HAL
open science

Modélisation des circulations atmosphériques pour l'étude de la pollution des vallées alpines

Guillaume Brulfert

To cite this version:

Guillaume Brulfert. Modélisation des circulations atmosphériques pour l'étude de la pollution des vallées alpines. Physique [physics]. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2004. Français. NNT : . tel-00007982

HAL Id: tel-00007982

https://theses.hal.science/tel-00007982v1

Submitted on 10 Jan 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée par

Guillaume BRULFERT

Pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE JOSEPH FOURIER - GRENOBLE I

SPECIALITE : MECANIQUE DES MILIEUX GEOPHYSIQUES ET ENVIRONNEMENT

Modélisation des circulations atmosphériques pour l'étude de la pollution des vallées alpines.

Soutenue publiquement le 26/11/04

Composition du jury :

Sylvie CAUTENET	rapporteur
Philippe THUNIS	rapporteur
Laurence ROUÏL	examinateur
Hubert GALLÉE	examinateur
Jean-Pierre CHOLLET	directeur de thèse

Thèse préparée au sein du
Laboratoire des Ecoulements Géophysiques et Industriels

« Ne crains pas de progresser lentement,
crains seulement de t'arrêter… »

Sagesse chinoise.

Introduction, conclusions et remerciements : sans doute les parties les plus lues des manuscrits de thèse, il s'agit donc de ne pas rater cette première page!

C'est avec mon enthousiasme le plus vif et le plus sincère que je voudrais rendre mérite à tous ceux qui, à leur manière, m'ont aidé à mener à bien cette thèse.
Mes premières pensées iront vers Jean-Pierre Chollet qui, a non seulement encadré ce travail, mais a su m'insuffler son enthousiasme, sa curiosité et son engouement scientifique par nos discussions et sa disponibilité.
Que l'ensemble des membres du jury qui m'ont fait l'honneur de prendre le temps de juger ce travail, malgré leurs emplois du temps très chargés, trouvent dans ces quelques lignes l'expression de toute ma gratitude.
Mes remerciements ne sauraient oublier Jean-Luc Jaffrezo et Didier Chapuis, qui ont permis qu'un financement pour la modélisation dans le programme POVA soit possible.
Ce manuscrit n'aurait pas vu le jour sans la collaboration quotidienne de Charles et Eric. Plus que des collègues, ce sont maintenant des amis qui ont su être présents chaque fois que nécessaire. Merci à vous deux pour toutes ces journées et soirées passionnantes. Laure : merci de nous supporter !!!!
Teracpc5, teracpc6, mirage et legipc90 : merci d'avoir bossé jour et nuit, sans compter vos heures. Vos administrateurs ont su faire des merveilles…
J'espère que le travail réalisé pour AAPS sera à la hauteur de la qualité de leur cadastre. Hervé et Bernard, merci de votre collaboration sympathique et efficace.

Eric, tu as plus particulièrement droit à une médaille pour le partage de la vie quotidienne du 62 rue Léon Jouhaux, j'espère qu'elle t'aura autant apporté qu'à moi.
Jean-Christophe, ami fidèle… De Forges-Les-Eaux à Méribel en passant par Grenoble, nous avons fait les 400 coups toutes ces années : pourvu que ça dure !!!!!
Elise, ton vin d'Ardèche a gagné le concours dans mon cœur, mais chut… il ne faudrait pas que ça se sache. David, je ne t'oublie pas: toutes ces heures passées à se taper dessus en 'pyjama blanc' ont beaucoup comptées pour moi. Lucie, tes conseils avisés ont contribué à la bonne marche de ce travail.
Séverine, Isa : montagne et fête n'ont jamais été aussi bien réunies grâce à vous.
Un merci tout particulier à Cendrine, la spécialiste du mail de bon matin. Quelques mots pour commencer la journée en forme et de bonne humeur.

Un chapitre entier pourrait être réservé pour remercier le GRECA et les habitants de la rue de Belledonne. Du loco aux campagnes de terrain, tant de bons moments partagés. Aurélie, j'entends encore ton rire résonner dans le chalet des Houches lorsque la terrasse a pris feu ! Aurélie (l'autre), je ne t'oublie pas : merci pour ta bonne humeur et ces heures de ski partagées.

Il paraît qu'un mémoire, une thèse est un peu le bébé de son rédacteur… Audrey, merci d'avoir permis son accouchement sans douleur !

Enfin, mes derniers remerciements et pourtant pas les moindres iront à ma maman (correctrice attentive) et à mes grands-parents, qui ont été mes premiers supporters durant toutes ces années.

Résumé

Les phénomènes météorologiques locaux observés dans les vallées alpines conduisent fréquemment à l'accumulation des émissions anthropiques dans les basses couches de l'atmosphère. Le développement d'un modèle numérique a permis de reproduire l'évolution chimique de la masse d'air pendant les périodes d'observations intensives du programme POVA.
Dans les vallées de Chamonix et de Maurienne, les simulations réalisées démontrent par l'étude d'indicateurs photochimiques (NO_y, O_3/NO_z, H_2O_2/HNO_3) un régime de production de l'ozone contrôlé par les composés organiques volatils ainsi qu'une prépondérance régionale de ce composé secondaire. Le développement d'un indicateur localisant les zones de production de l'ozone peut aider à définir des scénarios d'abattement. Le mécanisme chimique RACM permet de décrire l'évolution de nombreuses espèces, il est possible de conclure qu'en hiver, le trafic routier et le chauffage sont les principaux émetteurs des composés organiques volatils.

Mots clés : modélisation numérique, vallée alpine, photochimie, ozone, cadastre des émissions, POVA.

.

Modelling atmospheric circulations for the study of alpine valleys pollution.

Abstract

Local weather phenomena observed in alpine valleys frequently lead to the accumulation of emitted anthropogenic airborne species in the low layers of the atmosphere. The development of a numerical model allows reproducing the chemical evolution of air mass during POVA intensive period of observations.
In Chamonix and Maurienne valley, computations of photochemical indicators (NO_y, O_3/NO_z, H_2O_2/HNO_3) prove the ozone regime to be control by volatile organic compounds. Moreover simulation highlighted that the major part of this secondary pollutant is regionally produced.
The development of an indicator who localised ozone production sites can help to define abatement scenarios. The chemical mechanism RACM allows describing the evolution of many species. It is possible to conclude that in winter road traffic and heating are the main sources of volatile organic compounds.

Keywords: numerical modelling, alpine valley, photochemistry, ozone, emission inventory, POVA.

Sommaire

Sommaire

Résumé – Abstract..... 1

Sommaire..... 2

Financeurs du projet POVA..... 11

Listes des symboles et notations..... 13

Introduction générale..... 19

Chapitre 1 - Photochimie de l'ozone troposphérique à méso échelle..... 23

1.1 Introduction..... 25

1.2 Eléments de chimie troposphérique en phase gazeuse..... 27

1.3 Les "régimes" photochimiques NOx et COV limités..... 34

1.3.1 Environnements urbains, ruraux et "propres"..... 38

1.3.2 Influence des conditions environnementales..... 39

1.3.2.1 Effets du vieillissement photochimique et des paramètres météorologiques..... 39

1.3.2.2 Réactivité des COV d'origine anthropique ou biogénique..... 41

1.4 Les émissions biogéniques..... 42

1.5 Conclusions..... 43

Chapitre 2 - Couche limite atmosphérique et spécificités de la dynamique de vallée..... 45

2.1 Introduction..... 47

2.2 La couche limite atmosphérique..... 47

2.2.1 Les flux turbulents…… 47

2.2.2 Température potentielle et états thermiques de la CLA…… 48

2.2.3 Description et évolution diurne de la couche limite…….. 49

2.3 Processus dynamiques spécifiques aux vallées……... 50

2.3.1 Les brises de pente et de vallée…….. 51

2.3.2 L'inversion thermique……... 51

2.3.3 Conclusions…… 54

2.4 Eléments dynamiques estivaux spécifiques aux vallées de Chamonix et de Maurienne……... 54

2.4.1 Vallée de Chamonix……... 54
2.4.1.1 Résultats du profileur de vent…… 54
2.4.1.2 Quelques résultats du ballon sonde……... 58

2.4.2 Vallée de la Maurienne…… 60
2.4.2.1 Résultats du profileur de vent…… 60
2.4.2.2 Quelques résultats du ballon sonde……... 62

2.5 Eléments dynamiques hivernaux spécifiques aux vallées de Chamonix et de Maurienne……... 63

2.6 Conclusion…… 64

Chapitre 3 - Des premiers programmes scientifiques de chimie atmosphérique dans les vallées alpines au programme PO.V.A. …….. 65

3.1 Introduction……... 67

3.2 Etudes réalisées dans les vallées alpines…… 67

3.3.1 Etude Marcoux……..... 68

3.3.2 Programme TRANSALP……... 68

3.3.3 VOTALP…… 69

3.3.4 Programme Espace Mont-Blanc (EMB)……..... 70

3.3.5 Programme Ecosystèmes, Transports, Pollutions (ETP)……... 71

3.3.6 Etudes préliminaires de l'Air de l'Ain et des Pays de Savoie……..... 72

3.4 Synthèse sur les études en vallées alpines……..... 73

3.5 Le projet POVA…… 74

3.5.1 Objectifs du projet……..... 74

3.5.2 Démarche adoptée…… 77

3.5.3 Campagnes intensives……..... 75

3.5.3.1 Les sites de prélèvement…… 76

3.5.3.2 Espèces chimiques suivies et données météorologiques disponibles……. 79

3.5.4 Premiers résultats de POVA……..…. 82

3.5.4.1 Les COV : sources, évolutions et transformations…… 82

3.5.4.2 Etude de la composante organique de l'aérosol…… 83

3.6. Conclusions…… 84

Chapitre 4 - Système de modélisation……... 85

4.1 Introduction……... 87

4.2 Le modèle dynamique ARPS……... 88

4.2.1 Description du modèle……..... 88

4.2.2 Forçage latéral avec MM5…… 89

4.2.3 Grilles ARPS utilisées pour les vallées…… 90

4.3 Le modèle chimique TAPOM…… 90

4.3.1 Mécanisme chimique - Regional Atmospheric Chemistry Mechanism RACM……. 92

4.3.2 Méthode d'intégration du schéma RACM…… 94

4.3.3 Schéma de transport : PPM modifié……..…….. 95

4.3.4 Dépôt sec……..…... 96

4.3.4.1 Calcul du dépôt sec…… 96

4.3.4.2 Paramètres du dépôt sec……... 97

4.3.5 Conditions aux limites et conditions initiales…… 98

4.4 Passage des variables météorologiques de ARPS à TAPOM…….... 100

4.4.1 Description et calcul des variables……... 100

4.4.2 Discrétisation temporelle dans TAPOM…….. 102

4.4.3 Interpolation des variables météorologiques dans TAPOM…….. 102

4.5 Cadastre des émissions……. 103

4.6 Conclusion……. 105

Chapitre 5 - Modélisation de la vallée de Chamonix…….…… 107

5.1 Validation et prépondérance régionale de l'ozone…….. 109

5.1.1 Introduction……..... 109

5.1.2 Article 'Modelling photochemistry in alpine valleys'……... 109

5.1.3 Conclusions…… 109

5.2 Régime de production de l'ozone – indicateurs photochimiques…….. 110

5.2.1 Introduction…… 110

5.2.2 Article ' High-resolution numerical simulation of air quality in Chamonix valley: indicators for ozone controlled regime and to localize ozone production sites'…… 110

5.2.3 Conclusions…… 110

5.3 Origine des composés organiques volatils, l'hiver dans la vallée de Chamonix……. 111

5.3.1 Introduction……..... 111

5.3.2 Résultats obtenus avec le système de modèles en hiver lors de la campagne 2003…….. 112

5.3.3 Répartition de la masse des composés organiques volatils suivant les sources d'émissions……. 115

5.3.4 Conclusions…….. 116

Chapitre 6 - Modélisation de la vallée de la Maurienne..... 117

6.1 Introduction..... 119

6.2 Description de la vallée..... 119

6.3 Eléments de dynamique atmosphérique lors de la période d'observation intensive de l'été 2003..... 119

6.4 Chimie gazeuse..... 122

6.4.1 Validation et description..... 122

6.4.2 Impact régional de l'ozone..... 128

6.4.3 Régime de production de l'ozone..... 132

6.4.4 Indicateur hybride pour déterminer les sites de production/consommation l'ozone..... 134

6.5 Conclusions..... 137

Articles..... 139

Article 1 - 'Atmospheric emission inventory of Maurienne valley for atmospheric numerical model'..... 141

Article 2 - 'Modelling photochemistry in alpine valleys'..... 163

Article 3 'High-resolution numerical simulation of air quality in Chamonix valley: indicators for ozone controlled regime'..... 183

Conclusion générale..... 203

Bibliographie..... 209

Annexes..... 221

Annexe 1 - Roses des vents par classes d'intensité pour la vallée de Chamonix, journée du 20 août 2000..... 223

Annexe 2 - Roses des Vents par classes d'intensité pour la vallée de la Maurienne, journée du 23 août 2000..... **225**

Annexe 3 - Profils réalisés avec le ballon sonde lors de la campagne de mesures de l'été 2003..... **227**

Annexe 4 - Données du profileur de vent pour la vallée de la Maurienne..... **229**

Annexe 5 - Liste des espèces du mécanisme RACM..... **231**

Annexe 6 - Définition des espèces du mécanisme RACM..... **233**

Annexe 7 - Allocation des catégories d'émissions aux espèces RACM..... **235**

Annexe 8 - Désagrégation de la catégorie VOCNM en 32 COV correspond aux 32 catégories RACM (données en % de la masse de COVNM)..... **237**

Annexe 9 - Données du cadastre de la vallée de Chamonix..... **239**

Annexe 10 - Réactions du mécanisme chimique RACM..... **241**

Annexe 11 - Description du schéma de transport PPM modifié..... **255**

Annexe 12 - Termes de résistance pour le dépôt sec du dioxyde de soufre et de l'ozone..... **257**

Annexe 13 - Normes de qualité de l'air pour l'indice ATMO..... **259**

Liste des publications et communications..... **261**

Financeurs du projet POVA

Différents partenaires se sont associés pour la réalisation du projet 'POllution des Vallées Alpines' et ont ainsi permis le déroulement de cette thèse :

- l'agence de surveillance de la qualité de l'air 'Air de l'Ain et des Pays de Savoie',
- la région Rhône-Alpes,
- l'Agence de l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie (ADEME),
- le Ministère de l'Equipement, des Transports et du Logement,
- le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable,
- le programme de recherche inter organisme pour une meilleure qualité de l'air à l'échelle locale (PRIMEQUAL 2),
- les données météorologiques proviennent de Météo France et du European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF),
- les données du trafic proviennent de la Société Française du Tunnel Routier du Fréjus, des Autoroutes et Tunnels du Mont-Blanc, des directions départementales de Savoie et de Haute-Savoie,
- les calculs sont réalisés sur la plate-forme MIRAGE à Grenoble, ainsi qu'avec les moyens nationaux de l'IDRIS et du CINES.

Listes des symboles et notations

Liste des symboles

ø	nouvel indicateur pour déterminer les sites de production
θ	température potentielle
τ_i	temps d'évolution caractéristique de l'espèce i
a	traceur de l'équation de transport dans une dimension
AH	humidité absolue
AL	inverse de la longueur de Monin-Obukhov
CDZ	coefficient de diffusion turbulent Kzz
$\mathbf{C_i}$	concentration de l'espèce i
Cp	capacité calorifique massique de l'air
$\mathbf{dx_k}$	épaisseur de la couche k
dz	hauteur de la première maille
DA	densité de l'air
DZC	hauteur des mailles
EC	carbone élémentaire
ECOV	taux maximum de destruction des radicaux par les réactions avec les COV
ENOx	taux maximum de destruction des radicaux par les réactions avec les NOx
$\mathbf{E_{RACM}}$	émission de l'espèce RACM
$\mathbf{E_{(i)}}$	émission de la $i^{ème}$ catégorie à laquelle appartient l'espèce RACM
$\mathbf{Fa_{(i)}}$	facteur d'agrégation de la $i^{ème}$ catégorie à laquelle appartient l'espèce RACM
K	tenseur de diffusion turbulente
K	coefficient de diffusion turbulente
L	inverse de la longueur de Monin-Obukhov
$\mathbf{L_iC_i}$	taux de disparition de l'espèce i
LN	Perte des radicaux via leur réaction avec les NOx
$\mathbf{M_{(i)}}$	masse molaire de la $i^{ème}$ catégorie à laquelle appartient l'espèce RACM
$\mathbf{M_t}$	variable météo en entre 2 instants de forçage M_0 et M_1
NOy	NOy=NOx+HNO_3+PAN
NOz	NOz=NOy-NOx
P	taux de production chimique
$\mathbf{P_0}$	pression atmosphérique au niveau de la mer
$\mathbf{P_i}$	taux de production
PT	température potentielle
PR	pression atmosphérique
Q	production des radicaux
P(z)	pression atmosphérique à une altitude donnée
R	constante des gaz parfaits
R	résistance liée à l'espèce chimique (s/m)
$\mathbf{R^2}$	coefficient de corrélation
RH	humidité relative
Ri	nombre de Richardson
$\mathbf{R_i}$	est le taux de réactivité chimique de l'espèce
S	taux de production de radicaux
t	Temps
T	température absolue
TEMP	température absolue

tke	énergie cinétique turbulente
TOPO	altitude ASL du terrain
TU	TU Temps Universel
U	vecteur vitesse vent
U*	vitesse de frottement
UA	composante U du vent horizontal
US	vitesse de frottement
VA	composante V du vent horizontal
$\mathbf{V_d}$	vitesse du dépôt sec
$\mathbf{V_{di}}$	vitesse de dépôt sec de l'espèce i
Vk	constante de Von Karman
W	taux de réaction chimique (production-consommation)
WA	vent vertical (sur les faces)
Wi	taux de réaction global de l'espèce i
$\mathbf{Z_0}$	rugosité de la surface
ZC	altitude du centre des mailles
$\mathbf{Z_r}$	hauteur de la première maille

Liste des notations et acronymes

AAPS	Air de l'Ain et des Pays de Savoie
ARPS	Advanced Regional Prediction System
BTEX	Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes
CLA	Couche Limite Atmosphérique
COV	Composé Organique Volatil
ECWMF	European Centre for Medium-Range Weather Forecasts
EMB	Espace Mont-Blanc
GRECA	Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique
HAP	Hydrocarbure Aromatique Polycyclique
HL	heure légale
LMD	Laboratoire de Météorologie Dynamique
PAN	peroxyacetyl nitrate
PL	poids lourds
PM	Particulate Matter
POI	POI Période d'Observation Intensive
POVA	POllution des Vallées Alpines
PPM	Piecewise Parabolic Method
RACM	Regional Atmospheric Chemistry Mechanism
TAPOM	Transport and Air Pollution Model
TMB	Tunnel du Mont-Blanc
TU	TU Temps Universel
UTC	United Time Coordinate
VL	véhicules légers
VP	véhicules des particuliers

Introduction générale

Introduction générale

L'actualité se charge de nous rappeler les risques qui pèsent sur l'environnement et la menace permanente qu'ils signifient pour notre temps et les temps qui viennent. Depuis une dizaine d'années, l' « environnement » n'est pas un mot absent du discours et des préoccupations politiques. Ainsi, malgré une baisse sensible (tableau 0.1) en France des émissions de polluants dans l'atmosphère depuis les années 1970 [CITEPA, 2004a], la sensibilité des populations n'a jamais été aussi grande devant les problèmes liés à la pollution de l'air.

Polluant	Emission initiale (kt)	Emission en 2002 (kt)	% de variation
SO_2	1973 : 3750	500	-86%
COVNM	1988: 2700	1550	-42%
NOx	1975: 1750	1350	-22%
CO	1973: 17900	6000	-66%

Tableau 0.1 – Evolution en France des émissions dans l'atmosphère.

Une volonté des pouvoirs publics d'informer et une médiatisation de plus en plus grande sont (sans doute à juste titre) à la base de cette prise de conscience. C'est ainsi que la cheminée d'usine fumante et le moteur à explosion sont devenus les principales cibles de la population dans la conquête de l'air pur. Pourtant les principaux polluants sont encore très mal connus du public. Une immense majorité de la population a entendu parler de l'ozone, mais combien sont persuadés, à tort, que c'est un polluant présent dans les centres villes ?

La complexité des mécanismes mis en jeu n'aide en rien à la vulgarisation de la chimie de l'atmosphère, vulgarisation qui permettrait peut-être une utilisation plus rationnelle de l'énergie favorisant covoiturage, transport en commun, respect des réductions de vitesse lors des pics de pollution…

La volonté d'information des pouvoirs publics face à ce problème commence réellement en 1973 avec la création des premières agences de surveillance de la qualité de l'air puis la création de l'indice ATMO en 1995 pour informer un public non spécialiste. La mise en place systématique des réseaux sur le territoire ne sera effective qu'en 2000.

Malgré cette évidente bonne volonté d'informer, les pays développés tendent malheureusement à oublier régulièrement leur rôle dans la réduction des émissions reportant souvent la faute sur le citoyen-automobiliste. Il est vrai que notre prise de conscience de l'environnement ne se réveille que lors de catastrophes écologiques, pour se rendormir peu après, quand l'alerte semble passée. Mais, même si les lobbies pétroliers gênent le développement des énergies renouvelables, les politiques de réductions des émissions industrielles ne se font pas sans une certaine pression internationale.

En France, le CITEPA, centre national de référence des émissions dans l'air, détermine régulièrement les émissions rejetées dans l'air. Si le trafic automobile est bien responsable d'une majorité des émissions d'oxydes d'azote pour 2002, l'industrie manufacturière et la transformation d'énergie sont à elles deux, les principaux émetteurs de dioxyde soufre, de composés organiques volatils et de particules (avec le secteur résidentiel/tertiaire) (figure 0.1).

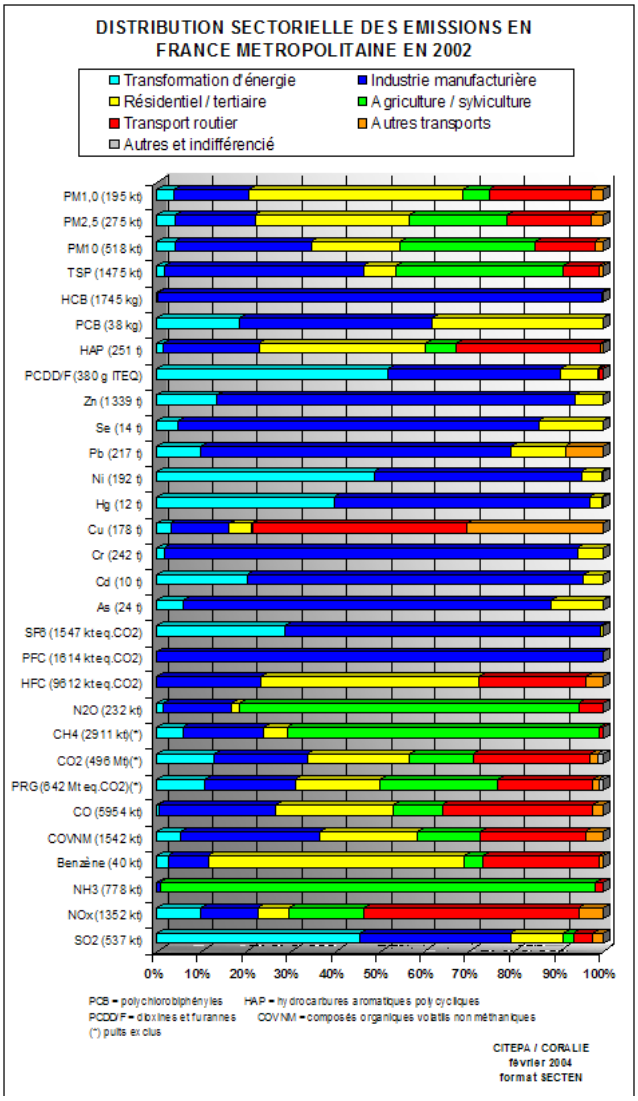


Fig. 0.1 – Distribution sectorielle des émissions en France métropolitaine en 2002 [CITEPA, 2004b]

La consommation pétrolière dans le monde a augmenté de 75% entre 1973 et 1997 et dans le même temps, les coûts des transports n'ont cessé de baisser (en francs constants, le prix du super a diminué de 17% depuis 1985, et celui du gazole de 21%). L'engagement pris par les constructeurs européens d'automobiles de réduire de 25% les émissions unitaires des voitures neuves en 2008 (par rapport aux voitures neuves mises sur le marché en 1995) [ACEA, 2004] est louable mais le renouvellement du parc et son accroissement constant font que les progrès de performance ne se feront pas ressentir avant 2018.

Les systèmes économiques et politiques mis en jeu sont donc très complexes et il devient indispensable d'anticiper les événements naturels et les conséquences directes ou indirectes des activités humaines, domaine où de nombreuses incertitudes demeurent. C'est précisément la fonction de la recherche scientifique que de répondre aux questions encore sans réponse.

Tout en tentant de comprendre les mécanismes physico-chimiques particuliers de la pollution de l'air, en finançant par exemple de grands programmes nationaux (ESQUIF et ESCOMPTE), l'état français a défini également de manière légale (loi sur l'air du 30 décembre 1996) la pollution atmosphérique comme étant « l'introduction par l'Homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives ». La France s'est également dotée depuis septembre 2000 d'un « code de l'environnement » comportant environ 600 articles.
Si la loi précise que la source de pollution est l'activité humaine, il ne faut pas négliger des phénomènes naturels, tel que le volcanisme. Cependant les sources humaines sont surtout concentrées en milieu urbain, là même où les populations exposées aux conséquences sont elles-mêmes concentrées.

