent pas d'une production photochimique locale c'est-à-dire sur le site lui-même, car les précurseurs qui y seraient indispensables ne sont pas suffisamment abondants.

En effet, ces épisodes résultent probablement du phénomène de transport des précurseurs en dehors des milieux fortement urbanisés. Le régime de brise de mer et les vents dominants Nord et Nord-Est font que le site étudié est balayé par les masses d'airs qui en transitant sur le centre ville se chargent en  $NO_x$  et HC. Ce panache urbain induit sous l'effet des radiations solaires une forte production d'ozone photochimique en périphérie de la ville.



## ***CHAPITRE VII***

## VII- CONCENTRATIONS EN OZONE ET LEURS COMPARAISON AVEC LES SEUILS NORMATIFS DANS L'ATMOSPHERE

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

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

Le danger d'ozone pour la santé des populations se manifeste lorsque les teneurs dépassent des seuils de l'ordre de 100 à 120 ppb [1]. L'ozone irrite alternativement les membranes muqueuses dans les yeux, le nez, la gorge et les poumons. Il diminue également la réactivité dans la voie aérienne et diminue la fonction des poumons chez les personnes en bonne santé, plus particulièrement pendant l'exercice.

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

Le *tableau 4* récapitule les différents seuils normatifs de divers pays.

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

Tableau 4 : Seuils normatifs d’ozone de quelques pays

Pays	temps	Norme ppb	référence
Brésil	Moyenne sur 1 heure	80	[ 142]
Corée	1 heure	100	[143]
Mexique	1 heure	110	[144]
Québec	1 heure	80	[145]
Thaïlande	1 heure	100	[146]
OMS	8 heures	75 – 100	[147]
	1 heure	50 – 60	
USA	1 heure	120	[119]
France	1 heure	90	[118]
Suède	1 heure	90	[54]
Allemagne	1 heure	100	[148]

On ne dispose pas de normes en Algérie. Afin d’en d’évaluer la qualité de l’air que nous respirons, nous avons pris comme base de comparaison les seuils de la directive européenne et les trois niveaux horaires de 80, 100 et 120 ppb qui se rapportent aux normes de divers pays. Les pays membres de l’Union Européenne reprennent les valeurs de la directive ozone 92/72/CEE du 21 mars 1992.

Rappelons que les niveaux d’ozone sont exprimés en concentrations horaires, moyennes sur 8 heures et moyennes journalières et en nombres d’heures et de jours de dépassement.

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

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

les effets négatifs sur les processus de croissance et de maturation des végétaux (diminution des rendements agricoles, augmentation de la sensibilité des plantes aux agents pathogènes, ...).

Au sens de la directive ozone, on entend par :

- Seuil de protection de la santé : concentration qui ne devrait pas être dépassée afin de sauvegarder la santé humaine en cas d'épisodes prolongés de pollution.
- Seuil d'information de la population : concentration au-delà de laquelle il existe des effets limités et transitoires pour la santé des catégories de la population particulièrement sensible,
- Seuil d'alerte : le risque décrit ci-dessus est généralisé à l'ensemble de la population. Les effets sur la santé sont plus fréquents et plus intenses ; une légère diminution des capacités physiques peut être observée.

La toxicité de l'ozone aux seuils d'information et d'alerte à la population se manifeste par l'apparition, principalement à l'effort, d'altérations significatives de la mécanique ventilatoire, d'inconfort thoracique, d'essoufflement ou de douleur à l'inspiration profonde. Peuvent apparaître comme symptômes, une irritation nasale et de la gorge, de la toux ou une irritation de l'œil. Enfin l'ozone diminue chez l'asthmatique son seuil de réactivité aux allergènes auxquels il est sensibilisé et favorise ainsi, ou aggrave, l'expression clinique de sa maladie [131].

Avant de détailler les différentes comparaisons des concentrations horaires d'ozone enregistrées dans l'air à El Madania avec les normes internationales, nous reportons dans le *tableau 5* la distribution des concentrations horaires en ozone auxquelles sont exposés les citoyens.

On observe que plus de 85 % des teneurs horaires en O<sub>3</sub> sont inférieures à 50 ppb, cette valeur correspond au maximum que l'ozone naturel peut atteindre. Cependant, les résultats donnés dans le *tableau 6* indiquent que les niveaux élevés enregistrés sont supérieurs aux normes recommandées par divers organismes (OMS, UE, et US EPA).

Tableau 5 : Nombres d'heures au cours desquels les concentrations horaires se sont maintenues dans les limites indiquées

Concentration ppb	Nombre d'heures
3-50	6126
50-80	837
80-120	183
> 120	6

Tableau 6 : Nombres de jours et d'heures de dépassement par l'ozone à El Madania

	seuil horaire recommandé par				seuil sur 8 heures recommandé par		
	UE	OMS	US EPA	UE	OMS	US EPA	
	90 ppb	75 ppb	100 ppb	120 ppb	55 ppb	60 ppb	80 ppb
Nombres d'heures de dépassement	125	228	61	6			
Nombres de jours de dépassement	34	57	21	5	117	43	14

La comparaison révèle plus de deux cent valeurs supérieures à 75 ppb qui correspondent à la limite inférieure du seuil horaire recommandée de l'OMS équivalent à 3,19 % du total de teneurs. Environ une soixantaine de concentrations horaires sont au-dessus de 100 ppb qui correspondent à la limite supérieure du seuil horaire de l'OMS. Cette valeur est largement reprise par certains pays.

En conclusion, cette comparaison indique que les niveaux sur une heure tels qu'ils sont recommandés par l'OMS sont fréquemment atteints et ce particulièrement en été. Aussi la norme la moins rigoureuse de 120 ppb, à ne pas dépasser plus d'un jour par an, a été dépassée 6 fois durant 5 jours en période juin/juillet/août.

En comparaison avec les normes relatives à l'ozone sur une période de 8 heures, on relève dans le cas de notre étude sur l'ensemble de la période étudiée 4,70 % de cas de dépassements du seuil de 80 ppb/8 heures (US EPA), 14,43 % de cas de dépassements du seuil de 60 ppb/8 heures (OMS) et 39,26 % de cas de dépassements du seuil de 55 ppb/ 8 heures (UE). Ces cas de dépassements sont très fréquents en période estivale.

Globalement, cette comparaison par rapport aux seuils limites tolérés des diverses directives, montre que c'est surtout en été que la pollution par l'ozone atteint des seuils inquiétants.

La répartition des dépassements horaires sur les mois par rapport aux quatre niveaux seuils de la directive européenne est illustrée en *figure 29*.

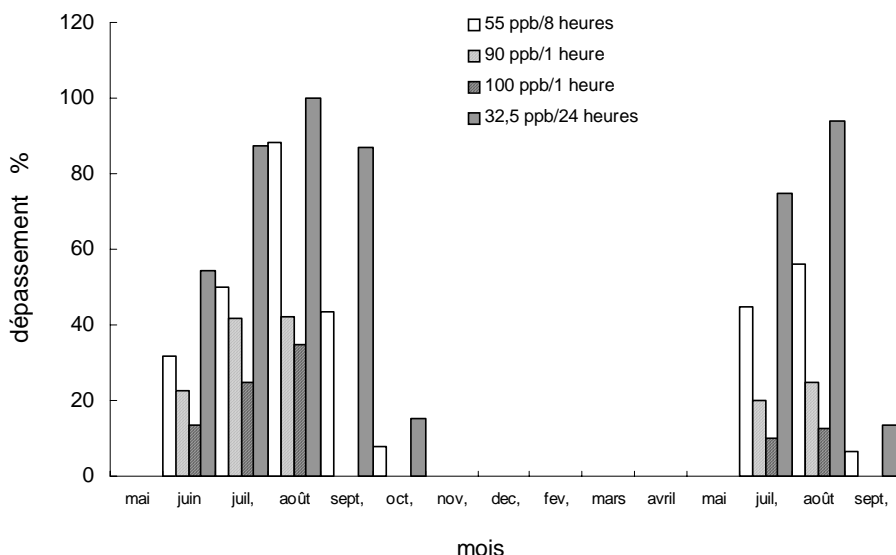


Figure 29 : Répartition mensuelle des dépassements horaires d'ozone comparés aux seuils de la directive européenne

Cette figure montre que les dépassements se produisent entre juin et octobre. Ces mois constituent en effet les mois de l'année où la radiation solaire est importante. Durant cette période, il y a eu au moins dépassement d'un seuil. Le maximum étant atteint en juillet et août, où les dépassements des 4 seuils sont produits. Ainsi les risques sur la santé humaine et la végétation sont nettement importants en été.

Il n'y a eu par contre pas de dépassement des quatre seuils durant la période de novembre 1995 à mai 1995. Les concentrations maximales horaires et les moyennes journalières durant cette période ne dépassent pas 70 ppb et 31 ppb respectivement.

En ce qui concerne le seuil horaire de 90 ppb, on y enregistre plus d'une centaine de teneurs horaires (125 valeurs horaires), soit 11,41 %, des teneurs supérieures à 90 ppb réparties en 34 jours. L'illustration donnée en *figure 30* des maxima horaires montre par ailleurs que de nombreux pics au-dessus du seuil de 90 ppb/ 1 heure sont observés aux mois de juin, juillet et août.

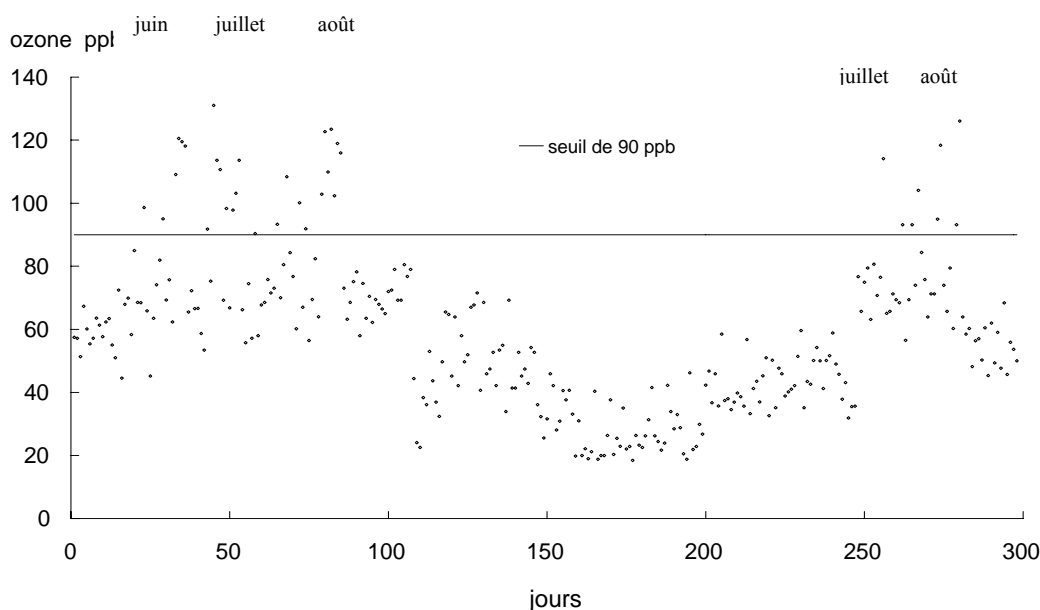


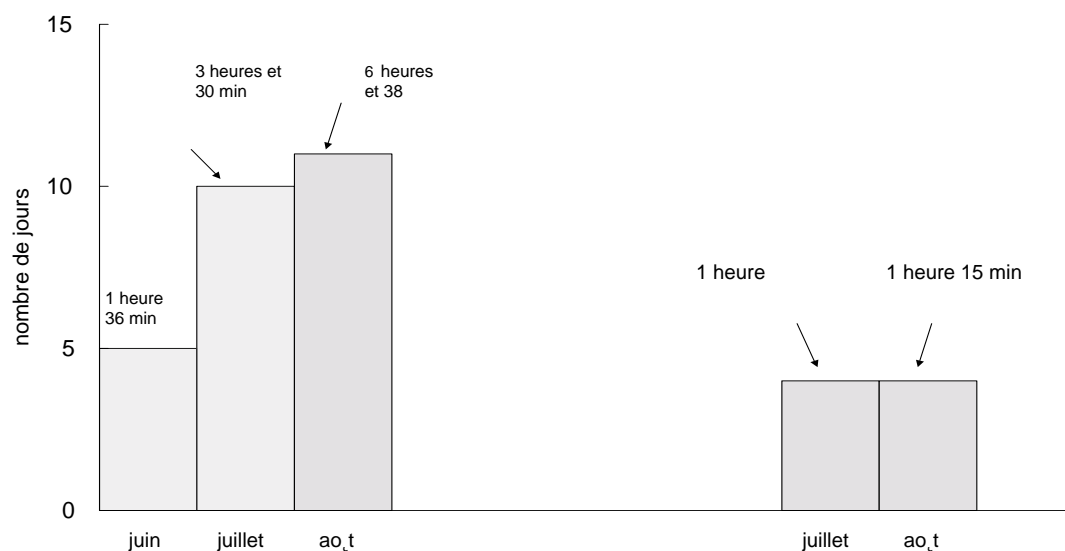
Figure 30 : Evolution des maxima horaires journaliers

Ce niveau seuil de 90 ppb est dépassé 116 fois pendant l'été 1994 contre seulement 9 fois (8 jours) de dépassements en été 1995. Les mois d'été 1994 ont connu des journées

consécutives de dépassements variant de quelques jours à une dizaine de jours avec le total de 26 jours de dépassements pendant 16,7 %, 32,3 %, 35,5 % respectivement des journées des mois de juin, juillet et août 1994.

La figure 31 reporte pour chaque mois le nombre de jours et le nombre d'heures/jours par mois où il y a dépassement du seuil horaire.

Le seuil de 90 ppb/ heure a connu 34 jours de dépassements sur un suivi total de 298 jours, avec une durée moyenne de dépassement de 25 minutes par jour. Selon, les mois de juin à août, la durée moyenne variant d'une heure à plus de six heures par journée de dépassement.



Nb. de jours	5	10	11		4	4
Avec dépassement						
O <sub>3</sub> moyenne (≥90 ppb)	103	100	102		101	126
durée moyenne par mois (mn)	22	85	171		19	12
O <sub>3</sub> max.	121	131	123		114	105

Figure 31 : Nombre de jours avec dépassement du seuil de 90 ppb/1heure, durée moyenne de dépassement et concentration moyenne par jour



Le mois d'août 1994 seul a connu 7 jours consécutifs de dépassements avec une durée moyenne de dépassement par journée de 9 heures et 51 minutes (9,85 heures) qui représente 41 % de l'intervalle de 24 heures.

Ces derniers résultats indiquent une situation sérieuse de pollution par l'ozone, ce qui laisse à penser que la population est exposée directement à des fortes concentrations (en moyenne supérieure à 100 ppb) à plus de 1 heure lors de leur déplacement pédestre ou motorisé.

La distribution des dépassements selon les heures de la journée illustrée par la *figure 32* indique l'heure pendant lequel le dépassement se produit où la population risque d'être exposé aux hautes concentrations.

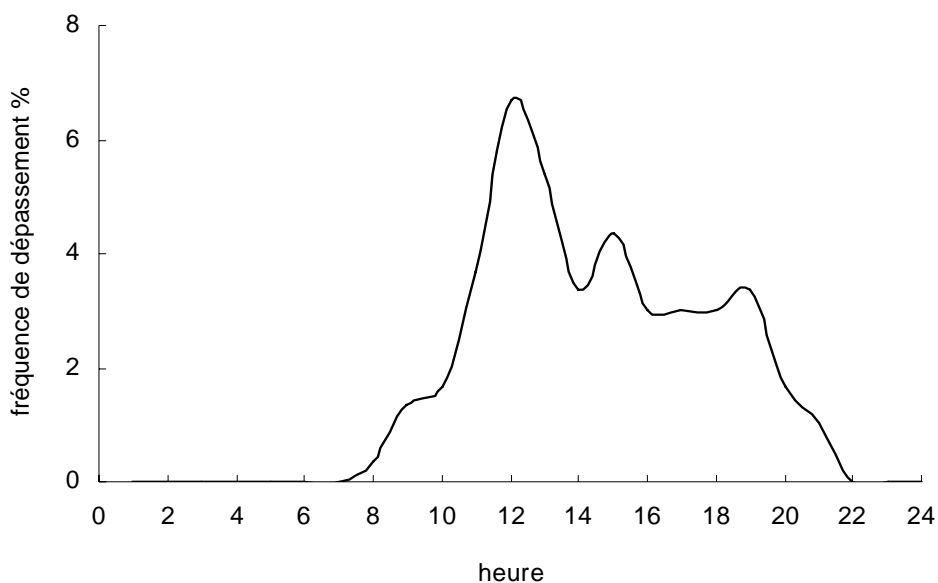


Figure 32 : Fréquence de dépassement du seuil horaire de 90 ppb

L'illustration des fréquences horaires de ces dépassements montre que les dépassements ne se produisent pas à toute heure de la journée. En effet, les dépassements sont fréquents de 11 heures à 20 heures. La fréquence la plus forte, 12 % des cas soit 36 dépassements, se situe entre 12 heures et 14 heures. Le graphe montre par ailleurs que les dépassements peuvent avoir lieu après 20 heures. Il en résulte que des niveaux élevés d'ozone persistent

parfois pendant des durées de plus de 10 heures, allant jusqu'à 13 heures qui représentent plus de la moitié de l'intervalle de 24 heures. Le risque que des personnes vulnérables soient exposées en été à des concentrations élevées répétées de plus de 90 ppb est très élevé.

Les dépassements nocturnes sont par contre un phénomène rare dans le cas de notre site.

En ce qui concerne le seuil de 55 ppb/ 8 heures, la *figure 33* montre que les dépassements ont lieu principalement durant les mois de juin, juillet, août et septembre.

Les mois de juillet et août sont particulièrement les plus touchés par les grands dépassements sur 8 heures. Les dépassements les plus élevés sont enregistrés pour les deux périodes de la journée de 8 h à 16 h et de 12 h à 20 h, c'est-à-dire quelques heures après la période d'émission et de rayonnements élevés.

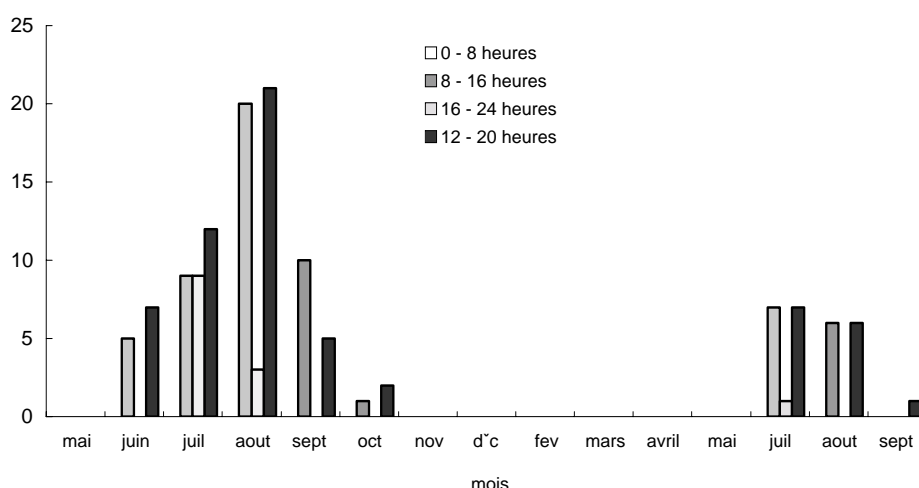


Figure 33 : Nombre de dépassement du seuil de 55 ppb/ 8 heures pour les 4 périodes de la journée

Comme illustrée en *figure 34*, ces périodes sont particulièrement riches en ozone en été. Ce résultat met en évidence les concentrations horaires d'ozone les plus élevées enregistrées en permanence durant de longues heures (plus de 8 heures).

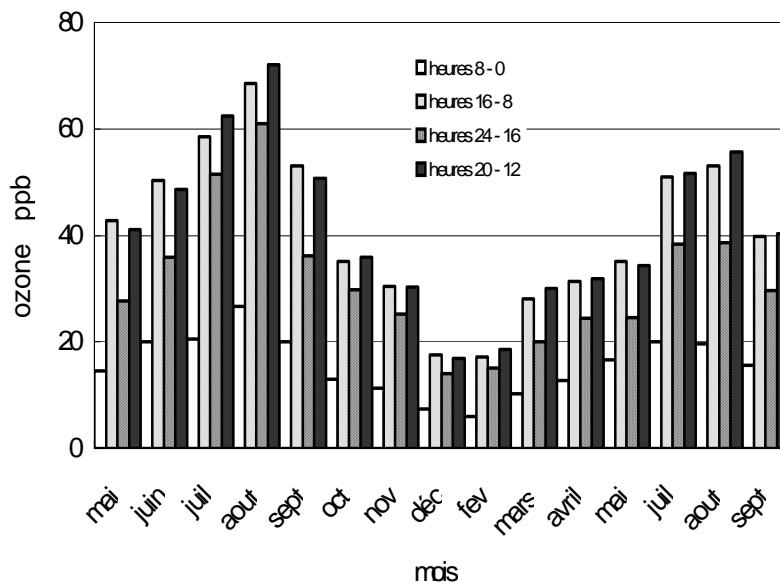


Figure 34 : Niveaux moyens mensuels d’ozone pour les quatre périodes de huit heures de la journée

Ces intervalles de temps de la journée sont importants à considérer du fait que la majeure partie de la population séjourne à l’extérieur durant ces périodes et elle risque d’être exposée à des concentrations élevées répétées pouvant entraîner des effets indésirables sur la santé.

Le seuil de 55 ppb/ 8 heures a été dépassé 73 jours, un record pour le mois d’août 1994 avec 23 jours de dépassements. On a enregistré plus de dépassement en 1994 que l’année 1995 (avec 19 jours de dépassements)

La *figure 35* montre que le seuil de 32,5 ppb sur 24 heures pour la protection de la végétation est dépassé pendant 117 jours sur la période étudiée, c’est-à-dire en moyenne deux journées sur cinq dépassent ce seuil. En plus, ce seuil est dépassé en permanence durant le mois d’août 1994. Alors que toutes les journées des mois entre décembre et mai n’ont pas connu le dépassement de ce seuil.

Il y a eu 97 jours où la moyenne journalière en O<sub>3</sub> était entre 32,5 et 50 ppb et 20 jours où elle était supérieure à 50 ppb, atteignant une valeur de 80 ppb en août 1994.

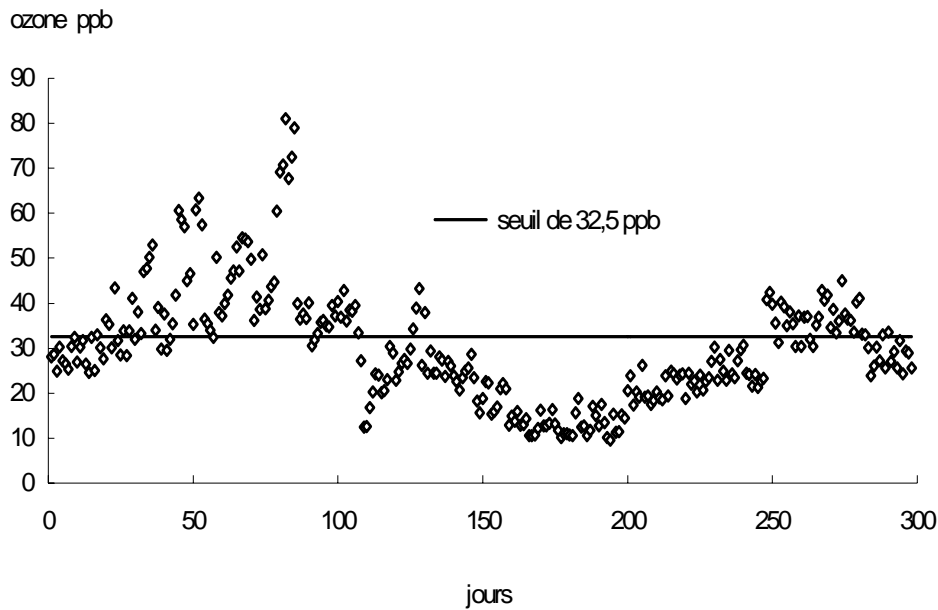


Figure 35 : Evolution de la moyenne journalière comparée au seuil de 32,5 ppb/jour

Le seuil de 180 ppb d’alerte de la population de la directive européenne n’est jamais dépassé ni même approché durant la période d’étude, le maximum horaire relevé a été de 131 ppb.