La pollution de l'air se matérialise par la présence dans l'air ambiant de polluants primaires et de polluants secondaires issus de la transformation des premiers avec des conditions météorologiques spécifiques. Tous les polluants primaires émis sont dilués, chimiquement transformés et transportés selon les conditions météorologiques : la pluie 'lessive' l'atmosphère, le vent 'balaie' les polluants. A l'inverse, la stabilité atmosphérique, l'absence de précipitations et de vent sont des conditions météorologiques 'défavorables' empêchant la dispersion des polluants primaires et pouvant conduire à des épisodes de pollution intenses souvent résumés sous l'expression « pic de pollution ».

Pour comprendre et expliquer ces pics de pollution, la mesure par des capteurs ne suffit pas toujours et le développement de modèles mathématiques tentant de reproduire (et parfois de prévoir) ces épisodes se sont développés grâce, entre autre, au développement de l'informatique De nombreuses entreprises se partagent ainsi aujourd'hui le marché de la modélisation avec la réalisation d'études d'impacts, d'études de qualité de l'air. Les produits utilisés reproduisent plus ou moins bien la réalité : des développements pour les cas plus complexes (chimie réactive, météorologie à petite échelle…) devraient améliorer significativement le niveau des logiciels dans les années à venir. Mais la physique et la chimie de l'atmosphère sont encore des sciences jeunes qui progressent rapidement.

Les vallées alpines sont des sites particulièrement sensibles à la pollution. En effet, les émissions sont concentrées dans le fond de la vallée et incluent souvent des industries et des infrastructures routières [EEA, 2001]. De plus, les vallées sont bien souvent des espaces naturels sensibles aux conditions environnementales. La météorologie de ces sites présente des caractéristiques uniques avec des vents de pente et de vallée et de fréquentes inversions de température qui vont bloquer les polluants.

Pour comprendre l'évolution de ces circulations atmosphériques dans les vallées alpines, dans la première partie de cette thèse, un point sera réalisé sur la connaissance des phénomènes chimiques qui régissent la troposphère (la plus basse couche de l'atmosphère). Les principaux polluants et leurs formations seront alors présentés.

Ensuite, dans un deuxième chapitre, la structure de l'atmosphère (plus particulièrement les basses couches) et les spécificités dynamiques des vallées seront décrites. Ainsi, un soin tout particulier sera accordé pour décrire les vents de pentes et de vallées qui conditionnent le transport des émissions majoritairement présentes dans le fond de la vallée.
Une troisième partie fera le point sur les principaux programmes ayant été réalisés dans les vallées alpines et les spécificités du programme POllution des Vallées Alpines, dans lequel s'inscrit cette étude, seront détaillées.
L'évolution de la masse d'air sera présentée dans cette thèse sous l'angle de la modélisation. Ainsi, la quatrième partie présentera le système de modèle sélectionné pour répondre aux spécificités de notre étude. Le cadastre des émissions étant un élément essentiel de la modélisation, un article sera spécifiquement dédié à ce sujet.
Les deux derniers chapitres porteront respectivement sur les résultats de la modélisation de la vallée de Chamonix et de la vallée de la Maurienne en tentant de dégager les principaux mécanismes chimiques mais aussi dynamiques responsables de l'évolution de la masse d'air lors des différentes campagnes de mesures du programme POVA. Deux articles tenteront ainsi de valider le modèle développé dans le cadre de cette thèse et d'analyser différents indicateurs photochimiques.

Chapitre 1

Photochimie de l'ozone troposphérique à méso échelle

Chapitre 1 - Photochimie de l'ozone troposphérique à méso échelle

1.1 Introduction

L'atmosphère terrestre contient des milliers de composés gazeux. L'influence de l'un de ses composés dépend de 3 facteurs :
- La concentration : un composé peut ne pas être polluant à une concentration donnée, mais une augmentation de sa concentration peut causer des effets sur l'environnement. Le dioxyde de carbone est, par exemple, essentiel aux plantes mais peut conduire à un réchauffement global dans des concentrations trop importantes.
- La localisation : un composé peut être dangereux ou bénéfique suivant l'endroit où il se trouve. L'ozone stratosphérique nous protège des rayons ultraviolets alors qu'en milieu urbain c'est un polluant.
- Le temps : l'intervalle de temps pendant lequel les modifications prennent place est important. Si la concentration d'un composé augmente lentement, l'écosystème va pouvoir s'adapter (formation de l'oxygène autour de notre planète par exemple). Mais depuis la révolution industrielle les augmentations de concentrations de certains composés ne permettent pas à notre écosystème de s'adapter, le mettant ainsi en danger, c'est le cas de l'ozone, exemple qui sera commenté par la suite. Les relevés réalisés au Pic du Midi de Bigorre (Pyrénées), à 2900 mètres d'altitude, ne sont pas soumis à l'influence de la pollution des basses couches et se situent donc la plupart du temps au-dessus de la couche limite planétaire. Ils sont donc représentatifs de l'air de la troposphère libre dans l'hémisphère nord. Les résultats obtenus au Pic du Midi de Bigorre additionnés à ceux d'autres stations européennes d'altitude (figure 1.1) font apparaître une augmentation d'ozone d'un facteur 5 depuis la fin du XIXème siècle [Marenco et al., 1994]. La concentration d'ozone est passée d'une moyenne de 10 ppb en 1874 à 50 ppb à l'heure actuelle.

Les relevés des concentrations d'ozone effectués dans les Préalpes et les Alpes montrent que les processus à l'échelle régionale sont responsables des niveaux observés et que les variations des émissions influencent fortement les niveaux constatés [Vecchi and Valli, 1999].

On constate ainsi une pollution photochimique dans les agglomérations et leurs voisinages, qui affecte la santé humaine [IVS : Institut de Veille Sanitaire, 1998]. La réduction de ce phénomène constitue donc un enjeu croissant pour le développement durable de notre société.

L'ozone troposphérique, photochimiquement produit à partir de précurseurs biogéniques et anthropiques émis, occupe en tant que fort oxydant, une place centrale au sein des préoccupations environnementales. Les changements, intervenus au cours du dernier siècle (nature et amplitude de l'activité humaine), ont conduit à une modification des sources anthropiques, et entraîné un accroissement de la production locale d'ozone dans les basses couches de l'atmosphère [Volz and Kley, 1988]. C'est pourquoi, le contrôle des émissions de ces précurseurs est devenu, aujourd'hui, un outil incontournable dans la gestion environnementale.

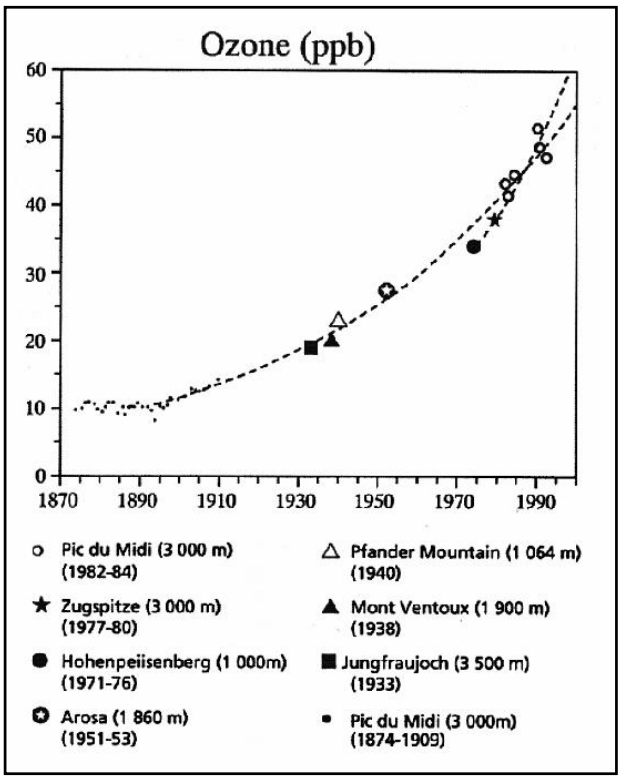


Fig. 1.1 – Evolution de l'ozone troposphérique au-dessus de l'Europe de l'ouest durant le XXème siècle. (Laboratoire d'aérologie, Université Paul Sabatier, http://www.cnrs.fr/cw/dossiers/dosclim/rechfran/4theme/chimieatmo/evoluozone.html)

Les mécanismes chimiques de formation des O_x (O_3+NO_2) en troposphère propre et polluée sont aujourd'hui assez bien compris. Ils sont le résultat de réactions photochimiques sur des espèces primaires émises. En 1961, Leighton [Leighton, 1961] avança l'idée qu'une famille de composés chimiques, les radicaux péroxyles, pouvait tenir un rôle primordial dans la production des O_x en troposphère par l'oxydation du NO en NO_2, la photolyse du NO_2 conduisant à la formation d'ozone. Les premières études sur la formation du "smog" photochimique remontent aux années 50 : Haagen-Smit et Fox [Haagen-Smit and Fox, 1954] identifièrent en effet les composés organiques volatils (COV) et les oxydes d'azote (NO_x qui regroupent NO et NO_2) émis par les automobiles et plus largement par les activités anthropiques comme étant les deux types de précurseurs déterminants pour la formation des photo oxydants.
Par contre, de nombreux facteurs peuvent conditionner la production d'ozone, en particulier les conditions météorologiques, le vent transportant et dispersant les polluants. L'intensité de l'activité photochimique dépend naturellement du rayonnement solaire disponible. La stabilité plus ou moins grande de la basse atmosphère dilue ou concentre les composés émis et les produits formés. Ainsi, dans les vallées encaissées, la hauteur de la couche d'inversion sera un paramètre déterminant pour les niveaux de pollution. L'expérience commune montre que les épisodes de pollution photo oxydante se développent principalement sous les conditions météorologiques stagnantes des journées estivales ensoleillées. L'ozone est une espèce chimique assez stable en troposphère. Son temps de vie est de quelques jours en couche limite planétaire, voire de quelques semaines en troposphère libre. Il peut donc être transporté sur plusieurs centaines de kilomètres [Solomon et al., 2000]. Sa production, en un lieu donné, peut être conditionnée par

l'importation de masses d'air déjà polluées : la masse d'air va réagir avec cet ozone, freinant plus ou moins sa production. Enfin, les émissions de certains COV par la végétation pourraient également induire des modifications du système photochimique [Sillman et al., 1995b].
Les recherches concernant la photochimie troposphérique, basées initialement sur des mesures de composés atmosphériques (O_3,NO_x,COV,...), ont connu un nouvel essor avec l'avènement des modèles numériques liés aux progrès de l'informatique. Ces modèles numériques permettent de simuler, de manière de plus en plus réaliste, les épisodes de pollution photo oxydante.
Ils ont un double objectif : un diagnostic qui permet d'expliquer ou de dégager les processus mis en jeu lors d'un épisode, un pronostic par la simulation ou la prévision d'épisodes durant lesquels des mesures ne sont pas disponibles ou sont incomplètes.
Certaines relations entre les photo oxydants et leurs précurseurs, en particulier anthropiques, ont ainsi pu être dressées. Par exemple, à grande échelle, la photochimie loin des sources est plus sensible à une réduction des émissions de NO_x (régime photochimique NO_x limité) et aux abords des zones sources, plus sensibles à celle des COV [Sillman et al., 1990; Roselle and Schere, 1994].

1.2 Eléments de chimie troposphérique en phase gazeuse

L'atmosphère est globalement dans un équilibre stationnaire, ceci impose que l'ensemble des espèces qui y sont injectées soient éliminées par des transformations chimiques rapides à l'échelle humaine.
Un grand nombre de ses réactions sont des oxydations progressives des composés carbonés, en dioxyde de carbone (CO_2), des composés azotés et soufrés en HNO_3 et H_2SO_4. Du point de vue des mécanismes réactionnels, ces oxydations suivent un chemin complexe qui met en jeu de nombreuses étapes de catalyse.
Le radical OH initie la majorité des oxydations atmosphériques, l'autre espèce clé des oxydations atmosphériques est l'ozone, composé suffisamment stable dans l'atmosphère pour pouvoir s'accumuler et être transporté, et suffisamment réactif pour intervenir dans de nombreux processus.
L'ozone représente en effet :
– la source primaire principale des radicaux OH,
– un constituant dont l'augmentation, tant chronique dans la troposphère générale, qu'aiguë dans les zones habitées, constitue aujourd'hui l'une des préoccupations majeures en matière de pollution atmosphérique. L'ozone étant même considéré comme un facteur de risque sanitaire augmentant la mortalité [Sartor et al., 1997]

C'est pourquoi, nous attacherons une importance primordiale à la simulation aussi exacte que possible de l'ozone et de ses composés associés.
Les principaux chaînons et processus de la chimie troposphérique seront ainsi résumés, en traitant successivement trois groupes de réactions clef :
– des composés organiques ;
– des mécanismes impliqués dans la formation de l'ozone ;
– des sources et puits des radicaux : HO_x ;
– des réactions associées aux dioxydes d'azote : NO_x.

Réactions des composés organiques

Les composés organiques, qui présentent une importance atmosphérique, sont ceux dont la pression de vapeur est suffisante, pour que leur concentration puisse être de l'ordre de quelques dizaines de ppt au moins. On les appelle couramment Composés Organiques Volatils (COV).
Dans la troposphère, l'oxydation des composés organiques volatils peut être initiée par réaction avec OH, O_3, NO_3, hv (rayonnement solaire reçu). Nous ne présentons ici que les grandes lignes de ces oxydations.

Réaction avec OH

La réaction avec OH est la principale responsable de la dégradation des composés organiques. Elle suit deux voies principales :
Extraction d'hydrogène : sur les chaînes aliphatiques, OH réagit par extraction d'hydrogène. Considérons par exemple l'extraction d'hydrogène sur un carbone terminal :

$$RCH_3 + OH \rightarrow R\dot{C}H_2 + H_2O \quad (1.1)$$

Cette réaction constitue l'initiation de la chaîne radicalaire organique, au cours de laquelle l'espèce RCH_3 s'oxyde progressivement. Dans les conditions atmosphériques, le radical alkyle additionne rapidement O_2, conduisant à la formation d'un péroxyle :

$$RCH_2 + O_2 \rightarrow RCH_2\dot{O}_2 \quad (1.2)$$

L'étape suivante est fortement dépendante de la composition du milieu.
La réaction avec NO représente généralement la voie d'évolution dominante :

$$RCH_2\dot{O}_2 + NO \rightarrow RCH_2\dot{O} + NO_2 \quad (1.3)$$

Le radical alcoxy RCH2O simple réagit principalement avec O_2 (pour les plus élevés, il existe de nombreuses variantes : fragmentation et isomérisation), conduisant d'une part à la formation d'un carbonyle, et d'autre part à la production du radical HO_2 :

$$RCH_2\dot{O} + O_2 \rightarrow RCHO + HO_2 \quad (1.4)$$

On aboutit à la formation d'un aldéhyde RCHO, qui évolue ensuite soit par photolyse, soit par réaction avec OH (cf.1.7). HO_2 est un oxydant qui réagit à nouveau avec NO :

$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2 \quad (1.5)$$

Le radical OH est ainsi régénéré et peut initier la dégradation d'une nouvelle chaîne hydrocarbonée.

L'équation bilan du cycle décrit ci-dessus s'écrit finalement :

$$RCH_3 + 2 \times O_2 + 2 \times NO \rightarrow RCHO + 2 \times NO_2 + H_2O \quad (1.6)$$

Ce cycle d'oxydation dépend directement de la présence de NO. En son absence, ce sont les réactions de recombinaison des péroxyles (cf.1.25 et 1.26) qui prédominent

et caractérisent la terminaison de la chaîne radicalaire organique (cf. diagramme 1.2).

D'autres réactions d'extraction d'hydrogène sont possibles, sur les aldéhydes notamment :

$$RCHO + OH \rightarrow RCO + H_2O \quad (1.7)$$

Addition sur les alcènes.

L'addition de OH sur les alcènes conduit à la formation d'un radical alkyle, qui additionne O_2 pour conduire à la formation d'un péroxyle :

$$RRC{=}CRR + OH \rightarrow RRC(OH)CRR \quad (1.8)$$
$$RRC(OH)CRR + O_2 \rightarrow RRC(OH)C(O_2)RR \quad (1.9)$$

L'évolution du péroxyle est analogue à celle mentionnée dans le paragraphe précédent. En présence de NO, il réagit vers la formation d'un alcoxy.
Ce dernier évolue principalement par décomposition (rupture de la liaison CC), conduisant finalement à la formation de carbonyles et de HO_2.
Lorsque, par réaction avec NO, HO_2 régénère le radical OH initialement consommé, l'équation bilan du cycle s'écrit :

$$RRC{=}CRR + 2 \times O_2 + 2 \times NO \rightarrow 2 \times RC(O)R + 2 \times NO_2 \quad (1.10)$$

Réactions avec O_3

O_3 réagit principalement avec les alcènes (ozonolyse), conduisant à la formation d'un carbonyle et d'une espèce biradicalaire excitée. Le biradical évolue en se décomposant, ou se stabilise par collision.

Réactions avec NO_3

NO_3 se forme par réaction de NO_2 avec O_3 (cf.1.31). Rapidement photolysé, il n'est observé en quantité significative qu'en situation nocturne. Le radical NO_3 réagit de façon analogue à OH sur les COV, par extraction d'hydrogène et addition sur les liaisons carbone-carbone insaturées.

Photodissociation

Une autre voie d'initiation des chaînes de réactions d'oxydation est la photolyse (majoritaire pour les cétones et minoritaire pour les aldéhydes).
Pour les composés carbonylés, elle est souvent en compétition avec l'attaque du radical OH :

$$R\dot{O}COR + h\nu \rightarrow R\dot{O} + HCO \quad (1.11)$$

La photolyse des carbonyles est une source importante de radicaux, et joue de ce fait un rôle important dans la chimie atmosphérique.

Formation de l'ozone troposphérique

Sa contribution à la capacité oxydante de l'atmosphère et son rôle dans la pollution photochimique urbaine et péri-urbaine, fait de l'ozone un composant essentiel de l'atmosphère.

Dans l'atmosphère, l'unique réaction chimique permettant la formation de l'ozone est la réaction entre l'oxygène atomique et moléculaire :

$$O + O_2(+M) \rightarrow O_3 \quad (1.12)$$

La production d'ozone dans les diverses couches atmosphériques dépend donc des différentes sources possibles d'oxygène atomique. Dans la troposphère, la production d'ozone est liée à la photolyse de NO_2 :

$$NO_2 + hv \rightarrow NO + O \quad (1.13)$$

L'ensemble constitué par 1.12 et 1.13 doit être complété par la réaction rapide de O_3 avec NO :

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (1.14)$$

En l'absence d'oxydant autre que O_3, NO formé en 1.13 réagit donc rapidement avec l'ozone formé en 1.12, conduisant ainsi à un cycle de bilan total nul. Ce cycle, connu sous le nom de cycle photo-stationnaire, est à la base de la chimie troposphérique. Il met en évidence le rôle clé des NO_x dans la formation de l'ozone. Lorsque, dans le milieu, ces réactions sont majoritaires, le système NO-NO_2-O_3 est en équilibre photochimique stationnaire et il en découle la relation :

$$[O_3] = \frac{J_{1.16}[NO_2]}{k_{1.14}[NO]}$$

Avec $J_{1.16}$ le taux de photolyse des molécules de NO_2 et $k_{1.14}$ le coefficient de la réaction 1.14.
Les concentrations stationnaires d'ozone qui résultent de ces trois réactions ne peuvent cependant pas rendre compte des épisodes aigus de pollution photochimique. L'accumulation d'ozone suppose, en effet, la présence des radicaux HO_2 et péroxyles permettant la conversion de NO en NO_2 sans consommation d'ozone. Ce sont essentiellement les radicaux formés lors de la dégradation des composés organiques évoquée précédemment (cf.1.6).
Les radicaux nécessaires à cet ensemble de réactions sont recyclés et peuvent participer à une nouvelle chaîne d'oxydation. NO_2 est ensuite photolysé avec production de O_3. Au final, les réactions 1.3, 1.5 conduisent à une expression de la production nette d'ozone en milieu pollué (concentrations élevées d'oxydes d'azote et de composés organiques volatils) :

$$Po_3 = [NO] \times k_{6.9}[HO_2] + k^{i}_{6.11}[R^{i}CH_2O_2] \quad (1.15)$$

Ces bilans sont en fait extrêmement dépendants de l'environnement chimique considéré, en particulier des quantités de NO_x présentes dans le milieu réactionnel.
Les processus d'oxydation des COV, sont générateurs d'ozone suivant des bilans analogues à ceux reportés ci-dessus, pour des milieux suffisamment riches en NO_x. Toutefois, l'initiation de la dégradation des COV par réaction avec OH est en compétition avec la réaction de formation d'acide nitrique :

$$COV + OH \rightarrow produits \quad (1.16)$$
$$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3 \quad (1.17)$$

Lorsque, en regard des concentrations en COV, le milieu est très riche en NO_2, la réaction de piégeage des OH peut devenir importante. La production d'ozone décroît alors à mesure que la concentration de NO_2 augmente.
En milieu pollué, la production d'ozone est donc largement dépendante du rapport $\frac{COV}{NO_X}$. Pour ces milieux, les concentrations de NO peuvent être telles que l'ozone soit titré via la réaction 1.14.
Enfin, en milieu très pauvre en NO_x, les péroxyles se recombinent entre eux pour conduire à la formation de peroxydes (cf.1.25 et 1.26). Le système devient alors consommateur d'ozone.
Une description schématique de la formation de l'ozone est présentée ci-dessous (figure 1.2) afin de montrer une vue simplifiée des processus chimiques mis en jeu.
La dépendance de la production d'ozone selon le rapport $\frac{COV}{NO_X}$ conduit naturellement à l'étude de la sensibilité de P_{O_3} à ces paramètres. Auparavant, comme le montre la formule 1.15, il nous faut nous intéresser aux processus photochimiques qui régissent l'évolution des familles HO_x ($OH + HO_2 + RO_2$) et NO_x ($NO + NO_2$).

L'ozone troposphérique en hiver

En hiver, sous nos latitudes, le rayonnement solaire reçu est beaucoup plus faible qu'en été limitant ainsi la photolyse de NO_2 en durée et en intensité (réaction 1.13). Mais la réaction rapide de O_3 avec NO (réaction 1.14) est toujours présente. L'ozone est alors le réactif limitant de la réaction : les concentrations de NO_2 restent faibles au regard de celles de NO. Ceci est d'autant plus vrai sous une couche d'inversion où les échanges avec l'ozone régional sont très limités.

Bilan de la famille des radicaux : HO_x

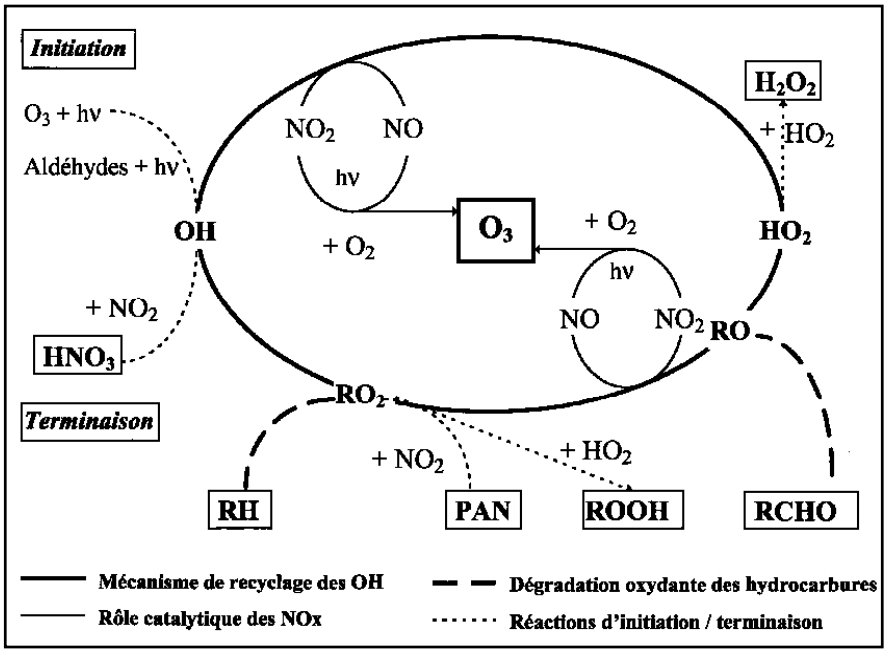


Fig. 1.2 – Schéma simplifié des processus photochimiques responsables de la formation de l'ozone en troposphère [Colomb, 2002].

Les HO_x ($OH + HO_2 + RO_2$) représentent la somme des radicaux hydroxyles et péroxyles. Comme nous venons de le voir, ils jouent un rôle déterminant dans la

photochimie troposphérique, en initiant le cycle photochimique par l'intermédiaire de OH et en conduisant à la production d'ozone quand les oxydes d'azote sont en concentration suffisante. Du fait de leur rapide interconversion, nous allons présenter un bilan de cette famille en trois étapes : les sources, les interconversions et les puits.

Les sources

Les principales sources des radicaux HO_x sont photolytiques :

Source par photolyse de O_3

$$O_3 + h\nu(\nu < 310nm) \rightarrow O^{1D} + O_2 \quad (1.18)$$
$$O^{1D} + H_2O \rightarrow OH + OH$$

Source par photolyse des carbonyles

$$R^1R^2CO + h\nu \rightarrow R^1O_2 + R^2CO_2 \quad (1.19)$$

Les composés carbonylés R^1R^2CO proviennent soit directement des émissions, automobiles notamment, soit de l'oxydation incomplète des hydrocarbures dans l'atmosphère (cf. 1.6).