## VII- 1 JOURNÉES DE VENDERDI ET DÉPASSEMENT DE SEUILS

Nous présentons en *figure 36* une comparaison des teneurs horaires durant les jours ouvrables et les vendredis et jours fériés avec les 3 niveaux de seuils (90 ppb/ 1 heure, 32,5 ppb/ 24 heures et 55 ppb/ 8 heures).

Le niveau de pollution de l’air par l’ozone en vendredi n’est pas meilleur que celui des jours ouvrables. Cependant la comparaison des cas de dépassements plaide en faveur d’un dépassement plus élevé pendant les jours ouvrables. Il y a lieu de noter, pour les jours ouvrables, que le nombre de cas de dépassement est calculé pour les six jours de la semaine du samedi au jeudi.

Sur les 50 vendredis étudiés, une journée de vendredi sur quatre en moyenne dépasse le seuil de 32,5 ppb/jour. Alors que deux journées sur cinq en moyenne dépassent ce seuil pour les journées du samedi au jeudi de la période étudiée. Il est dépassé en permanence pour le mois d'août (1994 et 1995).

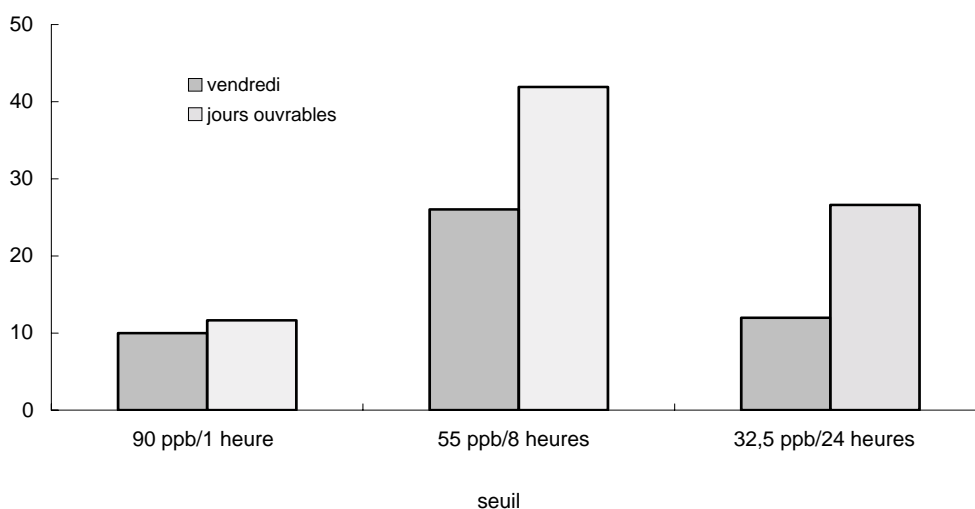


Figure 36 : Comparaison des dépassements de seuils (90 ppb/ 1 heure, 32,5 ppb/ 24 heures et 55 ppb/ 8 heures) durant les jours ouvrables et les vendredis

Tandis que, le seuil de 55ppb/ 8 heures est dépassé en permanence durant les mois de juillet et août (1994 et 1995).

On observe cependant que le seuil de 90 ppb est dépassé 5 fois en vendredi, soit environ dix pour cent, et on relève environ douze pour cent dépassements par rapport aux jours ouvrables.

En résumé, on retiendra que les vendredis et les jours fériés d'été, sont riches en ozone troposphérique, probablement du fait des moindres émissions de NO et donc la réaction de titration de l'ozone par ce dernier est freinée.

## VII- 2 INTERCORRELATIONS DES NIVEAUX D'OZONE

Les normes relatives à l'ozone sont adoptées pour protéger à la fois contre les expositions de courte durée et contre les expositions prolongées. Ces seuils fixés ne devraient pas être franchis.

Avec les niveaux d’ozone mesurés à El Madania, nous avons constaté que la population est exposée, d’une part à des teneurs horaires excessives qui dépassent en période estivale les seuils horaires fixés par les différentes directives internationales et d’autres part, à des longues heures à des teneurs élevées.

On constate qualitativement dans notre cas que si les maxima horaires d’ozone sont élevés, les concentrations moyennes sur huit heures et sur vingt-quatre heures sont plus hautes.

Existe-t il un lien entre les variables  $O_3 \text{ max}$ ,  $O_3 \text{ moy sur 24 h}$ ,  $O_3 \text{ moy sur 8 h}$  ? C’est ainsi que nous avons été amenés à vérifier si ces variables (deux à deux) sont corrélables entre elles en appliquant la régression linéaire.

Nous avons pris la concentration moyenne la plus élevée des moyennes sur 8 heures consécutives établies pour une journée. Rappelons que les concentrations moyennes maximales sur 8 heures sont observées pendant les périodes de 8 h à 16 h et 12 h à 20 h de la journée.

L’existence de liens est bien illustrée en figures 37-39, les variables d’ozone sont très liées entre elles. Le coefficient de corrélation linéaire, la droite de régression et l’erreur type de l’estimation établis sont reportés dans le tableau 7.

Tableau 7 : Coefficient de corrélation et droite de régression linéaire entre  $O_3 \text{ max}$ ,  $O_3 \text{ moy sur 24h}$  et  $O_3 \text{ moy. sur 8 h}$

Corrélation ...entre...	r	Les limites de l’intervalle de confiance du coefficient au seuil de 99 %	Equation de régression (n= 298)	Erreur d’estimation  ppb
$O_3 \text{ max}$ , $O_3 \text{ moy}$	0,917	0,893 à 0,941	$O_3 \text{ moy} = 0,479 O_3 \text{ max} + 2,118$	5,08
$O_3 \text{ max}$ , $O_3 \text{ moy. sur 8 h}$	0,947	0,931 à 0,963	$O_3 \text{ moy sur 8 h} = 0,726 O_3 \text{ moy} + 1,532$	5,99
$O_3 \text{ moy.}$ , $O_3 \text{ moy. sur 8 h}$	0,985	0,981 à 0,989	$O_3 \text{ moy.} = 1,444 O_3 \text{ moy. sur 8 h} + 0,316$	3,18

Les résultats trouvés montrent que les régressions sont quasi parfaites, les coefficients de corrélation extrêmement élevés d'un niveau de signification  $\rho = 0,01$  et d'erreur type de l'estimation faible sont obtenus.

Les valeurs du coefficient de corrélation, variant dans notre étude entre 0,917 et 0,985, donc très élevées, expriment un meilleur ajustement et permettent par suite des estimations précises. L'examen des *figures 38-39* montre que l'exposition au pic horaire très élevé induit une exposition à de longues heures à des concentrations moyennes élevées. On voit que pour toute valeur d' $O_3_{\max}$  de 90 ppb, il est très probable qu'on observe les valeurs d' $O_3_{\text{moy sur 8 h}}$  et d' $O_3_{\text{moy}}$  très supérieures aux seuils de 55 ppb/ 8h et de 32,5 ppb/24 h respectivement. Il est donc rare de trouver des valeurs d' $O_3_{\max}$  supérieures à 90 ppb pour les valeurs d' $O_3_{\text{moy sur 8 h}}$  inférieures à la valeur de 55 ppb.

On constate que la régression est presque parfaite ( $r = 0,985$ ) entre  $O_3_{\text{moy}}$  et  $O_3_{\text{moy sur 8 h}}$ .

Le coefficient de corrélation obtenu dans notre cas entre  $O_3_{\max}$  et  $O_3_{\text{moy sur 8 h}}$  est très élevé ( $r = 0,947$ ). Cette valeur est très proche de la valeur obtenue de 0,940 entre  $O_3_{\max}$  et  $O_3_{\text{moy sur 10 h}}$  (de 8 h à 18 h) pour les sites de périphérie d'Alger (Kouba, El Madania, Dar El-Beida) [5]. Les études étrangères [109, 149-150] ont montré que la corrélation entre  $O_3_{\max}$  et  $O_3_{\text{moy sur 8 h}}$  étaient hautes pour l'ozone.

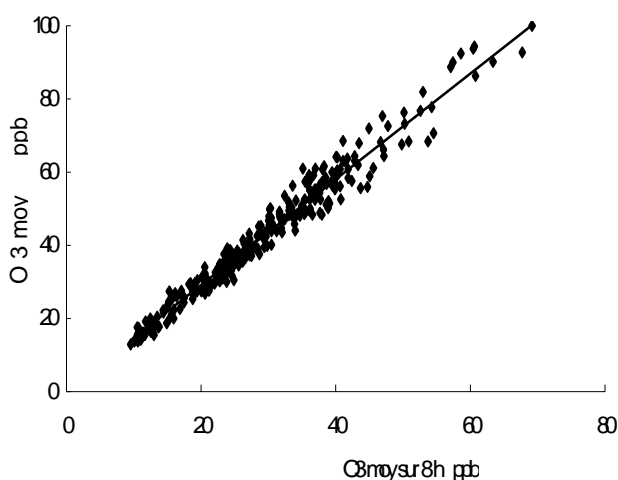


Figure 37 : Relation entre  $O_3_{\text{moy}}$  et  $O_3_{\text{moy sur 8 h}}$

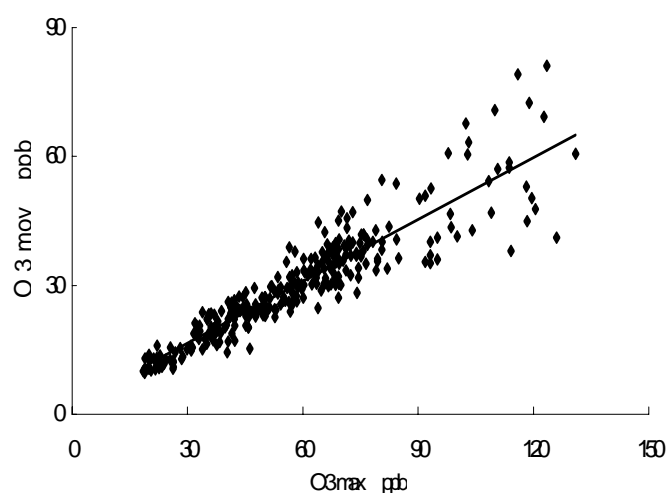


Figure 38 : Relation entre  $O_3_{\text{moy}}$  et  $O_3_{\max}$

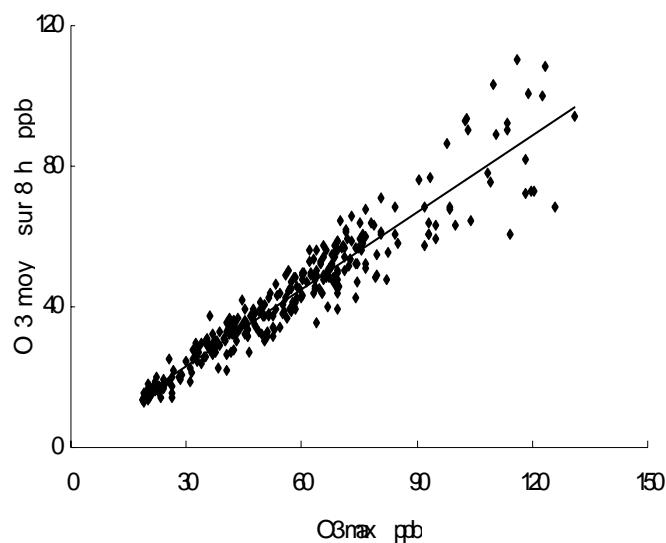


Figure 39 : Relation entre  $O_3$  moy sur 8 h et  $O_3$  max

### VII- 3 CONCLUSION

On relève au site étudié des niveaux excessifs sur de longues heures qui dépassent fréquemment et d'une manière significative les seuils horaires admissibles et les seuils d'exposition prolongés. La comparaison indique que les niveaux sur une heure tels qu'ils sont recommandés par l'OMS et la directive de l'Union Européenne sont fréquemment atteints en été. Aussi la norme la moins rigoureuse de 120 ppb, à ne pas dépasser plus d'un jour par an, a été dépassée 6 fois durant 5 jours en période juin/juillet/août. Cependant aucune teneur horaire n'atteint ni même approché le seuil d'alerte à la population de 180 ppb de la directive ozone.

Tandis que, le seuil de 55 ppb/ 8 heures est dépassé en permanence durant les mois de juillet et août (1994 et 1995).

En conclusion, toutes les journées du samedi au vendredi en période estivale se distinguent par les niveaux excessifs qui dépassent fréquemment et d'une manière significative les seuils admissibles. Ces fréquents épisodes d'ozone durent un ou plusieurs jours.



Ces résultats mettent encore une fois en évidence les influences des radiations solaires intenses en été et les faibles émissions de précurseurs en vendredi et jours fériés. Ce qui confirme que des réductions localisées des oxydes d'azote et les hydrocarbures ne sont pas efficaces pour réduire les niveaux d'ozone durant la période d'été.

Enfin, dans notre cas, les concentrations de pointes s'ajoutent à la concentration de fond, et les valeurs de pointes élevées présagent des valeurs moyennes élevées sur de longues heures dépassant fréquemment les seuils d'expositions prolongées.

## ***CHAPITRE VIII***

## VIII- CONCENTRATIONS D'OZONE ET LES PARAMÈTRES MÉTÉOROLOGIQUES

Plusieurs travaux ont montré qu'il existe des corrélations entre la concentration d'ozone observée au sol et les paramètres météorologiques [40, 82, 84, 88, 151-153]. La température, le vent (vitesse et direction) et le rayonnement solaire sont les paramètres les plus influents et ils ont un impact direct ou indirect sur les niveaux d'ozone enregistrés au sol.

Ce chapitre examine l'influence de ces paramètres météorologiques, séparément, sur la concentration d'ozone observée. Cette analyse permet de signaler les relations qui existent entre deux sortes de données et définir les situations météorologiques des hauts niveaux d'ozone.

Dans cette présente étude, seuls les paramètres météorologiques : la température et le vent (vitesse et direction) seront étudiés en détail. Nous n'avons pas pu obtenir auprès des services météorologiques les données relatives à l'ensoleillement. Une analyse plus détaillée de corrélations simple et multiple sera discutée en chapitre suivant.

Les relevés météorologiques sont donnés par la station météorologique de Dar El- Beida située à environ 25 km du site de mesure.

La *figure 40* résume les relevés mensuels de quelques paramètres au cours de la période de mesure.

Les températures moyennes maximales, minimales, durant les périodes hivernale et estivale, comparées aux normales mensuelles (moyenne sur la période de 1975-1984) ont été, dans l'ensemble, plus chaudes (*figures 41a, 41b, 41c*).

Les mois d'août et juillet 1994 ont été plus chauds que la normale. Aux mois d'été 1994, la température maximale moyenne a été nettement supérieure à la normale climatique alors que les mois d'été 1995 ont été, dans l'ensemble, moins chauds.

L'insolation annuelle a été d'environ de 3122 heures et de 2974 heures en 1994 et 1995 respectivement. La durée d'insolation varie de 181 heures au mois de décembre 1994 à plus de 381 heures en juillet 1995.

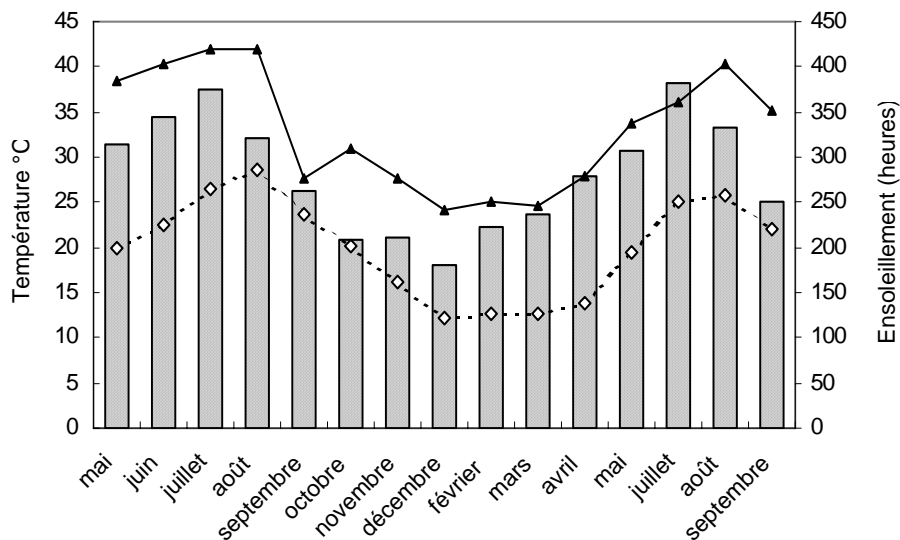


Figure 40 : Moyenne mensuelle des températures maximales absolues (trait plein), les températures moyennes (tiret) et d'insolations (en histogrammes)

À la latitude d'Alger, la radiation solaire est disponible et suffisante durant plusieurs mois de l'année pour initier les réactions photochimiques. À signaler que les flux lumineux les plus intenses sont relevés au moment du solstice d'été dans les zones à climat méditerranéen chaud ; aux 35<sup>es</sup> degrés de la latitude [91, 154].

Les relevés météorologiques de la période d'étude indiquent les vents dominant de directions Nord, Nord-Est et Nord-Ouest.

Vu la complexité des processus physico-chimiques de formation et de transport de l'ozone, vu également l'influence des paramètres météorologiques très complexe sur les niveaux d'ozone, l'interprétation de ces données est faite avec précaution.

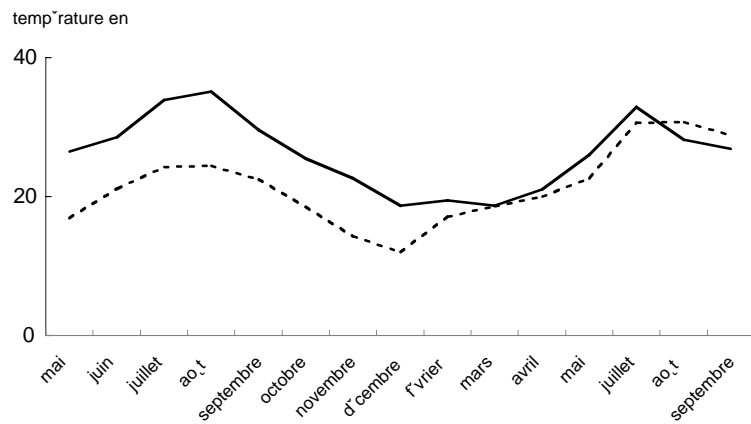


Figure 41a : Variation des températures moyennes maximales mensuelles de mai 1994 à septembre 1995 (trait plein) et des moyennes maximales mensuelles (1975-1984) (tiret)

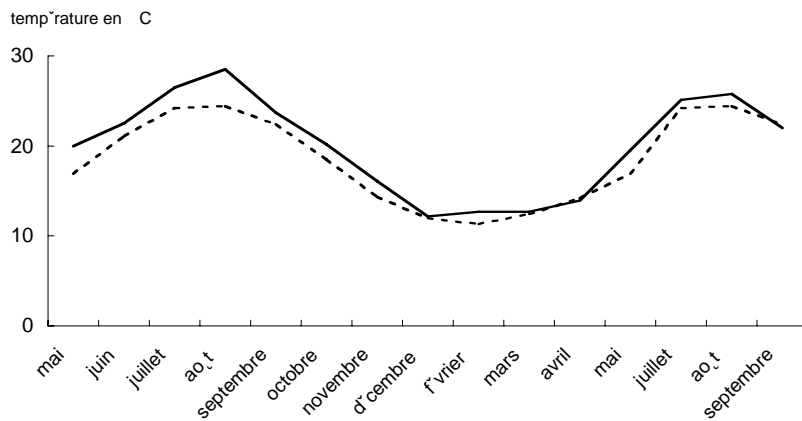


Figure 41b : Variation des températures moyennes mensuelles de mai 1994 à septembre 1995 (trait plein) et des moyennes mensuelles (1975-1984) (tiret)

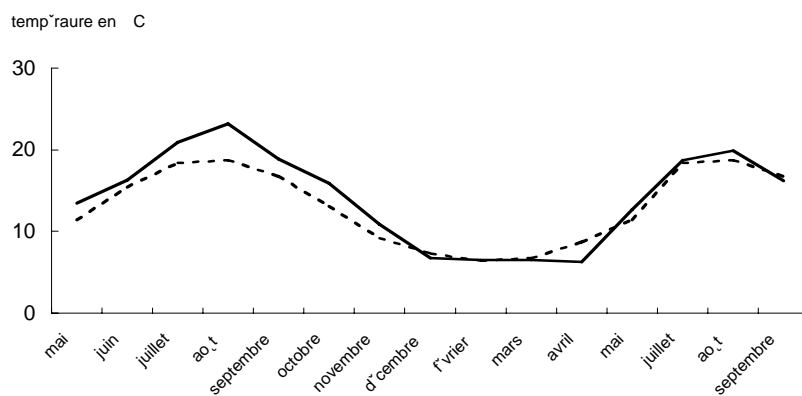


Figure 41c : Variation des températures moyennes minimales mensuelles de mai 1994 à septembre 1995 (trait plein) et des moyennes minimales mensuelles (1975-1984) (tiret)

## VIII- 1 VARIATION DES CONCENTRATIONS HORAIRES D'OZONE AVEC LA VITESSE DU VENT

L'influence de la vitesse du vent sur l'évolution d'ozone, illustrée en *figure 42*, se manifeste de la façon suivante :

- La concentration horaire en ozone semble augmenter à mesure que la vitesse du vent augmente, cette augmentation s'observe jusqu'à une vitesse du vent de 7 à 8 m/s.
- La plupart des teneurs élevées observées dépassant 90 ppb correspondent à des vitesses de vent allant de 3 à 7 m/s.
- Quant à l'occurrence possible des niveaux élevés pour des vitesses de vent inférieures à 3 m/s sont rares.
- Les vitesses du vent inférieures à 1 m/s (situation stagnante) induisent à l'enregistrement de faibles concentrations en ozone.
- La proportion de faibles concentrations en ozone diminue pour des vitesses de vent élevées.
- Alors pour les faibles vitesses et les grandes vitesses du vent correspondaient des faibles niveaux d'ozone.

Ainsi les fortes teneurs mesurées sur le site de prélèvement résultent de l'activité photochimique sur les oxydes d'azote et les hydrocarbures qui a lieu lors du transport des masses d'air riches en ozone et précurseurs émis à la périphérie du site. L'ozone et les précurseurs sont considérés comme des polluants troposphériques facilement transportables.

À des vitesses de vent très élevées, le panache urbain riche en ozone et précurseurs est transporté au-delà du site et que l'effet photochimique ne sera ressenti qu'à des distances plus éloignées. La longue durée de vie de l'ozone (de plusieurs jours) dans la troposphère lui permet de parcourir des distances de plusieurs dizaines de kilomètres.

Par ailleurs, on montre, par les résultats donnés en tableau 8, la croissance de la concentration moyenne d'ozone avec la vitesse du vent. Plus le temps de séjours est court, plus la proportion de l'ozone augmente.