Les interconversions

Les différentes espèces regroupées sous le nom générique HO_x sont toutes en équilibre entre elles grâce aux réactions de conversion suivantes :

$$OH + CO(+O_2) \rightarrow HO_2 + CO_2 \quad (1.20)$$
$$OH + COV\ (+O_2) \rightarrow RO_2 \quad (1.21)$$
$$RO_2 + NO \rightarrow R^1R^2CO + HO_2 + NO_2 \quad (1.22)$$
$$HO_2 + NO \rightarrow OH + NO_2 \quad (1.23)$$

R^1 et R^2 sont soit les restes organiques, soit H

Les puits

Du fait de l'équilibre décrit précédemment, les puits de radicaux RO_2, HO_2 ou OH sont des puits pour HO_x via les deux voies suivantes :

Addition sur le NO_2

$$OH + NO_2(+M) \rightarrow HNO_3 \quad (1.24)$$

où M est un intermédiaire de collision.

L'acide nitrique est stable en troposphère par rapport à une attaque par OH (temps de vie de l'ordre d'une trentaine de jours). Notons que ce puits est prépondérant pour des atmosphères assez fortement polluées, avec des concentrations de NO_x supérieures à 1 ppb.

La réaction analogue avec SO_2 n'est pas un puits pour OH, car elle conduit à HO_2, qui est ensuite rapidement recyclé en OH.

$$OH + SO_2(+M) \rightarrow HSO_3 \quad (1.25)$$
$$HSO_3 + O_2 \rightarrow SO_3 + HO_2 \quad (1.26)$$
$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \quad (1.27)$$

Formation des péroxydes

$$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \quad (1.28)$$
$$HO_2 + RO_2 \rightarrow ROOH + O_2 \quad (1.29)$$

Les réactions de recombinaison des péroxyles prennent une grande importance dans le bilan de ces espèces en milieu pauvre en NO. Cette perte de radicaux sera donc prépondérante en environnement rural.

Bilan de la famille des oxydes d'azote : NO_x

Les NO_x représentent la somme du monoxyde et du dioxyde d'azote et conditionnent selon leur concentration la production d'ozone.
Les oxydes d'azote sont introduits, en troposphère, principalement, par leurs émissions sous forme de NO. Leur interconversion assez rapide conduit à détailler leur bilan en deux étapes : les interconversions et les puits.

Les interconversions

Contrairement aux radicaux, les oxydes d'azote ne sont pas en équilibre mais leurs interconversions sont tout de même assez rapide via les réactions 1.14, 1.5, 1.3, 1.13.

Les puits

Vu leur réaction assez rapide, les puits pour NO et NO_2 le sont également pour les NO_x principalement via la réaction avec OH :

$$NO_2 + OH \rightarrow HNO_3 \quad (1.30)$$

L'acide nitrique ainsi formé est assez stable et est éliminé par déposition sèche ou humide.
La réaction de NO avec les péroxyles organiques présente une autre voie (minoritaire) de perte de NO_x : la formation de nitrates organiques ($RONO_2$) qui déposent eux aussi.

$$NO + RO_2 \rightarrow RONO_2 \quad (1.31)$$

Le dernier puits n'en est pas un, à proprement parler, puisque le nitrate de peroxyacétyle (PAN), formé par réaction entre le dioxyde d'azote et certains radicaux, libère ces mêmes composés par décomposition thermique.

$$RC(O)O_2 + NO_2(+M) \rightarrow RC(O)O_2NO_2 \quad (1.32)$$
$$RC(O)O_2NO_2 \xrightarrow{T} RC(O)O_2 + NO_2 \quad (1.33)$$

Néanmoins cette réaction dépend considérablement de la température. Ainsi, le PAN formé dans les basses couches polluées voit sa durée s'allonger considérablement, s'il est transporté en altitude où la température est plus faible. Il peut alors être transporté sur de longues distances et représenter un puits local de NO_x. Mais ramené dans les basses couches, il se redissocie et libère le NO_2 qui reprend alors part à la chimie décrite précédemment.
Vu son oxydation rapide en HNO_3, la formation du PAN n'est donc pas un puits mais un vecteur d'oxyde d'azote à des distances que le NO_x ne pourrait pas atteindre,

$$NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2 \quad (1.34)$$

1.3 Les "régimes" photochimiques NOx et COV limités

Comme mentionné section 1.2, la production d'ozone dépend, en milieu pollué, du rapport COV/NOx. Ceci conduit à l'existence d'états ou "régimes" photochimiques très différents selon les conditions environnementales. Ainsi, différents facteurs influencent la couche limite atmosphérique et donc la photochimie des O_x: température, taux d'humidité, flux radiatifs, et, bien sûr, concentrations des précurseurs. La figure 1.3 regroupe l'ensemble des processus dynamiques et chimiques pour un milieu urbain entouré d'un milieu rural. Les phénomènes synoptiques vont influencer la dynamique particulière des milieux suivant la topographie et le type des sols étudiés. Ils vont donc avoir une importante influence sur le développement de la CLA ce qui va conditionner l'évolution des panaches de pollution résultant avant tout de la chimie (cf. chapitre 2).

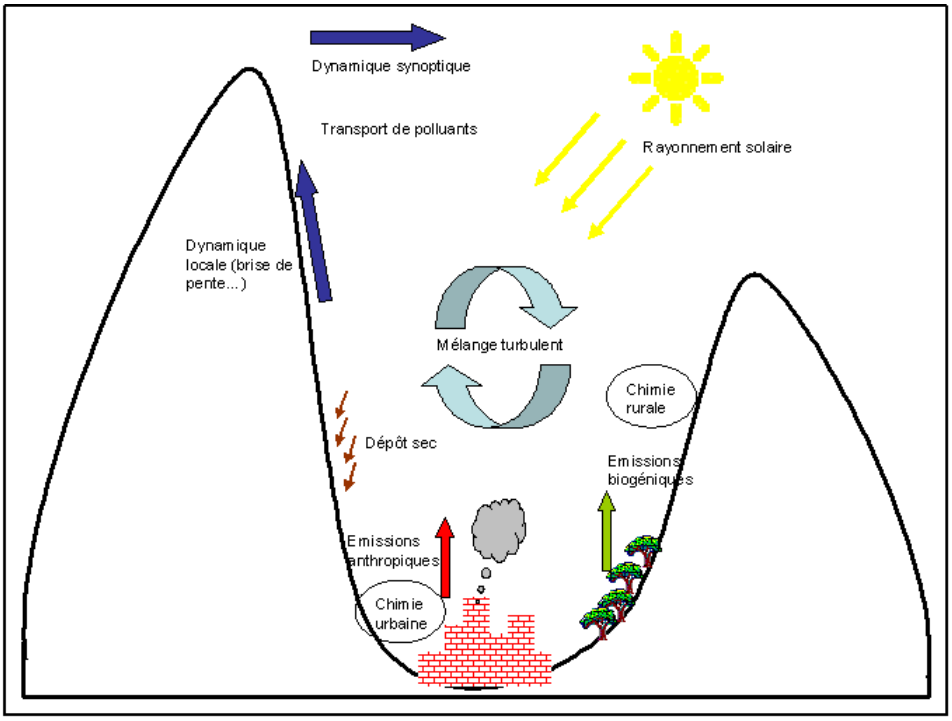


Figure 1.3 - Ensemble des processus dynamiques et chimiques interagissant dans la couche limite atmosphérique dans un environnement de vallée.

En s'appuyant sur les changements saisonniers observés avec des concentrations de péroxydes dans des régions modérément polluées des Etats-Unis,

Kleinman [Kleinman, 1991 ;Kleinman, 1994], a distingué deux régimes photochimiques pour l'atmosphère, caractérisés par l'intensité relative de la production de radicaux (S) et des émissions de NO_x (ENO_x) :

– Lorsque S > ENO_x, les NO_x ne peuvent détruire tous les radicaux, qui sont en excès dans l'atmosphère. Une partie importante des radicaux se recombine alors entre eux selon les réactions 1.28 et 1.29 conduisant à la formation de péroxydes.

– Lorsque S < ENO_x, les radicaux sont majoritairement détruits par réaction avec les NO_x (1.31) alors en excès.

Kleinman [Kleinman, 1991] parle, dans le premier cas, de régime "low NO_x", dans le deuxième cas de régime "high NO_x", en référence à l'intensité des émissions de NO_x.

En partant des réactions photochimiques, Sillman [Sillman et al., 1990] distingue deux états photochimiques, caractérisés par la voie dominante de perte des radicaux.

A partir des équations-bilan des radicaux (cf section 1.2), ils dérivent des expressions analytiques pour la production d'ozone et les concentrations de radicaux, dans les deux cas limites suivants :

– Pour [NO_x] > 4 ppb et [COV] < 100 ppb, les radicaux sont perdus principalement via la réaction avec NO_2 (1.32). La production d'ozone et les concentrations de radicaux augmentent avec celles des COV et diminuent avec celles des NO_x ;

– pour 0.3 ppb < NO_x < 4 ppb, les réactions de recombinaison des radicaux deviennent dominantes. La production d'ozone s'accroît proportionnellement à celle de NO et est quasi indépendante de celle des COV.

Toujours à partir des réactions photochimiques (pour des conditions polluées), Kleinman [Kleinman et al., 1997] dérive des expressions analytiques donnant à l'équilibre stationnaire, la sensibilité relative de la production d'ozone P_{O_3} aux concentrations de COV et de NO, en fonction de la quantité L_N/Q, où Q désigne la production des radicaux et L_N leur perte via leur réaction avec les NO_x :

$$\frac{d\ln Po_3}{d\ln[NO]} = \frac{1-\frac{3l_N}{2Q}}{1-\frac{l_N}{2Q}} \qquad \text{(éq. 1.1)}$$

$$\frac{d\ln Po_3}{d\ln[COV]} = \frac{\frac{l_N}{2Q}}{1-\frac{l_N}{2Q}} \qquad \text{(éq. 1.2)}$$

La production d'ozone augmente toujours avec celle des COV, car le terme $1-\frac{L_N}{2Q}$ est toujours positif (à l'équilibre Q > L_N). En revanche, le signe de $\frac{d\ln Po_3}{d\ln[NO]}$ est variable et la production d'ozone diminue avec une augmentation de la concentration de NO lorsque L_N/Q > 2/3. Dans ce cas, les réactions de perte des radicaux avec les NO_x sont deux fois plus importantes que celles de recombinaisons.

Enfin, comme le montre la figure 1.4, si les pertes de radicaux avec le NO_x sont minoritaires ($L_N/Q < 1/2$), la production d'ozone augmente plus avec un ajout de NO qu'avec un apport de COV. Signalons également que, si $L_N/Q < 2/3$, P_{O_3} augmente avec la concentration de NO, en proportion d'autant plus importante que le rapport L_N/Q est faible.

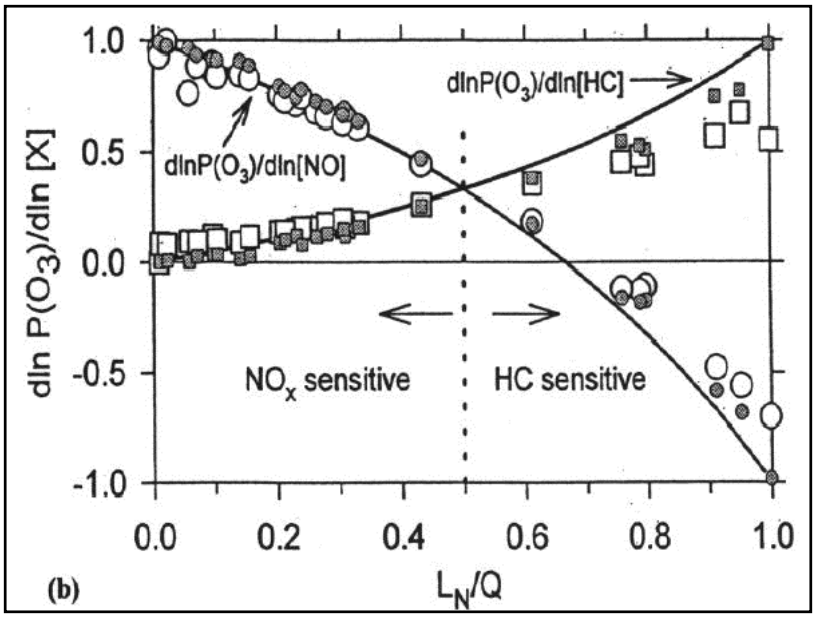


Fig. 1.4 – La sensibilité relative de la production d'ozone aux concentrations de NO et de COV : $\frac{d\ln Po_3}{d\ln[NO]}$, $\frac{d\ln Po_3}{d\ln[COV]}$ (voir texte) en fonction de la fraction des radicaux supprimés par réaction avec NO [Kleinman et al., 1997].

Seinfield [Seinfield, 1989], quant à lui, explique qualitativement l'existence de deux états photochimiques différents, et met en avant le rapport COV/NO_x comme déterminant de régime chimique. La manière dont les radicaux réagissent préférentiellement, à différentes étapes du processus d'oxydation des COV présentés dans la section précédente, conditionne, en effet, l'efficacité de la production d'O_x. Il distingue ainsi deux cas limites :

– Pour un rapport COV/NO_x élevé, les radicaux OH réagissent préférentiellement avec les COV. Les faibles concentrations de NO_x concourent à la perte des radicaux par recombinaisons entre eux. La production d'O_x est donc bridée par la concentration des oxydes d'azote. Si celle-ci augmente, la production d'O_x sera accrue via les réactions du monoxyde d'azote avec les radicaux péroxyles (cf section 1.2). En revanche, une augmentation des COV n'a que peu d'effet sur les O_x car le flux de la réaction COV + OH est limité par la disponibilité de OH. On parle alors de régime "NO_x limité".

- Pour un rapport COV/NO_x faible, les radicaux OH réagissent majoritairement avec NO_2 et la production d'O_x est inhibée car une plus faible quantité de radicaux RO_2 est formée via la réaction COV + OH. Si la concentration des COV augmente, la production d'O_x fait de même car l'oxydation des COV se produit davantage. Une augmentation des NO_x conduit à une destruction plus importante de OH, et ainsi, à une production d'O_x d'avantage inhibée. On parle alors de régime "COV limité".

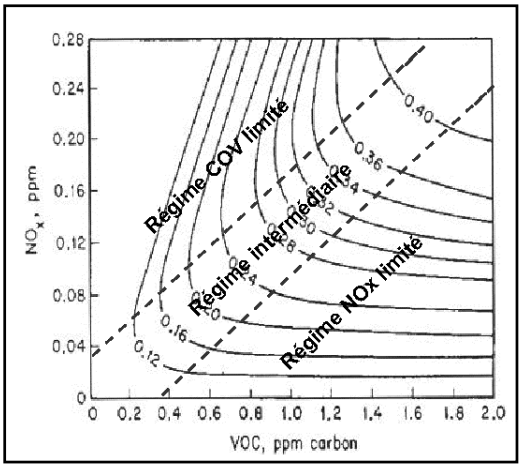


Fig. 1.5 – Pic d'ozone (en ppm), calculé par le modèle EKMA en fonction des concentrations initiales de NO_x et de COV [Seinfield, 1989]. Délimitation des régimes photochimiques (en pointillé), selon la définition adoptée au cours de notre étude.

Dans tous ces travaux, les auteurs distinguent toujours deux régimes photochimiques, qui mettent en évidence les relations entre certaines grandeurs telles que la concentration de HO_x ou la production d'ozone et les concentrations de précurseurs. Cependant, la définition et la caractérisation de ces régimes ne sont pas les mêmes ni nécessairement compatibles. Par exemple, à l'aide de simulations effectuées avec un modèle de boîtes, Kleinman [Kleinman, 1994] a comparé ses régimes chimiques "low NO_x" et "high NO_x" avec ceux définis par Sillman [Sillman et al., 1990]. Les deux approches coïncident, sauf dans une zone intermédiaire au sein de laquelle la perte des radicaux par recombinaison bien que peu importante, est plus faible que celle par réaction avec NO_2 alors que $ENO_x < S$ (cf figure 1.6).

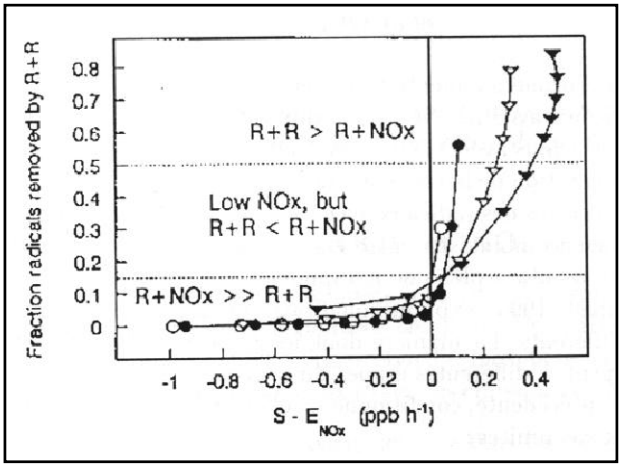


Fig. 1.6 – Fraction de radicaux perdus par recombinaison (notée (R+R)) en fonction de la quantité S-ENO_x (cf texte) [Kleinman, 1994]. Les symboles correspondent à différentes périodes choisies pour les simulations.

La figure 1.5 montre une bonne représentation de la mise en évidence de deux régimes chimiques, et définit leur limite par un rapport COV sur NO_x voisin de 7 ppmC par ppm. Quand ce rapport est inférieur à 7, la sensibilité du pic d'ozone est

négative aux NO_x et positive aux COV ; lorsqu'il dépasse 7, les concentrations d'ozone dépendent plus fortement de celles de NO_x.
On parle ainsi de régime NO_x limité lorsque la concentration d'ozone augmente avec celle de NO_x, et de régime COV limité uniquement lorsque la concentration d'ozone diminue avec celle des NO_x (mais augmente avec celle des COV). En réalité, ce régime COV limité apparaît dès que l'effet d'une diminution de COV est plus favorable qu'une baisse des NO_x à une réduction de l'ozone. Néanmoins, ces deux frontières (en pointillés rouges sur la figure 1.5) sont suffisamment proches pour que nous les incluions à l'intérieur du régime que l'on nommera intermédiaire, où aucune réduction ni de COV, ni de NO_x n'est réellement propice à la diminution de l'ozone.
Les différents régimes photochimiques, tels que nous les considérons, sont visualisés et superposés à la figure 1.5 [Seinfield, 1989].

1.3.1 Environnements urbains, ruraux et "propres"

L'influence primordiale des émissions sur les régimes photochimiques a conduit à distinguer trois types d'environnements [Sillman, 1995a] :
– urbain, qui englobe les agglomérations et toutes les zones sous influence photochimique ;
– rural pollué, plus éloigné des agglomérations mais où il existe une photochimie associée à des émissions anthropiques ;
– "propre" où les concentrations des espèces chimiques sont dictées par des processus de large échelle spatio-temporelle.
Cette classification repose non seulement, sur l'intensité des émissions anthropiques locales, mais aussi sur celles, plus éloignées, qui peuvent contribuer à la photochimie de la zone considérée.

L'activité anthropique, par rapport à l'activité naturelle ou biogénique, est caractérisée par de fortes émissions de NO_x et l'on doit, par conséquent, s'attendre à un régime de plus en plus NO_x limité à mesure que l'on passe d'un milieu urbain à propre.
A grande échelle, les travaux réalisés confirment cette vision générique. A l'aide d'un jeu de trois modèles présentant des caractéristiques différentes (résolution...), Sillman [Sillman et al., 1990] a montré que, durant l'été, l'ozone sur les régions rurales des Etats-Unis est NO_x limité pour une large gamme d'émissions de NO_x (0.25 à 3 fois les valeurs délivrées par les inventaires). Roselle et Schere [Roselle and Schere, 1994] ont également réalisé l'étude de l'effet sur l'ozone de réductions d'émissions anthropiques de précurseurs, lors d'un épisode photochimique à l'échelle de l'est des Etats-Unis. Leurs simulations montrent que, la majeure partie de leur région d'étude est NO_x limitée, sauf, à proximité des grandes agglomérations ou de sources ponctuelles de pollution, où le régime chimique est alors COV limité. Leur étude portant sur une dizaine de jours pendant lesquels l'épisode de pollution s'est intensifié, ils ont pu mettre en évidence la variabilité du régime photochimique et l'évaluation de la plupart des régions vers une photochimie davantage NO_x limitée. Les régimes de sensibilité ont également été étudiés à Los Angeles, lors de deux journées de pollution estivale. La photochimie est, dans ce cas de faible vent d'ouest, limité par les COV au-dessus des zones urbaines côtières, et de plus en plus limité par les NO_x au fur et à mesure que l'on s'en éloigne [Milford and McRae, 1989].

Les études réalisées à l'échelle d'une agglomération conduisent à des conclusions plus nuancées. L'ozone, dans les régions urbaines, peut, en effet être NO_x ou COV limité, selon l'intensité des émissions [Sillman et al., 1990].
Ainsi, les observations collectées à Atlanta durant un épisode de six jours ont montré une photochimie en moyenne limitée par les NO_x mais avec une dernière journée limitée par les COV [Cardelino and Chameides, 1995]. L'étude de plusieurs villes aux Etats-Unis : New-York, Boston, Maine, Chicago et Los Angeles montrent qu'à Chicago et Los Angeles la photochimie est COV limitée alors qu'elle est NO_x sensible pour les autres agglomérations [Milford et al., 1994]. Ces résultats ne sont toutefois pas constatés que lors d'épisodes de pollution photo oxydante, et leurs conclusions peuvent évoluer, comme à New-York, où une étude récente montre que le panache, observé au cours de plusieurs épisodes de pollution, est plutôt COV limité et parfois même très fortement [Kleinman et al, 2000]. La multitude des situations rencontrées lors d'une étude climatologique permettrait de confirmer, ou d'infirmer, les résultats obtenus lors de ces études de cas. Elle pourrait également mettre en évidence des facteurs qui affectent cette NO_x-COV sensibilité .Sillman, 1999].
Le tableau 1.1 résume les différentes situations présentées ci-dessus.

Lieu	Env. urbain	Env. rural	Limité par les NOx	Limité par les COV	Référence
Etats-Unis		X	x		[Sillman et al., 1990]
Etats-Unis		X	x		[Roselle and Schere, 1994]
Etats-Unis	x			x	[Roselle and Schere, 1994]
Los-Angeles	x			x	[Milford and McRae, 1989]
Périphérie de Los-Angeles		X	x		[Milford and McRae, 1989]
Echelle de l'agglomération	x		x	x	[Sillman et al., 1990]
Atlanta	x		x	x	[Cardelino and Chameides, 1995]
Chicago, Los-Angeles	x			x	[Milford et al., 1994]
New-York, Boston, Maine	x		x		[Milford et al., 1994]
New-York	x			x	[Kleinman et al, 2000]

Tableau 1.1 – Régime photochimique limité par les NOx ou par les COV en fonction des sites étudiés.

1.3.2 Influence des conditions environnementales

La photochimie troposphérique se comporte de façon similaire vis-à-vis des émissions et des concentrations de précurseurs. Ainsi le régime "NO_x limité" est associé à de faibles émissions de NO_x conjuguées avec de fortes émissions de COV. Le régime "COV limité" est employé quand les masses d'air sont chargées par des émissions fortes de NO_x et faibles de COV.

1.3.2.1 Effets du vieillissement photochimique et des paramètres météorologiques

Le régime de sensibilité d'un volume d'air évolue au cours de son vieillissement photochimique sous le seul effet de la chimie [Milford et al., 1994].

La figure 1.7 montre la production nette d'ozone, moyennée sur une journée et calculée pour différentes concentrations initiales de NO_x et de COV. La masse d'air modélisée évolue photochimiquement entre 9 et 17 h en étant soumise à des émissions en adéquation avec les concentrations initiales de précurseurs. Afin d'isoler les effets de la photochimie, les processus de mélange vertical et de dépôt ne sont pas pris en compte. Les flèches, qui figurent également sur ce graphique, représentent l'évolution photochimique de sept masses d'air auxquelles sont associées différents niveaux d'émissions à rapport COV/NO_x initial égal à 6 pour tous les cas. Initialement, toutes les masses d'air sont COV limitées, et, en fin de journée, elles se sont toutes rapprochées d'un régime NO_x sensible. En revanche, seules, celles soumises à des émissions ou des conditions initiales, faibles ont basculé intégralement dans un régime NO_x limité.
La sensibilité aux NO_x s'accroît au cours de la journée car les oxydes d'azote sont plus réactifs que les COV et conduisent donc à une augmentation du rapport COV/NO_x. Cette augmentation est plus rapide pour les faibles flux de précurseurs car leur taux de dégradation est proportionnel à la concentration de radical OH. Cette concentration est d'autant plus élevée que la masse d'air est propre, et que les concentrations de précurseurs sont faibles. D'autre part, si l'on suit la description théorique des régimes chimiques décrite par Kleinman [Kleinman, 1994 ; Kleinman, 1991], pour un rapport E_{COV} /E_{NOx} donné, on est naturellement plus COV limité si les concentrations de précurseurs sont initialement plus élevées [Milford et al., 1994]. E_{COV} et E_{NOx} sont définis comme les taux maxima de destruction des radicaux par les réactions avec les COV et les NOx.
En conséquence, tous les facteurs, qui modifient la concentration absolue de précurseurs, et pas nécessairement leur rapport (COV/NO_x), influencent le régime photochimique. Par exemple, en été, la forte convection tend à diluer les émissions et à conduire la photochimie troposphérique vers un régime davantage NO_x limité [Sillman et al., 1995a].
D'autre part, la baisse du taux d'humidité et de l'ensoleillement conduisent à une photochimie moins active et à des concentrations de péroxydes moins élevées en troposphère [Kleinman, 1991] : les réactions de photolyse inhibées accompagnent la baisse de la production des radicaux, qui à NO_x constants conduit à une diminution de leur recombinaison. Ceci devrait aboutir à un décalage vers une photochimie plus COV limitée [Sillman, 1999].
Même si, la température ne semble pas directement affecter le régime chimique à travers la cinétique des réactions, les plus faibles valeurs d'ozone associées à une baisse des températures sont attribuées [Sillman et Samson, 1995b] à un accroissement du temps de vie du PAN (section 1.2) qui réduit simultanément les radicaux et les oxydes d'azote. De même, la baisse de la température induit certains effets indirects car elle accompagne, par exemple, la baisse des flux d'émissions biogéniques qui, comme nous allons le voir, modifie le régime photochimique des masses d'air.