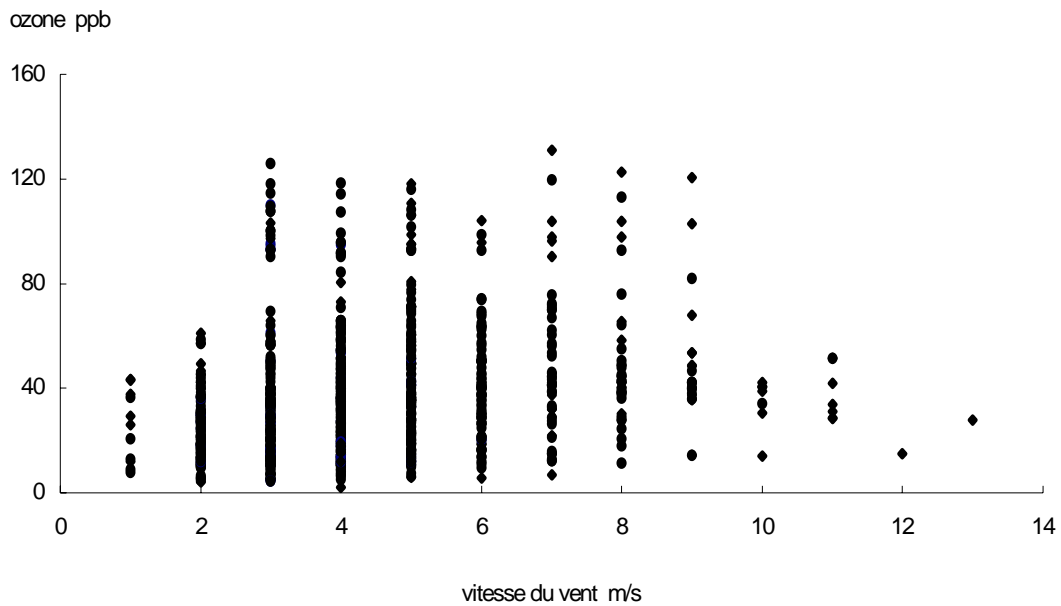


Figure 42 : Evolution des concentrations horaires d’ozone avec la vitesse du vent

Tableau 8 : Répartition de la concentration moyenne suivant les classes de vitesses du vent

Classes de vitesses	Concentration moyenne (ppb)	Concentration maximale (ppb)
Classe 1 : 1 et 2 m/s	25	61
Classe 2 : 3 m/s	32	126
Classe 3 : 4 m/s	36	118
Classe 4 : 5 et 6 m/s	42	118
Classe 5 : 7 à 9 m/s	46	131
Classe 6 : > à 9 m/s	29	52

On juge, ainsi, qu’il y a un apport de ce polluant par le transport et sa production photochimique lors du transport des précurseurs lorsque la trajectoire des masses d’air des zones fortement polluées riches en ozone et les précurseurs touche le site considéré.

Ce phénomène suggère que le maximum d’ozone, au-delà du site à des distances plus éloignées, dépassera probablement la valeur de 131 ppb enregistrée à El Madania. Une telle situation se produit par exemple au site de Dar El Beida [3, 5] où les teneurs

élevées en ozone résultaient de la production photochimique lors du transport des précurseurs sur une vingtaine de kilomètres à partir du trafic routier d'Alger - centre.

## **VIII- 2 VARIATION DES CONCENTRATIONS HORAIRES D'OZONE AVEC LA DIRECTION DU VENT**

Afin d'estimer l'origine des précurseurs qui induisent par transport des teneurs élevées en ozone, nous avons étudié l'évolution des teneurs horaires en fonction de la direction du vent.

Cette évolution illustrée en *figure 43*, montre une dépendance significative entre la concentration horaire élevée d'ozone et la direction du vent. La distribution de teneurs élevées indique des directions privilégiées Nord-Nord-Est (N-NE), Est-Nord-Est (E-NE), Nord-Ouest-Nord (NO-N), et la direction Nord (N). Ces directions correspondent à des vents transitant sur les centres urbains de la ville d'Alger à forte densité du trafic routier. Les précurseurs d'ozone issus du trafic routier et également de l'ozone se transportent facilement des centres urbains de la ville d'Alger vers El Madania et également vers d'autres quartiers périphériques.

Les vents Ouest (O), Ouest-Sud-Ouest (OSO) et Sud-Ouest (SO) engendrent aussi un niveau élevé d'ozone. Ces secteurs correspondent aux déplacements des masses d'air qui, en transitant sur Bir Mourad Rais - Hydra, Ben Aknoun transportent éventuellement des polluants précurseurs vers le site d'El Madania.

Enfin de faibles niveaux d'ozone sont enregistrés pour les directions Est-Sud-Est (ESE), Est (E) et Sud-Sud-Ouest (S-SO). Ces cas sont les vents qui transitent par les centres urbains de Birkhadem, d'El Anasser et de Hussein Dey.



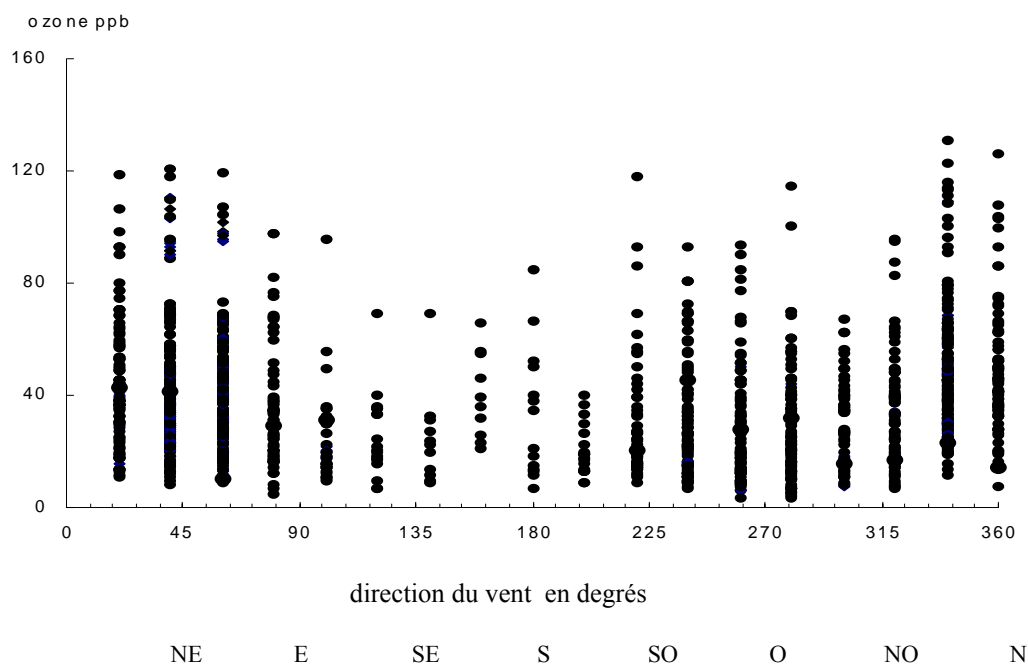


Figure 43 : Variation des concentrations horaires d’ozone avec la direction du vent

Le tableau 9 résume les directions de vent qui engendrent les teneurs les plus élevées en ozone. On constate que pour les deux régimes de vent dominant Nord et Nord-Est les concentrations moyennes sont les plus élevées.

Tableau 9 : Répartition de la concentration moyenne suivant la direction du vent donnée pour 8 secteurs de la rose du vent

Direction du vent	O <sub>3</sub> moyenne ppb	O <sub>3</sub> max. horaire ppb
Nord	46	131
Nord-Est	40	120
Est	25	96
Sud-Est	24	69
Sud	29	85
Sud-Ouest	31	118
Ouest	29	114
Nord-Ouest	32	96

Les concentrations en  $O_{3\max}$  et  $O_{3\text{moy}}$  sont 2 fois plus importantes par vent de Nord-Est et Nord que par vent de Sud-Est.

À noter qu'un grand nombre de faibles teneurs en ozone est enregistré pendant la période de grand calme (absence de vent) qui représente environ 59 % des mesures.

Les faibles teneurs d'ozone enregistrés peuvent être considérées comme un signe de pollution locale caractéristique du site. La concentration moyenne en ozone par vent calme est de 23 ppb. Ce résultat appelle à conclure que cette concentration peut être considérée comme le niveau moyen de pollution de fond d'ozone du site El Madania, et confirme l'influence des émissions des précurseurs émis à la périphérie du site sur le niveau de pollution de fond locale.

Il est impossible d'ignorer les autres facteurs, la vitesse du vent n'est qu'un des paramètres influençant les concentrations en ozone et ne constitue pas en soi une condition suffisante.

### **VIII- 3 VARIATION DES CONCENTRATIONS HORAIRES D'OZONE AVEC LA TEMPÉRATURE**

Le profil de l'influence de la température présentée en *figure 44* montre que :

- Les teneurs en ozone augmentent généralement avec la température.
- Les concentrations horaires d'ozone inférieures à 50 ppb sont observées pour des températures au-dessous de 15 °C.
- La proportion des teneurs élevées en ozone est plus importante pour des températures comprises entre 25 et 35 °C.
- Les teneurs en ozone supérieures à 90 ppb sont obtenues pour des températures supérieures à 25 °C.
- Pour des températures élevées, on enregistre parfois des teneurs relativement faibles en ozone. Cette situation est tout à fait normale et peut être expliquée par l'influence d'autres facteurs comme le vent qui agit en sens inverse de la température.

Ainsi dans le cas du site étudié, une température élevée n'induit pas toujours une teneur élevée en ozone ; la présence de masses d'air drainant les précurseurs d'ozone à partir du centre ville est requise.

Très souvent les températures extrêmes se produisent par vent du Sud qui n'entraîne pas d'importants précurseurs vers le site de mesure.

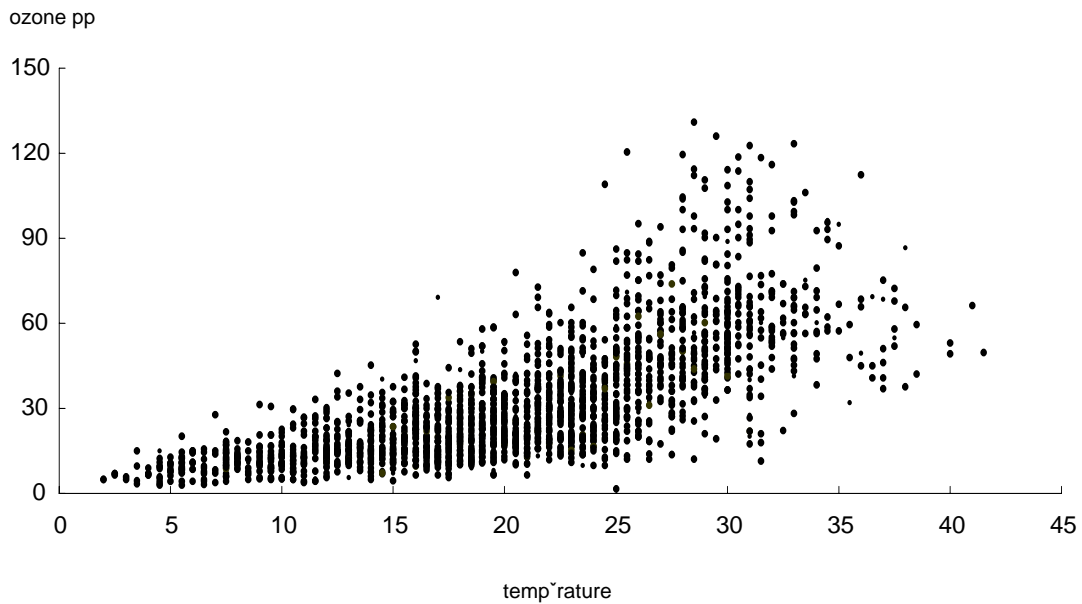


Figure 44 : Evolution des concentrations horaires d'ozone avec la température

En illustrant pour chaque température les concentrations moyennes en ozone (*figure 45*) on constate que les teneurs en ozone augmentent en fonction du carré de la température. En dessous de 20 °C l'influence de la température est relativement faible.

Une étude effectuée sur une station de mesure au Canada a abouti à des constatations similaires [51].

Tous les auteurs partagent cette conclusion qui est la plus forte influence de la température sur les niveaux d'ozone. Cette forte corrélation n'est pas surprenante, la température et la formation d'ozone dépendent directement d'un même facteur : la radiation solaire [6].

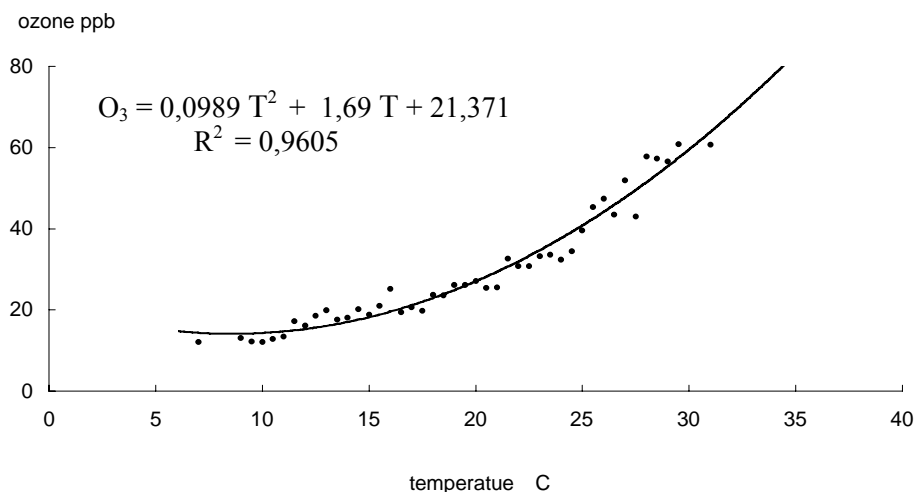


Figure 45 : Concentration moyenne d'ozone et la température

#### VIII- 4 DEPASSEMENTS ET LES PARAMÈTRES METEOROLOGIQUES

Le seuil horaire de 90 ppb est dépassé 125 heures réparties en 34 jours journées pendant la saison d'été, ces journées de dépassements ont été étudiées en fonction de la température et le vent (vitesse et direction). Les fréquences d'occurrences du seuil horaire pour chaque température et le vent sur la période considérée sont montrées en *figures 46 à 48*.

Comme indiqué sur la *figure 46*, on remarque une augmentation très significative des dépassements du seuil horaire avec la température.

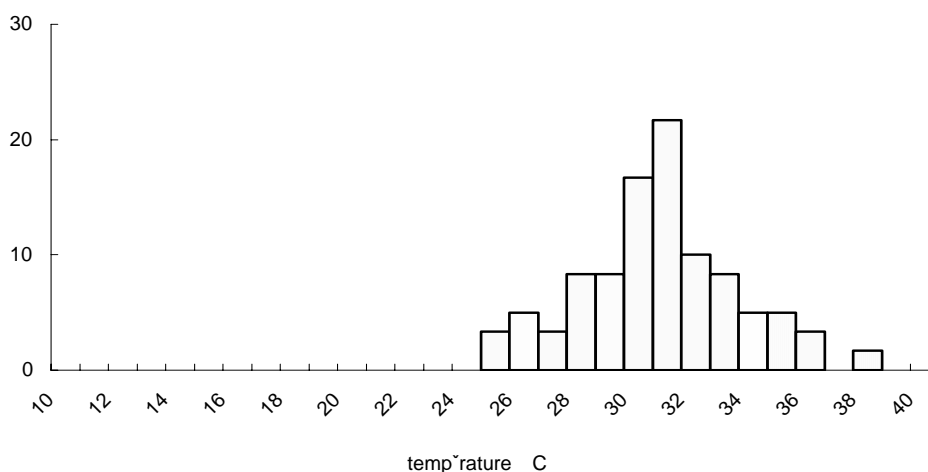


Figure 46 : Fréquence des concentrations horaires supérieures à 90 ppb avec la température

La majorité des dépassements se sont produits lorsque la température est comprise entre 25 et 38 ° C, le plus grand dépassement est produit à une température de 31 °C. Les dépassements sont très rares à des températures inférieures à 25 °C.

Naturellement, la température est faible et les concentrations horaires d’ozone restent faibles. Pour des températures élevées, on enregistre qu’un faible dépassement du seuil horaire, la température élevée n’induit pas toujours une teneur élevée en ozone.

Les dépassements de la norme horaire sont aussi dépendants de la direction du vent, la *figure 47* montre la fréquence des concentrations horaires supérieures à 90 ppb avec la direction du vent.

On observe que la fréquence de dépassement diminue très significativement quand on progresse du Nord-Est vers le Sud-Est.

Trois secteurs de pollution maximale Nord, Nord-Est et Est sont localisés. La majorité des dépassements se manifeste par vent Nord, Nord-Est et à un degré moindre par vent Est. L’analyse des données montre que 66 % de teneurs dépassant 90 ppb sont associées aux directions du vent Nord et Nord-Est.

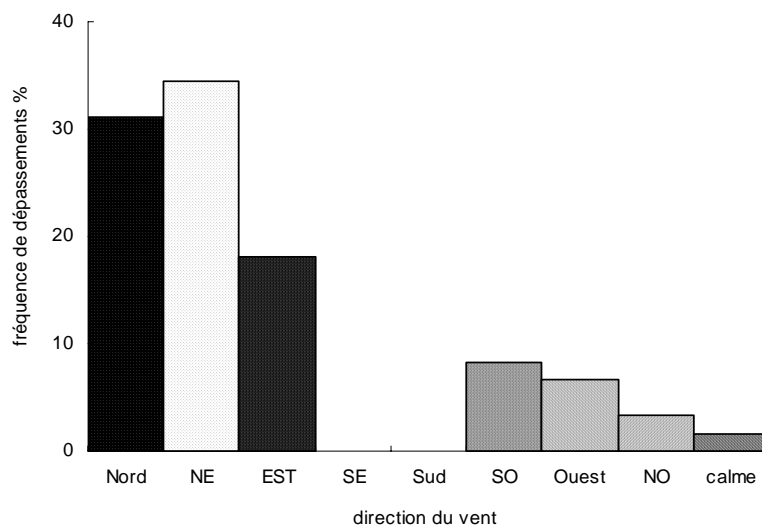


Figure 47 : Fréquence des concentrations horaires supérieures à 90 ppb avec la direction du vent

Les dépassements les plus faibles sont obtenus pour les directions Sud-Ouest, Ouest et Nord-Ouest. Pour ces directions, sauf pour le Sud et le Sud-Est, où aucun dépassement n'est observé, ont connu au moins 2 dépassements du seuil horaire. Ainsi par ces régimes du vent la pollution par l'ozone troposphérique diminue.

Par régime de vent calme, nous n'avons noté qu'un dépassement du seuil horaire de 90 ppb.

On constate par ailleurs les plus grandes fréquences de dépassement de 90 ppb correspondent à des vitesses du vent allant de 3 à 5 m/s (*figure 48*).

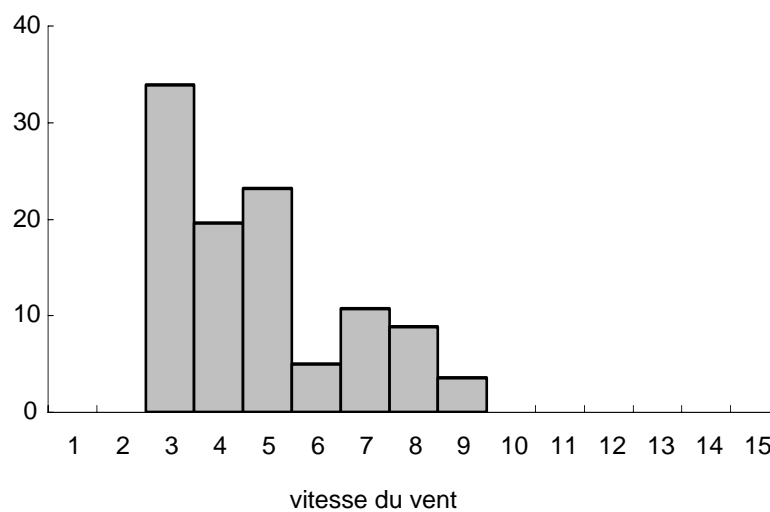


Figure 48 : Fréquence des concentrations horaires supérieures à 90 ppb avec la vitesse du vent

À signaler que généralement les vitesses du vent allant de 3 à 5 m/s sont associées fréquemment aux directions les plus fréquentes Nord et Nord-Est.

## VIII- 5 CONCLUSION

Les résultats des influences des paramètres météorologiques sur l'ozone montrent une étroite relation entre les valeurs de température et la teneur en ozone troposphérique.

Les teneurs horaires élevés sont observés pour des températures comprises entre 25 et 35 ° C.

Se trouvant, toutefois, sous les vents des milieux fortement urbanisés, le site El Madania est particulièrement exposé à la pollution par l'ozone troposphérique. On constate que, pour les deux régimes de vents dominants Nord et Nord-Est, les concentrations moyennes sont

les plus élevées. Ces régimes de vent font que ce site est balayé par les masses d'air qui en transitant sur le centre ville se chargent en  $\text{NO}_x$  et en HC. Ce panache urbain induit sous l'effet de radiations solaires une forte production d'ozone photochimique en périphérie de la ville.

Par ailleurs, l'influence des secteurs de vents Ouest (O), Ouest-sud-Ouest (OSO) et Sud-Ouest (SO) est très marquée sur le niveau de pollution de fond d'ozone. Ses secteurs engendrent un niveau élevé d'ozone. Ce sont les masses d'air qui, en transitant sur Bir Mourad Rais - Hydra, Ben Aknoun transportent éventuellement des polluants précurseurs vers le site.

On constate d'ailleurs, que la concentration moyenne en ozone par vent calme de 23 ppb peut être considérée comme le niveau moyen de pollution de fond d'ozone du site El Madania.

Enfin il faut souligner que l'influence des paramètres météorologiques est très complexe. Ils ont été individuellement étudiés et leurs interactions restent approximatives pour certains facteurs, car les paramètres varient de façon continue, et n'agissent pas séparément mais simultanément et leurs effets peuvent s'ajouter où se compenser.

## ***CHAPITRE IX***



## IX- ÉTUDE DES REGRESSIONS LINEAIRES SIMPLE ET MULTIPLE

Afin de mettre en évidence les interactions des différents paramètres météorologiques sur les teneurs horaires en ozone, nous avons étudié ces relations sous leurs aspects strictement statistiques au moyen d'analyse de régressions linéaires simple et multiple. Cette démarche permet de déterminer l'équation mathématique de la courbe de régression. De ce modèle, on pourra estimer les teneurs en ozone en fonction des paramètres choisis.

### IX- 1 ÉTUDE DE REGRESSION LINEAIRE SIMPLE

Dans cette partie, dans un premier temps, on met en évidence l'influence d'un seul paramètre météorologique sur la concentration d'O<sub>3</sub> et cela indépendamment de tous les autres paramètres.

Deux paramètres météorologiques disponibles ont été utilisés à savoir la température et la vitesse du vent refermant, respectivement, leurs valeurs journalières T<sub>max</sub>, T<sub>min</sub> et T<sub>moy</sub>. La distribution statistique des données qui font référence aux concentrations d'ozone, la température et la vitesse du vent sont fournies au *tableau 10*.

Tableau 10 : Distribution statistique des données météorologique et les concentrations d'ozone

Paramètres	Moyenne arithmétique	max.	min.	médiane	écart-type	
O <sub>3</sub> max	ppb	58	131	18	57	24
O <sub>3</sub> moy.	ppb	30	81	10	29	13
O <sub>3</sub> moy sur 8 h	ppb	44	110	13	42	19
T <sub>max</sub>	°C	26,0	41,7	7,7	25,7	6,2
T <sub>min</sub>	°C	15,3	29,8	2,0	16,7	6,2
T <sub>moy</sub>	°C	20,4	32,7	6,8	21,1	5,9
V <sub>max</sub>	m/s	5,8	13,0	0	5,0	2,1
V <sub>min</sub>	m/s	2,6	7,0	0	3,0	0,8
V <sub>moy</sub>	m/s	2,4	7,9	0,1	2,3	1,3

Les *figures 49 à 57* illustrent bien l'existence de relations de dépendance entre les concentrations d'ozone (O<sub>3</sub> max, O<sub>3</sub> moy. jour, O<sub>3</sub> moy) et les températures (T<sub>max</sub>, T<sub>min</sub>, et T<sub>moy</sub>).