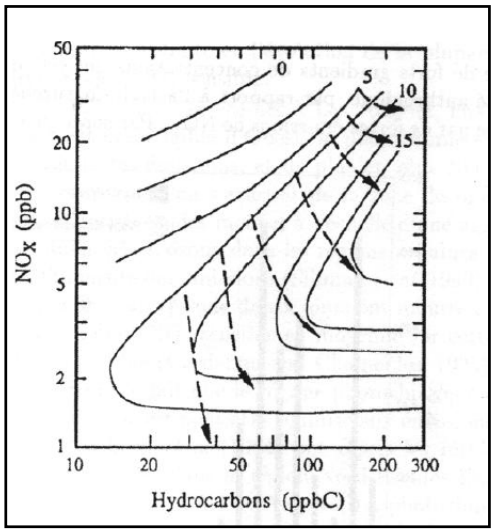


Fig. 1.7 – Production moyenne d'ozone entre 9 et 17 h (en ppb.h^{-1}) pour différentes concentrations initiales (émissions) de précurseurs. Les flèches représentent la "trajectoire" photochimique sur 8 heures de masses d'air caractérisées par des émissions différentes tout en conservant un rapport COV/NO_x égal à six [Milford et al., 1994].

Les conditions météorologiques très particulières rencontrées dans les vallées influencent le régime photochimique de production de l'ozone (mécanismes décris dans le chapitre 2). Une étude réalisée dans une vallée alpine (Mesolcina, Suisse) [Prévôt et al., 2000a] a démontré l'importance des mouvements de la masse d'air, et par conséquent de la localisation des sources, sur les concentrations en composés organiques volatils. Une entrée importante de COV en provenance du sud, conduite dans la vallée par les vents de pentes a ainsi déclenché un pic d'ozone.
Le vent de foehn peut également amener en hiver un pic d'ozone dans les vallées alpines. Dans la vallée suisse de Jungfraujoch, le foehn a ainsi provoqué une entrée d'ozone stratosphérique [Schuepbach et al., 1999].

1.3.2.2 Réactivité des COV d'origine anthropique ou biogénique

Lors de la justification qualitative de l'existence de deux régimes photochimiques, les notions de rapport COV/NO_x ou de concentrations de NO_x "élevées" et "faibles" ont été introduites. En réalité, ces frontières dépendent de la réactivité relative du volume d'air considéré à chaque type de précurseur, ou tout autre facteur qui influe sur cette "réactivité relative".
Ainsi, à rapport COV/NO_x constant, la production d'ozone troposphérique par molécule de NO_x émise augmente avec la réactivité des COV en présence [Lin et al., 1988]. Sur l'exemple d'Atlanta, Chameides [Chameides et al., 1988] et Sillman [Sillman et al., 1995b] ont démontré, l'influence des émissions de COV biogéniques sur la photochimie d'une agglomération : bien qu'émis en faible quantité, leur très importante réactivité provoque des effets sur la photochimie troposphérique. La figure 1.8 représente le pic d'ozone à Atlanta, calculé pour un jour de pollution photochimique, en fonction des émissions de COV anthropiques et biogéniques. Cette figure montre que les émissions biogéniques modifient sensiblement le pic d'ozone. En effet, plus elles sont intenses, moins le pic d'ozone est COV sensible.

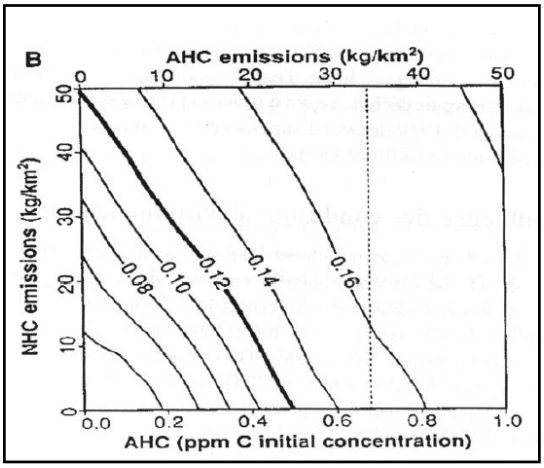


Fig. 1.8 – Pic d'ozone (en ppm) simulé pour Atlanta par le modèle EKMA, en fonction des émissions biogéniques (NHC) et anthropiques (AHC) [Chameides et al., 1988].

Un déplacement suivant la ligne pointillée, en direction des émissions biogéniques (NHC) les plus élevées, montre que la concentration d'ozone varie peu, mais les iso concentrations, suivant les émissions anthropiques, sont de plus en plus espacées, signe d'une sensibilité qui diminue. Cet impact potentiel des émissions de COV biogéniques, constaté aux Etats-Unis, pourrait également se retrouver sur d'autres régions du monde.

Les émissions de COV en provenance du trafic routier gouvernent la composition des COV anthropiques mesurés ainsi que leur concentration durant la journée dans la vallée Alpine de Mesolcina en Suisse [Prévôt et al., 2000a]. La concentration d'un composé peut augmenter rapidement, voir doubler entre le matin et l'après midi à haute altitude au-dessus de la vallée (2000-4000 mètres au-dessus de la mer). L'augmentation de la concentration dépend de la concentration de fond et du gradient vertical de concentration du composé. Les mesures montrent une forte augmentation de la concentration de la pollution de fond dans les basses couches de l'atmosphère.

1.4 Les émissions biogéniques

La figure 1.9 illustre l'importance des hydrocarbures émis par la végétation en comparaison avec les sources anthropiques de COV constatées sur certaines régions des Etats-Unis [Trainer et al., 2000]. Les sources biogéniques d'oxydes d'azote, provenant principalement des sols cultivés, peuvent également représenter une part significative (> 10 %) des émissions anthropiques sur certains états américains [Valente and Thornton, 1993].
L'Europe, bien que couvrant moins de 7 % des sols terrestres émergés, est responsable de plus de 20 % des émissions anthropiques mondiales d'oxydes d'azote (NO_x) et de composés organiques volatils non-méthaniques [Stanners and Bordeau, 1995].

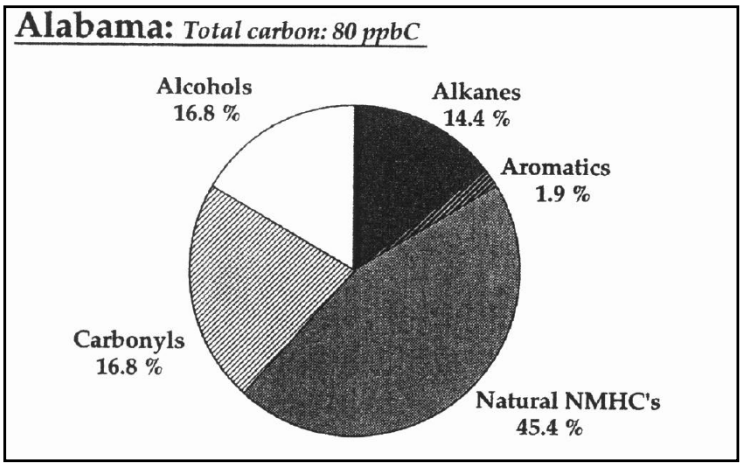


Fig. 1.9 – Spéciation des COV mesurés à Kinterbish (Alabama), [Trainer et al., 2000]. Ce diagramme présente le pourcentage de chacune des classes de COV, mesurés à 16 heures TU.

Contrairement aux autres continents, où, globalement, les émissions de polluants primaires émanent davantage des sources naturelles, en Europe, la majeure partie provient de la combustion et du raffinage des fuels fossiles. Néanmoins, même en Europe, les émissions biogéniques d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote peuvent être importantes pour certains pays [Simpson et al., 1995b] et donc peuvent interagir avec les photo oxydants d'origine anthropique [Thunis, 2000].

1.5 Conclusions

La description de la chimie troposphérique montre la complexité des mécanismes mis en jeu. Des réactions extrêmement rapides (radicalaires) cohabitent avec des réactions beaucoup plus lentes (environ une semaine pour la dégradation de l'ozone), les gammes de concentrations sont également très différentes mais tiennent un rôle important, ne serait-ce qu'en terme de toxicité pour l'homme. La modélisation de tels mécanismes est un enjeu majeur pour l'analyse de la pollution. Des réductions de schémas sont donc opérées en travaillant sur la précision des résultats face à un temps de calcul cohérent [Middelton et al., 1990 ; Aumont et al., 1996]. Les émissions biogéniques mais surtout anthropiques conditionnent la chimie troposphérique surtout dans les sites confinés où elles ne sont plus négligeables. Les vallées alpines font partie de ces sites sensibles où trafic routier, industrie et tourisme cohabitent souvent sous des couches d'inversion d'une centaine de mètres qui vont concentrer les émissions favorisant la formation de l'ozone. Le régime de production de l'ozone est alors essentiel puisqu'il permet de déterminer si une augmentation des émissions de NOx ou de COV va augmenter la concentration de l'ozone. La concentration d'une espèce chimique dépend de sa réactivité (avec d'autres espèces, avec le sol), mais aussi du transport auquel elle est soumise. La compréhension de la dynamique atmosphérique, particulière dans les sites de montagne, est alors tout autant essentielle pour l'analyse du devenir d'un composé chimique.

Chapitre 2

Couche limite atmosphérique et spécificités de la dynamique de vallée

Chapitre 2 - Couche limite atmosphérique et spécificités de la dynamique de vallée

2.1 Introduction

Les composés chimiques sont soumis à la fois à leur réactivité et au transport. Ce transport s'opère à deux échelles : synoptique et locale. Une connaissance approfondie de la couche limite atmosphérique permettra de comprendre puis de modéliser le déplacement de la masse d'air. Dans les systèmes de vallée, les phénomènes locaux sont très spécifiques avec la formation de vents de pente et de vallée, la présence d'inversions thermiques. Ces phénomènes seront détaillés ci-après de manière théorique puis de manière appliquée pour les vallées de Chamonix et de Maurienne.

2.2 La couche limite atmosphérique

2.2.1 Les flux turbulents

La couche limite atmosphérique (CLA) est la partie de la troposphère qui, de par son contact avec le sol (figure 2.1), est directement influencée par la surface terrestre. Elle est en général fortement turbulente, notamment au cours de la journée. Les structures turbulentes les plus grandes sont de l'ordre de l'épaisseur de la CLA (≅ 1 km).

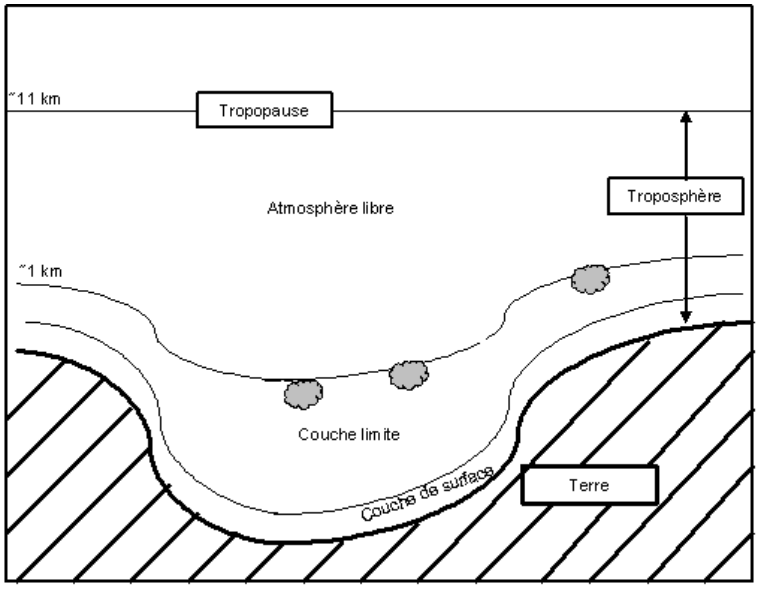


Fig. 2.1 - Schéma de la basse troposphère dans une vallée.

Les flux turbulents prévalent nettement devant les flux moléculaires, ils assurent majoritairement le transport vertical des différentes grandeurs physiques. Ces flux permettent à la CLA de s'adapter à la variation des conditions de forçage imposée au niveau du sol. Les caractéristiques dynamiques de la CLA (et donc le transport de polluants) dépendent donc du forçage thermique (propriétés du terrain, ensoleillement) et du forçage synoptique.
Ces phénomènes turbulents ont pour origine deux processus différents :

- un processus d'origine mécanique: il résulte des cisaillements de la vitesse du vent engendrés par l'interaction entre la surface terrestre et l'atmosphère.
- un processus d'origine thermique: le réchauffement du sol par le rayonnement solaire entraîne une élévation en température des masses d'air les plus proches de la surface par transfert thermique. On observe alors un mouvement ascensionnel des masses d'air sous l'action des forces de flottabilité, provoquant ainsi l'apparition de structures turbulentes dans la CLA.

2.2.2 Température potentielle et états thermiques de la CLA

La température potentielle est définie par la relation suivante :

$$\theta = T(z)\left(\frac{P(z)}{Po}\right)^{R/Cp}$$

où T(z) définit la température absolue, P(z) la pression atmosphérique à une altitude donnée.
Po représente la pression atmosphérique au niveau du sol. R est la constante des gaz parfaits et Cp la capacité calorifique massique de l'air.
La température potentielle correspond à la température qu'aurait une masse d'air s'élevant adiabatiquement dans la CLA.

Le gradient de température potentielle donne l'écart à l'adiabaticité du gradient vertical de température absolue. Ceci permet alors de déterminer l'état thermique dans lequel se trouve la CLA:

- Si :

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} > 0$$

Le flux de chaleur à la surface du sol est descendant. Les forces de flottabilité vont alors s'opposer à toute élévation des masses d'air, les plus chaudes se trouvant à une altitude plus élevée que les froides. La CLA sera alors dans un état thermiquement stable conduisant à une turbulence relativement peu développée.

- Si :

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} < 0$$

Le flux de chaleur est ascendant. Les forces de flottabilité vont alors favoriser l'ascension des masses d'air chaudes. On a alors une turbulence d'origine convective, la CLA sera instable.

- Si :

$$\frac{\partial \theta}{\partial z} = 0$$

Le profil de température est alors adiabatique, la CLA est alors dans un état thermiquement neutre. La turbulence atmosphérique est alors purement mécanique.

2.2.3 Description et évolution diurne de la couche limite

Description de la couche limite stable

La couche limite stable est induite par un écart thermique entre le sol et l'air ambiant tel que le gradient de température potentielle soit positif. Ce phénomène peut-être provoqué par le passage d'une masse d'air au-dessus d'un sol plus froid, ou par un taux de refroidissement du sol plus rapide que celui de l'air ambiant. Ces deux cas se présentent essentiellement la nuit ou durant la période d'hiver.

Structure de la couche limite stable

La basse troposphère se décompose alors en deux zones distinctes :

- La couche limite stable : elle se trouve en contact avec le sol. Le gradient de température décroît et tend vers 0 avec l'altitude. L'épaisseur de cette couche peut varier de quelques dizaines à quelques centaines de mètres au-dessus du sol. La couche limite stable se rencontre essentiellement dans les milieux ruraux, au cours de la nuit. (En milieu urbain l'activité anthropogénique peut libérer suffisamment de chaleur pour que le gradient de température potentielle reste négatif dans les couches les plus proches du sol).
- La couche résiduelle: elle se situe entre le sommet de la couche limite stable et la base de la couche d'inversion en altitude. Le gradient de température potentielle est pratiquement nul (atmosphère thermiquement neutre).

Structure de la couche limite instable

La basse troposphère se décompose en trois couches (figure 2.2) :

- ***La couche de surface*** : elle s'étend du sol jusqu'à une centaine de mètres d'altitude. C'est en son sein que sont générés la plupart des phénomènes turbulents. Le gradient de température potentielle y est en général négatif. Si la température du sol est vraiment basse, on pourra observer un gradient positif.
- ***La couche de mélange*** : parfois nommée couche d'Eckman à une échelle où la force de Coriolis n'est plus négligeable. Elle recouvre la couche de surface. Son épaisseur est de l'ordre du kilomètre. Une altération des conditions de forçage au niveau du sol sera communiquée sur toute l'épaisseur de la CLA au bout d'environ 15 minutes (Stull, 1988).
- ***La zone d'entraînement*** : elle se situe au sommet de couche limite. C'est la zone d'interaction entre la couche de mélange, fortement turbulente et l'atmosphère libre (thermiquement stable, turbulence quasi inexistante).
  Lorsque les masses d'air chaud, soumises à un mouvement ascensionnel depuis la couche de surface, arrivent au sommet de la couche de mélange, leur progression est stoppée par la stabilité thermique. Toutefois, l'inertie acquise leur permet de pénétrer l'atmosphère libre avant de retourner dans la CLA. Au cours de leur retour, les masses originaires de la CLA entraînent à leur suite des masses d'air de l'atmosphère libre, ceci permet le développement de la CLA en cours de journée.

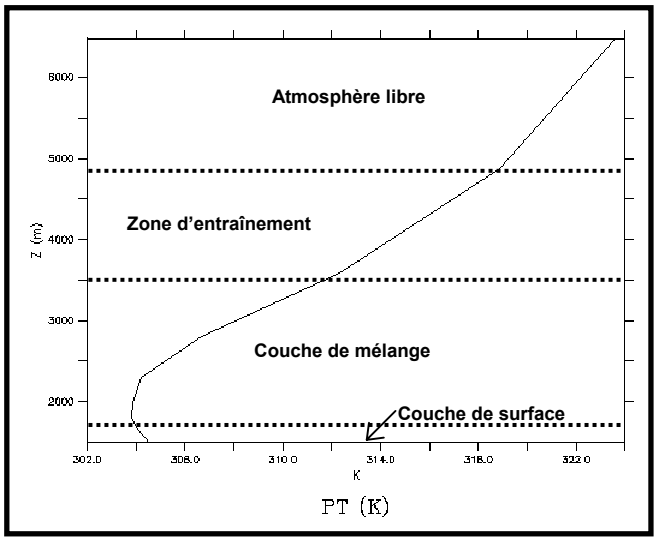


Fig. 2.2 – Illustration de la constitution de la couche limite instable à partir du profil vertical de température potentielle obtenu par le model ARPS centre de la vallée de Chamonix (site du clos l'ours) le 8 Juillet 2003 à 12h.

Evolution diurne de la couche limite convective

Le développement de la couche limite se décompose en quatre phases :

- ***période de transition*** : durant les premières heures suivant le lever du soleil, l'épaisseur de la couche limite reste pratiquement constante. L'énergie thermique fournie par le sol provoque un réchauffement de l'air ambiant et la destruction de la stabilité de la couche limite créée au cours de la nuit.
- ***période de développement rapide*** : les phénomènes convectifs s'intensifient et s'élèvent en altitude, ils pénètrent alors la couche résiduelle. Ces structures ne vont rencontrer aucune résistance thermique susceptible de s'opposer à leur ascension et à leur développement. Cette phase s'observe en fin de matinée, début d'après-midi.
- ***période de faible variation*** : cette phase se déroule au cours de l'après-midi, jusque dans la soirée. Les structures thermiques en ascension finissent par rencontrer la couche d'inversion thermique marquant le commencement de l'atmosphère libre. Cette zone thermiquement stable va donc s'opposer à l'ascension des structures thermiques et au développement de la couche de mélange.
- ***période de décroissance*** : lorsque le flux de chaleur à la surface du sol décroît (en début de soirée), les effets convectifs s'amenuisent. Il en résulte une décroissance de la turbulence atmosphérique.

2.3 Processus dynamiques spécifiques aux vallées

Les processus de dynamique atmosphérique dans les vallées montagneuses sont influencés à la fois par les processus à l'échelle synoptique, mais aussi par des processus intérieurs gouvernés par les conditions locales, particulièrement lorsque le relief est prononcé [Thillet, 1997], [Triplet, 1986], [Stull, 1988]. Ceux-ci vont influencer les concentrations des espèces chimiques présentes dans l'atmosphère des vallées alpines.

2.3.1 Les brises de pente et de vallée

Les brises de pentes et de vallée sont deux phénomènes intimement liés. Les brises de pentes constituent l'amorce et alimentent les brises de vallées.

Vents anabatiques

L'échauffement des pentes au soleil favorise la création d'ascendances car le sol augmente la température de l'air à son contact, le rendant ainsi plus léger que l'air ambiant au même niveau. Les ascendances provoquent un appel d'air, dans la mesure où l'air qui s'échappe en altitude doit être renouvelé, l'air de la vallée comble ce déficit créant ainsi un mouvement convectif. Ainsi, depuis les plaines bordant les montagnes, s'organise un flux à travers les vallées, en direction des sommets. Ce flux porte différents noms : vent anabatique, brise d'aval ou brise montante (figure 2.3). Il s'établit en milieu de matinée et s'éteint avec le coucher du soleil. En moyenne, la brise d'aval atteint 15 km.h-1 en été au cours des belles journées [Thillet 1997], [Stull, 1988] et se fait surtout sentir dans les basses couches de l'atmosphère : de plusieurs dizaines à une centaine de mètres du sol [Triplet, 1986], [Monti et al., 2002].

C'est également un phénomène progressif dépendant de la rugosité du sol et de l'ensoleillement et susceptible de se renforcer jusqu'à ce que le soleil atteigne son zénith [Ye et al., 1987]. Ce phénomène est donc majoritairement présent en été, puisque gouverné par les processus thermiques, mais il reste néanmoins perceptible en hiver.

Vents catabatiques

A l'inverse, au cours des nuits dégagées, le sol rayonne sa chaleur vers l'espace, donc se refroidit. L'air à son contact voit également sa température baisser et devient plus lourd. Par simple effet gravitationnel il coule le long des pentes jusqu'au fond de vallée (figure 2.3) sur une épaisseur de quelques mètres à plusieurs dizaines de mètres avec des vitesse de l'ordre de 1 à 3 $m.s^{-1}$ [Stull 1988 ; Doran et Horst, 1983]. Sur les glaciers on voit se développer des catabatiques plus intenses en couche mince avec des vitesses de l'ordre de 7 $m.s^{-1}$ sur une épaisseur inférieure à 10 mètres [Denby et Smeets, 2000]. L'air froid s'accumule dans le fond de la vallée sur une plus ou moins grande épaisseur (de l'ordre de 100 mètres) selon la configuration de la vallée. Il s'écoule ensuite facilement vers la plaine dans le cas d'une vallée en pente régulière et bien ouverte. Il a tendance à s'épaissir dans les dépressions étroites (vallée de Chamonix). Ce courant froid se nomme vent catabatique, brise d'amont ou bien encore brise descendante. Ce courant de gravité s'établit dès que le soleil cesse d'échauffer les pentes. Il est également progressif et dépend de la rugosité du sol et de la température des basses couches en vallée.

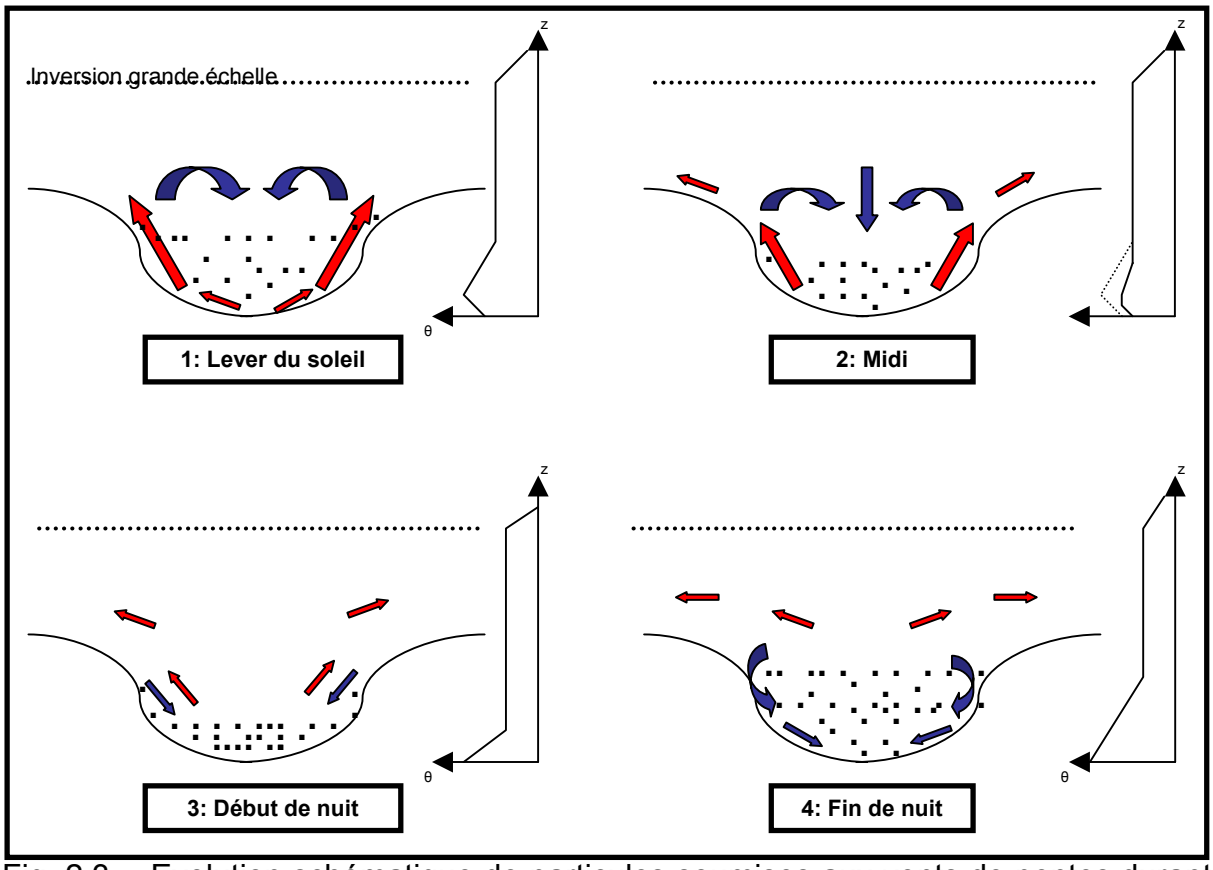


Fig. 2.3 - Evolution schématique de particules soumises aux vents de pentes durant le cycle diurne. Les profils de température potentielle correspondent à des sondages qui seraient effectués au centre de la vallée.