Les résultats obtenus (*tableaux 11 et 12*) montrent de bonnes corrélations positives et très significatives. Des coefficients de corrélations linéaires assez élevés de plus de 0,68 au seuil de signification de 99 % sont obtenus. Ces coefficients de corrélation varient de 0,68 à 0,75.

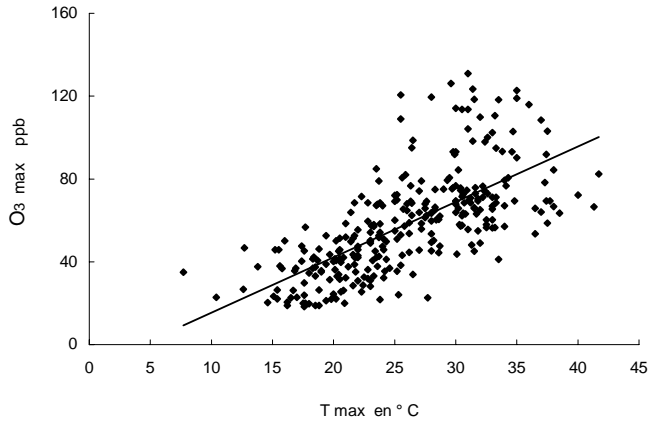


Figure 49 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  max et la température maximale journalière

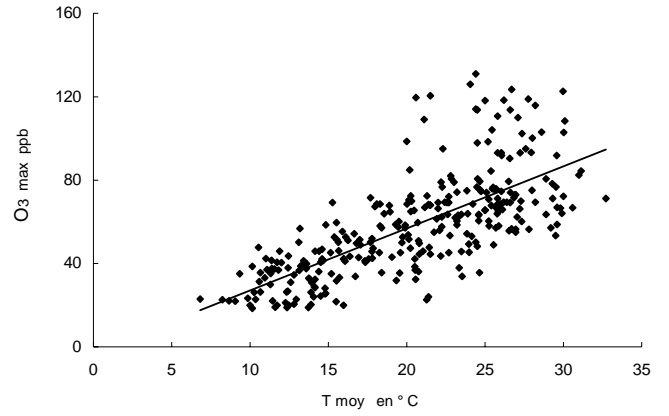


Figure 50 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  max et la température moyenne journalière

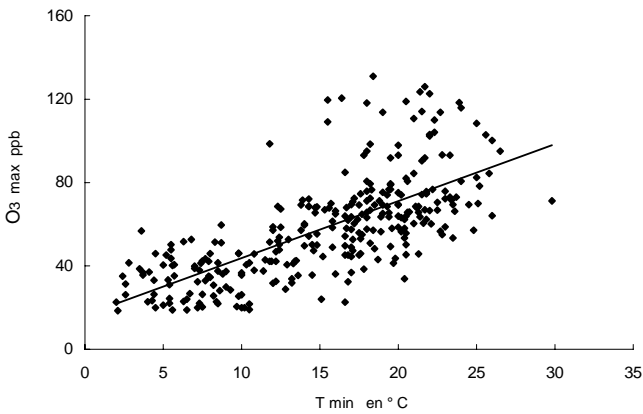


Figure 51 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  max et la température minimale journalière

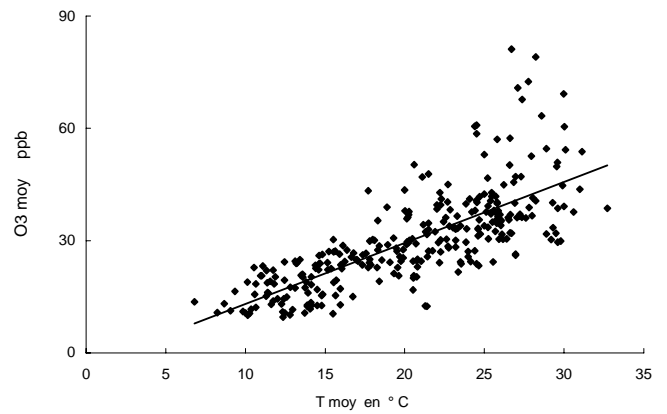


Figure 52 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  moy et la température moyenne journalière

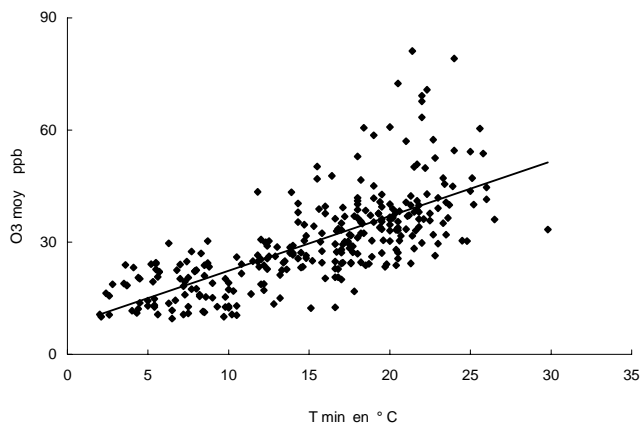


Figure 53 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  moy et la température minimale journalière

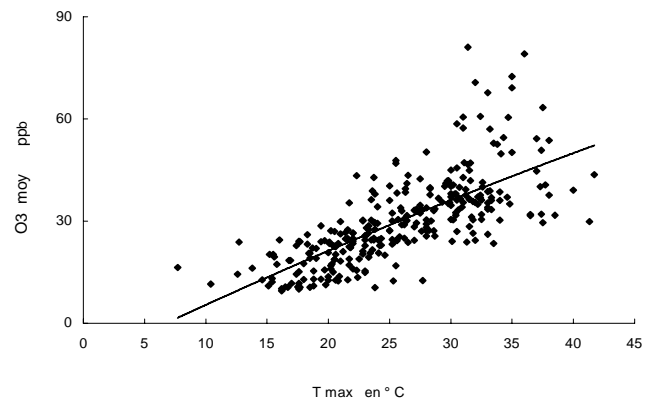


Figure 54 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  moy et la température maximale journalière

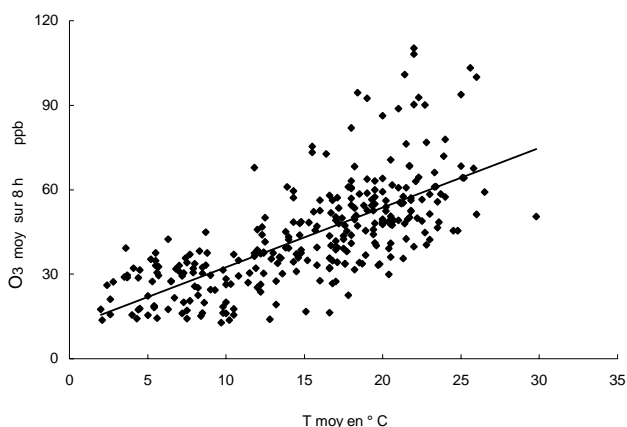


Figure 55 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  moy sur 8 h et la température moyenne journalière

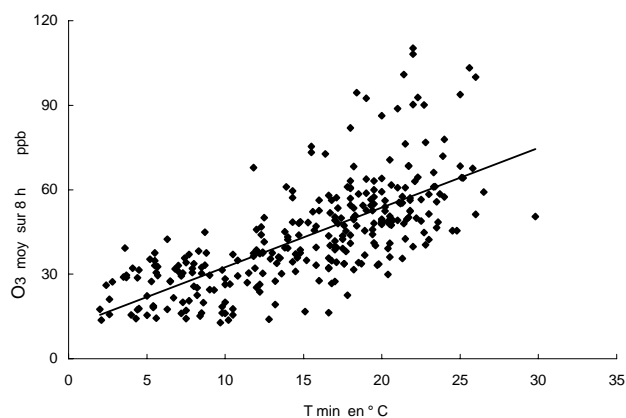


Figure 56 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  moy sur 8 h et la température minimale journalière

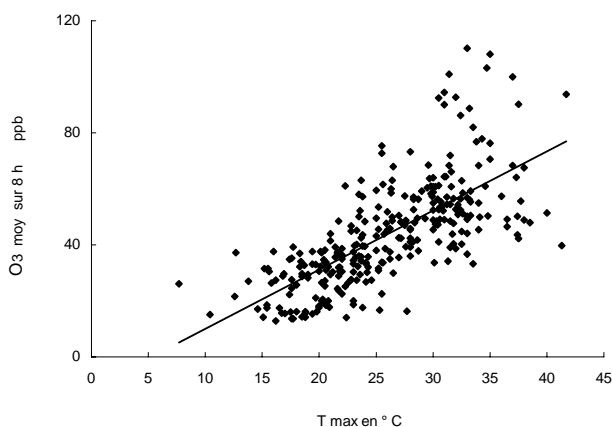


Figure 57 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  moy sur 8 h et la température maximale journalière

Les concentrations d’ozone et la température minimale sont, avec une grande surprise, fortement corrélées. En effet environ la moitié des modifications des concentrations en  $O_3$  max,  $O_3$  moy et  $O_3$  moy sur 8h s’expliquent par celle de la température  $T_{min}$ . Communément des taux autour de 50 % des variations de concentrations en  $O_3$  max,  $O_3$  moy et  $O_3$  moy sur 8h sont attribuables à la variation de la température  $T_{max}$  et  $T_{moy}$ . Ce taux indique que la qualité du modèle linéaire obtenu est relativement élevée. Les taux d’erreur sur l’estimation de l’ozone sont faibles.

En ce qui concerne les valeurs proches de coefficients de corrélations obtenues entre les concentrations d’ozone et la température, nous pouvons les expliquer par les dépendances très étroites entre les concentrations en  $O_3$  max, en  $O_3$  moy et  $O_3$  moy sur 8 h.

Il est à noter que la corrélation est moins bonne entre la température et la concentration en  $O_3$  très élevée. Ce résultat est particulièrement important, très souvent les températures extrêmes se produisent par vent sud. En réalité, les fortes concentrations et la température dépendent directement du même facteur.

Tableau 11 : Résultats des corrélations entre concentrations d'ozone et la température

	Coefficient de Corrélation $r$	Coefficient de détermination $r^2$	Droite de régression (n= 298)	Erreur d'estimation ppb
Corrélation entre la température maximale et les concentrations d'ozone				
$O_3 \text{ max}$	0,683	0,467	$O_{3max} (ppb) = 2,675 T_{max} - 11,329$	17,807
$O_3 \text{ moy}$	0,721	0,519	$O_{3moy} (ppb) = 1,4756 T_{max} - 8,2377$	8,848
$O_3 \text{ moy sur } 8 \text{ h}$	0,703	0,494	$O_{3moy \text{ sur } 8h} (ppb) = 2,1112 T_{max} - 11,093$	13,324
Corrélation entre la température moyenne et les concentrations d'ozone				
$O_3 \text{ max}$	0,717	0,514	$O_{3max} (ppb) = 2,9788 T_{moy} - 2,6813$	17,008
$O_3 \text{ moy}$	0,750	0,562	$O_{3moy} (ppb) = 1,6301 T_{moy} - 3,2046$	8,442
$O_3 \text{ moy sur } 8 \text{ h}$	0,737	0,544	$O_{3moy \text{ sur } 8h} (ppb) = 2,3521 T_{moy} - 4,2993$	12,64
Corrélation entre la température minimale et les concentrations d'ozone				
$O_3 \text{ max}$	0,694	0,482	$O_{3max} (ppb) = 2,7338 T_{min} + 16,353$	17,552
$O_3 \text{ moy}$	0,710	0,504	$O_{3moy} (ppb) = 1,4613 T_{min} + 7,7423$	8,99
$O_3 \text{ moy sur } 8 \text{ h}$	0,701	0,491	$O_{3moy \text{ sur } 8h} (ppb) = 2,1668 T_{min} + 11,37$	13,362

Tableau 12 : Coefficients de corrélation linéaires entre la température et les niveaux d’ozone et les limites de l’intervalle de confiance du coefficient de corrélation

Corrélation ...entre...	Coefficient de corrélation r	Les limites de l’intervalle de confiance du coefficient au seuil de 99 %
$O_3 \text{ max}, T_{\text{max}}$	0,683	0,602 à 0,764
$O_3 \text{ moy sur 8 h..} T_{\text{max}}$	0,721	0,649 à 0,793
$O_3 \text{ moy}, T_{\text{max}}$	0,703	0,627 à 0,779
$O_3 \text{ max}, T_{\text{min}}$	0,694	0,616 à 0,772
$O_3 \text{ moy sur 8 h..} T_{\text{min}}$	0,701	0,624 à 0,778
$O_3 \text{ moy}, T_{\text{min}}$	0,710	0,635 à 0,785
$O_3 \text{ max}, T_{\text{moy}}$	0,717	0,644 à 0,790
$O_3 \text{ moy sur 8 h..} T_{\text{moy}}$	0,750	0,684 à 0,816
$O_3 \text{ moy}, T_{\text{moy}}$	0,737	0,668 à 0,806

Plusieurs auteurs [94,155-158] ont trouvé que les pics horaires journaliers d’ozone sont bien corrélés avec les températures maximales journalières. En milieu extra-urbain à Québec, les résultats ont montré que le coefficient de corrélation entre les concentrations d’ozone et la température maximale ne peut que rarement expliquer plus de la moitié de la variance [159].

Les figures 58 à 66 présentent les relations entre les concentrations en  $O_3 \text{ max}$ ,  $O_3 \text{ moy}$  et  $O_3 \text{ moy sur 8 h}$  et la vitesse du vent  $V_{\text{max}}$ ,  $V_{\text{min}}$ , et  $V_{\text{moy}}$ .

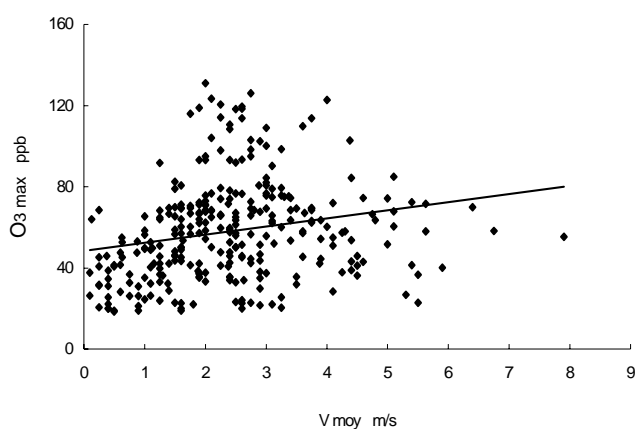


Figure 58 : Corrélation entre la concentration en  $O_3 \text{ max}$  et la vitesse moyenne journalière

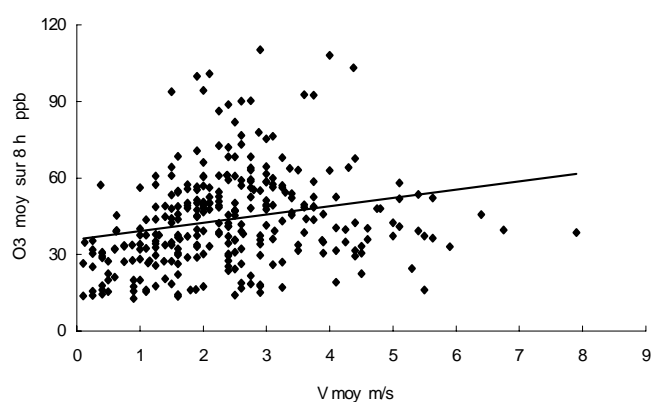


Figure 59 : Corrélation entre la concentration en  $O_3 \text{ moy sur 8h}$  et la vitesse moyenne journalière

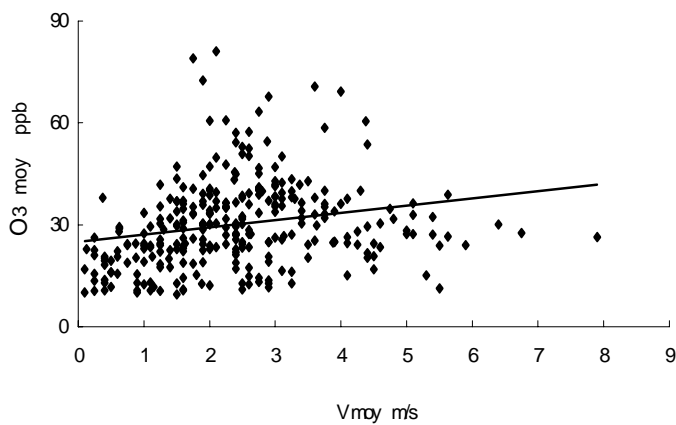


Figure 60 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  moy et la vitesse moyenne journalière

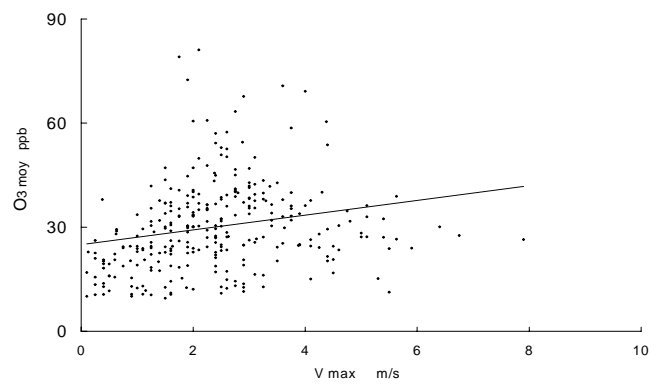


Figure 61 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  moy et la vitesse maximale journalière

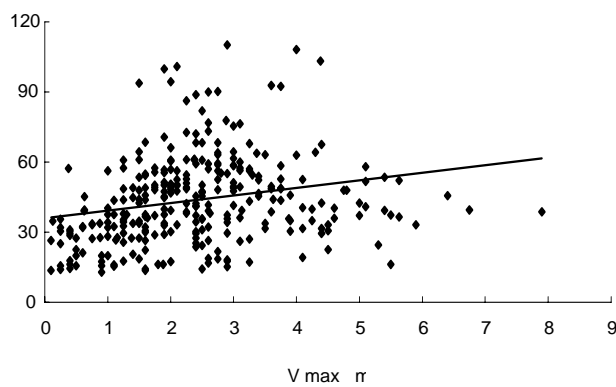


Figure 62 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  moy sur 8h et la vitesse maximale journalière

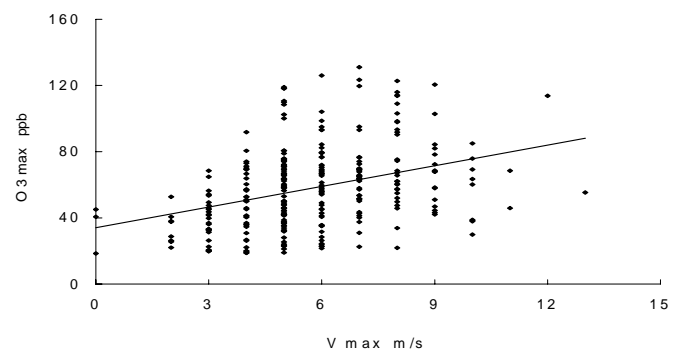


Figure 63 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  max et la vitesse maximale journalière

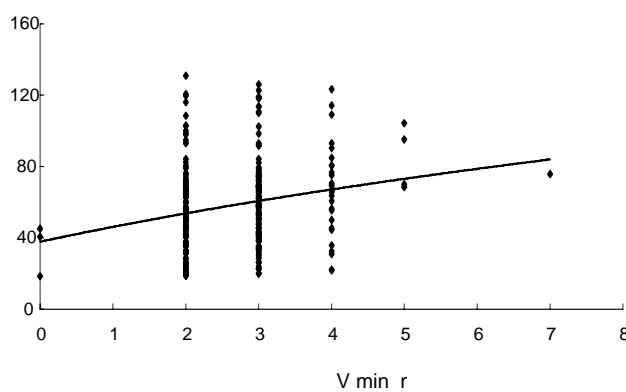


Figure 64 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  max et la vitesse minimale journalière

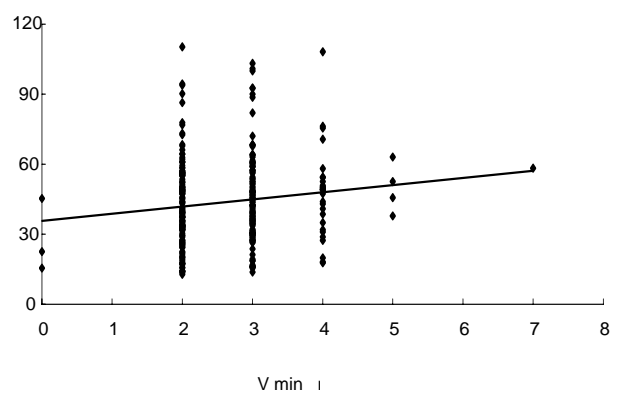


Figure 65 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  moy sur 8 h et la vitesse minimale journalière

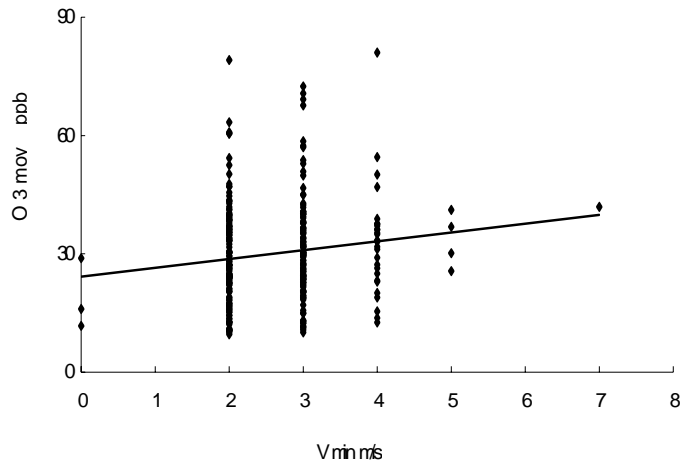


Figure 66 : Corrélation entre la concentration en  $O_3$  moy et la vitesse minimale journalière

Le coefficient de corrélation linéaire, la droite de régression et l'erreur type de l'estimation établis sont reportés dans les *tableaux 13 et 14*.

Les concentrations d' $O_3$  sont révélées significativement corrélées avec la vitesse du vent maximale et la vitesse moyenne mais également avec la vitesse minimale journalière. Les coefficients de corrélations varient entre 0,119 et 0,349.

Les meilleures corrélations sont obtenues pour les couples de vitesse maximale et les concentrations en  $O_3$ . Par ailleurs ces corrélations obtenues, pour ces différents couples, ne peuvent expliquer plus d'un huitième de la variance.

La vitesse du vent n'est qu'un des paramètres influençant les concentrations en ozone et ne constitue pas en soi une condition suffisante. Comme l'ozone est polluant secondaire, la pollution qu'il cause est un phénomène d'ensemble.

Sur la relation de la vitesse du vent avec les niveaux d'ozone, nous avons relevé dans les travaux étrangers des résultats divergents. Plusieurs auteurs [9, 82, 84, 160] ont signalé une anti-corrélation entre la concentration en ozone et la vitesse du vent. Le cas inverse a été constaté dans l'étude [94], où une élévation de l'ozone est associée à la vitesse du vent. Alors que les auteurs [124] ont montré que la vitesse du vent n'influe que peu les teneurs en ozone.

Il reste à étudier si l'introduction de la forme polynomiale peut améliorer les performances du modèle linéaire. Le test de la statistique F pour le niveau de signification  $p = 0,05$  montre que les équations de régressions paraboliques fournies dans le *tableau 15* décrivent les relations de manière adéquate.