2.3.2 L'inversion thermique

Dans la troposphère, d'une manière générale, la température de l'air décroît avec l'altitude au rythme d'approximativement 0,6 °C tous les 100 m (gradient adiabatique). Néanmoins, l'air étant un très mauvais conducteur thermique, et le sol se refroidissant (par rayonnement) plus rapidement que l'atmosphère, une fois le soleil couché, il peut se former, à proximité du sol, des couches d'air dont la température est plus basse que l'air situé immédiatement au-dessus, créant ainsi une inversion thermique (figure 2.4).

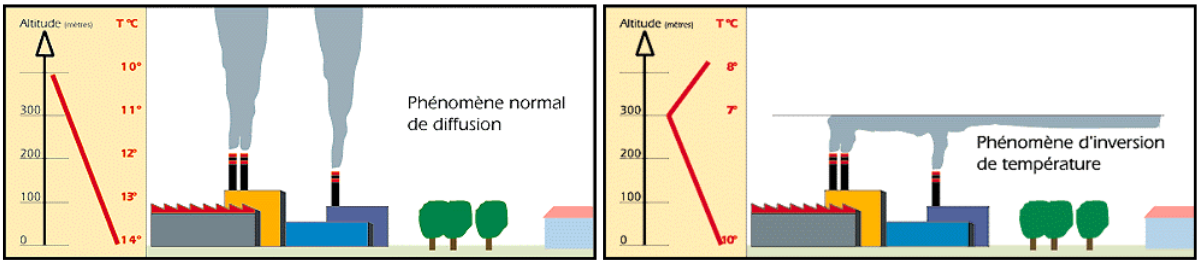


Fig. 2.4 – Schéma descriptif d'une couche d'inversion.

Après le lever du soleil, le développement vertical de cette couche située près du sol s'accroît sous l'effet de mouvements de convection. Elle peut, par la suite, être détruite par des mouvements convectifs intenses ou simplement par le vent

synoptique. Ces mécanismes ne sont pas propres aux systèmes montagneux mais ils y sont plus fréquents en hiver et sont facilement observables depuis les sommets (figure 2.5). En effet, dans les vallées encaissées, relativement protégées des vents synoptiques, le sol n'est irradié par le rayonnement solaire que tard dans la journée, voire pas du tout, spécialement l'hiver, limitant ainsi les mouvements convectifs et donc la possibilité de briser la couche d'inversion rapidement. En montagne, ce phénomène est accentué par les brises nocturnes descendantes amenant l'air froid des sommets vers la vallée. Dans le cas de vallées étroites et accidentées, l'air froid, plus lourd, s'accumule et forme une nappe très stable.

Par beau temps, en hiver comme en été, des couches stables se forment dans l'atmosphère et limitent, voire suppriment totalement, les mouvements verticaux. Les polluants se trouvent alors bloqués sous une « couche d'inversion » qui joue le rôle de couvercle thermique avec une accumulation dans les zones habitées des fonds de vallée. L'altitude et la valeur du gradient thermique qui piège la pollution dans la vallée évoluent au cours des heures de la journée sous l'effet des variations d'ensoleillement.

Fig. 2.5 - Couche d'inversion en janvier 2003 à Chamonix concentrant les polluants et la vapeur d'eau dans le fond de la vallée (source Air APS).

Décrire la structure verticale de l'atmosphère et les échanges entre couches aux diverses altitudes est donc primordial pour une meilleure compréhension des mécanismes dispersifs de la pollution [Prévôt et al., 2000b]. Les vents de pente et de vallée assurent le blocage et le transport des espèces chimiques présentes dans le fond de la vallée mais la couche d'inversion limite les effets de cisaillement par le courant synoptique.

2.3.3 Conclusions

Les inversions thermiques, les vents de pente et de vallée sont des phénomènes locaux qui isolent quasi totalement la vallée des conditions synoptiques. La modélisation de ces phénomènes est donc un enjeu important pour la création d'un modèle de pollution des vallées de Chamonix et de Maurienne. Les simulations réalisées sur la vallée alpine encaissée de la province de Bolzano en Italie ont ainsi montré que dans un épisode estival typique de pollution à l'ozone, la circulation locale n'était pas couplée avec le vent synoptique et que les vents présents dans la vallée étaient générés par les caractéristiques thermiques locales et régionales [Dosio et al., 2001].

2.4 Eléments dynamiques estivaux spécifiques aux vallées de Chamonix et de Maurienne

Le projet POVA (décrit dans le chapitre 3) a permis de réaliser des campagnes expérimentales de mesures dynamiques et chimiques en été et en hiver dans les vallées de Chamonix et de Maurienne. L'exploitation des mesures dynamiques permet ici de mettre en évidence les processus dynamiques caractéristiques des vallées.

2.4.1 Vallée de Chamonix

2.4.1.1 Résultats du profileur de vent

Un profileur de vent (radar doppler pulsé) a été installé pour chacune des campagnes de mesures sur le site du Clos de l'Ours. Il permet l'observation de différentes variables météorologiques et principalement de la vitesse et de la direction des trois composantes du vent sur une hauteur de 3000 mètres.

La figure 2.6 illustre la direction et la vitesse des vents de vallée à Chamonix lors de la campagne de l'été 2000. La vallée est orientée Sud-Ouest / Nord-Est, l'écoulement nocturne, est présent avec un angle de 50° par rapport au nord (vent de Nord-Est). L'écoulement diurne remonte la vallée avec un angle de 220° (vent de Sud-Ouest). Cette figure permet également de démontrer que les vents de vallée ascendants sont plus forts que les vents descendants à cette période de l'année. Le cycle diurne schématisé sur la figure 2.3 est respecté : la vitesse horizontale du vent augmente le matin (brise montante induisant un vent de vallée fort) jusqu'à atteindre un maximum à 12h (UTC). La vitesse va ensuite diminuer en fin de journée (brise descendante la nuit induisant un vent de vallée plus faible). La figure 2.6 démontre également que 2000 mètres au-dessus du site, la circulation des masses d'air est représentative de la vallée. Cette épaisseur correspond également à la hauteur moyenne des sommets qui entourent la vallée.

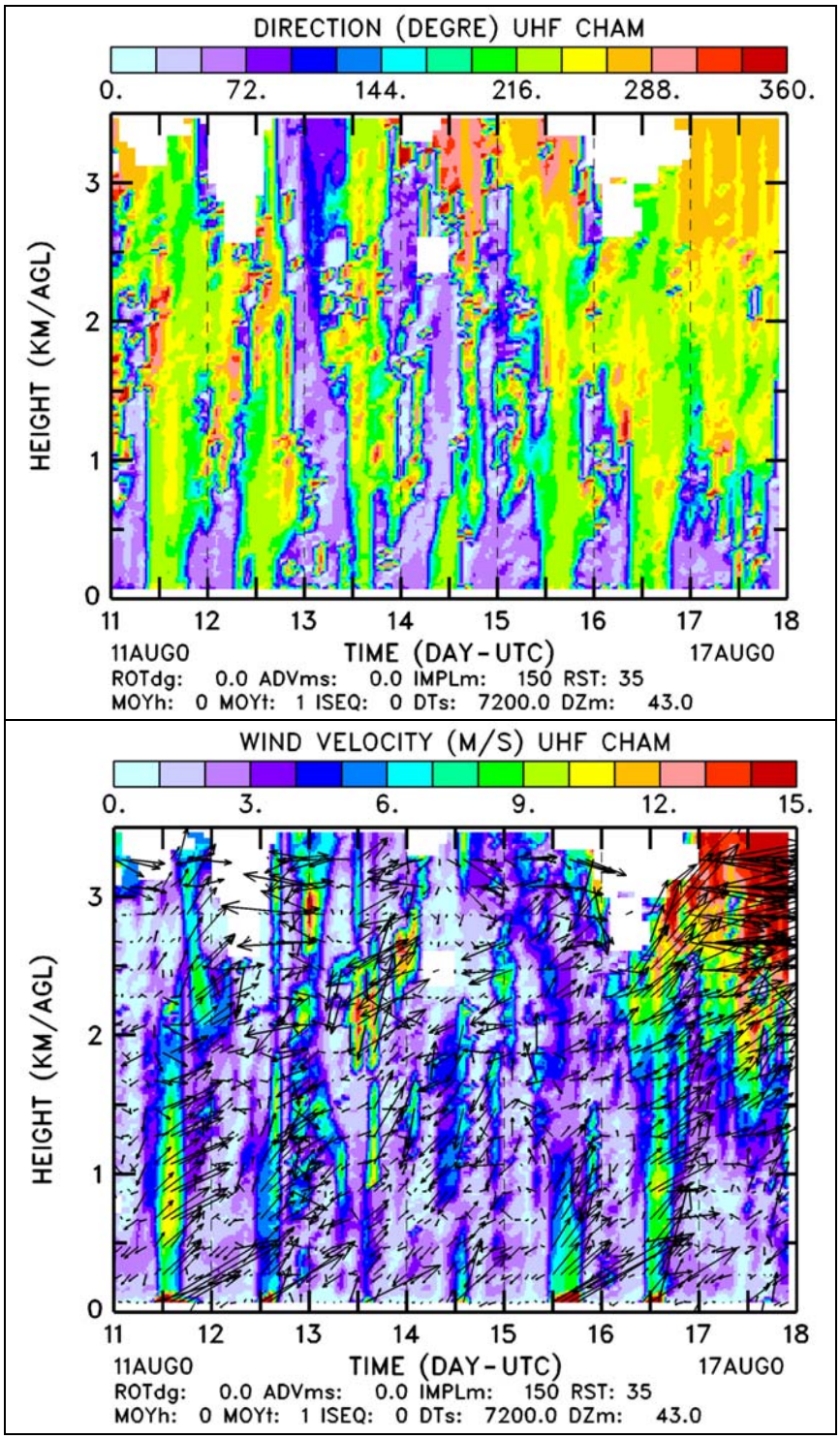


Fig. 2.6 – Coupe hauteur-temps de la direction et de la vitesse du vent à Chamonix pour la semaine du 11 au 18 août 2000 (heures UTC).

Une étude des roses des vents [Dallmayr, 2003] sur la vallée pour la journée du 20 août (journée ensoleillée représentative) démontre que quelle que soit l'altitude où l'on réalise la rose des vents, on retrouve un cycle principal orienté dans l'axe de la vallée. Ce n'est qu'au dessus de 2500 mètres d'altitude que l'on retrouve la situation synoptique et donc le sommet de la couche de cisaillement (annexe 1). L'exploitation des données du profileur de vent a également permis de décrire la corrélation entre

la vitesse et la direction du vent. La figure 2.7 permet également de retrouver avec l'axe de la vallée les vents montants et descendants (240° et 50°).
La différence de entre les vents montants et descendants la vallée est appréciable. Cette figure confirme l'importance de la durée du retournement de vent : lorsque le vent n'est pas dans l'axe de la vallée, sa vitesse est très faible, les émissions vont se concentrer plus facilement.

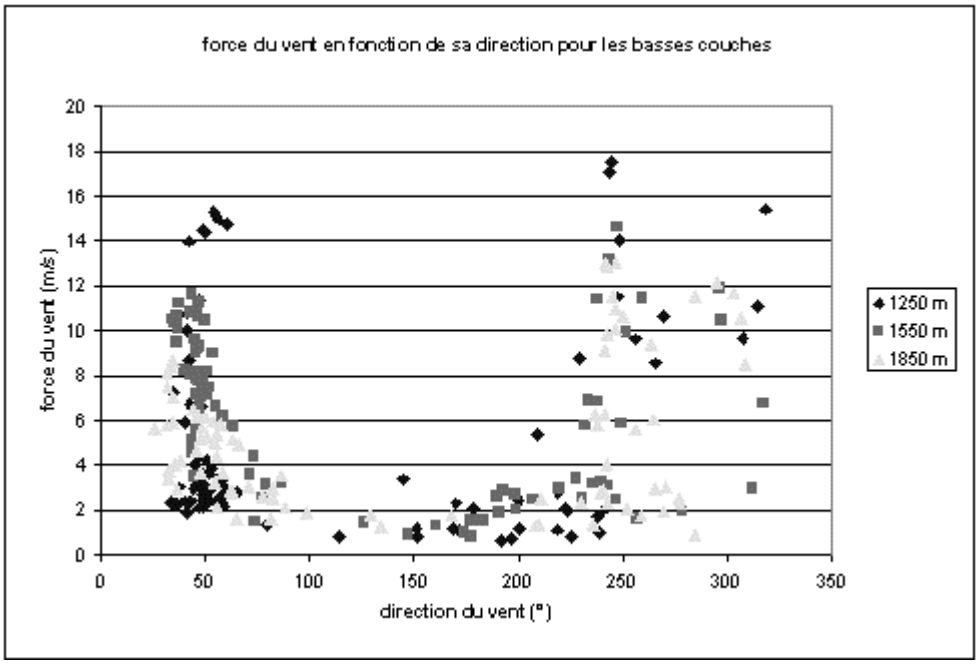


Fig. 2.7 - Vitesse du vent en fonction de sa direction au cours de la journée du 20 août 2000 dans le fond de la vallée.

Le temps de retournement ainsi que la vitesse des composantes U et V du vent peuvent être représentés en traçant les profils verticaux du vent horizontal en projection sur l'axe de la vallée et sur sa composante transversale.

En continu, sur toute la plage d'altitude du radar, il est alors possible de discerner les écoulements axiaux des écoulements transversaux. Un changement de repère est alors appliqué aux données (figure 2.8).

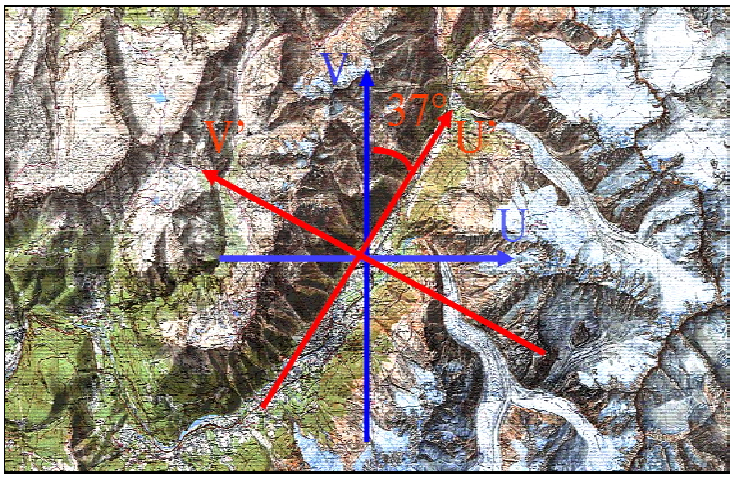


Fig. 2.8 - Changement de repère représenté dans la vallée de Chamonix (repère cartésien en bleu et nouveau repère axé sur la vallée (U',V') en rouge).

On obtient alors les équations suivantes, où θ vaut 53° :

$$U'axe = Uest*\cos(\theta) + Vnord*\sin(\theta)$$
$$V'trans = -Uest*\sin(\theta) + Vnord*\cos(\theta)$$

L'évolution de ces composantes pour la journée du 20 août est représentée sur la figure 2.9. Ce changement de repère permet de différencier aisément les vents de pente des vents de vallée, et de voir l'évolution des vents catabatiques et anabatiques. On observe très nettement la rotation de l'écoulement axial, mais aussi la rotation de l'écoulement transverse à la vallée :

- à partir de 7 heures du matin, le massif du Brévent est réchauffé par le rayonnement solaire ; on observe un vent transversal à la vallée, positif, avec un maximum vers 8h30 (les rayons du soleil sont alors orthogonaux au massif, le flux solaire y est donc maximum),
- à midi (heure solaire), le soleil est au zénith, le vent thermique est nul, car aucun massif n'est éclairé directement,
- dès le début de l'après-midi, le soleil éclaire alors le massif du Mont-Blanc, on observe bien un vent transverse, négatif, dépendant des vents de pente (orienté vers le Mont-Blanc), maximum lorsque le rayonnement est intense sur ce massif, et puis s'atténuant avec le flux solaire.

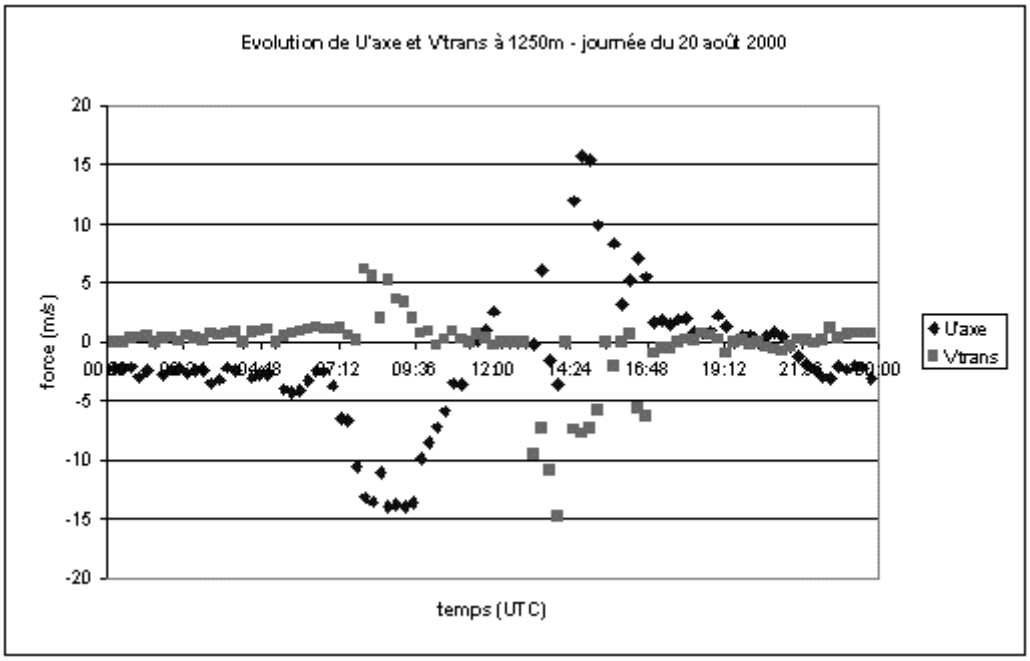


Fig. 2.9 - Evolution de U'axe et V'trans à Chamonix durant la journée du 20 août 2000 en fond de vallée.

Cette étude de l'évolution des composantes axiales et transversales met en avant la présence de vents anabatiques durant la journée, leur progression par rapport au relief présent. En revanche, elle ne permet pas de distinguer les vents catabatiques la nuit ; ceux-ci sont trop faibles pour être détectés précisément par le radar.

2.4.1.2 Quelques résultats du ballon sonde

Pour documenter les très basses couches de l'atmosphère avec des profils de température, d'humidité, d'ozone une expérience de ballon sonde captif a été mise en place. Elle a permis d'accéder aux quantités non vues par le profileur de vent (résolution et proximité du sol). L'expérience mise en place consistait ainsi à réaliser des profils de vent, température, pression, humidité relative et ozone à la verticale du site 'Les Praz de Chamonix' pour la période d'observation intensive du 4 au 11 juillet 2003 à l'aide d'un ballon sonde. Des mesures similaires dans la vallée de Mégalopolis (Grèce) avaient permis de décrire précisément l'écoulement mais avec des sommets culminants à 1000 mètres [Helmis et al., 1990]. Une autre expérience réalisée entre la forêt noire et les Vosges, dans la haute vallée du Rhin a permis de caractériser la hauteur de la couche d'inversion nocturne à l'aide d'un analyseur d'ozone [Güsten et al., 1998].

Le site choisi pour l'expérience est une zone résidentielle située au nord est de Chamonix, de l'autre côté du bois du Bouchet (figure 2.10). La mesure des différents paramètres était réalisée à l'aide d'un système de ballon captif. Ce système est composé d'un treuil à alimentation autonome et à câble kevlar relié à un ballon gonflé à l'hélium.

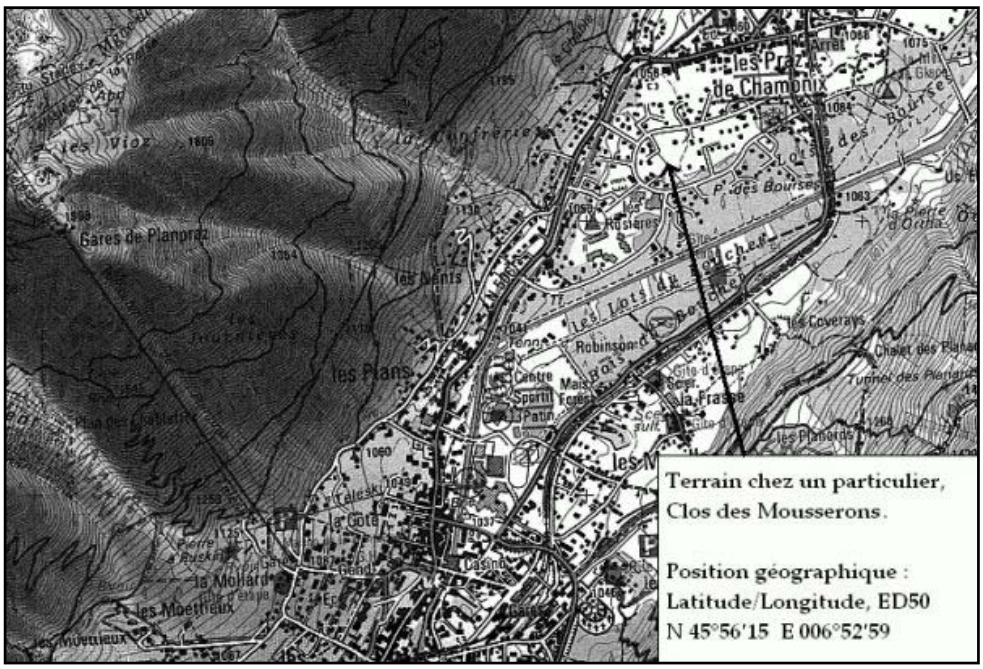


Fig. 2.10 – Localisation du ballon sonde dans la vallée de Chamonix (été 2003).

Les sondes de mesures étaient fixées sous le ballon et comprenaient :

- Un émetteur radio équipé d'une girouette, d'un anémomètre à boules et de sondes température, pression et humidité.
- Une sonde ozone électrochimique.

En opération le ballon était monté à 300 mètres du sol puis descendu, cela à plusieurs moments de la journée. L'acquisition des données est réalisée par radio et les données pour chaque paramètre sont mémorisées toutes les secondes. La vitesse de montée et de descente du ballon est comprise entre 0,5 et 1,5 mètres par seconde.

Dans l'annexe 3.1, les profils obtenus pour le 8 juillet 2003 sont représentés. Le changement de direction du vent a eu lieu ce jour-là vers 11h30 HL le matin (lors de la redescente du ballon monté à 11h05).
Contrairement à Modane (voir section 2.4.2.1), la transition de vent à Chamonix est difficilement perceptible et se réalise sur une durée de l'ordre de une à deux heures. Durant ce laps de temps les mouvements convectifs ascendants sont bien perceptibles sur les profils de direction et de vitesse du vent. Sur le profil de 11h05 HL une oscillation de la direction entre 220° (brise de vallée de sud ouest) et 50° (vent de nord est) est particulièrement bien visible. Le soir le changement de direction de vent se réalise entre 20h00 HL et 21h30 HL. Le profil de 20h00 HL montre un vent de sud ouest dans les 500 premiers mètres alors que le profil de 21h00 HL montre un vent de nord-est s'installant dans les très basses couches (jusqu'à 200 mètres au-dessus du sol). Les profils de vent sur le site 'Les Praz de Chamonix' sont assez bruités, sans doute par la présence d'écoulements induits par la Mer de glace située juste en amont.

Les profils de température, pression, de vent, d'humidité et d'ozone permettent d'identifier des couches d'air avec des paramètres physiques distincts. Une application de ces mesures est la détermination de la hauteur des inversions thermiques et des gradients de température en leur sein ou encore la détermination de la hauteur de la couche limite atmosphérique (CLA), présentée sur la figure 2.11 pour le 5 et le 8 juillet 2003.