Tableau 13 : Résultats des relations entre les concentrations d'ozone et la vitesse du vent

	Coefficient de Corrélation $r$	Coefficient de détermination $r^2$	Droite de régression	Erreur d'estimation ppb
Corrélation entre la vitesse du vent maximale et les concentrations d'ozone				
$O_{3\ max}$	0,349	0,1222	$O_{3\max} (ppb) = 4,151 V_{max} + 34,131$	22,86
$O_{3\ moy}$	0,306	0,0933	$O_{3\moy} (ppb) = 1,896 V_{max} + 9,166$	12,15
$O_{3\ moy\ sur\ 8\ h}$	0,312	0,0975	$O_{3\moy\ sur\ 8h} (ppb) = 2,844 V_{max} + 27,358$	17,79
Corrélation entre la vitesse du vent moyenne et les concentrations d'ozone				
$O_{3\ max}$	0,213	0,0475	$O_{3\max} (ppb) = 4,0126 V_{moy} + 48,365$	23,82
$O_{3\ moy}$	0,216	0,0468	$O_{3\moy} (ppb) = 2,0764 V_{moy} + 25,09$	12,44
$O_{3\ moy\ sur\ 8\ h}$	0,239	0,0528	$O_{3\moy\ sur\ 8h} (ppb) = 3,246 V_{moy} + 35,917$	18,22
Corrélation entre la vitesse du vent minimale et les concentrations d'ozone				
$O_{3\ max}$	0,220	0,0485	$O_{3\max} (ppb) = 6,757 V_{min} + 40,242$	23,80
$O_{3\ moy}$	0,139	0,0194	$O_{3\moy} (ppb) = 2,2348 V_{min} + 24,199$	12,63
$O_{3\ moy\ sur\ 8\ h}$	0,119	0,0141	$O_{3\moy\ sur\ 8h} (ppb) = 2,799 V_{min} + 36,36$	18,59



Tableau 14 : Coefficients de corrélation linéaires entre la vitesse du vent et les niveaux d’ozone et les limites de l’intervalle de confiance du coefficient de corrélation

Corrélation ...entre...	Coefficient de corrélation r	Les limites de l’intervalle de confiance du coefficient au seuil de 99 %
$O_{3\ max}, V_{max}$	0,349	0,216 à 0,482
$O_{3\ moy\ sur\ 8\ h}, V_{max}$	0,312	0,178 à 0,448
$O_{3\ moy}, V_{max}$	0,306	0,169 à 0,443
$O_{3\ max}, V_{min}$	0,220	0,076 à 0,364
$O_{3\ moy\ sur\ 8\ h}, V_{min}$	0,119	0,005 à 0,233 (seuil de 95 %)
$O_{3\ moy}, V_{min}$	0,139	0,025 à 0,253 (seuil de 95 %)
$O_{3\ max}, V_{moy}$	0,213	0,069 à 0,357
$O_{3\ moy\ sur\ 8\ h}, V_{moy}$	0,239	0,097 à 0,381
$O_{3\ moy}, V_{moy}$	0,216	0,072 à 0,360

Nous constatons pour la température que le modèle de régression parabolique est du deuxième ordre. Les coefficients de corrélations et les taux d’erreurs sur l’estimation de la concentration en  $O_3$  obtenus ne diffèrent pas de ceux de la régression simple. Par ailleurs, le modèle de régression parabolique du troisième ordre donne une amélioration significative pour la vitesse du vent moyenne. Les coefficients de corrélations dans ce modèle varient entre 0,128 et 0,403.

C’est claire, que la température et la vitesse du vent n’influent pas chacun seul sur les teneurs en ozone mais en combinaison avec d’autres paramètres.

## IX- 2 ÉTUDE DE REGRESSION LINEAIRE MULTIPLE

Comme les concentrations d’ $O_3$  peuvent rarement être expliquées à l’aide d’un seul paramètre météorologique, on essaie d’expliquer les concentrations d’ $O_3$  par des régressions multiples qui font intervenir plusieurs paramètres météorologiques à la fois. À des fins de simplicité, on considère que les paramètres météorologiques interviennent de façon linéaire.

Tableau 15 : Coefficients de corrélations et les équations de régressions paraboliques entre les concentrations d’ozone et les paramètres météorologiques

Variables	r	Équation de régression parabolique	Erreur d’estimation ppb
$O_3 \text{ max}, T_{\text{max}}$	0,686 ( 0,683 )	$- 0,033 T_{\text{max}}^2 + 4,384 T_{\text{max}} - 32,272$	17,77 (17,81 )
$O_3 \text{ max}, T_{\text{moy}}$	0,718 (0,717 )	$- 0,031 T_{\text{moy}}^2 + 4,187 T_{\text{moy}} - 13,616$	17,01 (17,01)
$O_3 \text{ max}, T_{\text{min}}$	0,695 ( 0,694)	$0,0204 T_{\text{min}}^2 + 2,153 T_{\text{min}} + 19,69$	17,56 (17,55)
$O_3 \text{ max}, V_{\text{max}}$	0,382 (0,349 )	$- 0,054 V_{\text{max}}^3 + 0,4354 V_{\text{max}}^2 + 5,616 V_{\text{max}} + 32,272$	22,62 (22,86)
$O_3 \text{ max}, V_{\text{moy}}$	0,395 ((0,213 )	$0,601 V_{\text{moy}}^3 - 8,696 V_{\text{moy}}^2 + 35,76 V_{\text{moy}} + 20,462$	22,50 (23,82)
$O_3 \text{ max}, V_{\text{min}}$	0,221 (0,220)	$0,0133 V_{\text{min}}^3 - 0,3883 V_{\text{min}}^2 + 8,695 V_{\text{min}} + 37,857$	23,86 (23,86)
$O_3 \text{ moy}, T_{\text{max}}$	0,721 ( 0,721)	$- 0,0052 T_{\text{max}}^2 + 1,744 T_{\text{max}} - 11,525$	8,86 (8,85)
$O_3 \text{ moy}, T_{\text{moy}}$	0,751 ( 0,750)	$0,0135 T_{\text{moy}}^2 + 1,096 T_{\text{moy}} + 1,655$	8,45 (8,44)
$O_3 \text{ moy}, T_{\text{min}}$	0,713 (0,710 )	$0,0234 T_{\text{min}}^2 + 0,793 T_{\text{min}} + 11,579$	8,96 (8,99 )
$O_3 \text{ moy}, V_{\text{max}}$	0,335 (0,305)	$- 0,0252 V_{\text{max}}^3 + 0,2085 V_{\text{max}}^2 + 2,509 V_{\text{max}} + 14,558$	12,06 (12,15)
$O_3 \text{ moy}, V_{\text{moy}}$	0,402 (0,216)	$0,266 V_{\text{moy}}^3 - 4,147 V_{\text{moy}}^2 + 17,96 V_{\text{moy}} + 10,648$	11,72 (12,44)
$O_3 \text{ moy}, V_{\text{min}}$	0,147 (0,139)	$0,145 V_{\text{min}}^3 - 1,621 V_{\text{min}}^2 + 7,468 V_{\text{min}} + 19,215$	12,15 (12,63)
$O_3 \text{ moy sur } 8h, T_{\text{max}}$	0,703 ( 0,703 )	$- 0,006 T_{\text{max}}^2 + 2,411 T_{\text{max}} - 14,764$	13,34 (13,32)
$O_3 \text{ moy sur } 8h, T_{\text{moy}}$	0,738 ( 0,737 )	$0,0175 T_{\text{moy}}^2 + 1,656 T_{\text{moy}} + 1,997$	12,66 (12,64 )
$O_3 \text{ moy sur } 8h, T_{\text{min}}$	0,706 (0, 701 )	$0,0402 T_{\text{min}}^2 + 0,973 T_{\text{min}} + 17,944$	13,30 (13,36 )
$O_3 \text{ moy sur } 8h, V_{\text{max}}$	0,335 (0,312)	$-0,033 V_{\text{max}}^3 + 0,2675 V_{\text{max}}^2 + 3,647 V_{\text{max}} + 21,388$	17,70 (17,78)
$O_3 \text{ moy sur } 8h, V_{\text{moy}}$	0,403 (0,239)	$0,3695 V_{\text{moy}}^3 - 5,8614 V_{\text{moy}}^2 + 25,78 V_{\text{moy}} + 15,398$	17,19 (18,22)
$O_3 \text{ moy sur } 8h, V_{\text{min}}$	0,128 (0,119 )	$0,229 V_{\text{min}}^3 - 2,493 V_{\text{min}}^2 + 10,693 V_{\text{min}} + 29,014$	18,63 ( 18,59)

Nous avons dégagé l'existence d'une liaison serrée entre les concentrations d'ozone, la température et la vitesse moyenne.

Les meilleures corrélations sont obtenues pour :

$$O_{3\text{moy}} (\text{ppb}) = 1,574 T_{\text{moy}} + 0,531 V_{\text{max}} - 5,108 \quad (\text{R} = 0,754)$$

ou  $O_{3\text{moy}} (\text{ppb}) = 1,596 T_{\text{moy}} + 0,788 V_{\text{moy}} - 4,41 \quad (\text{R} = 0,754)$

$$O_{3\text{moy sur } 8\text{h}} (\text{ppb}) = 2,256 T_{\text{moy}} + 0,886 V_{\text{max}} - 7,473 \quad (\text{R} = 0,743)$$

ou  $O_{3\text{moy sur } 8\text{h}} (\text{ppb}) = 2,296 T_{\text{moy}} + 1,320 V_{\text{moy}} - 6,323 \quad (\text{R} = 0,743)$

$$O_{3\text{max}} (\text{ppb}) = 2,812 T_{\text{moy}} + 1,712 V_{\text{max}} - 9,252 \quad (\text{R} = 0,733)$$

Les coefficients de corrélations multiples varient entre 0,733 et 0,754. La concentration d'ozone, estimée par ces équations, est impliquée d'une erreur ne dépasse pas environ 17 ppb.

La température et la vitesse du vent seules ne suffisent pas à prévoir avec une très bonne approximation les niveaux horaires réels d'ozone. D'autres paramètres, comme l'ensoleillement, la hauteur de la couche de mélange et le taux d'humidité doivent être inclus dans le modèle de régression linéaire. Enfin, le modèle doit tenir compte de tous les facteurs qui exercent une influence primordiale sur le processus formation-destruction-transport.

Enfin, afin de mettre en évidence d'éventuelles influences de la température moyenne mensuelle, la vitesse du vent moyenne mensuelle et l'insolation (heures) mensuelle sur la concentration moyenne mensuelle ( $O_{3\text{ moy mens}}$ ), nous avons étudié la relation suivante :

- $O_{3\text{ moy mens}}, T_{\text{moy mens}}, V_{\text{moy mens}}, Ins_{\text{ moy mens}}$

La droite de régression, pour les concentrations moyennes des 15 mois, est représentée par l'équation pour le niveau de signification  $p = 0,01$  :

Tableau 16 : Coefficients de corrélation multiples et les équations de régressions entre  $O_3$  ma et les paramètres météorologiques

Variables	Coefficient de corrélation (seuil de signification 99 %)	Équation de régression	Erreur d'estimation ppb
$O_3$ max, $T_{max}$ , $V_{max}$	0,702	$O_3$ max = 2,456 $T_{max}$ + 2,306 $V_{max}$ - 19,095	17,41
$O_3$ max, $T_{max}$ , $V_{moy}$	0,689	$O_3$ max = 2,581 $T_{max}$ + 2,447 $V_{moy}$ - 14,887	17,72
$O_3$ max, $T_{max}$ , $V_{min}$	0,683	$O_3$ max = 2,577 $T_{max}$ + 3,084 $V_{min}$ - 16,998	17,84
$O_3$ max, $T_{moy}$ , $V_{max}$	0,733	$O_3$ max = 2,81 $T_{moy}$ + 1,71 $V_{max}$ - 9,25	16,62
$O_3$ max, $T_{moy}$ , $V_{moy}$	0,725	$O_3$ max = 2,928 $T_{moy}$ + 1,557 $V_{moy}$ - 5,505	16,84
$O_3$ max, $T_{moy}$ , $V_{min}$	0,724	$O_3$ max = 2,929 $T_{moy}$ + 2,389 $V_{min}$ - 8,066	16,85
$O_3$ max, $T_{min}$ , $V_{max}$	0,696	$O_3$ max = 2,506 $T_{min}$ + 1,712 $V_{max}$ + 9,868	17,54
$O_3$ max, $T_{min}$ , $V_{moy}$	0,684	$O_3$ max = 2,648 $T_{min}$ + 0,729 $V_{moy}$ + 15,793	17,84
$O_3$ max, $T_{min}$ , $V_{min}$	0,694	$O_3$ max = 2,619 $T_{min}$ + 3,882 $V_{min}$ + 7,776	17,59

Tableau 17 : Coefficients de corrélation multiples et les équations de régressions entre  $O_3$  moy et les paramètres météorologiques

Variables	Coefficient de corrélation (seuil de signification 99 %)	Équation de régression	Erreur d'estimation ppb
$O_3$ moy, $T_{max}$ , $V_{max}$	0,720	$O_3$ moy = 1,407 $T_{max}$ + 0,838 $V_{max}$ - 11,278	8,70
$O_3$ moy, $T_{max}$ , $V_{moy}$	0,732	$O_3$ moy = 1,441 $T_{max}$ + 1,252 $V_{moy}$ - 10,358	8,71
$O_3$ moy, $T_{max}$ , $V_{min}$	0,721	$O_3$ moy = 1,472 $T_{max}$ + 0,136 $V_{min}$ - 8,513	8,86
$O_3$ moy, $T_{moy}$ , $V_{max}$	0,754	$O_3$ moy = 1,574 $T_{moy}$ + 0,531 $V_{max}$ - 5,108	8,39
$O_3$ moy, $T_{moy}$ , $V_{moy}$	0,754	$O_3$ moy = 1,596 $T_{moy}$ + 0,788 $V_{moy}$ - 4,41	8,39
$O_3$ moy, $T_{moy}$ , $V_{min}$	0,750	$O_3$ moy = 1,636 $T_{moy}$ - 0,205 $V_{min}$ - 2,780	8,46
$O_3$ moy, $T_{min}$ , $V_{max}$	0,714	$O_3$ moy = 1,405 $T_{min}$ + 0,529 $V_{max}$ + 5,565	8,95
$O_3$ moy, $T_{min}$ , $V_{moy}$	0,710	$O_3$ moy = 1,442 $T_{min}$ + 0,338 $V_{moy}$ + 7,222	9,00
$O_3$ moy, $T_{min}$ , $V_{min}$	0,711	$O_3$ moy = 1,450 $T_{min}$ + 6,640 $V_{min}$ + 6,228	8,99

Tableau 18 : Coefficients de corrélation multiples et les équations de régressions entre  $O_3$  moy sur 8h et les paramètres météorologiques

Variables	Coefficient de corrélation (seuil de signification 99 %)	Équation de régression	Erreur d'estimation ppb
$O_3$ moy sur 8 h, $T_{max}$ , $V_{max}$	0,717	$O_3$ moy sur 8 h = 2,002 $T_{max}$ + 1,338 $V_{max}$ - 15,951	13,01
$O_3$ moy sur 8 h, $T_{max}$ , $V_{moy}$	0,716	$O_3$ moy sur 8 h = 2,056 $T_{max}$ + 1,998 $V_{moy}$ - 14,476	13,08
$O_3$ moy sur 8 h, $T_{max}$ , $V_{min}$	0,703	$O_3$ moy sur 8 h = 2,116 $T_{max}$ - 0,217 $V_{min}$ - 10,653	13,35
$O_3$ moy sur 8 h, $T_{moy}$ , $V_{max}$	0,743	$O_3$ moy sur 8 h = 2,256 $T_{moy}$ + 0,886 $V_{max}$ - 7,473	12,55
$O_3$ moy sur 8 h, $T_{moy}$ , $V_{moy}$	0,743	$O_3$ moy sur 8 h = 2,296 $T_{moy}$ + 1,320 $V_{moy}$ - 6,323	12,55
$O_3$ moy sur 8 h, $T_{moy}$ , $V_{min}$	0,738	$O_3$ moy sur 8 h = 2,372 $T_{moy}$ - 0,739 $V_{min}$ - 2,768	12,65
$O_3$ moy sur 8 h, $T_{min}$ , $V_{max}$	0,706	$O_3$ moy sur 8 h = 2,023 $T_{min}$ + 0,875 $V_{max}$ + 7,769	13,28
$O_3$ moy sur 8 h, $T_{min}$ , $V_{moy}$	0,702	$O_3$ moy sur 8 h = 2,079 $T_{min}$ + 0,667 $V_{moy}$ + 10,343	13,36
$O_3$ moy sur 8 h, $T_{min}$ , $V_{min}$	0,701	$O_3$ moy sur 8 h = 2,108 $T_{min}$ + 0,485 $V_{min}$ + 10,228	13,37

$$O_3_{\text{moy mens}} = 1,762 T_{\text{moy mens}} + 0,707 V_{\text{moy mens}} + 0,0114 \text{Ins}_{\text{moy mens}} - 11,988$$

La prédiction d' $O_3$  moy mens est tout à fait très élevée avec un coefficient de corrélation multiple de 0,947 et d'une erreur type de 3,98 ppb.

Ce résultat montre que la vitesse moyenne mensuelle, température moyenne mensuelle, et l'insolation moyenne peuvent être considérés comme des paramètres majeurs pour la prédiction de la concentration moyenne en ozone.

### IX- 3 CONCLUSION

On présente les conclusions suivantes avec beaucoup de modestie. Comme l'ozone est un polluant secondaire, sa relation avec les paramètres météorologiques est un phénomène d'ensemble chacun provoquant sur la valeur observée, des variations relatives à ses fluctuations propres. Si leur rôle est difficile à déterminer, il demeure évident pour la température.

Par ailleurs, la vitesse du vent n'influence que peu les teneurs en ozone. Par contre la vitesse du vent maximale présente toutefois une bonne corrélation avec la concentration d'ozone. La température est le facteur météorologique qui affecte le plus la concentration en ozone.

Les régressions linéaires simple et multiple ont donné de bonnes corrélations. Avec le modèle linéaire simple, la température explique environ la moitié des variations d'ozone. Par contre le modèle linéaire multiple n'améliore que peu la corrélation, un peu plus de la moitié de la variation de la concentration en  $O_3$  est expliquée par les variations de la température et la vitesse.

Nous pensons d'une part, que la température et la vitesse du vent à elles seules ne suffisent pas à prévoir avec une bonne approximation les niveaux réels d'ozone. De meilleures corrélations peuvent être obtenues si le modèle linéaire multiple inclut les influences suivantes : insolation énergétique, la hauteur de mélange, et influence du taux d'humidité.

Enfin, le modèle doit tenir compte de tous les facteurs qui exercent une influence primordiale sur le processus formation-destruction-transport.

## ***CHAPITRE X***



## XI- ÉPISODES DE POLLUTION PAR L'OZONE

Dans les deux parties précédentes (chapitre VI et VIII) nous avons constaté que les concentrations en ozone ont tendance à augmenter au cours de la saison chaude et c'est au cours de cette période qu'on note le plus grand nombre de jours durant lesquels ces concentrations horaires en ozone sont hautes.

Les mois d'été 1994, empreints de longues périodes d'ensoleillement, ont malheureusement vu de nombreux épisodes d'ozone.

Il est important d'étudier de près ces journées de longues heures associées à des niveaux élevés d'ozone. En effet, l'absence de norme nationale pour l'ozone, nous a amené à retenir les jours avec des pics horaires d'ozone de plus de 90 ppb sur plus d'une heure.

L'étude statistique (*tableau 19*) de l'ensemble de mesures a révélé que les périodes de pollution par l'ozone se concentrent aux mois d'été 1994. Ces mois ont connu une vingtaine de journées sévères durant lesquelles de fortes concentrations horaires en ozone sont enregistrées sur plus d'une heure.

Les dates correspondant à l'apparition et la disparition de pointes d'ozone sont présentées au *tableau 19*.

Nous avons enregistré 110 teneurs horaires supérieures réparties sur 20 journées. Les épisodes d'été 1994 durent 19 jours contre une journée en août 1995.

Ces journées sont particulièrement exposées aux concentrations horaires élevées d'ozone dont les niveaux moyens journaliers évoluent entre 45 ppb et 80 ppb.

Les *figures 67a-67c* présentent les variations diurnes de l'ozone au cours d'épisodes de pollution. Ces épisodes d'été se sont produits en sept périodes qui avaient duré une journée à sept journées consécutives.

Les graphiques mettent en évidence de longues heures des niveaux élevés d'ozone durant ces périodes et montrent aussi la relation des pics horaires d'ozone avec le milieu de la journée marqué par une forte irradiation solaire. Ces profils présentent une forte

amplitude de variation diurne – nocturne, avec des valeurs autour de 11 à 37 ppb la nuit à des maxima qui peuvent atteindre 93 à 131 ppb selon la journée.

Tableau 19 : Journées avec des niveaux élevés d’ozone de plus de 90 ppb sur plus d’une heure

Date	O <sub>3</sub> max. ppb	Nb d’heures Avec dépassement ≥ 90 ppb	O <sub>3</sub> moy (≥ 90 ppb)	Tmax	O <sub>3</sub> moy. journ. ppb
27/06/1994	109	2	105	25,5	47
28/06/1994	121	2	110	25,5	48
29/06/1994	120	2	105	28	50
01/07/1994	118	4	102	30,5	53
10/07/1994	131	4	108	30,5	61
11/07/1994	114	3	108	33,2	59
12/07/1994	111	3	101	30	57
14/07/1994	98	2	96	33	47
16/07/1994	98	7	95	37,5	61
17/07/1994	103	6	94	31	63
18/07/1994	114	3	111	31,5	57
06/08/1994	93	2	92	31,3	53
24/08/1994	103	9	95	35	60
25/08/1994	123	11	99	32	69
26/08/1994	110	8	106	31,4	71
27/08/1994	123	13	106	33	81
28/08/1994	102	9	95	35	68
29/08/1994	119	7	110	36	73
30/08/1994	116	12	108	32,6	79
12/08/1995	118	2	107	32	45

L’analyse météorologique de ces périodes de forte pollution conduit à des jours chauds. Aux mois d’été 1994 la température maximale moyenne a été nettement supérieure à la normale climatique. Alors que les mois d’été 1995 ont été dans l’ensemble moins chauds.

Durant l’intense épisode de pollution (du 24/08 au 30/08/1994) les concentrations horaires sont supérieures à 90 ppb durant l’après-midi et elles se sont produites même entre 19 et 22 heures. Les dépassements persistent plus longtemps de 7 heures jusqu’à 13 heures qui représente 29 à 54 % de l’intervalle de 24 heures.

En effet, les dépassements horaires s'élèvent à 9 heures le 24/08 à 13 heures le 27/08 puis diminuent à 7 heures le 26/08 et s'élèvent encore à 12 heures le 30/08. La durée moyenne de dépassement par journée est de 9 heures et 51 minutes (9,85 heures).

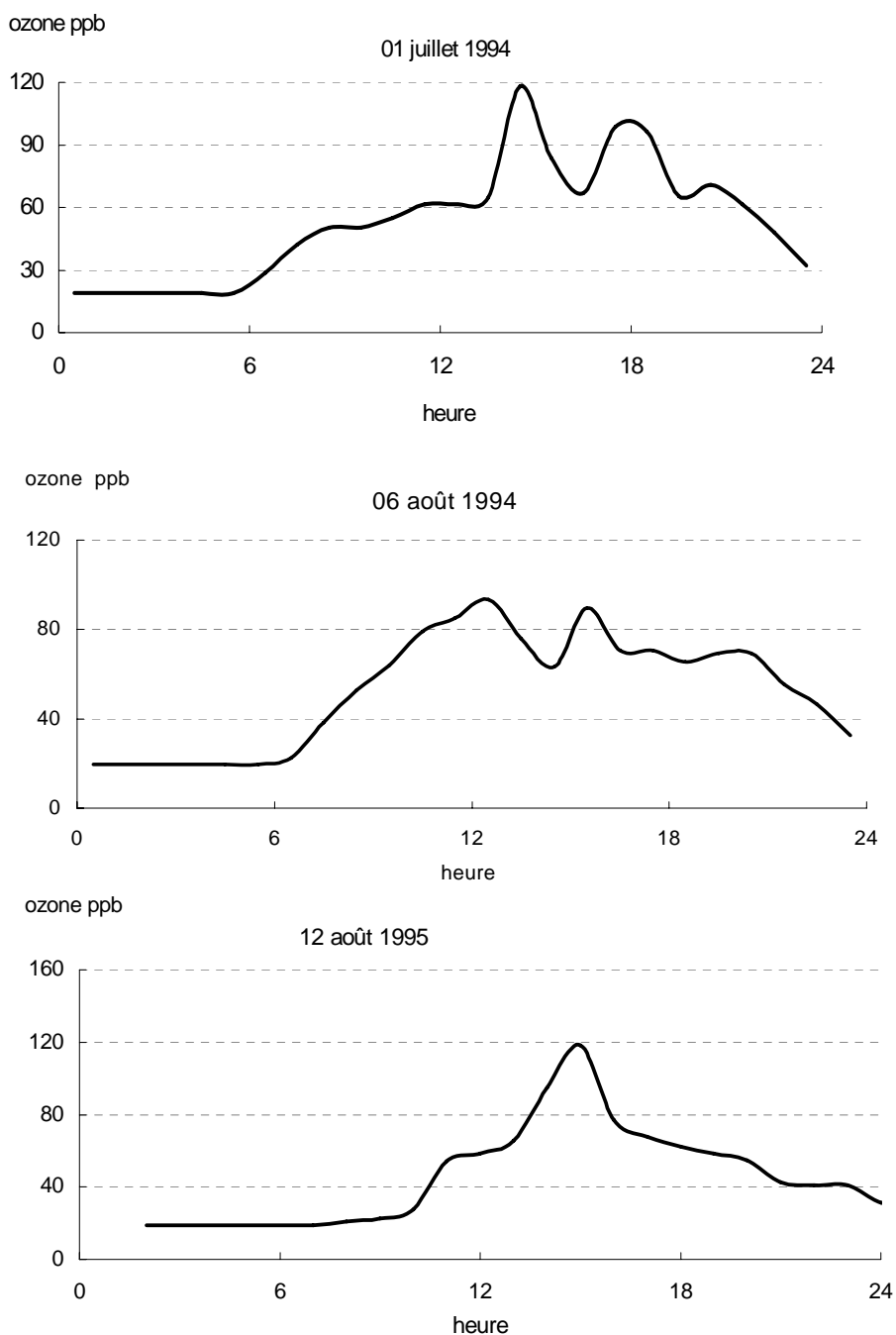


Figure 67a : Episodes de pollution par l'ozone d'une journée

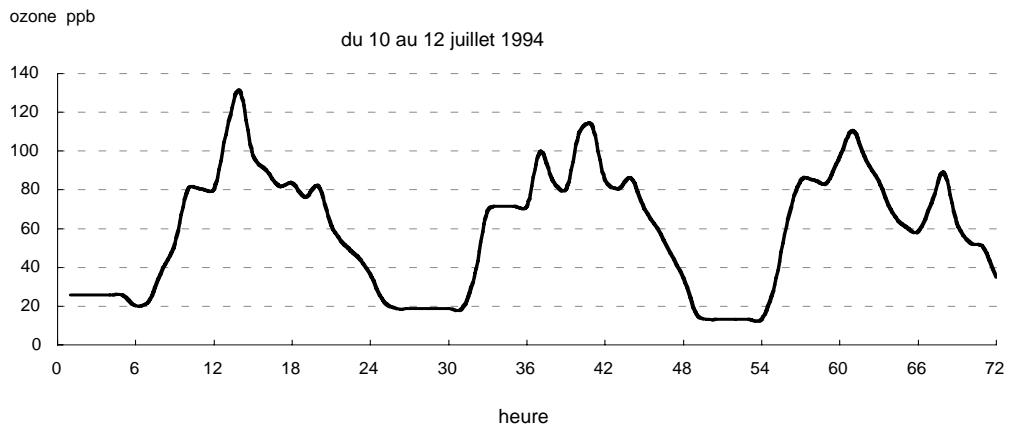
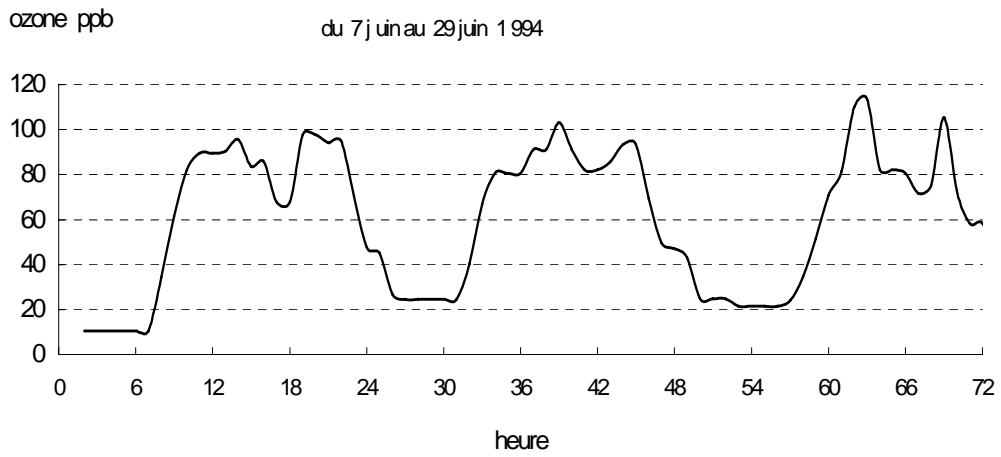


Figure 67 b : Episodes de pollution par l'ozone de trois journées consécutives

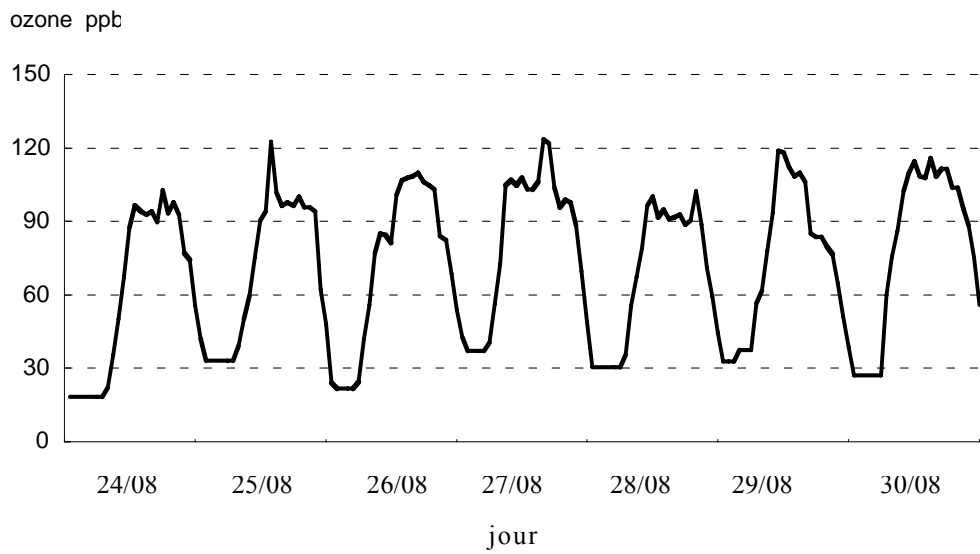


Figure 67c : Episodes de pollution par l'ozone de sept journées consécutives du 24 au 30 août 1994

## X - 1 RELATION ENTRE LES ÉPISODES D'OZONE ET LES PARAMÈTRES MÉTÉOROLOGIQUES ASSOCIÉS

La compréhension d'un épisode ne peut se faire sans une fine analyse des situations météorologiques de ces journées de fortes concentrations d'ozone. En effet dans notre cas, nous nous limiterons aux données du vent (vitesse et direction) et la température (maximale et minimale).

La *figure 68* reprend l'évolution de la concentration horaire en ozone au début et à la fin de l'épisode du 24 au 30 août 1994 et de même que les valeurs de vent et de température.

Cette figure traduit graphiquement la relation des pics horaires d'ozone avec la température maximale. Ces pics d'ozone coïncident avec des températures maximales de la journée, ainsi que de fortes vitesses de vent.

Les relevés météorologiques rapportent les températures maximales de 32 °C le 24, de 31,4 °C le 25, de 33 °C le 26, de 35 °C le 27, de 36 °C le 29 et de 32,6 le 30 août. Les maxima horaires ont été de 104 ppb, 123 ppb, 110 ppb, 123 ppb, 102 ppb, 119 ppb et 116 ppb les mêmes jours respectivement.

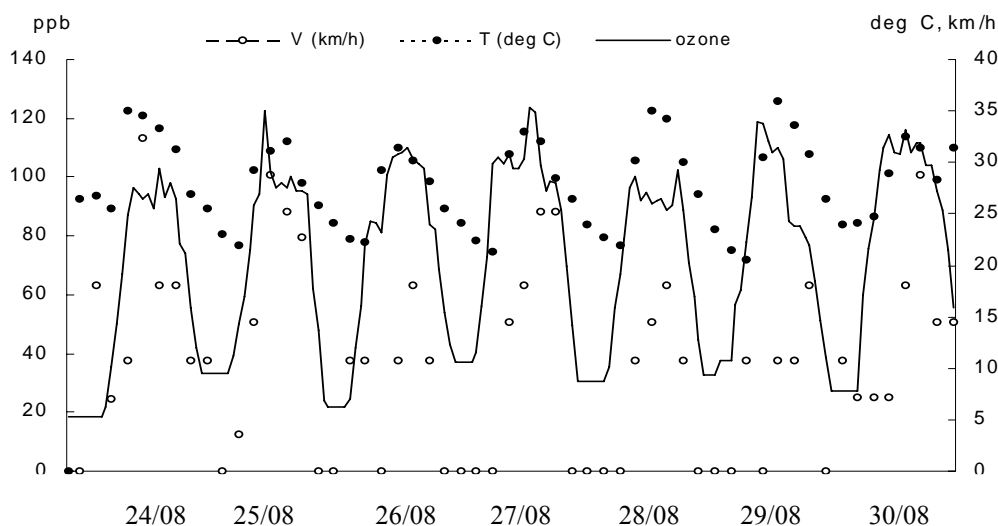


Figure 68 : Évolution des concentrations horaires en ozone et les paramètres météorologiques  
Épisodes de pollution août 1994

On note cependant de fortes variations dans la direction et la vitesse du vent au cours de la journée. Les vitesses les plus élevées ont été observées dans l'après-midi et les plus faibles (calme) la nuit. Des vitesses maximales de 3 à 9 m/s, provenant de direction Nord et Nord-Est, sont relevées durant ces journées, ce qui est une indication du transport à distance des polluants précurseurs et également d'ozone.

Les vents dominants Nord et Nord-Est en période d'été font que ce site est balayé par les masses d'air qui en transitant sur le centre ville se chargent en NO<sub>x</sub> et HC. Ce panache urbain induit sous l'effet des radiations solaires une forte production d'ozone photochimique en périphérie de la ville.

## **X- 2 CONCLUSION**

Il apparaît au terme de cette étude que les concentrations de pointe qui s'ajoutent à la concentration de fond au site El Madania ne résultent pas donc d'une production photochimique locale.

Lors d'épisode estival d'ozone, on peut s'attendre à des concentrations élevées en ozone en lien avec des températures élevées. Ces épisodes s'établissent pendant une période d'une journée à sept journées consécutives. Ces journées chaudes et ensoleillées avec des vents moyens du Nord et Nord-Est favorisent l'enrichissement des masses d'air en polluants précurseurs en dehors du centre ville et la formation photochimique d'ozone à partir de ces polluants au cours de leur déplacement emportant l'ozone vers le site de mesure. C'est la formation d'ozone durant le transport des précurseurs.

## ***CONCLUSION GÉNÉRALE***

## **CONCLUSION GÉNÉRALE**

*La qualité de l'air ambiant extérieur fait depuis quelques années l'objet d'une surveillance et quelques agglomérations se sont dotées de réseaux de mesures. Et le citoyen, de plus en plus, est informé par les médias de la qualité de l'air qu'il respire et attend d'être prévenue à l'avance de l'occurrence des épisodes de pollution élevée afin de pouvoir se protéger.*

*Ainsi les résultats de suivi de ce polluant photooxydant O<sub>3</sub> indicateur majeur de la pollution photochimique dans l'air ambiant au site El Madania situé au sud-est du centre ville, qui couvre plus de 7000 teneurs horaires, permettent d'évaluer les niveaux de pollution par l'ozone auxquels sont exposés les citoyens en plus contribuer à la compréhension de sa formation photochimique dans l'air.*

*Les résultats obtenus sont parvenus à accéder aux niveaux de l'ozone qu'il s'agisse de niveau de pollution de fond ou d'épisode de pollution.*

*Des teneurs horaires en ozone comprises entre 3 ppb et 131 ppb (mai 1994 à septembre 1995), une moyenne annuelle de 30 ppb, soit 60 µg/m<sup>3</sup>, et un percentile 98 de 90 ppb (180 µg/m<sup>3</sup>), des concentrations horaires (mai 1994 à avril 1995) sont obtenues au site d'El Madania.*

*Pour ce qui concerne la distribution horaire d'ozone, nous trouvons que la loi de distribution Log-normale s'ajuste parfaitement à la distribution des teneurs horaires de ce polluant photooxydant.*

*Les profils annuel, mensuel et journalier sont présentés pour ce polluant photooxydant. Des fluctuations importantes des teneurs horaires sont observées au sein d'une même journée, d'un jour à l'autre, d'un mois à l'autre et d'une année à l'autre. Au sein de toutes ces journées du vendredi au samedi, en été et en hiver, les teneurs horaires les plus élevées ont été observées dans la plupart des cas entre 10 heures et 18 heures alors que les plus faibles apparaissent au cours de la nuit.*

*On note par ailleurs que les teneurs minimales enregistrées la nuit ont tendance à être élevées lorsque le maximum horaire du jour est lui aussi élevé. Une teneur de 20 ppb apparaît en général lorsque le maximum horaire excède le niveau de 80 ppb.*

*On constate par ailleurs que l'amplitude de cette variation diurne - nocturne est beaucoup plus importante en été qu'en hiver avec des contrastes qui peuvent atteindre jusqu'à 110 ppb selon les mois d'été.*



*En raison de la plus forte intensité du rayonnement solaire en été, les niveaux d'ozone enregistrés croissent entre mai et septembre avec un maximum horaire de 131 ppb le 10 juillet 1994. Par contre les mois d'hiver se distinguent par des niveaux d'ozone les plus faibles de l'année.*

*Le rapport été/hiver de 1,8, caractéristique du site urbain, traduit l'importance de ce paramètre dans la formation photochimique d'ozone.*

*Cependant le niveau de pollution par l'ozone en vendredi n'est pas meilleur que celui des jours ouvrables en été. Des teneurs de pointes inhabituellement élevées s'ajoutent à la concentration de pollution de fond.*

*Comme l'ozone est un polluant secondaire, la journée du mois de ramadhan illustre bien sa relation très étroite avec les émissions des précurseurs  $\text{NO}_x$  et HC dues aux fluctuations du mode de vie.*

*On retiendra cependant que les vendredi et les jours ouvrables d'été sont riches en ozone troposphérique, probablement du fait des moindres émissions de NO donc la réaction de titration de l'ozone par son propre producteur est freinée.*

*Ces résultats mettent encore une fois en évidence les influences des radiations solaires intenses en été et les faibles émissions de précurseurs en vendredi et jours fériés. Ce qui rend la stratégie de contrôle de ce polluant très complexe et elle confirme que des réductions localisées des oxydes d'azote et les hydrocarbures ne sont pas efficaces pour réduire les niveaux d'ozone durant la période d'été.*

*Des niveaux excessifs sur de longues heures qui dépassent fréquemment et d'une manière significative les seuils horaires admissibles et les seuils d'exposition prolongés. La comparaison indique que les niveaux sur une heure tels qu'ils sont recommandés par l'OMS et la directive de l'Union Européenne sont fréquemment atteints de manière très fréquente en été. Aussi la norme la moins rigoureuse de 120 ppb, à ne pas dépasser plus d'un jour par an, a été dépassée 6 fois durant 5 jours en période juin/juillet/août. Tandis que le seuil de 55ppb/ 8 heures est dépassé en permanence durant les mois de juillet et août (1994 et 1995).*

*L'étude des intercorrélations montre que l'exposition au pic horaire très élevé induit une exposition à de longues heures à des concentrations moyennes élevées dépassant les seuils d'exposition prolongés.*

*Comme l'ozone est un polluant secondaire, sa relation avec les paramètres météorologiques est un phénomène d'ensemble, chacun provoquant sur la valeur observée des variations relatives à ses fluctuations propres.*

*La concentration d'ozone s'est révélée spécifiquement corrélée avec la température, la corrélation existe tant pour la température maximale, moyenne que la température minimale.*

*Cependant, des températures très élevées n'avaient pratiquement aucune influence sur les niveaux d'ozone. Très souvent ces températures extrêmes se produisent par vent du sud qui n'entraîne pas d'importants précurseurs vers le site.*

*Par ailleurs, la vitesse du vent influe peu sur le niveau d'ozone. Cependant la vitesse du vent maximale est révélée la mieux corrélée avec la concentration d'ozone.*

*Se trouvant, toutefois, sous les vents des milieux fortement urbanisés, le site El Madania est particulièrement exposé à la pollution par l'ozone troposphérique. On constate que pour les deux régimes de vents dominants Nord et Nord-Est, les concentrations moyennes sont les plus élevées. Un apport d'ozone de provenance des masses d'air des secteurs de vents Est, Ouest, Ouest-Sud-Ouest (OSO) et Sud-Ouest (SO) est mis en évidence.*

*C'est ainsi qu'on juge l'existence d'un apport de ce polluant photooxydant par le transport et sa production photochimique lorsque la trajectoire des masses d'air des zones fortement polluées chargées en ozone et les précurseurs touchent le site.*

*Il faut signaler qu'à des vitesses très élevées, le vent n'exerce pas d'influence sur les niveaux d'ozone. Le panache urbain pollué se transporte au delà du site et l'effet photochimique ne sera ressenti qu'à des distances plus éloignées.*

*Le calcul de la concentration moyenne en ozone par vent calme donne une valeur de 23 ppb. Cette concentration peut être considérée comme le niveau moyen de pollution de fond d'ozone sur le site El Madania.*

*Les régressions linéaires, simple et multiple, ont donné de bonnes corrélations. Avec le modèle linéaire simple, la température explique environ la moitié des variations d'ozone. Par ailleurs le modèle linéaire multiple n'améliore que peu la corrélation, un peu plus de la moitié de la variation de la concentration en O<sub>3</sub> est expliquée par les variations de la température et de la vitesse.*

*Nous pensons que la température et la vitesse du vent seules ne suffisent pas à prévoir avec une bonne approximation les niveaux réels d'ozone. Une meilleure corrélation peut être obtenue par le modèle qui tient compte de tous les facteurs qui exercent une influence primordiale sur le processus formation-destruction-transport (réaction photochimique).*

*Plusieurs épisodes aigus de pollution d'un à sept jours consécutifs de hautes concentrations en ozone ont pu être dégagés. On cite en particulier l'épisode le plus long du mois d'août 1994, du 24 août au 30 août avec un pic horaire de 123 ppb, et les épisodes du 27 au 29 juin 1994 avec un pic horaire de 121 ppb, du 10 au 12 juillet 94 avec un pic horaire de 131 ppb d'ozone, et du 16 au 18 juillet 94 avec un pic horaire de 114 ppb d'ozone.*

*La période du 24/08/1994 au 30/08/1994 s'est avérée la plus touchée par les longues heures des niveaux élevés d'ozone. Durant ces journées, les concentrations horaires sont supérieures à 90 ppb durant l'après-midi et elles se sont produites même entre 19 et 22 heures. Les dépassements persistent plus longtemps de 7 heures jusqu'à 13 heures.*

*Il apparaît au terme de cette étude que ces épisodes d'ozone ne résultent pas d'une production photochimique locale mais certainement du phénomène de transport des précurseurs en dehors des milieux fortement urbanisés. Les vents dominants Nord et Nord-Est en période d'été font que ce site est balayé par les masses d'air qui en transitant sur le centre ville se chargent en NO<sub>x</sub> et HC. Ce panache urbain induit sous l'effet des radiations solaires une forte production d'ozone photochimique en périphérie de la ville.*

*Finalement, cette étude n'est qu'une évaluation préliminaire de la pollution par l'ozone, elle fournit une base de données de l'ozone au niveau du sol. Un effort reste à déployer pour les lacunes observées concernant la pollution photooxydante et une attention particulière doit être apportée à la mesure d'ozone et d'autres oxydants photochimiques en milieu périurbain et en banlieue du centre de la ville en parallèle avec le réseau existant qui reste insuffisant dans une grande ville comme Alger afin de déterminer les niveaux d'expositions des citoyens.*

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

*Le besoin d'obtenir des informations sur la répartition spatiale des zones de pollution par l'ozone troposphérique dans l'agglomération d'Alger nous conduit, dans le futur projet, à envisager et à développer la biosurveillance de la pollution atmosphérique parallèlement aux mesures manuelle et automatique. L'utilisation des plantes bioindicatrices comme technique d'évaluation de la qualité de l'air, très développée ces dernières années, s'est révélée être un outil simple et peu coûteux.*

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

## **BIBLIOGRAPHIE**

- [1] ACADEMIE DES SCIENCES (octobre 1993) — Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère. Rapport No. 30, Lavoisier, Paris, 262 p.
- [2] MARENCO A. (1990) — Origine, distribution et évolution à long terme de l'ozone troposphérique. *Pollution Atmosphérique*, octobre-décembre, p. 421–426.
- [3] KERBACHI R., BOUGHEDAOU M., KOUTAI N. et LAKKI T. (1998) — La pollution par les oxydes d'azotes et l'ozone à Alger. *Pollution Atmosphérique*, avril-juin, p. 89-101.
- [4] KERBACHI R., BOUGHEDAOU M. et KEDDAM M. (1999) — Aromatic hydrocarbons in urban air of Algiers. 8th International Symposium Transport and Air pollution, Graz, Autriche, may 31- june 2.
- [5] KOUTAI N. (1995) — Contribution à l'étude de la pollution atmosphérique par les oxydes d'azote et l'ozone dans le grand ALGER. Thèse de magister, ENP.
- [6] LEIGHTON P. A. (1961) — Photochemistry of air pollution. Academic Press, New-York.
- [7] FESTY B. (1986) — Nocivité des oxydants photochimique. *Pollution Atmosphérique*, avril-juin, p. 139-141.
- [8] MEGIE G. (1988) — Les modifications chimiques de l'atmosphère et leurs effets sur l'environnement. *Pollution Atmosphérique*, janvier-mars, p. 5-11.
- [9] DECHAUX J. -C. (1988) — Etude des oxydants photochimiques dans la troposphère par modélisation et simulation numérique. *Pollution Atmosphérique*, janvier-mars p. 49-68.
- [10] SINGH H. B, LUDWIG F. L et JOHNSON W. B. (1978) — Tropospheric ozone concentrations and variabilities in clean remote atmosphere. *Atmospheric Environment*, 12, p. 2185-2196.
- [11] MARENCO A. (1986) — Variation of CO and O<sub>3</sub> in the troposphere evidence of O<sub>3</sub> photochemistry. *Atmospheric Environment*, 20, p. 911-915.
- [12] FABIAN P. et PRUCHNIEWICZ P. G. (1973) — Meridional distribution of tropospheric ozone from ground-based registrations between Norway and South Africa. *Pure Appl. Geophys.*, p. 106-108.
- [13] Critères d'hygiène de l'environnement 7 : Oxydants photochimiques. O.M.S. (1979), 120 p.
- [14] STERN A. C. (1976) — Air pollutants, their transformation and transport. Third ed., Vol. I, Academic press.
- [15] BACH W. (1976) — Global air pollution and climatic change. *Rev. Geophys. Space Phys.*, 14, p. 429-474.
- [16] JOUMARD R. (1989) — Pollution de l'air due au trafic dans les pays en développement. *Revue de l'INRETS*, No. 22, juin, p. 29-34.
- [17] WALSH M. P. (1989) — Motor vehicle emissions in Mexico : A strategy progress. A report prepared for the world bank, Washington, DC, (june).
- [18] SHEN S-H. et HUANG K-H. (1989) — Taiwan air pollution control programme - Impact of and control strategies for transportation - induced air pollution. Office of air quality protection and noise control, Environmental Agency, Taiwan.
- [19] Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental (CETESB) (1999) — Relatório de qualidade do ar no estado de Sao Paulo.