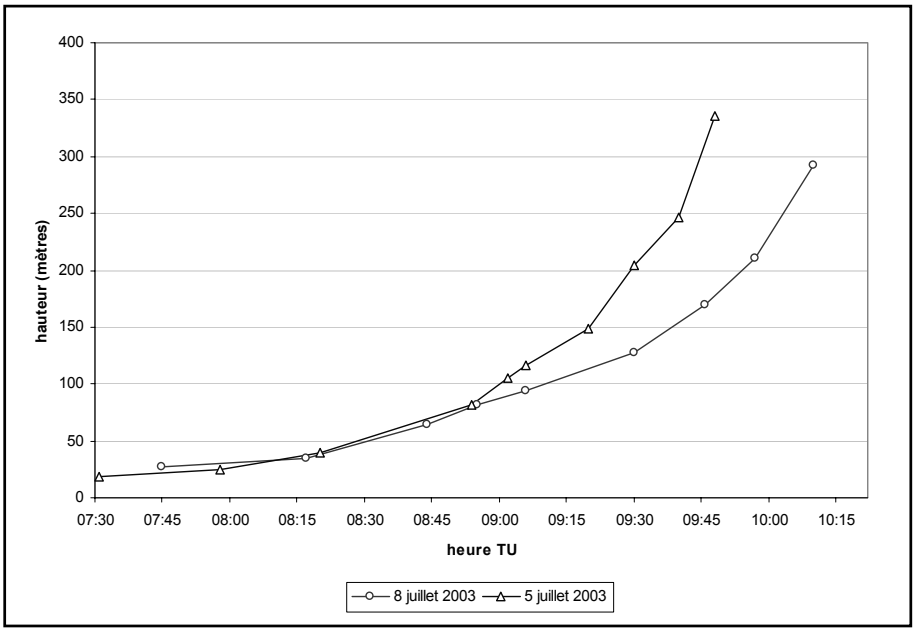


Fig. 2.11 - Variation temporelle de la couche limite atmosphérique déterminée avec les sondages d'ozone.

Avant 8h00 HL, on observe une couche d'inversion thermique située entre 20 et 30 mètres au-dessus du sol (annexe 3.2). A partir de 8h00 HL, avec le rayonnement incident, la CLA va apparaître lors de l'apparition de la convection et de la mise en place d'un régime de brise thermique ascendante. A 10h00 HL, selon la journée, le haut de la CLA est observé entre 200 et 400 mètres. La différence entre les journées du 5 et du 8 juillet peut s'expliquer par plusieurs facteurs :

- La présence de brouillards bas le 5 juillet qui ont retardé la mise en place d'un régime convectif,
- La présence de cumulus le long des pentes qui ont réduit l'ensoleillement,
- L'influence de la situation synoptique.

2.4.2 Vallée de la Maurienne

2.4.2.1 Résultats du profileur de vent

Comme précédemment, l'étude dynamique de la vallée de la Maurienne en été s'est portée dans un premier temps sur le cycle diurne du vent, afin de discerner les écoulements dominants dans cette vallée. Pour cela, le profileur de vent a été installé à Modane lors des campagnes de mesures.

Les cycles de basculement entre des vents descendant la vallée la nuit et la remontant la journée (annexes 4.1 et 4.2) sont très marqués (campagne en période estivale). En effet, on observe un vent de vallée en provenance d'Est (90° par rapport au Nord) la nuit, et un vent d'Ouest (270° par rapport au Nord) pour les premiers jours de cette campagne. La vallée est curviligne mais majoritairement orientée Est-Ouest.
Le cycle diurne de la vitesse du vent est aussi bien marqué, avec des vents de vallée plus forts la journée (présence de vents anabatiques), et plus faibles la nuit (vents catabatiques moins intenses).
En revanche, à partir du 26 août, l'écoulement nocturne provient du Sud ; il s'agit en fait d'un important épisode saharien induisant un flux de Sud jusqu'au sol, avec des vents très forts en fond de vallée la journée.

L'étude des roses des vents [Dallmayr, 2003] pour la journée du 23 août 2000, montre que les vents de fond de vallée (1250m) les plus intenses sont des vents provenant de l'Ouest (280°). Ce sont des vents remontant la vallée induits par les effets thermiques et le relief. L'écoulement majeur dans cette vallée est bien axé suivant une direction Est-Ouest, avec un pourcentage de vents descendant la vallée (écoulement nocturne) supérieur aux vents remontant la vallée pour les altitudes comprises entre 1800 et 3000 mètres. Cependant, il est important de noter la présence d'un vent important en provenance du Sud-Sud-Ouest au-dessus de 1800m; ce vent provient d'une vallée annexe à la Maurienne, rejointe à Modane, et dirigée dans cette direction.
Cette circulation aura donc une influence sur la dynamique de la Maurienne, avec des vents qui s'ajoutent à l'écoulement dans la vallée au niveau de Modane. Par ailleurs, on constate que ce n'est qu'en dépassant les 3000m d'altitude que le vent est principalement orienté de Sud-Ouest, et suit le synoptique (avec toujours une circulation du Sud près de 4000m). L'altitude de cisaillement du vent en Maurienne se situe alors aux alentours de 3000 mètres (annexe 2).

L'étude des composantes du vent permet comme pour la vallée de Chamonix de déterminer l'évolution des écoulements axiaux et transversaux à la vallée sur toute la plage d'altitude concernée.
L'étude de l'écoulement à 1850 mètres d'altitude permet de s'affranchir de la présence du Fort du Sapey derrière lequel le profileur de vent était positionné lors de cette première campagne de mesures.

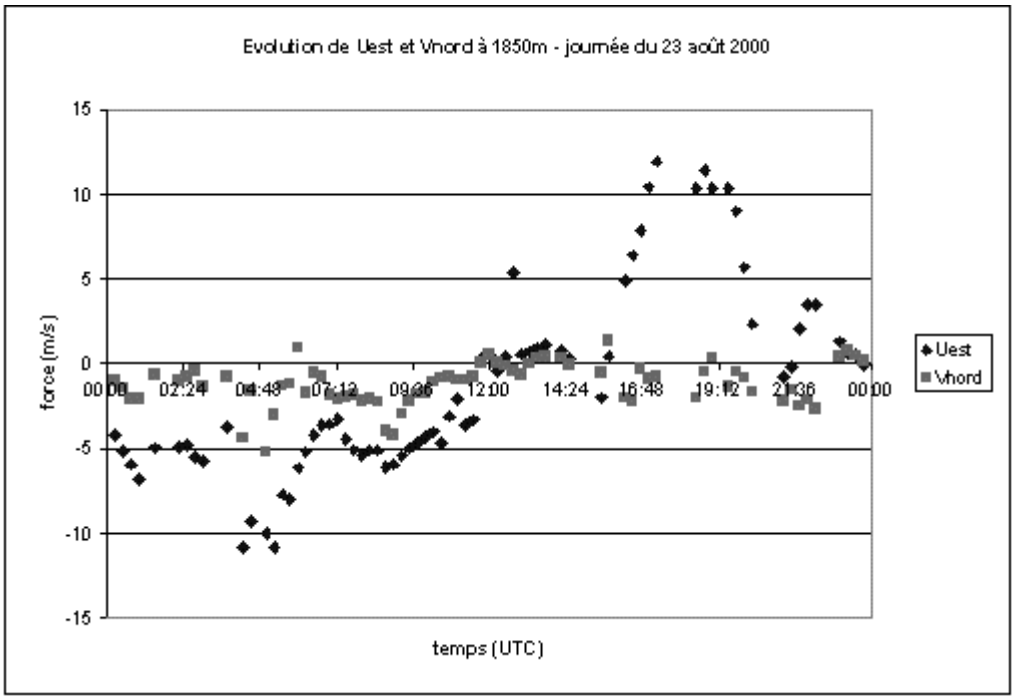


Fig. 2.12 - Evolution de la composante zonale (U) et méridienne (V) à Modane : journée du 23 août 2000 à 1850m.

On observe très nettement, sur la figure 2.12 la rotation de l'écoulement axial, et on constate que le vent transverse à la vallée est quasiment nul tout au long de la journée. En effet, le soleil n'éclaire pas les massifs bordant la vallée comme cela était le cas à Chamonix, mais directement la vallée.
L'observation de vents thermiques devient donc difficile.

- Durant la nuit, la composante axiale (Uest) est en moyenne de 5 m/s et atteint un maximum à 5h, puis diminue sensiblement jusqu'à 7h ; il s'agit du basculement nocturne observé auparavant. A ce moment, l'écoulement transversal est aussi maximum, et ces composantes induisent un vent dirigé dans la vallée annexe à la Maurienne (200° par rapport au Nord).
- Ensuite, on distingue un retour rapide à l'écoulement nocturne d'Est, suivi par le commencement du cycle diurne de vent de vallée, débutant vers 8h30 à cette altitude.
- A midi solaire, les composantes sont nulles ; le flux solaire est orthogonal au sol, et aucun vent thermique n'est à noter.
- Durant l'après-midi, le soleil éclaire alors le massif du Mont-Cenis ; des vents anabatiques d'Ouest remontant ce massif vont donc créer cet écoulement de vallée d'Ouest, qui sera maximal à 17h (ce décalage temporel correspond au temps mis pour l'aspiration des masses d'air dans la vallée).
- A partir de 19h, on retombe sur le basculement du cycle diurne, avec un retour progressif à un flux d'Est nocturne.

La réalisation de cette étude à 1850 mètres ne permet pas de distinguer de vents thermiques anabatiques et catabatiques, car leur épaisseur est trop faible. De plus, le soleil n'éclairant pas les massifs longeant la vallée l'un après l'autre, cette étude ne caractérise pas la corrélation entre vents thermiques et vents de vallée.

Cependant, elle permet d'observer un phénomène propre à la Maurienne, à savoir l'aspiration de masses d'air par la vallée annexe durant la nuit.

2.4.2.2 Quelques résultats du ballon sonde

De la même manière que dans la vallée de Chamonix, le ballon sonde (figure 2.13) était monté à 300 mètres du sol puis redescendu, cela à plusieurs moments de la journée pour la campagne de l'été 2003. L'acquisition des données était réalisée par radio et les données pour chaque paramètre mémorisées toutes les secondes. La vitesse de montée et de descente du ballon est comprise entre 0,5 et 1,5 mètre par seconde.

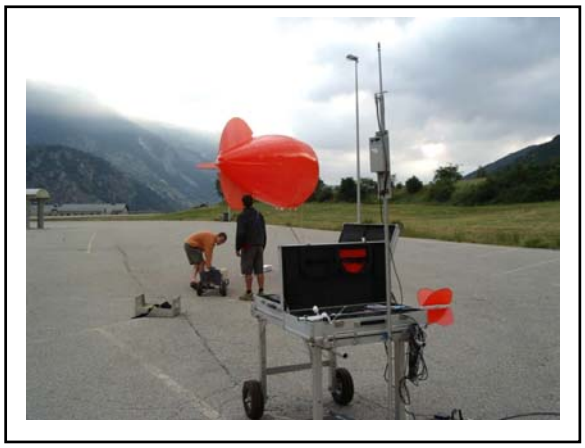


Fig. 2.13 – Ballon sonde (second plan), girouette et dispositif de réception (premier plan).

Le site de mesure retenu est à Modane, sur le parking à proximité du camping et en face du collège (figure 2.14).

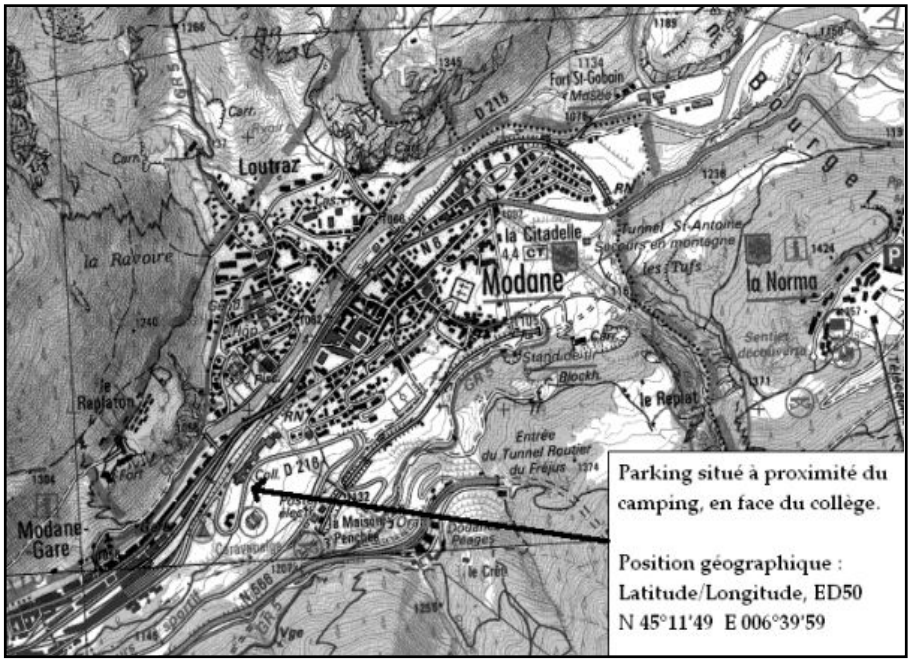


Fig. 2.14 – Localisation du ballon sonde dans la vallée de la Maurienne (été 2003).

L'annexe 3.3 présente les profils de vents obtenus pour le 30 juin 2003. Le changement de direction du vent a eu lieu ce jour-là à 10h50 HL. La transition s'est réalisée en moins de 30 minutes puisque le profil de 10h13 HL présente un vent de direction moyenne 100° (vent d'est) alors que le profil de 11h10 HL présente un vent de direction moyenne 260° (vent d'ouest). Durant ce laps de temps, les mouvements convectifs ascendants sont bien perceptibles sur les profils de direction (notamment sur le profil de 10h52 HL).

Ce changement de direction de vent, que l'on peut qualifier de brutal, est dû à la topologie d'une part et à la situation synoptique d'autre part. La topologie du site de Modane est particulière car la colline du fort de Modane forme un verrou qui accélère les vents et les brises thermiques. D'autre part, le vent synoptique soufflant le 30 août était un fort vent d'ouest/sud-ouest. L'orientation particulière de la vallée était favorable à la canalisation du vent synoptique en plus de la brise de vallée, elle aussi de direction ouest dans la partie centrale de la vallée (de Saint-Jean-de-Maurienne à Modane). Cette observation est également visible sur les résultats du radar UHF profileur de vent pour la journée du 20 août où un fort vent d'ouest/sud-ouest est observé sur toute la colonne d'air.

Les profils de température potentielle et d'ozone présentés dans l'annexe 3.4 montrent la présence de la couche d'inversion thermique pendant la nuit, sa disparition au fil de la matinée entre 8h00 et 9h00 HL et sa réapparition le soir à 21h00 HL. Les profils d'ozone, réalisés en dessous de la voie rapide d'accès du tunnel du Fréjus, ont montré l'influence des émissions des véhicules dans les couches situées à l'altitude de l'entrée du tunnel, entre 1200 et 1250 mètres d'altitude. A la tombée de la nuit, la hauteur de la couche dans laquelle soufflent les vents catabatiques perpendiculaires à l'axe de la vallée a pu être estimée à 15 mètres (hauteur de lampadaire). Cette couche a pu être identifiée grâce à une direction de vent perpendiculaire à la vallée et à des niveaux d'ozone très bas.

2.5 Eléments dynamiques hivernaux spécifiques aux vallées de Chamonix et de Maurienne

Les mesures effectuées par le radar durant les campagnes d'hiver 2001 et 2003 révèlent de nombreuses coupures, et données invalidées (annexes 4.3 et 4.4).
Les résultats des campagnes hivernales présentent des aspects très différents par rapport à la saison d'été ; on observe peu de cyclicité diurne du vent dans les vallées et très peu de développement de couche convective. De la même manière, la vitesse du vent n'est pas cyclique, les vents sont majoritairement faibles, avec quelques accélérations de jour comme de nuit. L'analyse des données montre un vent redescendant préférentiellement les vallées avec des hauteurs de couches de cisaillement non constantes. Aucune spécificité dynamique n'est relevée (annexes 4.3 et 4.4).
Le rayonnement solaire étant beaucoup moins intense en hiver, les vents thermiques associés le seront aussi inévitablement, et le cycle diurne observé en été ne peut donc pas être aussi marqué. Pour la même raison, le développement d'une couche convective de mélange est quasiment nul. Les conditions synoptiques vont alors jouer un rôle primordial quant à la circulation des masses d'air dans la vallée. La

diversité des conditions représente un élément à prendre en compte lors de l'interprétation des données en comparaison des deux vallées.
La présence de neige sur les massifs aura aussi une influence sur la dynamique ; disposant d'un albédo proche de 1, la neige réfléchit quasiment tout le rayonnement solaire et refroidira donc l'atmosphère l'environnant. L'air refroidi aura ainsi tendance à descendre le long des pentes, l'écoulement sera majoritairement descendant la vallée durant la journée.

2.6 Conclusion

L'évolution de la couche convective gouverne majoritairement le transport des polluants dans les vallées. Les couches d'inversion décrites à l'aide de la température potentielle vont bloquer les polluants alors que les vents de pentes et de vallée vont animer la masse d'air, lui laissant la possibilité de s'échapper du système fermé de la vallée. Ainsi, en été dans les vallées de Chamonix et de Maurienne, des vents montants et descendants la vallée, sont observés de manière quasi identique jour après jour. L'épaisseur et la vitesse de ces vents sont des données importantes puisqu'elles vont conditionner très localement le déplacement des espèces chimiques. Dans ce système, le transport et le mélange vertical ne sont attendus qu'aux heures les plus chaudes.
Pour une compréhension globale des mécanismes qui régissent l'évolution de la masse d'air, il est indispensable d'allier mesures dynamiques et chimiques dans les vallées, tant en hiver qu'en été avec une approche pluridisciplinaire. Ces mesures serviront alors de base pour la modélisation numérique.

Chapitre 3

Des premiers programmes scientifiques de chimie atmosphérique dans les vallées alpines au programme PO.V.A.

Chapitre 3 - Des premiers programmes scientifiques de chimie atmosphérique dans les vallées alpines au programme PO.V.A.

3.1 Introduction

Les vallées alpines sont des sites sensibles à la pollution atmosphérique : concentration des émissions de précurseurs (trafic routier, industries, chauffage individuel), morphologie générale (vallées encaissées entourées de sommets élevés) et phénomènes météorologiques locaux avec de très fréquentes inversions de température conduisant à des accumulations de polluants dans les basses couches [Anquetin et al., 1999]. La prise en compte de ces spécificités nécessite, plus qu'ailleurs, une approche pluridisciplinaire. Ces spécificités en vallées alpines à la fois dynamiques et chimiques ont été les principales motivations dans la position du projet d'étude POVA (POllution des Vallées Alpines). Cette étude a été motivée par le changement brutal du trafic routier dans ces deux vallées suite à l'accident du 24 mars 1999 survenu dans le tunnel du Mont Blanc.

Le trafic s'est alors reporté massivement vers la vallée de la Maurienne et le tunnel du Fréjus qui permet de franchir les Alpes et de passer de la France vers l'Italie. En un an, la circulation poids lourds a donc doublé dans la vallée de la Maurienne (tableau 3.1).

			véhicules	PL
Avant accident	Tunnel du Mont Blanc	1998	5474	2128
	Tunnel du Fréjus	1998	3875	2153
Après accident	Tunnel du Fréjus	2000	7428	4244

Tableau 3.1 - Trafic moyen journalier des véhicules et des PL (poids lourds) dans les tunnels en 1998 et 2000 (données Air APS).

3.2 Etudes réalisées dans les vallées alpines

Plusieurs programmes de recherche ont été menés sur la thématique de la pollution atmosphérique en vallées alpines : étude de Nancy Marcoux, le projet TRANSALP, financé par l'Entente Région Rhône-Alpes, le projet Espace Mont-Blanc financé par INTERREG, et le programme Ecosystèmes, Transports, Pollutions (ETP) financé par l'ADEME/PRIMEQUAL/PREDIT. Un autre projet régional (VOTALP) avait déjà été mené dans les vallées alpines, et financé par la Suisse. En parallèle, l'Air de l'Ain et des Pays de Savoie (Air APS), association de la qualité de l'air, a mené un certain nombre d'études spécifiques à la demande du préfet de Haute Savoie. Toutes ces études sont présentées succinctement ci-dessous.

3.3.1 Etude Marcoux

L'objectif de cette étude était de décrire la croissance des arbres dans la vallée de Chamonix [Marcoux et al., 1997] et d'identifier les facteurs, les évènements naturels et anthropiques qui contribuent de façon néfaste à leur évolution. Aussi, la pollution liée au trafic se présente comme un élément perturbateur. Des mesures de concentrations de certains polluants spécifiques ont donc été mises en place. Ainsi, au cours de l'été 1995, la distribution des concentrations atmosphériques en NO_2 et O_3 a été analysée dans cette vallée. Sur 8 km, du fond de la vallée (1020 m) à 2000 m d'altitude, 42 sites répartis selon une maille de 1 km^2 ont fait l'objet de trois échantillonnages passifs hebdomadaires, du 17 juillet au 7 août 1995. Des mesures en continu des concentrations en NO_2 et en O_3 effectuées simultanément sur deux des sites ont permis de vérifier les résultats obtenus par l'échantillonnage passif.

Les résultats montrent que la distribution du NO_2 est liée à la répartition spatiale du trafic routier. Les plus fortes concentrations moyennes hebdomadaires (50 µg/m^3) sont enregistrées à proximité de l'axe routier le plus fréquenté, la N205 ; elles diminuent graduellement vers le nord-est et très rapidement en altitude. Sachant que la formation de l'O_3 est liée aux NOx, le trafic routier contribue aussi à élever les concentrations en O_3. Mais la distribution de l'ozone dépend largement de la circulation des masses d'air dans la vallée. Les concentrations en O_3 sont faibles en fond de vallée et augmentent graduellement avec l'altitude. La plus forte moyenne des concentrations hebdomadaires en O_3 (141,5 µg/m^3) est enregistrée à un site d'altitude en adret, probablement sous l'influence d'un fort rayonnement UV. L'influence du trafic routier sur les concentrations en NO_2 et en O_3 à Chamonix est donc bien montrée. Il reste cependant à mieux expliquer la distribution des polluants par une meilleure connaissance de la dynamique des masses d'air dans la vallée et à identifier et quantifier le rôle des hydrocarbures naturels susceptibles d'être également impliqués dans la formation d'ozone. Outre l'impact sanitaire des fortes concentrations de polluants mesurées à Chamonix, cette situation implique un effet possible de l'ozone sur les zones forestières, effet d'autant plus probable que les plus fortes concentrations interviennent au plus fort de l'activité photosynthétique.

3.3.2 Programme TRANSALP

Cette étude [Josselin, 1999], menée par le laboratoire de Transfert et Effet des Polluants sur l'Environnement (TEPE) à Chambéry était destinée à une exploration préliminaire de la pollution atmosphérique dans les deux vallées alpines (vallée de Chamonix et vallée de la Maurienne), afin de déterminer la part de la contribution des émissions véhiculaires dans ces deux vallées, par rapport aux autres sources potentielles de polluants gazeux et particulaires. Un second aspect concernait une première estimation de l'impact des COV anthropiques et biogéniques et leur part respective au bilan de l'ozone troposphérique.

Le programme, s'étendant sur les années 1999-2000, a consisté dans une première partie, à des études de terrain, avec des campagnes de mesures dans chacune des vallées. Les espèces chimiques suivies ont été les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP) particulaires et les composés aromatiques gazeux, notamment le benzène, le toluène, l'éthylbenzène et les xylènes (BTEX), fortement liés à l'activité industrielle et véhiculaire. La seconde partie de l'étude a permis, avec une modélisation très simplifiée, de déterminer les fractions d'ozone formées

respectivement à la suite de réactions entre les BTEX anthropiques, les monoterpènes biogéniques et les radicaux hydroxyles OH.

Cette étude préliminaire de la pollution atmosphérique dans les vallées alpines de Chamonix et de Maurienne a montré que le report de la circulation vers la seconde vallée se traduit directement par une élévation de la pollution atmosphérique notamment en ce qui concerne les taux de HAP émis par les poids lourds et le taux de particules. Ensuite, il a été montré que l'ozone participe à l'ozonolyse des terpènes (65%) émis par les conifères en vallée de Chamonix tandis qu'en Maurienne, l'ozone est lié majoritairement aux émissions de BTEX (55%). De plus, des cas de pollution transfrontalière ont été observés. Des taux élevés en Haute Maurienne ont aussi été observés par transfert des polluants émis dans la zone du tunnel du Fréjus, vers les stations d'altitude (par vent de Sud Ouest). En revanche, à Chamonix, des pics de pollution ont été observés lorsque le vent est au Nord et que les masses d'air en provenance du valais Suisse remontent les pentes des cols avant de se déverser sur la vallée.

Cette étude a montré que la prise en compte des différentes sources d'émission est un facteur important pour la compréhension de la composition atmosphérique, mais que la dynamique atmosphérique joue un rôle tout aussi important. Cependant, les très courtes durées des campagnes d'échantillonnage (3-4 jours) et les grandes simplifications dans les hypothèses font que cette étude ne peut être considérée que comme très préliminaire.

3.3.3 VOTALP

VOTALP est un projet commun entre l'Université des Sciences Agronomiques à Vienne (Autriche), l'Université de Cologne et l'Institut de Fraunhofer pour la Recherche Environnementale Atmosphérique Garmisch-Partenkirchen (Allemagne), l'Institut Paul Scherrer, l'Université de Berne et de Metair AG (Suisse), le Conseil "Recherche" national, en Italie, et l'université de Ljubljana, Slovénie.

Le projet de recherche VOTALP I avait pour objectif l'étude de la formation et du transport de l'ozone dans les Alpes [Wotawa, G. and Kromp-Kolp, H., 2000] se concentrant sur les processus qui peuvent augmenter les concentrations en ozone, à savoir les intrusions stratosphériques, l'advection horizontale d'air pollué, et la production in-situ d'ozone due aux émissions en vallées alpines. Les résultats montrent que les concentrations moyennes en ozone dans le secteur alpin italien semblent être principalement déterminées par des émissions de proximité et par l'advection horizontale dans la troposphère inférieure. Par contre, les valeurs maximales sont la plupart du temps attribuées au transport horizontal d'air pollué, par exemple pendant un épisode de foehn, ou dues à des intrusions stratosphériques.