- [20] CHHEM C. et BRULOTTE R. (1992) — Inventaire des émissions de NO<sub>x</sub> et de COV au Québec. Rapport de synthèse, Ministère de L'environnement du Québec, p. 97-99.
- [21] OLIVIER J. -Ph. et ELICHEGARAY C. (1989) — Pluies acides et pollution automobile. Pollution Atmosphérique, janvier-mars, p. 24-26.
- [22] Cities and transport. OCDE, 1988. Paris.
- [23] Guidance on estimating motor vehicle emission reduction from the use of alternative fuels blends. US EPA, march 1988.
- [24] Conseil fédéral (1986) — Stratégie de lutte contre la pollution de l'air. Rapport du 10 septembre, Suisse, 108 p.
- [25] BAIS J. M., SCHOL E. et SMOKERS R. T. M. (1994) — Electric vehicles integrated in Call-A- car and public transportation systems. Symposiums Proceedings, Vo. 2, Sessions 3A-6D, the 12<sup>th</sup> international electric p-9 vehicle symposium (EV).
- [26] Instituto Nacional de Meteorologia and Ministerio del Medio Ambiente y Energia (1996) — National inventory of sources and sinks of greenhouse gases in Costa Rica, INM, San Jose.
- [27] THIBAUT G. et DONATI J. (1990) — La pollution atmosphérique d'origine automobile en milieu urbain : Importance et moyens de réduction. T. S. M. L'eau, N°1, p. 9-10
- [28] ROUSSEL A. (1983) — Impact médical des pollutions d'origine automobile. Pollution Atmosphérique, Supplément au N° 99, juillet-septembre, 30 p.
- [29] HOUGH A. et DERWENT R. D. (1988) — Computer modeling studies of the distribution of photochemical ozone production between different hydrocarbons. Atmospheric Environment, 21(2), p. 2015-2033.
- [30] Institut National pour les études d'environnement de l'agence Japonaise de l'environnement (1985). Japan Environment Summary, August 10. Vol. 13, No. 8.
- [31] CODDEVILLE P., GUILLERMO R. DECHAUX J-C et ZIMMERMANN V. (1992) — Pollution photooxydante et modélisation lagrangienne validation du modèle EKMA au cours d'un épisode de smog photochimique mis en évidence lors de la campagne de mesures dans le bassin de Fos-Berre en 1987. Pollution Atmosphérique, juillet-septembre, p.50-65.
- [32] WEOSTY A. F. (1998) — Gestion de l'ozone : Rapport sur la gestion Belge de l'ozone troposphérique.
- [33] RIPPERTON L. A., JEFFRIE H. E. et WORTH J. J. B. (1971) — Natural synthesis of ozone in the troposphere. Environmental Science and Technology, 5(3), p. 246-248.
- [34] FABIAN P. et PRUCHNIEWICZ P. G. (1976) — Troposphäisches Ozon, Final Report, MPA E-W-W-100-76-21, Max-Planck- Institut für Aeronomie, W. Germany, 28 p.
- [35] GRIMSRUD E. P., WESTEBERG H. H. et RASMUSSEN R. A. (1975) — Atmospheric reactivity of monoterpene hydrocarbons, NO<sub>x</sub> photooxidation and ozonolysis. Int. J. Chem. Kin. Symp. 1, p. 183-195.
- [36] VIEZEE W., JOHNSON W. B. et SINGH H. B. (1983) — Stratospheric ozone in the lower the troposphere - II. Assessment of downward flux and ground-level impact. Atmospheric environment, 17, p. 1979-1993.
- [37] BUILTJES P. J. H. (1989) — Different approaches to define clean air application to ozone. Our Changing Atmosphere / 28<sup>th</sup> Liege Colloquium, June, p. 89-199.
- [38] AOUDIA T. (1991) — Pollution atmosphérique dans la région est d'Alger. Pollution Atmosphérique, avril-juin, p. 202-210.
- [39] BALL D. J. (1976) — Photochemical ozone in the atmosphere of Greater London. Nature (Lond.), 263, p. 580-582.

- [40] CVITÁS T., GÜSTEN H., HEINRICH G., KLASINC L., LALAS D. P. et PETRAKIS M. (1979) — Characteristics of air pollution during the summer in Athens, Greece. *Staub-Reinhalt. Luft* 45, p. 297-301.
- [41] GÜSTEN H., HEINRICH G., CVITÁS T., KLASINC L., RUSCIC B., LALAS D. P. et PETRAKIS M. (1988) — Photochemical formation and transport of ozone in Athens, Greece. *Atmospheric Environment*, Vol. 22, No. 9, p. 1855-1861.
- [42] TUAZON E. C., WINER A. M. GRAHAM R. A. et PITTS J. N. JR. (1981) — Trace pollutant concentrations in multi-day smog episode in the California south coast air basin. *Environmental Science and Technology*, 15, p. 1232-1237.
- [43] US Environmental Protection Agency (1976) — Monitoring and air quality trends report, 1974, p. 115-123 (Report No. EPA-450/1-76).
- [44] GROSJEAN D. (1983) — Distribution of atmospheric nitrogenous at a Los Angeles area smog receptor site. *Environmental Science and Technology*, 17(1), 13-19.
- [45] DECHAUX J. C., CODDEVILLE P. et ZIMMERMANN V. (1986) — Etude sur modèle de l'influence de l'heure d'été sur la pollution photo-oxydante. *Pollution Atmosphérique*, octobre-décembre, p. 48-256.
- [46] Environment Agency (1976) — Quality of environment in the Japan. Tokyo, Japan, p. 152-153.
- [47] GUICHERIT R. (1975) — Photochemical smog formation in the Netherlands. Delft, Netherlands, TNO Institute for Environmental Hygiene, p. 27.
- [48] Bulletin de la qualité de l'air en Alsace. Rapport d'activité (1995). Association pour la surveillance et l'étude de la pollution Atmosphérique en Alsace.
- [49] WHITE W. H., BLUMENTHAL J. A., HUSAR D. L., GILLANI N. V., HUSAR J. D. et WILSON W. E. JR. (1976) — Formation and transport of secondary air pollutants : Ozone and aerosols in the St Louis urban plume. *Science*, 194, p. 187-189.
- [50] BALL D. J. et BERNARD R. E. (1978) — Evidence of photochemical haze in the atmosphere of greater London. *Nature (Lond.)*, 271, p. 733-734.
- [51] LEDUC R. et GAGNON C. (1992) — L'ozone au Québec. *Pollution Atmosphérique*, octobre-décembre, p. 93-111.
- [52] YAP D., IGNACCA M. et FRASER D. (1991) — Long range transport of ozone and its precursor in the Windsor-Quebec city corridor. Colloque sur les précipitations et sur la pollution par l'ozone, Montréal, 4-5 Novembre.
- [53] PERROZ P. et TOUPANCE G. (1988) — Climatologie de l'ozone en régime de brise : Cas de la campagne européenne de Fos-Berre 1983. *Pollution Atmosphérique*, juillet-septembre, p. 264-270.
- [54] GÜSTEN H. (1986) — Formation, Transport and Control of photochemical smog. In *The Handbook of environmental chemistry*, Vol. 4/ part A, Springer, Berlin, p. 53-104.
- [55] DERWENT R. G. et STEWART H. N. M. (1973) — Elevated ozone levels in the air of central London. *Nature (lond.)*, 241, p. 342-343.
- [56] ZELLNER K. et MOUSSIOPOULOS N. (1986) — Simulations of the ozone formation caused by traffic in urban areas. *Atmospheric Environment*, Vol. 20, No. 8, p. 1589-1596.
- [57] ROTEN M., BÄRISWYL I., FALLAT J. M et DEBUMAN A. M. (1987) — Mesures de la pollution atmosphérique dans l'agglomération de Fribourg. *Cahiers de l'Institut de Géographie Fribourg*, 5, p. 73-86.



- [58] DECHAUX J. C., GALLOO J. C., APPLING A., ROGERS F., PEPPERSTRAETAN H. J., CLAES W., MAGDONELLE F. et ZIEROCK K. H. (1986) — L'épisode européen de smog photochimique de septembre 1982 : I- Etude sur le terrain. *Pollution Atmosphérique*, juillet-septembre, p. 184-189.
- [59] TOUPANCE G. (1988) — L'ozone dans la basse troposphère. *Théorie et pratique. Pollution Atmosphérique*, 117, p. 32-42.
- [60] MOUVIER G. (1990) — Chimie atmosphérique : Formation des photooxydants (ozone, aldéhydes, peroxydes ...). *Pollution Atmosphérique*, octobre-décembre, p. 414 – 416.
- [61] TIAO G. C. et BOXHAMMITING W. J. (1975) — Analysis of Los Angeles photochemical smog data : A statistical over view. *Journal of the Air Pollution Control Association*, mars, Vol. 25, No. 3, p. 260- 268.
- [62] HARRISSON R. M. et McCARTNEY H. A. (1980) — Ambient air quality at coastal site in rural north-west England. *Atmospheric Environment*, Vol. 14, p. 233-244.
- [63] CLEVELAND W. S., GRAEDEL T. E, KLEINER B. et WARNER L. (1974) — Sunday and workday variations in photochemical air pollutants in New Jersey and New York. *Science*, 196, p. 1037.
- [64] CRIEGEE, R. (1953) — *Justus Liebigs Annalen Chemistry* 564, p. 9-20.
- [65] CRIEGEE, R. (1957) — The Course of Ozonation of Unsaturated Compounds. *Record of Chemical Progress*, 18 (2), p. 110-120.
- [66] HAAGEN-SMIT A. (1952) — Chemistry and physiology of Los Angeles Smog. *Ind. Enging Chem.*, 44, p. 1342-1346.
- [67] HARRISSON R. M., HOLMAN C. D., McCARTNEY H. A. et McLLVEEN J. F. R. (1979) — Nocturnal depletion of photochemical ozone at rural site. *Atmospheric Environment*, 12, p. 2021-2026.
- [68] CAMBELL I. M. (1977) — Energie and the atmosphere. A physical-chemical approach, p. 252-254.
- [69] ALTSHULLER A. P. (1986) — The role of nitrogen oxides in nonurban ozone formation in the planetary boundary layer over an AMERICA, W. EUROPE and adjacent areas of ocean. *Atmospheric Environment*, Vol. 20, No. 2, p. 245-268.
- [70] WUEBBLES D. J., GRANT K. E., CONNELL P. S. et PENNER J. E. (1989) — The role of atmospheric in climate change. *Journal of the Air Pollut. Control. Assoc.*, january, Vol. 39, No 1, p. 22-28.
- [71] LIGHTFOOT D., VEYRET B. et LESCLAUX R. (1990) — Flash photolysis study of the methylperoxy + hydroperoxy reaction between 248 and 573. *J. Phys. Chem.*, 94(2), p. 708-714.
- [72] BAVAY R. et ROUSSEL I. (1992) — Conditions atmosphériques et pollution photooxydante en Europe du Nord-Ouest : l'exemple de l'été 1989. *Pollution Atmosphérique*, juillet-septembre, p. 36-49.
- [73] CALVERT J. G., DEMERJIAN K. L., et KERR J. A. (1972) — The mechanism of photochemical smog formation. *Chem. Brit.*, 8, p. 252- 257.
- [74] CALVERT J. G. (1976) — Hydrocarbon involvemen in photochemical smog formation in Los Angeles atmosphere. *Environmental Science and Technology*, 10(3), p. 256-262.
- [75] CARTER W.P. L., ATKINSON R. et WINER A. (1984) — Effects of temperature and pressure on the photochemical reactivity of representative aviation fuel. *Environmental Science and Technology*, Vol. 18, No. 7, p. 556-561.

- [76] BINGEMER H. G. et CRUTZEN P. J. (1987) — The production of methane from solid wastes. *J. Geophys. Res.*, 92, p. 2181-2187.
- [77] STEPHENS E. R. (1969) — The formation, reactions and properties of peroxyacetyl nitrates (PANs) in photochemical air pollution. In *Advances Environmental Science and Technology*, Vol. 1, p. 119-146.
- [78] WILLIAMSON S.J. (1973) — *Fundamentals of air pollution*. Addison-Wesly Publishing Company.
- [79] STERN A. C. BOUBEL R. W. TURNER D. B. et FOX D. L. (1984) — *Fundamentals of air pollution*. Academic Press, Inc.
- [80] CARLIER P. et MOUVIER G. (1988) — Initiation à la physico-chimie de la basse troposphère. *Pollution Atmosphérique*, janvier-mars, p. 12-24.
- [81] SPICER C. W., JOSEPH D. W., STICKSEL P. R. et WARD G. F. (1979) — Ozone sources and transport into the north eastern United States. *Environmental Science and Technology*, 13, p. 975-985.
- [82] NIEBOER H. et VANHAM J. (1976) — Peroxyacetyl nitrate (PAN) in relation to ozone and some meteorological parameters at DELFT in NETHERLANDS, *Atmospheric Environment*, Vol. 10, p. 115-120.
- [83] LOGAN J. A. (1985) — Tropospheric ozone: seasonal behavior trends and anthropogenic influence. *J. Geophys. Res.*, 90, p. 10463 – 10482.
- [84] GUICHERT R. et VANDOP H. (1977) — Photochemical production of ozone in western Europe (1971 – 1975). *Atmospheric Environment*, 11, p. 145-155.
- [85] KELLY N. A, WOLFF G. T. et FERMAN M. A. (1984) — Sources and sinks of ozone at rural site. *Atmospheric Environment*, vol. 18, No. 7, p. 1251– 1266.
- [86] WESTON K. J., KAY P. J. A., FOWLER D., MARTIN A. et BOWER J. S. (1989) — Mass budget studies of photochemical ozone production over the U.K. *Atmospheric Environment*. Vol. 23, No. 6, p. 1349-1360.
- [87] PLATT U., LE BRAS G., POULET G., BURROWS J. P., et MOORTAGAT G. (1990) — Peroxy radical from night-time reaction of NO<sub>3</sub> with organic compounds. *Nature*, 348, p. 147-149.
- [88] GALBALLY I. (1971) — Ozone profiles and ozone fluxes in the atmospheric surface layer. *Q. j. Met. Soc.*, 97, p. 18 – 29.
- [89] MIZUANO T. et YOSHIKADO H. (1983) — On some characteristics of diurnal variation of O<sub>3</sub> observed in Island, urban and rural area. *Atmospheric Environment*, Vol. 17, No. 12, p. 2575-2582.
- [90] GALBALLY I. E et ROY C. R. (1980) — Destruction of ozone at the earth's surface. *Q. J. Met. Soc.*, 97, 106, p. 599-620.
- [91] DOGNIAUX R. (1970) — Variations qualitatives et quantitatives des composantes du rayonnement solaire sur une surface horizontale par ciel serein en fonction de troubles atmosphérique. Koninkljk Meteorogish Institut Van Belgie, Publicaties series B, No. 62, BRUSSEL.
- [92] PARADIS O. (1979) — *Ecologie, Etudes vivantes*. Montréal, 151 p.
- [93] CARTER W. P. L, WINER A. M., DARNAL K. R. et PITT J. N. (1979) — Smog chamber studies of temperature effects in photochemical smog. *Environmental Science and Technology*, 13, p. 1094-10101.

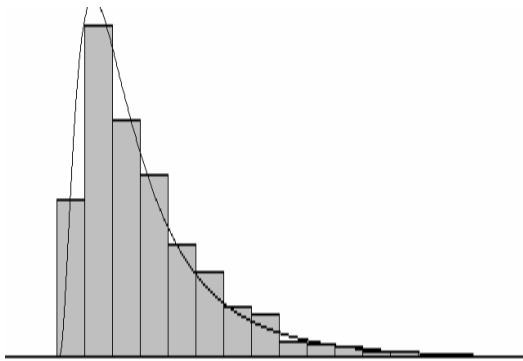
- [94] BRUNTZ S. M., CLEVELAND W.S., GRAEDEL T. E., KLEINER B. et WARNER J. L. (1974) — Ozone concentrations in New Jersey and New York : Statistical Association with related variables. *Sciences*, 186, p. 257-259.
- [95] BARNEA M. et URSU P. (1974) — Pollution et protection de l'atmosphère. EYROLLES, Paris, 1974, 307 p.
- [96] ARLERY R., GRISOLET H. et GUILMET B. (1973) — Climatologie, Méthodes et Pratiques. GAUTHIER-VILLARD, Paris – Bruxelles - Montréal.
- [97] LALAS D. P., ASIMAKOPOULOS D. N. et DILIGIORGI D. G. (1986) — Sea breeze circulation and photochemical pollution in Athens. *Atmospheric Environment*, 17, p. 1621-1632.
- [98] BLUMENTHAL D. L., WHITE W. H. et SMITH T. B. (1978) — Anatomy of a Los Angeles smog episode pollutant transport in the daytime sea breeze regime. *Atmospheric Environment*, 12, p. 893-907.
- [99] GLORIA H. R., BRADBURN G., REINISCH R. F., PITTS J. N., BEHAR J. V. et ZAFONTE L. (1974) — Airborne survey of major air basins in California. *Journal Air. Pollut. Control Assoc.*, 24, p. 645-649.
- [100] MARTHAN R. et BENJEBRIA A. (1990) — Distribution de l'ozone dans les voies aériennes effets sur la mécanique ventilation et la réactivité. *Pollution Atmosphérique*, octobre- décembre, p. 445-447.
- [101] MOLFINO N. A., WRIGHT S. C., TARLO S., SILVERMAN F., McCLEAN P. A., SZALAKI J. P., RAIZERNNEM M., SLUTSKY A. S. et ZAMEL N. (1991) — Effect of low concentrations of ozone on inhaled allergen response in asthmatic subjects. *Lancet*, 338, p. 199-302.
- [102] DIMEO M. J., GLENN M. G., HOLTZMAN M. J., SHELLER J. R. NADEL J. A. et BOUSHEY H. A. (1981) — Threshold concentration of ozone causing an increase in bronchial reactivity in humans and adaptation with repeated exposures. *Am. Rev. Respir. Dis.*, 124, p. 245 – 248.
- [103] BIGNON J. (1990) — Effets sur la santé respiratoire de l'homme, du dioxyde d'azote, de l'ozone et autres polluants oxydants de l'atmosphère. *Pollution Atmosphérique*, octobre-décembre, p. 431-440.
- [104] JAKAB G. J. (1987) — Modulation of pulmonary defence mechanisms by acute exposure to nitrogen dioxide. *Environ. Res.*, 42, p. 203 – 207.
- [105] GOLDSTEINE E., WARSHAUER D., LIPPERT W. et TARKINGTON B. (1974) — Ozone and nitrogen dioxide exposure. Murine pulmonary defense mechanisms. *Arch. Environ. Health*, 28, p. 85-90.
- [106] SCHLESINGER R. B., DRISCOLL K. E. et VOLLMUTH T. A. (1987) — Effect of repeated exposures to nitrogen dioxide and sulfuric acid mixt alone or in combination on mucociliary clearance from the lungs of rabbits. *Environ. Res.*, 44, p. 294-301.
- [107] ELICHEGARAY C. (1990) — Problèmes liés à l'ozone troposphérique : Effet de serre, pluies acides, etc. *Pollution Atmosphérique*, octobre- décembre, p. 427-430.
- [108] VOISIN C. et WALLAERT B. (1990) — Intérêt de l'analyse des effets des polluants oxydants sur les cellules pulmonaires : l'exemple des macrophages alvéolaires. *Pollution Atmosphérique*, octobre-décembre, p. 441-444.
- [109] STIEB D. M. BURNETT R. BEVERIDGE R. C. et BROOK J. R. (1996) — Association entre l'ozone et les visites de département de secours d'asthme en Saint John, Nouveau Brunswick, Canada. *Envir. Health persp.*, dec, 104(12), p. 1354-1360.

- [110] Air pollution by photochemical oxydant (1985). Edité par R. GUDERIAN. Springer, Ecological studies 52.
- [111] EASTEN J. A., WESELEY A. L et STEDMAN D. H. (1980) — On the mecanism that control vertical ozone flux to vegetative budget. Proc. Int. Ozone symp. 1, p. 462-470.
- [112] PRINZ B. (1985) — Damage to forests in the USA and in the F.R.G. considerations and causes U.G.B. Kraft Werkstech, 65, p. 930-933.
- [113] LAUGHLINE M. (1985) — Effect of air pollution on forests. A critical review Journal Air Pollut. Control Assoc., Vol. 35, N° 5, p. 512-534.
- [114] CARRIER L. (1986) — Le point sur le dépérissement des forêts au Québec. Ministère de l'énergie et des ressources. Direction de la recherche et développement, 29 p.
- [115] BONNEAU M. et LANDMANN G. (1988) — De quoi la forêt est- elle malade ?. La recherche, Vol. 19, 205, p. 1542 – 1556.
- [116] CHOVIN P. et ROUSEL A. (1973) — Physicochimie et physiopathologie des polluants atmosphériques. Ed. Masson.
- [117] Intersociety committee (1972) — Tentative method for the manual analysis of oxidizing substances in the atmosphere. N° 604, code 44101-02-70T.
- [118] Journal Official de l'Union Européenne, directives du conseil concernant les normes de l'air pour l'ozone. No L 2974, 13/10/92.
- [119] Agence Américaine US EPA de protection de l'environnement (2002). National primary and secondary ambient air quality standards. Federal Register, 36, 8186.
- [120] LARSEN R. I. (1971) — A mathematical model for air pollutant concentration averaging time and frequency. Journal Air pollut. Control Assoc., 19, p. 24-30.
- [121] ZIMMER C. E. et LARCEN R. I. (1965) — Calculating air quality and its control. Journal of the Air Poll. Control. Assoc., 15, p. 565-572.
- [122] ARLERY R., GRISOLET H. et GUILMET B. (1973) — Climatologie, Méthodes et Pratiques. GAUTHIER-VILLARD, Paris – Bruxelles - Montréal.
- [123] LEQUINIO R. (1973) — Concentrations sur une heure de polluants dues à des émissions ponctuelles près du sol (présentation probabilité) ?. Atmospheric Environment, Vol. 7, p. 423-428.
- [124] BENCALA. K.E. et SEINFELD. J. H. (1976) — On frequency distributions of air pollutants concentrations. Atmospheric Environment, 10, p. 941-950.
- [125] BOWEER J.S, BROUGHTON G. F., DANDO M. T., STEVENSON K. J. LAMPERT J. E., SWEENEY B. P. , PARKER V. J., DRIVER G. S., CLARK A. G., WADDON C. J., WOOD A. J. et WILLIAMS M. L. (1989) — Surface ozone concentration in the U.K. in 1987 – 1988. Atmospheric environment, Vol. 23, No. 9, p. 2003-2016.
- [126] LEFOHN A. S. et JONES C. K. (1986) — The characterization of ozone and sulfur dioxide air quality data for assessing possible vegetation effects. Journal air pollut. control assoc., october, Vol. 36, No. 10, p. 1123-1129.
- [127] CVITĀS V. T., GÜSTEN H. et KLASINC L. (1979) — Statistical association of the photochemical ozone concentrations in the lower atmosphere of Zagreb with meteorological variables. Staub – Reinhalt. Luft 39, Nr. 3 p. 92-94.