A la suite de VOTALP I, le projet VOTALP II avait pour but l'étude des échanges verticaux au-dessus des Alpes, ainsi que d'autres processus qui pourraient être impliqués dans la formation de concentrations importantes d'ozone dans les vallées. L'approche principale de VOTALP II était de combiner des mesures et des simulations de modèles sur différentes échelles et de rassembler les résultats des études de cas et d'analyses statistiques sur des périodes plus longues afin d'obtenir une image climatologique. La question fondamentale de VOTALP II était : « Quel est l'effet de l'échange vertical important au-dessus des Alpes sur les concentrations en ozone dans la région alpine et en Europe? »

Parallèlement, des mesures de COV [Prévôt et al., 2000b] ont été mises en place dans une vallée alpine, celle de Mésolcina (Italie), afin de comprendre les

évolutions diurnes des précurseurs d'ozone. Il est apparu que le cycle diurne des COV dans les vallées encaissées est plus influencé par les caractéristiques météorologiques que par les émissions elles-mêmes.

3.3.4 Programme Espace Mont-Blanc (EMB)

L'Espace Mont-Blanc est l'initiative pour la protection et la valorisation de cette région à cheval entre la France, la Suisse et l'Italie, que la Conférence Transfrontalière Mont-Blanc conduit depuis 1991. Dans le cadre de ses activités, la Conférence Transfrontalière Mont-Blanc soutient l'étude des facteurs de pression sur l'environnement sur l'ensemble de la région. Dans ce contexte, le contrôle de la qualité de l'air représente un élément incontournable d'une stratégie commune visant à la sauvegarde du patrimoine naturel et à la réalisation des politiques de développement durable.

Les objectifs d'Espace Mont-Blanc (EMB) étaient de mesurer et d'analyser différents polluants présents dans l'air, de connaître les sources d'émissions et les processus de dispersion et d'étudier les radiations UV afin de créer une base de données au service de la Santé Publique et de l'environnement [Agnesod et al., 2003].

Un des objectifs majeurs de l'étude était d'évaluer les niveaux de pollution, ainsi que sa structure et son évolution diurne. Certaines études antérieures (VOTALP) ont montré qu'il existait des phénomènes de transports verticaux et horizontaux. Ces conclusions avaient besoin d'un soutien de mesure aérien, car les mesures au sol subissent des influences locales. Ainsi, durant l'été 2000 et l'hiver 2001, des vols de recherche, réalisés par la société MetAir, ont été effectués dans la région du Mont-Blanc afin de déterminer la distribution tridimensionnelle des polluants dans les vallées d'Aoste, Courmayeur Sallanches, Chamonix et Sion. L'instrumentation de MetAir est spécialisée pour le diagnostic tridimensionnel de la concentration en ozone, des précurseurs et des conditions météorologiques. En complément, des mesures de NO_x, d'ozone, de COV, de poussières (PM10 et PM2,5), d'HAP, de métaux lourds et de radiations UV ont été effectuées.

Les résultats d'EMB montrent, entre autres, que les taux de NO_x sont plus importants au niveau du sol qu'en altitude et que la troposphère libre est ainsi sous l'influence d'apports amenés par la circulation d'air des régions voisines. Les maxima d'ozone ont été observés l'été, et les pics d'ozone se situent à des altitudes supérieures à 4000m (> 90 ppbv). Ce fort taux d'ozone à cette altitude est dû à deux processus :

- Le transport horizontal à longue distance des masses d'air contenant de l'ozone,
- L'intrusion d'air contenant de l'ozone et venant de la couche stratosphérique.

De plus, en été, il existe :

- Une accumulation locale de polluants primaires (COV; NOx),
- Une formation régionale d'ozone,
- Une advection d'air pollué depuis les régions voisines,
- Les vallées alpines et leur pente agissent comme des pompes transportant l'air pollué de la couche limite vers la troposphère libre.

Les résultats aériens montrent que les concentrations relevées aux stations au sol sont proches des concentrations à des altitudes plus élevées. En effet, les pentes raides et l'intensité de la brise de vallée contribuent à brasser efficacement

l'atmosphère de la couche limite. Ainsi, les stations de mesures (Chamonix et Saint-Jean de Maurienne) semblent bien localisées pour contrôler l'évolution des concentrations moyennes. Cependant dans cette étude de MetAir, seuls quelques polluants ont été analysés ponctuellement (benzène, toluène) mais il manque des connaissances sur l'évolution des changements diurnes des COV anthropiques (benzène, toluène, …) et naturels (isoprène, terpènes,…).

L'ensemble de ces données a besoin d'être enrichi, à l'aide d'un inventaire de nouveaux polluants en vue de la réalisation d'une modélisation plus complète intégrant les paramètres géographiques, urbains et météorologiques. Cette modélisation permettrait de comprendre et d'expliquer pourquoi les concentrations sont si élevées dans les vallées alpines avec des concentrations similaires ou supérieures aux grandes villes de la région Rhône Alpes (tableau 3.1).

µg/m³	*NO_2*	*PM10*
Chamonix	51	22
Saint-jean de Maurienne	49	21
Chambéry (Pasteur)	46	20
Annecy (Loverchy)	44	21
Grenoble (St-Martin d'Hères)	37	21
Lyon (Croix Luizet)	43	19

Tableau 3.1 - Exemples de concentrations moyennes mensuelles en PM10 et NO_2 en région Rhône-Alpes en janvier 2001.

A noter que les résultats obtenus n'ont pas fait l'objet à l'heure actuelle de publications scientifiques mais d'un rapport technique disponible sur Internet [Agnesod et al., 2003].

3.3.5 Programme Ecosystèmes, Transports, Pollutions (ETP)

L'étude a été effectuée pour le programme national de recherche intitulé : « **Ecosystèmes – Transports – Pollution** » financé par le PREDIT 1996-2000 (Programme national de recherche et d'innovation dans les transports terrestres). Dans ce cadre, deux équipes ont travaillé sur les impacts de la pollution due aux poids lourds sur les écosystèmes des vallées de montagne.

Les secteurs retenus étaient le péage de Biriatou et la vallée d'Aspe dans les Pyrénées pour la première équipe (Pr. A. Etchelecou, Université de Pau) et la vallée de la Maurienne et la vallée de Chamonix dans les Alpes pour la deuxième équipe (Pr. P. Dumolard, SEIGAD, Université Joseph Fourier, Grenoble).

Un des objectifs était de mettre en évidence la présence de polluants liés au trafic automobile dans les vallées de montagne à l'aide d'une catégorie de polluants traceurs : les oxydes d'azote [Paul, 2000].

Dans un premier temps, une étude portant sur des transepts d'observation de lichens a permis de mettre en place une méthode d'analyse de bio indication appliquée aux terrains de montagne. L'approche, à échelle relativement grossière, a permis de localiser la pollution azotée en fond de vallée, donc de mieux localiser les études postérieures.

Des mesures physico-chimiques du dioxyde d'azote ont ensuite été effectuées aux abords de la rampe d'accès au tunnel du Fréjus pendant une période de 4 mois entre le 19 octobre 1998 et le 20 février 1999. La combinaison des deux méthodes à

des échelles temporelles différentes (7 jours pour la méthode passive, 24h en dynamique) permet d'aborder les rôles respectifs de la météorologie et du trafic. Un modèle d'émissions de polluants (IMPACT, développé par l'ADEME et basé sur la méthodologie COPERT II (COmputer Programme to calculate Emission from Road Transport)) a été utilisé. Cette application permet de quantifier les émissions de CO, CO_2, SO_2, NO_x, COV et particules par type de véhicule en fonction de la pente et de la vitesse. Elle intègre également l'évaporation des COV et distingue les émissions des moteurs froids et chauds. Ce modèle permet de traduire l'incidence de ce trafic sur la production de polluants. Les résultats montrent un rôle considérable des poids-lourds dans la part totale des émissions des sources mobiles.

Enfin, une étude plus fine (mesures quarts horaires), utilisant un analyseur en continu (NO, NO_2) au Freney (Maurienne) avait été mise en place de mars à avril 2000. Cette étude permet de préciser le rôle de la météorologie et de la rythmicité intra quotidienne du trafic sur les concentrations en oxydes d'azote. Précédemment, des mesures du même type ont été entreprises à Chamonix du 26 janvier 2000 au 29 février 2000 avec des données météorologiques complémentaires (notamment l'usage de thermomètres enregistreurs permettant de déterminer la hauteur de la couche d'inversion thermique), qui constituent une étude préalable dans la perspective de la réouverture du tunnel du Mont-Blanc.

Ainsi, cette étude a permis de montrer que la concentration en NO_2 diminuait lorsque l'on s'éloigne des sources et que la topographie a une influence non négligeable sur la diffusion de NO_2. Cependant le trafic, s'il participe à la pollution, n'est pas le seul responsable. La météorologie (température, pression, humidité relative, vitesse du vent) apparaît clairement comme un facteur crucial dans la compréhension de la pollution des vallées alpines. En effet, les données en Maurienne ne montrent pas d'évolution de la concentration en NO_2 avant et pendant la fermeture du tunnel du Mont-Blanc ($[NO_2]_{1998/99}$ = 36,5 µg/m^3; ($[NO_2]_{2000}$ = 32,6 µg/m^3) [Etchelecou et al., 2001] malgré le report du trafic de poids-lourds dans la vallée de la Maurienne. Lors de ses travaux, Etchelecou a calculé des Indices Comparatifs de Pollution (ICP). Il s'est avéré que la vallée de Chamonix présente un ICP dix fois supérieur à celui de la vallée de la Maurienne, ce qui signifie que la propension à disperser la pollution est dix fois moins importante dans la vallée de l'Arve que celle de la Maurienne, ce qui entraîne des conséquences importantes sur les concentrations atmosphériques.

Cependant, ces travaux n'ont été réalisés que sur un seul polluant. Il est donc difficile d'intégrer ces résultats dans un modèle sans avoir connaissance d'autres polluants anthropiques et naturels.

3.3.6 Etudes préliminaires de l'Air de l'Ain et des Pays de Savoie

Avant que l'autoroute de la Maurienne ne soit totalement réalisée et fort des premières constatations des campagnes réalisées de 1993 à 1996 sur les deux départements savoyards, "L'Air des 2 Savoie" a mis en œuvre durant l'hiver 1997/98 des campagnes de mesure de la pollution atmosphérique dans les couloirs alpins. L'une couvrait l'ensemble de la vallée de Chamonix avec 12 points mesurés, et l'autre couvrait l'ensemble de la vallée de la Maurienne avec 23 points mesurés. Ces études avaient pour objet de connaître les teneurs de différents polluants (O_3, NO_x, PM_{10}, SO_2) mesurés sur l'ensemble du fond de vallée et ainsi d'évaluer le risque de dépassement des valeurs réglementaires en précisant les zones les plus sensibles à la pollution.

Les conclusions de ces mesures montrent que les niveaux pour les poussières en suspension inférieures à 10 µm (PM_{10}) et le dioxyde d'azote (NO_2) sont proches des objectifs de qualité et les dépassent même sur certains sites. Les teneurs en dioxyde de soufre (SO_2) sont faibles dans la vallée de Chamonix, alors qu'elles peuvent présenter quelques pointes en Maurienne. Un autre fait marquant est la relative homogénéité de la masse d'air dans la vallée de Chamonix, ce qui n'est pas le cas dans la vallée de Maurienne qui est beaucoup plus longue, avec une topographie plus complexe.

Une étude a été menée l'hiver 1999/2000 afin d'avoir des éléments de comparaison avec les mesures qui avaient été réalisées pendant l'hiver 1997/98, pour évaluer l'impact du report du trafic de la vallée de Chamonix à celle de la Maurienne.

Les principaux résultats des deux campagnes hivernales de Chamonix sont :

- Durant les deux hivers, la concentration en SO_2 était inférieure aux normes de qualité,
- Il n'y a pas eu de différences notables en ce qui concerne la pollution en NO,
- La concentration en NO_2 était inférieure durant l'hiver 1997/98,
- Le nombre de dépassements limites [=50 µg/m^3] pour les PM10 est passé de 11 en 97/98 à 13 en 2000.

Les principaux résultats des deux campagnes hivernales en Maurienne sont :

- Durant les deux hivers, la concentration en SO_2 était inférieure aux normes de qualité,
- La concentration en NO a augmenté fortement par rapport aux mesures de 97/98,
- La concentration en NO_2 était inférieure durant l'hiver 1997/98,
- Le nombre de dépassements limites (=50 µg/m^3) pour les PM_{10} a été aussi important pour les deux hivers.

Les conclusions ne permettent cependant pas de mettre en évidence une baisse ou une augmentation de la pollution des vallées. En effet, les conditions climatiques et météorologiques ont été très différentes entre les deux périodes. Il est donc difficile d'apprécier le rôle du changement de trafic sur l'évolution des concentrations atmosphériques. L'hiver 99/2000 a été caractérisé par des températures bien plus froides. Aussi, les émissions de polluants primaires dues au chauffage ont augmenté. De plus, l'hiver 99/2000 a été caractérisé en Maurienne par de nombreuses précipitations.

Aussi, à l'heure actuelle, est-il relativement hasardeux de donner une tendance et de déterminer avec précision l'influence de l'augmentation du nombre de poids lourds sur la qualité de l'air de la vallée de la Maurienne. La mise en équation des relations entre les émissions et la dynamique atmosphérique des vallées pourrait permettre de connaître l'impact de l'évolution d'un des paramètres en considérant des épisodes climatiques typiques et critiques.

3.4 Synthèse sur les études en vallées alpines

Ces programmes permettent de dégager un certain nombre de points sur les processus impliqués dans la formation et la dispersion des polluants dans les vallées. Ainsi, on voit que les émissions locales ont une influence importante sur la

pollution des vallées, mais que le rôle de la dynamique atmosphérique est primordial pour comprendre les évolutions des différentes espèces chimiques.

Cependant, ces études ne fournissent pour l'instant qu'une image ponctuelle et relativement partielle de la pollution dans les vallées de Chamonix et de la Maurienne. Elles ne concernent en effet qu'un nombre d'espèces chimiques réduit ne permettant pas la compréhension de l'évolution spatio-temporelle des épisodes de pollution et de leur lien avec les sources d'émissions et/ou la variabilité des conditions environnementales.

Il est intéressant de poursuivre ces programmes tout en développant une modélisation opérationnelle des processus physico-chimiques associés. Une telle modélisation permettrait, à terme, la réalisation d'études d'impact (sur la santé des populations et l'environnement) établies sur des bases scientifiques solides, pour différents scénarios d'évolution du trafic routier, des implantations industrielles, ou de la mise en place de nouvelles normes européennes.

La conduite d'un programme plus complet était donc attendue, un programme qui prenne en compte la complexité des mécanismes liés à la pollution atmosphérique dans le contexte spécifique des vallées, avec une approche pluridisciplinaire.

3.5 Le projet POVA

3.5.1 Objectifs du projet

Afin de répondre aux interrogations des pouvoirs publics, des populations résidentes dans les vallées, mais également pour développer les connaissances scientifiques sur les phénomènes de pollution atmosphérique dans un système de vallée, 4 objectifs principaux et complémentaires sont traités :

- dresser un état des lieux comparatif de la pollution liée au trafic véhiculaire en vallée de Chamonix et de la Maurienne, avant et après la réouverture du tunnel du Mont Blanc,

- évaluer les parts respectives des différents types d'émissions : biogéniques et anthropiques (émissions véhiculaires, émissions industrielles, émissions domestiques, feux de végétaux) et déterminer leurs variabilités en fonction des conditions environnementales,

- développer un outil opérationnel de modélisation de la dispersion de la pollution atmosphérique appliqué au cas des vallées alpines, directement exploitable par l'Air de l'Ain et des Pays de Savoie qui permette de réaliser des études de scénarios,

- initier des études d'impact de la pollution dans ces deux vallées, avec l'établissement de cartes d'exposition en fonction des études de scénarios.

3.5.2 Démarche adoptée

La stratégie mise en place pour atteindre ces objectifs est basée sur un calendrier de réalisation de 4 ans et sur le couplage étroit entre observations et modélisation.

Ce projet comprend tout d'abord un volet d'études de terrain. Des campagnes de mesures intensives (sol et aéroportées) doivent permettre de caractériser la composition chimique des vallées et la dynamique atmosphérique associée, dans des conditions météorologiques et environnementales très différenciées. Une première finalité de ces campagnes est tout d'abord d'établir un bilan comparatif de l'état de la pollution pour les deux vallées, que ce soit dans les conditions de fermeture du tunnel du Mont Blanc, puis après sa réouverture, en accord avec notre premier objectif. De plus, durant ces campagnes sont prises en compte les espèces chimiques fondamentales sur des pas de temps compatibles avec la compréhension des émissions et des processus d'évolution des concentrations pour les polluants réglementés, afin d'atteindre notre second objectif.

Ces études détaillées, mais ponctuelles dans le temps, sont replacées dans le contexte des variations à plus long terme, avec le suivi continu annuel d'un panel d'espèces chimiques plus réduites. Cette action s'appuie sur les deux stations de mesure du réseau (à Chamonix et Saint-Jean-de-Maurienne), auxquelles sont adjointes des mesures complémentaires. L'objectif est de valider la représentativité des campagnes intensives, le premier suivi annuel permettant aussi d'orienter le choix des périodes de campagnes intensives en seconde partie du projet.

Ces études de terrain seront étroitement associées à une partie de modélisation avec tout d'abord le développement d'un Système d'Informations Géoréférencées (SIG) propre à chacune des vallées. Ces SIG intègrent l'ensemble des données nécessaires au développement des modélisations numériques de la chimie de l'atmosphère. Sur la base des modèles numériques de terrain (MNT), différentes couches d'informations sont intégrées aux SIG, donnant entre autres une description des occupations du sol, des populations, et des différents types de sources d'émission d'espèces chimiques vers l'atmosphère (biogéniques et anthropiques). Les informations contenues dans les SIG seront associées aux résultats (chimie, météorologie) des campagnes de mesures intensives et serviront comme base de données pour la modélisation numérique de la chimie de l'atmosphère.

3.5.3 Campagnes intensives

Quatre campagnes de mesure intensives ont été menées dans chacune des 2 vallées: en été 2000 et 2003 et en hiver 2001 et 2002 (tableau 3.2).

Eté 2000	Chamonix	Du 11 août au 21 août
	Maurienne	Du 22 août au 29 août
Hiver 2001	Chamonix	Du 16 janvier au 23 janvier
	Maurienne	Du 25 janvier au 5 février
Hiver 2003	Chamonix	Du 15 janvier au 22 janvier
	Maurienne	Du 24 janvier au 31 janvier
Eté 2003	Maurienne	Du 25 juin au 02 juillet
	Chamonix	Du 04 juillet au 11 juillet

Tableau 3.2 - Dates des Périodes d'Observation Intensives POVA.

3.5.3.1 Les sites de prélèvement

Les sites retenus (tableaux 3.3 et 3.4) permettent de connaître la qualité de l'air en des points représentatifs de conditions différentes (élévation, distance aux différentes sources potentielles anthropiques ou biogéniques, …). La stratégie générale conduisant au choix des sites de mesures est de permettre à terme la validation d'une modélisation des processus physiques et chimiques prenant place dans les vallées. Malgré certains points communs, les deux vallées considérées (vallée de Chamonix et vallée de la Maurienne) présentent des caractéristiques géographiques et morphologiques distinctes, ainsi que des répartitions démographiques et des activités économiques variées. Les sites retenus permettent également d'aborder plus simplement la validation du modèle chimique avec une bonne représentativité de la pollution de fond, de la pollution urbaine et péri urbaine. Penser à l'emplacement des sites de mesures pour la modélisation avant les campagnes est essentiel, des problèmes importants de validation ont ainsi été rencontrés dans la basse vallée du Fraser au Canada où l'on rencontre des sommets de 3000 mètres [Hedley et al., 1997]. Mais le relief accidenté, l'accès et la nécessité d'une alimentation électrique sont autant de facteurs limitants (en hiver et en été) pour le choix d'un site dans l'une ou l'autre des vallées.

Longitude	*Latitude*	*Altitude (masl)*	*Particularité*	*Nom de la station*
6.81191	45.89213	1050	Autoroute	Les Houches
6.85527	45.90933	1080	Autoroute	Les Bossons
6.85998	45.91396	1034	Périurbaine	Clos de l'Ours
6.88547	45.9014	2263	Fond	Plan de l'Aiguille
6.8729	45.92267	1038	Centre ville	Chamonix centre
6.87767	45.92956	1042	Rurale	Bois du Bouchet
6.92943	45.98622	1250	Rurale	Argentière
6.92289	46.00392	1464	Fond	Col des Montets

Tableau 3.3 – Sites de prélèvements dans la vallée de Chamonix

Longitude	*Latitude*	*Altitude (masl)*	*Particularité*	*Nom de la station*
6.2855	45.4303	441	Rurale	Tigny
6.35071	45.2757	555	Urbaine	Saint-Jean-de-Maurienne
6.31676	45.2414	820	Fond	Vallée de l'Arvan
6.5667	45.2101	1134	Rurale	Orelle
6.6672	45.2036	1094	Urbaine	Modane gymnase
6.8087	45.2564	1373	Fond	Sollières
6.30363	45.34025	485	Rurale	Sainte-Marie-de-Cuines
6.47123	45.2177	710	Urbaine	Saint-Michel-de-Maurienne
6.66499	45.19566	1090	Urbaine	Modane EDF
6.6662	45.19647	1090	Urbaine	Modane collège

Tableau 3.4 – Sites de prélèvements dans la vallée de la Maurienne

Vallée de Chamonix

La vallée de Chamonix (figure 3.1), d'orientation générale SW-NE est relativement courte (20 km), mais étroite (en moyenne 15 km crête à crête à Chamonix) et encaissée (sommets environnants culminant au Mont Blanc). Elle est

fermée à l'Ouest par le verrou de la chaîne des Fiz, et à l'Est par le col des Montets communiquant avec la Suisse. La vallée ne compte que 15000 habitants permanents avec Chamonix-Mont-Blanc comme seule agglomération importante, avec une population de 9830 habitants permanents (41 hab/km^2), qui ne tient pas compte des nombreux touristes (données 1999, INSEE). La vallée est éminemment touristique et sa population augmente d'un facteur 5 certains mois de l'année. En 1991, elle disposait déjà d'une capacité d'accueil de 55000 lits (Estienne, 1991). L'activité principale est liée au tourisme, amenant une forte circulation automobile (voitures particulières et cars touristiques) tout au long de l'année, malgré la fermeture du tunnel du Mont Blanc. Les zones agricoles et les industries sont peu nombreuses.

Fig. 3.1 – Carte de la vallée de Chamonix. (Chamonix : 45.95N ; 6.89E)

Vallée de la Maurienne

La vallée de la Maurienne (figure 3.2) s'étant le long d'un arc, sur 130 km de Aiton à Bonneval/Arc. Même si la topographie est marquée, elle est cependant moins étroite que la vallée de Chamonix. L'orientation générale de la vallée (après St Jean de Maurienne) est elle aussi globalement Ouest-Est. L'entrée de vallée est très ouverte, et fermée du coté Est par le Col du Mont Cenis donnant sur l'Italie (Turin à environ 100 km). L'altitude du fond de la vallée augmente progressivement de Saint Jean de Maurienne (550 m) à Sollières (1340 m). Sa largeur est très variable et comprise entre quelques dizaines de mètres dans le défilé d'Orelle, à plusieurs kilomètres.

La vallée compte 42000 résidents permanents, répartis sur 63 communes (données 1999, INSEE) et représente 11% de la population active de la Savoie.
Plusieurs agglomérations se trouvent réparties le long de la vallée : Saint Jean de Maurienne, Saint Michel de Maurienne et Modane avec respectivement 15666, 5670 et 6547 habitants. La densité de population recensée est un peu plus élevée à St Jean de Maurienne (44 hab/km^2) qu'à Chamonix (41 hab/km^2).

Dans les parties basses et moyennes de la vallée, un tissu industriel dense est implanté (entre Epierre, la Chambre et St Michel de Maurienne), avec des entreprises d'envergure aux activités diversifiées (Péchiney, Elf Atochem, Métal Temple, SOMABO, ...). La végétation est relativement dense, et les zones agricoles encore nombreuses.

Deux axes principaux traversent la vallée :

- la RN 6 qui parcourt toute la vallée jusqu'à Lanslebourg (15 km en amont de Sollières) où elle bifurque vers le col du Mont-Cenis (2046 m) et redescend vers l'Italie,
- l'autoroute A 43, remonte la vallée jusqu'au tunnel du Fréjus, surplombant la ville de Modane.

L'une des caractéristiques principales est l'autoroute permettant la communication avec l'Italie via le tunnel du Fréjus. En un an, la fermeture du tunnel du Mont-Blanc a entraîné le doublement du trafic routier sur cet axe. Il est aujourd'hui de l'ordre de 8 000 véhicules par jour dont 5 000 camions.