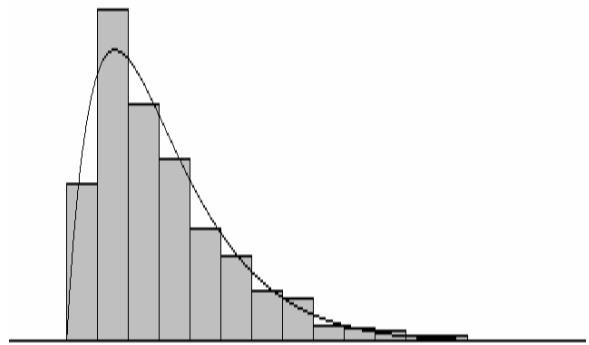
- [128] MARANI A., LAVAGNINI I. et BUTTAZZONI C. (1986) — Statistical study of air pollutant concentrations via generalized gamma distributions. *Journal Air Pollut. Control Assoc.*, 36, p. 1250-1254.
- [129] LEFOHN A. S. et BENEDICT H. M. (1982) — Development of a mathematical index that describes ozone concentration, frequency and duration. *Atmospheric Environment*, Vol. 16, No. 10, p. 2529-2532.
- [130] TAYLOR J. A., JAKEMAN A. J. et SIMPSON R. W. (1986) — Modeling distributions of air pollutant concentrations – Identification of statistical models. *Atmospheric Environment*, Vol. 9, p. 1781-1789.
- [131] L'ozone, indicateur majeur de la pollution photochimique en France : évaluation et gestion du risque sur la santé (1996). Conseil Supérieur D'hygiène Publique de France, Tec. et Doc., juin, 164 p.
- [132] BOHM M., McCUNL B. et VANDETTA I. (1991) — Diurnal curves of tropospheric ozone in the western united –states. *Atmospheric Environment*, 25 A, 8, p. 1577-1590.
- [133] SCHJOLDAGER J. (1977) — Observations of high ozone concentrations in Oslo, Norway, during the summer of 1977. *Atmospheric Environment*, Vol. 13, p. 1689-1696.
- [134] SCHERER B. et STERN R. (1982) — Analysis of a photochemical smog episode and preparation of the meteorological data for a three dimensional air quality dispersion model. In *Physico-Chemical Behaviour of Atmospheric Pollutant*, B. Versino and H. Ott edit., D. Reidel pub. Co., p. 561-571.
- [135] ELKUS B. et WILSON K. R. (1977) — Photochemical air pollution : weekend-weekday differences. *Atmospheric Environment*, 11, p. 509 –515.
- [136] ANGLE R. R. et SANDHU H. S. (1989) — Urban and rural ozone concentration in ALBERTA, Canada. *Atmospheric environment*, Vol. 23, No. 1, p. 215-221.
- [137] LEBRON F. (1975) — Comparison of weekend-weekday ozone and hydrocarbon concentrations in the Baltimoro - Washigton Metropolitan area. *Atmospheric Environment*, 9, p. 861-863.
- [138] HAAGEN-SMIT A. et BRUNELLE M. F (1952) — The application of phenolphthalin reagent to atmospheric oxidant analysis. *Int. J. Air Poll.*, 1, p. 51-59.
- [141] ELKUS B. et WILSON K.R. (1977) — Photochemical air pollution : weekend-weekday differences. *Atmospheric Environment*, Vol. 11, p. 509-515.
- [139] MAYER H. et SCHMIDT J. (1993) — Analyse der ozonkonzentration an sonn-und werktagen. Institute of meteorology, university of Friburg, Germany.
- [140] KÜNZLE T. et NEU U. (1994 ) — Experimentelle studien zur struktur und räumlichen dynamik des sommersmogs über dem Schwizer Mittelland. Berne, 211 p.
- [141] ALTSHUTER S. L., ARCAO T. D. et LAWSON D. R. (1995) — Weekday vs weekend ambient ozone concentrations : discussions and hypotheses with focus Northern California. *J. Air Waste Man. Ass.*, 45, 967-972.
- [142] Brazilian National air Quality Standard (1990). Brazil, Resolucao CONAMA 03 de 28 de junho de 1990 Diario oficial da Republica Federativa do brazil, Brazilia.  
<http://www.ivy.coppe.ufrj.br/doc/gmi.pdf>
- [143] Ministry of Legislation KOREA (2002). <http://www.moleg.go.kr>

- [144] Reglamento de la ley general del equilibrio ecologico y la protection al ambiente en materia de prevencion y control de la contamination de la atmolyse, Mexico, (1988).
- [145] Editeur officiel du Québec 1985, Règlement sur la qualité de l'atmosphère, Q-2, R. 20, 20 p.
- [146]PCD Thaïland (2001) — Pollution Control Department, ministry of science Technology and Environment, Bangkok.  
<http://www.york.ac.uk/inst/sei/rapid2/benchmarking/bangkok.pdf>
- [147] WHO (1987) — Air quality guides lines publications for Europe. WHO Regional European series No. 23, World Health Organization, Copenhagen.
- [148] VDI 2310, Verein Deutscher Ingenieure : Maximale Immission-Werte. VDI- Richtlinie 2310, septembre 1994.
- [149] WHITE M. C., ETZEL R. A., WILCOX W. D. et LLOYD C. (1994) — Exacerbatons of childhood asthma and ozone pollution in Atlanta. Environ. Res, 65, p. 56-68.
- [150] ROMIEU I., MENSES F., SIENNA-MONGE J. J. L., HUERTA J., VEASCO S. R., WHITE M. C., ETZEL R. A. et HERNANDEZ-AVILA M. (1995)— Effects of urban air pollutants on emergency visits for childhood asthma in Mexico city. Am. J. Epidemiol., 141, p. 546-553.
- [151] WOLFF G. T. et LIOY P. J. (1978) — An empirical model for forecasting maximum daily ozone levels in the northeasten U. S. Journal Air Pollut. Control Assoc., 28, p. 1034-1038.
- [152] VAREY R. H., BALL D. J, GRANE A. J., LAXEN D. P. H. et SANDALLS F. J. (1988) — Ozone formation in the London plume. Atmospheric Environment, vol. 22, No. 7, p. 1135-1346.
- [153] BRUCKMANN P. et LANGENSIEPEN E. W. (1981) — Untersuchungen über zusammenhänge zwischen ozonkonzentration und meteorologischen parametern im Rhein-Ruhr-Gebeiet. Staub-Reinhalt. Luft 41, Nr. 3, März, p. 79.
- [154] RAMADE F. (1984) — Elements d'écologie . McGraw-Hill, Paris, 397 p.
- [155] SINGH H. B., JOHNSON W. B. et REITER E. (1977) — The relation of oxidant levels to precursor emissions and meteorological features : volume II : Review of available research result and monitoring data. EPA contract 68 – 02 – 2084. SRI International, Menlo Park, CA.
- [156] MARTINEZ J. R., MAXWELL C. et BAWOL R. (1980) — Evaluation of the empirical kinetic modeling approach (EKMA). EPA contract 68-02-2984. SRI International, Menlo Park, CA.
- [157] HUBBARD M. C. et COBOURN W. G. (1998) — Development of a regression model to forecast ground level ozone concentration in Louisville KY. Atmospheric Environment, Vol. 32, No. 14/15, p. 2637-2647.
- [158] ROBESON S. M. et STEYN D. G. (1990) — Evaluation and comparison of statistical forecast models for daily maximum ozone concentrations. Atmospheric Environment, 24 B, p. 303-312.
- [159] ROBICHAUD A. (1992) — Concentrations d'ozone sur le Québec méridional de 1989 à 1991. Rapport de synthèse. Ministère de l'environnement, p. 41-59.
- [160] DE NEVERS N. (1995) — Air pollution control engineering. McGraw- Hill, New York, 108 p.

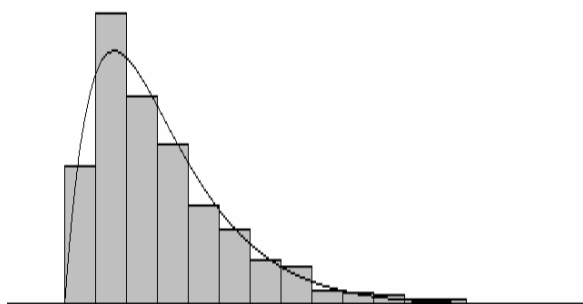
## ***ANNEXE I***



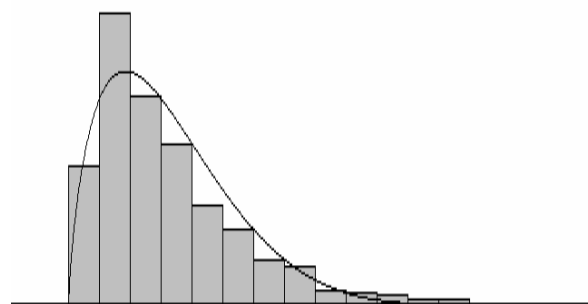
Forme de distribution théorique Log-normale



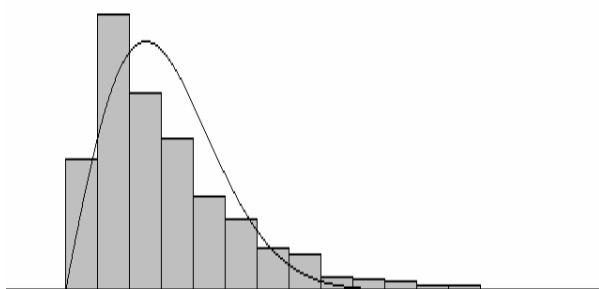
Forme de distribution théorique Gamma



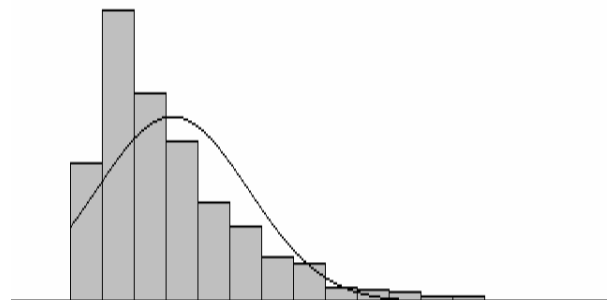
Forme de distribution théorique Erlang



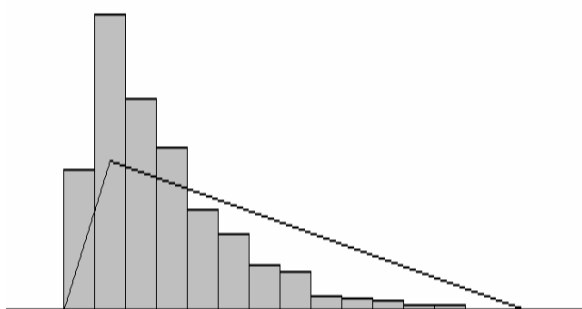
Forme de distribution théorique Bêta



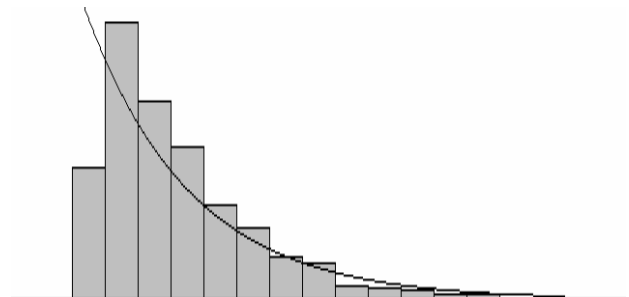
Forme de distribution théorique Weibull



Forme de distribution Normale



Forme de distribution théorique triangulaire



Forme de distribution théorique exponentielle

Distribution des concentrations horaires d'ozone (en histogramme) de mai 1994 à avril 1995 comparée avec les formes de distributions théoriques



### Résultats des distributions

Function	Expression	Square Error	Chi Square Test		Kolmogorov-Smirnov Test	
			Test Statistic	Corresponding p-value	Test Statistic	Corresponding p-value
Lognormal	2 + LOGN(28.4, 26.3)	0.000946	91.7	< 0.005	0.0349	< 0.01
Gamma	2 + GAMM(14.1, 1.96)	0.00211	115	< 0.005	0.037	< 0.01
Erlang	2 + ERLA(13.8, 2)	0.00219	124	< 0.005	0.0448	< 0.01
Beta	2 + 129 * BETA(1.74, 6.29)	0.00591	826	< 0.005	0.0748	< 0.01
Weibull	2 + WEIB(30.8, 1.98)	0.0171	4.24e+003	< 0.005	0.127	< 0.01
Normal	NORM(29.6, 20.5)	0.0255	2.67e+003	< 0.005	0.118	< 0.01
Exponential	2 + EXPO(27.6)	0.0287	792	< 0.005	0.15	< 0.01
Triangular	TRIA(2, 14.9, 131)	0.0432	3.12e+003	< 0.005	0.321	< 0.01

## ***ANNEXE II***

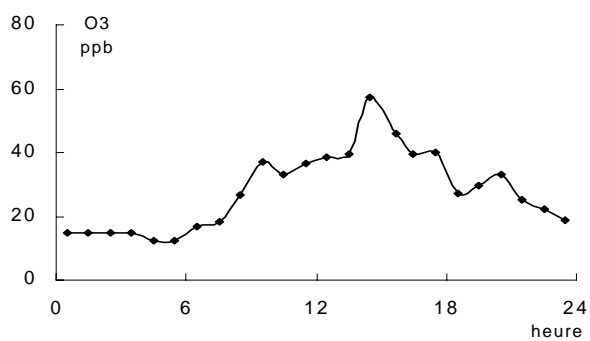


Fig. 11.1 dimanche 08/05/94

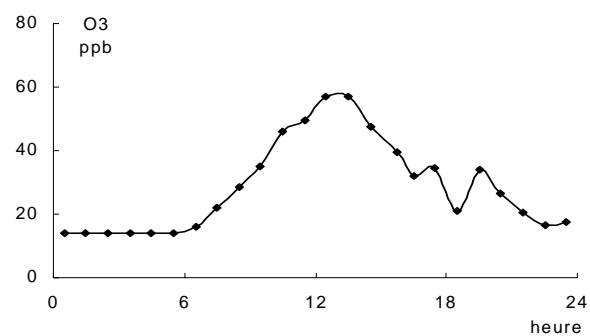


Fig. 11.2 mardi 10/05/94

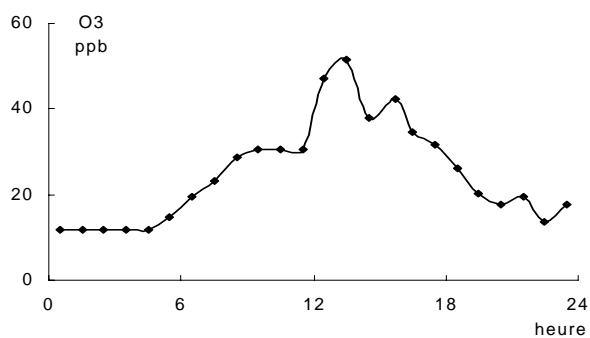


Fig. 11.3 vendredi 13/05/94

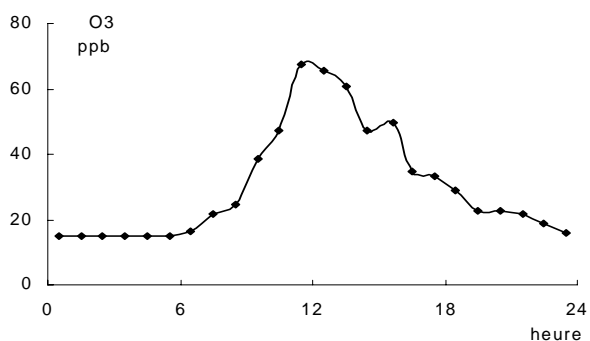


Fig. 11.4 samedi 14/05/94

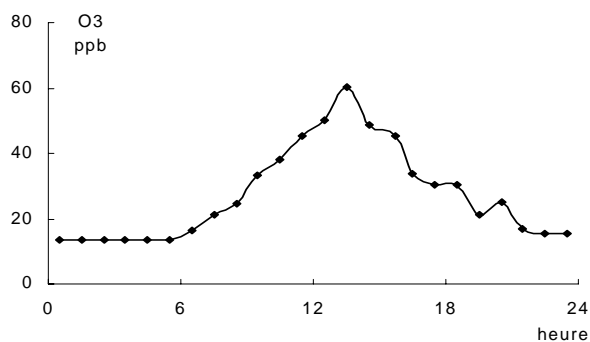


Fig. 11.5 lundi 16/05/94

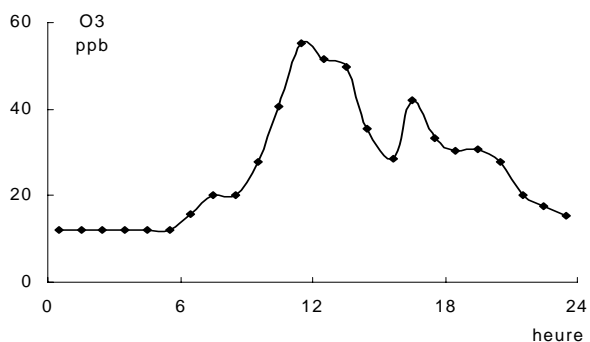


Fig. 11.6 mercredi 18/05/94

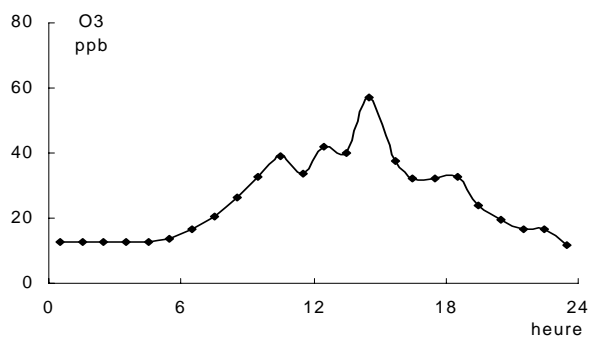


Fig. 11.7 vendredi 20/05/94

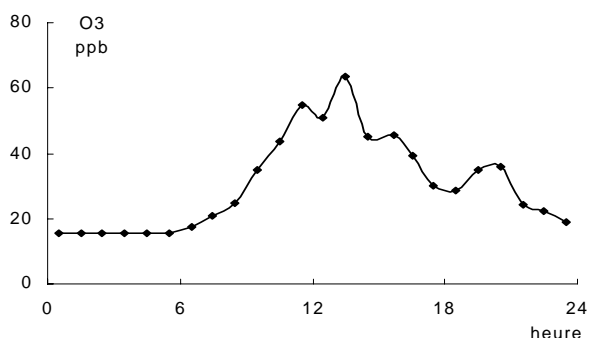


Fig. 11.8 lundi 23/05/94

Figure 11 : Évolution journalière des concentrations horaires en ozone

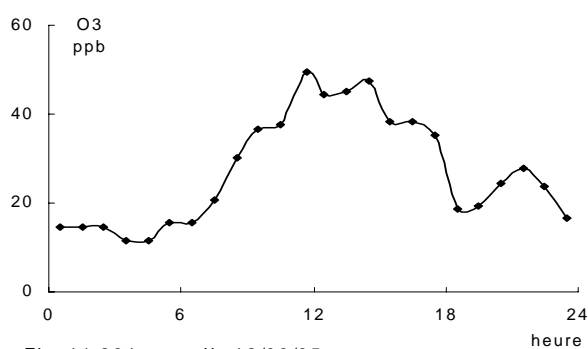


Fig. 11.291 mardi 12/09/95

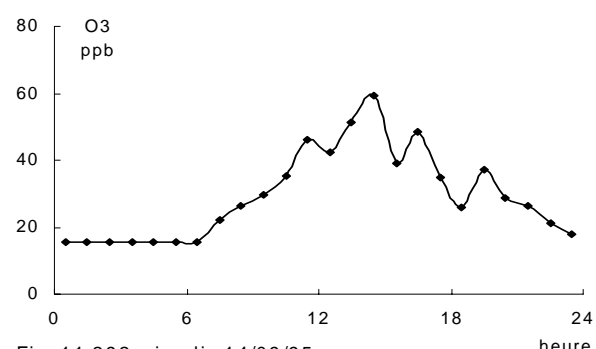


Fig. 11.292 jeudi 14/09/95

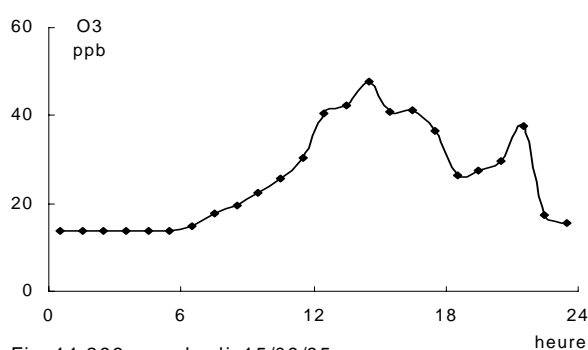


Fig. 11.293 vendredi 15/09/95

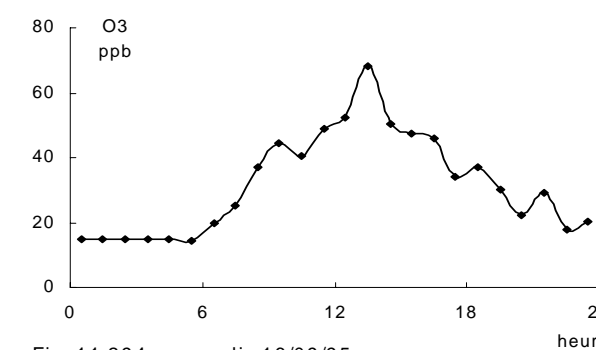


Fig. 11.294 samedi 16/09/95

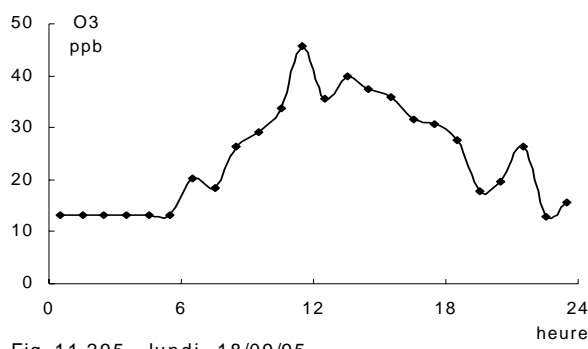


Fig. 11.295 lundi 18/09/95

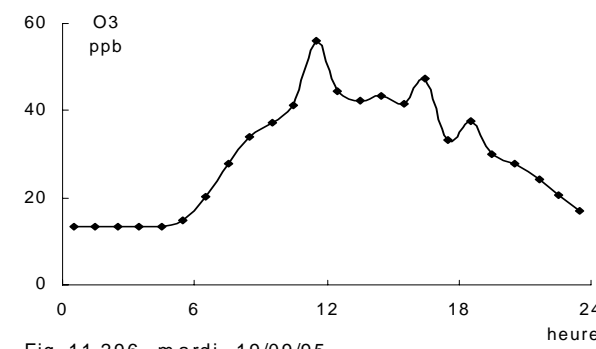


Fig. 11.296 mardi 19/09/95

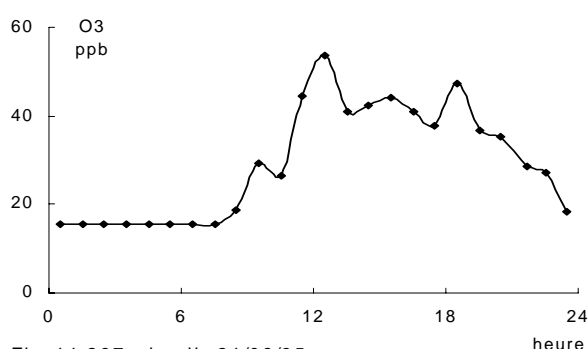


Fig. 11.297 jeudi 21/09/95

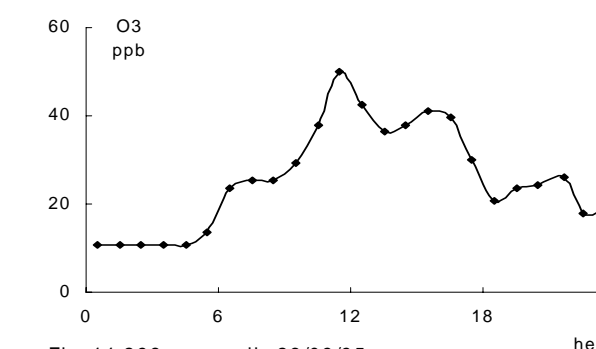


Fig. 11.298 samedi 23/09/95

Figure 11 : Évolution journalière des concentrations horaires en ozone