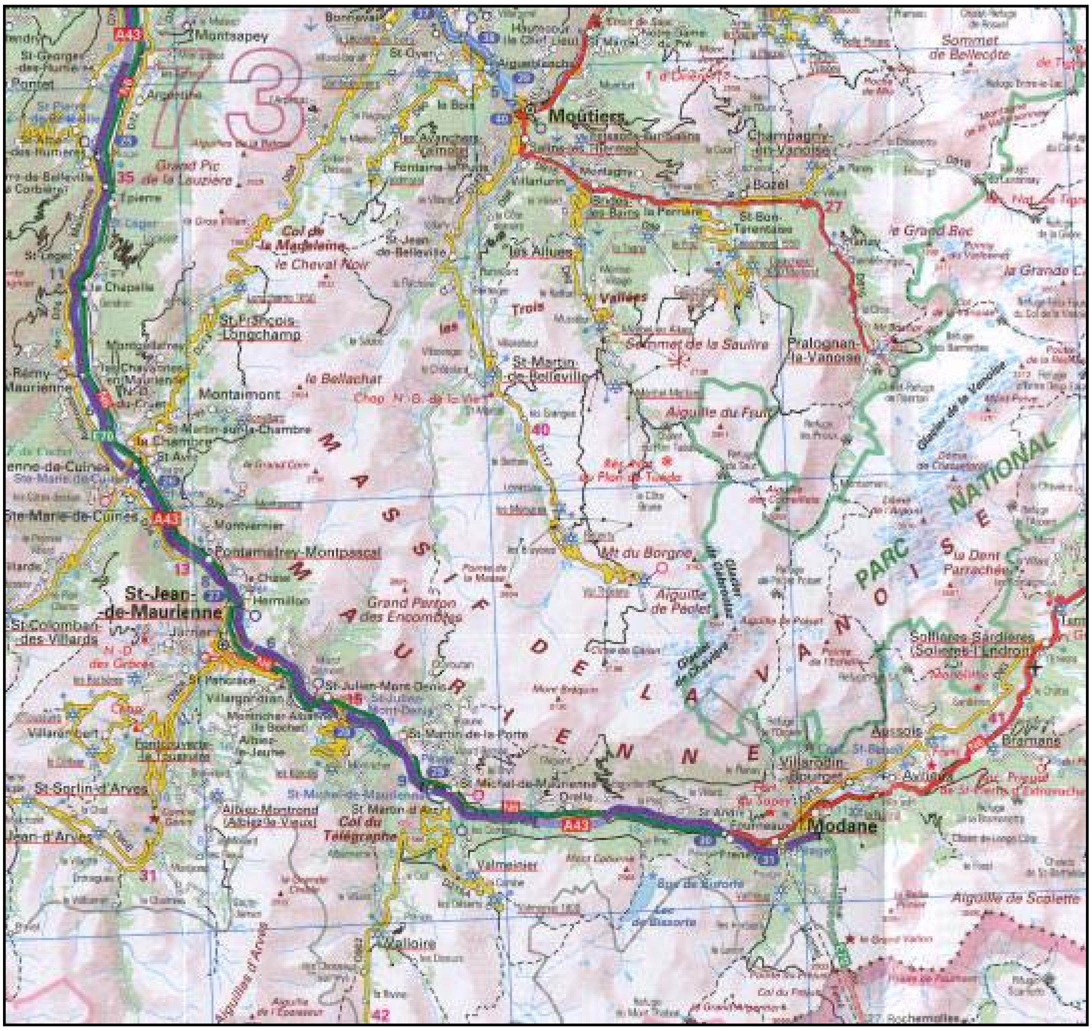


Fig. 3.2 – Carte de la vallée de la Maurienne. (centre du domaine 45.33N ;6.6E)

3.5.3.2 Espèces chimiques suivies et données météorologiques disponibles

Le choix des espèces chimiques mesurées répond à plusieurs critères :

- polluants réglementés : O_3, NO_X et PM_{10},
- polluants en voie de réglementation : BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylènes) et les HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques),
- détermination de la part des émissions liée aux différentes sources présentes dans les vallées (trafic, industrie, chauffage, émissions naturelles) : analyse de certains COV (tableau 3.5) et de la composition chimique des poussières.

benzene	Toluene	ethylbenzene	p-xylene	o-xylene
2 ethyltoluene	3 ethyltoluene	123 trimethylbenzene	MTBE	ETBE
hexane	heptane	octane	nonane	decane
undecane	dodecane	dichloromethane	trichloroethylene	tetrachloroethylene
isoprene	a-pinene	b-pinene	myrcene	limonene

Tableau 3.5 - COV analysés lors des campagnes POVA

Le suivi cohérent de paramètres météorologiques est indispensable en vue du développement de la modélisation, pour la caractérisation des conditions environnementales et de la dynamique atmosphérique associées aux mesures chimiques. Différents types de mesures ont été acquis :

- Les données météo de base (température, pression, humidité relative, direction et vitesse du vent, ensoleillement) fournies par les stations au sol du réseau Météo France.
- Un profileur de vent a été mis en œuvre afin de mesurer en continu les profils verticaux de la vitesse et de la direction du vent entre le sol et une altitude d'environ 3 kilomètres.
- Lors de la campagne de mesure de l'été 2003, un ballon météorologique captif de 5 m^3 a fourni des informations sur vitesse et la direction du vent, la température et l'humidité sur les 300 premiers mètres au dessus du sol. Une sonde d'ozone était associée au ballon.

D'autre part, des mesures en altitude ont été mises en œuvre en parallèle à ces mesures au sol. Elles ont été réalisées :

- d'une part grâce à du matériel embarqué sur un ULM.
- d'autre part, grâce à des LIDAR.

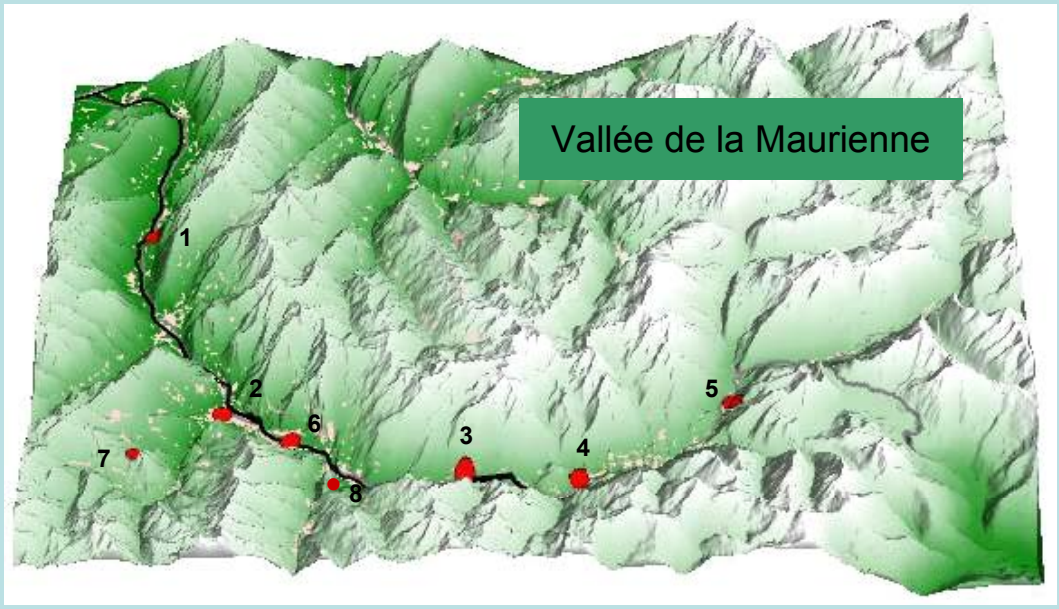
Au fil des campagnes intensives de mesures, l'équipement et les personnels sont devenus de plus en plus conséquents et donc les données recueillies de plus en plus importantes. A titre d'exemples les tableaux 3.6 et 3.7 donnent pour la campagne d'hiver 2003 les données chimiques gazeuses et météorologiques disponibles.

	Les Houches	***Les Bossons***	***Clos de l'ours***	***Chamonix centre***	***Plan de l'aiguille***	***Bois du Bouchet***	***Argentière***	***Col des montets***
mesures météo	X	X	X	X	X	X	X	X
NO_X	X	X	X	X	X		X	X
NO_Y							X	
PAN-HNO_3							X	
CO	X		X				X	
O_3	X	X	X	X	X		X	X
SO_2	X	X	X			X		
COV	X		X	X	X			
BTX	X							
Aldéhydes	X		X	X	X			
Gaz acides			X					

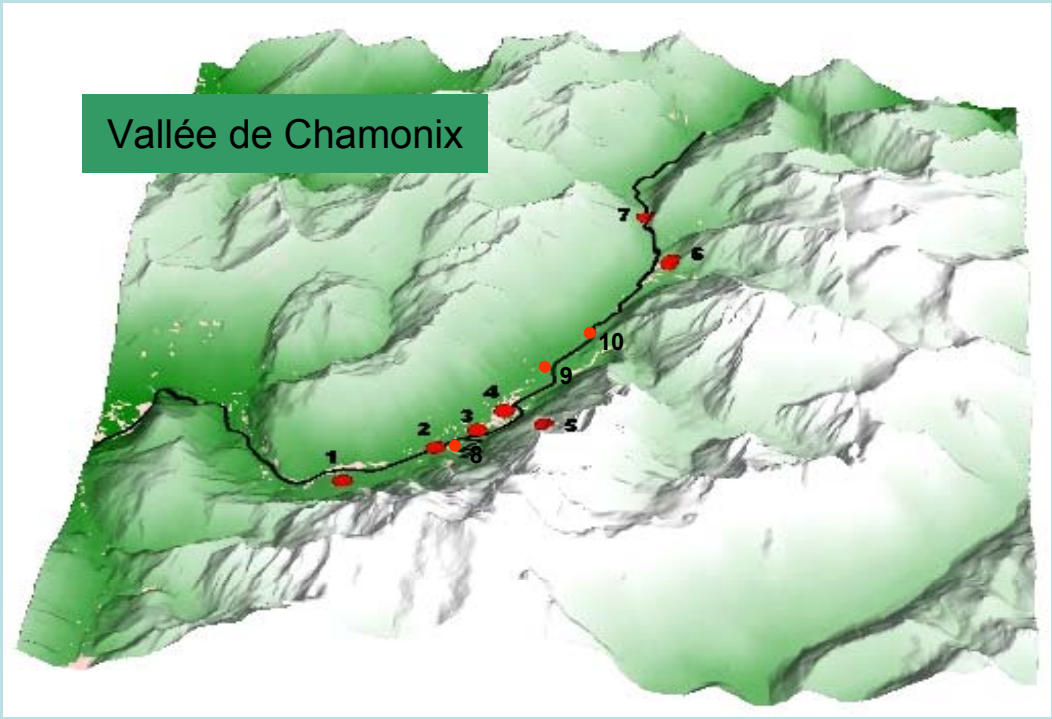
Tableau 3.6 – Données chimiques et météorologiques disponibles pour la vallée de Chamonix après la campagne d'hiver 2003

	Tigny	***St Jean de Maurienne***	***Vallée de l'arvan***	***St Julien Mont Denis***	***St Michel de Maurienne***	***Orelle***	***Modane***	***Sollières***
Mesures météo	X	X	X	X	X	X	X	X
NO_X	X	X	X	X		X	X	X
NO_Y	X							
PAN-HNO_3	X							
CO	X	X					X	
O_3	X	X	X	X	X	X	X	X
SO_2		X	X			X		
COV		X				X	X	X
BT		X					X	
Aldéhydes		X				X	X	X
Gaz acides						X		

Tableau 3.7 – Données chimiques et météorologiques disponibles pour la vallée de la Maurienne après la campagne d'hiver 2003



1 Tigny
2 Saint Jean de Maurienne
3 Orelle
4 Modane
5 Sollières
6 Saint Julien Mont Denis
7 Vallée de l'Arvan
8 Saint Michel de Maurienne



1 Les Houches
2 Les Bossons
3 Clos de l'Ours
4 Chamonix Centre
5 Plan de l'Aiguille
6 Argentière
7 Col des Montets
8 Auberge de jeunesse
9 Bois du Bouchet
10 Les Praz

Fig. 3.3 – Carte des principaux sites de prélèvements dans les vallées de Chamonix et de Maurienne.

3.5.4 Premiers résultats de POVA

Les soutenances des deux premières thèses de doctorat portant sur POVA ont permis de lever des interrogations sur les composés organiques volatils ainsi que sur la composante organique de l'aérosol. Ces travaux ont été préparés au Groupe de Recherche sur l'Environnement et la Chimie Atmosphérique de Grenoble au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Environnement de Chambéry.

3.5.4.1 Les COV : sources, évolutions et transformations

Les analyses des deux premières campagnes ont montré que les espèces dominantes, parmi les COV, étaient d'origine anthropique pour l'ensemble des sites sur les deux vallées. Les composés organiques volatils anthropiques mesurés (composés aromatiques et alcanes) sont émis par les combustions, que ce soit combustion des essences, des diesels ou de la biomasse. Cependant, en fonction des différentes sources d'émissions, les profils de concentrations sont différents. Par ces profils de mesure, il est apparu que le profil type était celui des émissions de véhicules. Les composés organiques volatils que l'on retrouve dans les vallées alpines proviennent donc en grande majorité de la combustion des essences, et la présence de l'heptane, de l'isooctane et du MTBE, additifs dans les essences reformulées, dont les évolutions sont étroitement corrélées aux évolutions des BTEX. Par contre, la plus forte proportion d'alcanes (octane, nonane, décane) dans la vallée de la Maurienne, en été comme en hiver, pourrait s'expliquer par la plus forte présence de camions, circulant avec un moteur diesel. Cependant ces alcanes légers sont émis par de nombreuses sources.

Les suivis annuels ont permis de montrer les tendances saisonnières dans les vallées alpines pour la météorologie, les polluants réglementés et les composés organiques volatils. Ainsi, il s'est avéré que les mois d'hiver étaient beaucoup plus concentrés pour les composés aromatiques, le SO_2 et les NO_x. Ceci s'explique par de plus fortes émissions (chauffage au fioul, combustion du bois,…) mais également par des dynamiques atmosphériques bien différentes, avec des couches d'inversion plus fréquentes et une stabilité de l'atmosphère plus importante. En outre, durant ces périodes froides, les évolutions journalières des concentrations sont étroitement liées aux émissions locales (trafic routier essentiellement, chauffage au fioul, combustion du bois,…), comme le montre le rapport benzène/toluène assez faible sur tous les sites.

En hiver, la concentration en terpènes est très faible tout au long de la journée du fait de la faible émission par les végétaux. Ces campagnes nous ont permis également d'appréhender le caractère mixte de l'isoprène plus lié à l'émission véhiculaire en hiver.

En été, que ce soit dans la vallée de la Maurienne ou de Chamonix, les concentrations moyennes obtenues sont assez faibles, restant toujours inférieures au ppbv. La concentration en terpènes est plus importante quelle que soit la vallée, du fait du plus fort facteur d'émission biogénique en période estivale. Les concentrations sont également étroitement liées à la météorologie, autorisant plus ou moins de dispersion selon la période considérée, ainsi que la photochimie très importante, qui entraîne la formation de produits secondaires l'après-midi. Comme le montre le rapport benzène/toluène assez élevé sur tous les sites en journée, la présence de COV résulte également d'un apport extérieur à la vallée, tandis que

pendant la nuit, l'atmosphère étant plus stable, les émissions sont plus locales. [Colomb, 2003].

3.5.4.2 Etude de la composante organique de l'aérosol

Les particules échantillonnées au cours des deux premières campagnes intensives présentent des caractéristiques très différenciées selon les saisons. L'aérosol collecté en été se caractérise par une composante naturelle importante, même si les concentrations en hydrocarbure aromatique polycyclique (HAP) et en carbone élémentaire (EC), témoignent notamment d'un apport anthropique conséquent et représentatif d'une atmosphère polluée. En hiver, l'aérosol est essentiellement anthropique et l'apport naturel est minime. Cette caractéristique est particulièrement vraie dans la vallée de Chamonix où la contribution de l'EC aux PM10 peut atteindre plus de 20% et où d'étroites corrélations entre HAP et PM10 ont pu être mises en évidence. De telles corrélations, relativement exceptionnelles, témoignent du caractère essentiellement anthropique de l'aérosol. Dans la vallée de la Maurienne, cette caractéristique est, en comparaison avec la vallée de Chamonix, relativement moins marquée, mais l'aérosol demeure représentatif d'atmosphères fortement polluées. Les conditions météorologiques influencent de façon fondamentale les concentrations des polluants observés durant les campagnes de prélèvements. L'hiver, de fortes concentrations en espèces primaires sont observées dans le cas d'épisodes anticycloniques, très probablement liées à la formation de couches d'inversion. Dans ces conditions, des niveaux de concentration en HAP exceptionnellement élevés, rarement atteints même dans les grands centres urbains, peuvent être mesurés, particulièrement dans la vallée de Chamonix, posant des problèmes d'un point de vue de santé publique. Dans de telles circonstances météorologiques, régulièrement rencontrées en montagne, les sources internes aux vallées semblent responsables des concentrations observées pour l'essentiel. Si l'on considère, de plus, que ces mesures ont été réalisées alors que le tunnel du Mont Blanc était fermé, le rétablissement du trafic de fret et de voyageurs dans ce couloir alpin laisse présager une détérioration encore plus importante de la qualité de l'air. Dans la vallée de la Maurienne, cette problématique semble moins sensible et les concentrations des HAP, bien que caractéristiques de grands centres urbains, demeurent inférieures aux normes pressenties. Ce phénomène est probablement à relier aux différences de topographiques des ces vallées. La taille de la vallée de la Maurienne et la présence de vallées transversales, permettant sans doute une ventilation plus efficace, entraînent une meilleure dilution des polluants.

L'étude des sources de l'aérosol a permis de mettre en évidence une influence importante du trafic véhiculaire sur les caractéristiques de l'aérosol et sur la composition de sa fraction organique dans les deux vallées, particulièrement durant l'été. Pendant cette saison, les sources véhiculaires constituent, en effet, l'origine principale du carbone organique. Le trafic spécifique des poids lourds dans la vallée de la Maurienne y est également clairement identifiable en terme de signature chimique des HAP, mais ne se traduit pas par des niveaux de concentration plus importants. En hiver, l'influence des sources véhiculaires demeure importante dans les deux vallées mais l'apport des HAP liés au chauffage domestique est conséquent, particulièrement dans la vallée de Chamonix. Il semble, en effet, que dans les conditions hivernales, l'une des principales sources de pollution par les particules soit dans cette vallée liée aux émissions des combustions de bois à usage

domestique. Il convient, néanmoins, de rappeler le caractère ponctuel des campagnes réalisées [Marchand, 2003].

3.6. Conclusions

Pour la première fois, un programme complet qui tient compte de la complexité des mécanismes liés à la pollution atmosphérique dans le contexte spécifique des vallées a été mis en place. L'approche pluridisciplinaire permet de dresser un état des lieux comparatif de la pollution liée au trafic véhiculaire en vallée de Chamonix et de la Maurienne, d'évaluer les parts respectives des différents types d'émissions et de développer un outil opérationnel de modélisation appliqué au cas des vallées alpines.

Les premiers résultats ont montré l'origine anthropique dominante des composés organiques volatils. Ces composés sont émis par les combustions (carburants ou biomasse).

Les particules échantillonnées lors des périodes d'observations intensives (POI) présentent des caractéristiques très différenciées selon les saisons. L'aérosol collecté en été se caractérise par une composante naturelle importante, alors qu'en hiver l'aérosol est essentiellement anthropique et l'apport naturel est minime. En hiver, l'influence des sources véhiculaires demeure importante dans les deux vallées mais l'apport des HAP liés au chauffage domestique est conséquent, particulièrement dans la vallée de Chamonix. Il semble, en effet, que dans les conditions hivernales, l'une des principales sources de pollution par les particules soit dans cette vallée liée aux émissions des combustions de bois à usage domestique.

La modélisation dans le programme POVA, et donc dans cette thèse, doit permettre d'analyser l'évolution dynamique et chimique de la masse d'air lors des différentes campagnes de mesures estivales et hivernales. La validation du système de modèles qui sera mis en place sera réalisée à l'aide des différentes mesures des POI.

Chapitre 4

Système de modélisation

Chapitre 4 - Système de modélisation

4.1 Introduction

La dynamique des polluants de l'air dans l'atmosphère met en jeu différents processus en interaction complexe. Il en résulte une grande complexité avec des comportements fortement non linéaires. La formulation de ces modèles passe par des systèmes d'équations qui ne peuvent être résolues que par méthodes numériques. La structure de ces modèles est faite de telle sorte qu'ils puissent décrire les principaux processus influençant l'évolution des polluants de l'air. La dynamique particulière des vallées encaissées de Chamonix et de la Maurienne nous oblige à prendre en compte des processus locaux très fins (de l'ordre d'une centaine de mètres) afin de simuler et de comprendre le déplacement des masses d'air et les espèces chimiques qu'elle contient. Il existe aujourd'hui de très nombreux modèles tridimensionnels de simulation de la qualité de l'air. Ces modèles numériques comme Meso-NHC [Lafore et al., 1998] contiennent une formulation détaillée des processus physico-chimiques et météorologiques qui affectent les polluants atmosphériques. Ces outils sont lourds à manipuler et chers en temps de calcul, mais ils sont indispensables pour une approche détaillée des phénomènes.
La largeur du fond de la vallée de Chamonix ne faisant pas plus d'un kilomètre avec des pentes rapidement très marquées, le choix de la résolution des mailles pour le calcul s'est très vite imposée à 300 mètres tant pour la dynamique que pour la chimie. Cette résolution horizontale se justifie par un compromis entre temps de calcul et précision de la résolution (le cadastre des émissions chimiques pouvant nous être fourni jusqu'à 100 mètres). Le choix d'un pas horizontal de grille trop important pourrait avoir comme conséquence de diluer les émissions de NOx et de favoriser la production d'ozone [Thunis, 2001].
Deux éléments essentiels d'un modèle de qualité de l'air sont le solveur dynamique et le solveur chimique, ici le code ARPS (Advanced Regional Prediction System) [Xue, 2000, 2001] développé au CAPS (Center for Analysis and Prediction of Storms) de l'université d'Oklahoma est capable de résoudre une telle dynamique sur terrain complexe. Ce modèle météorologique est couplé au code chimique TAPOM (Transport and Air POllution Model) développé au Laboratoire de la Pollution de l'Air et des Sols de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne [Clappier, 1998], [Stockwell et al., 1997], [Gong and Cho, 1993].
La figure 4.1 présente le système de modèles qui sera décrit dans ce chapitre.

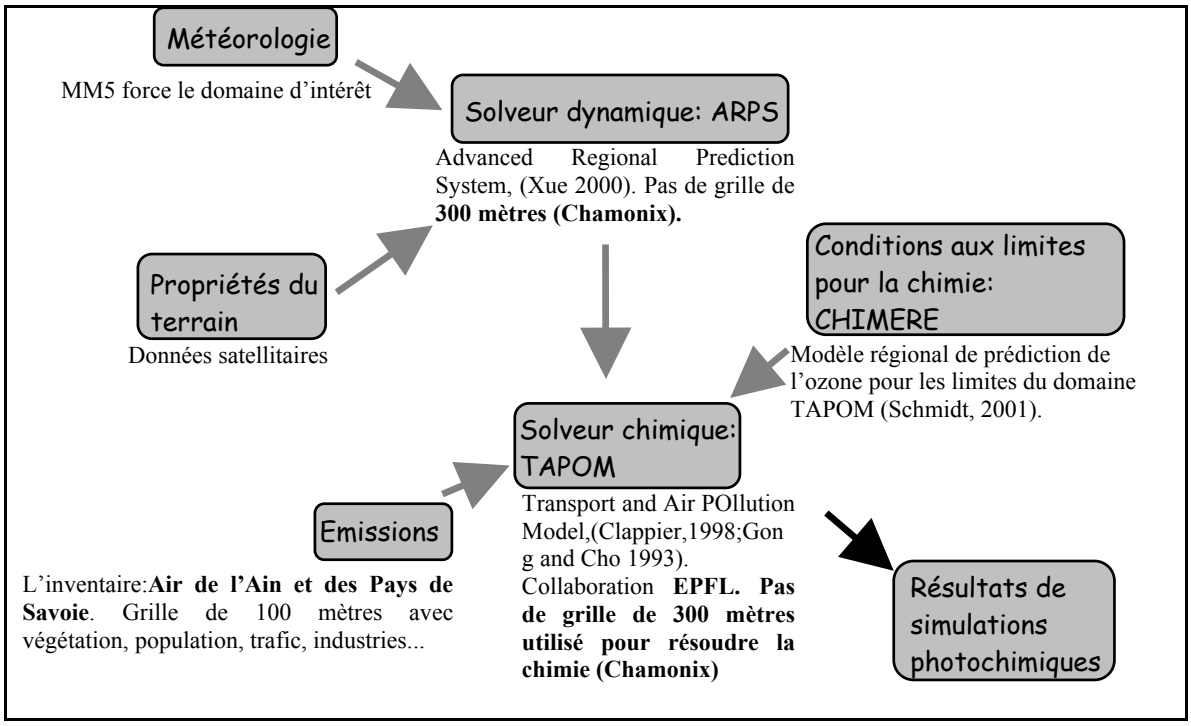


Fig. 4.1 – Système de modèles développé pour la qualité de l'air dans les vallées alpines.

4.2 Le modèle dynamique ARPS

4.2.1 Description du modèle

ARPS (Advanced Regional Prediction System) [Xue et al., 2000, 2001] est un modèle tridimensionnel, non-hydrostatique (représentation en particulier des accélérations verticales, des ascendances thermiques) de modélisation de l'atmosphère qui utilise une gamme d'échelles s'étendant de quelques mètres à plusieurs centaines de kilomètres.

Il permet ainsi l'étude des phénomènes complexes de la couche limite atmosphérique. ARPS est comparable dans sa construction et ses options de paramétrisation à d'autres codes communautaires (RAMS, MM5) ou privé (Meso-NH). Ce type de code adopte un compromis entre précision, réalisme de la physique simulée et coût de calcul. Pour mener des études avec une fine résolution (maille horizontale allant jusqu'à 300 mètres), le pas de temps est nécessairement petit car limité par la vitesse des mouvements horizontaux et verticaux (par exemple avec un resserrement du maillage en z sur les hauts de pente). La mise en œuvre des outils est également facilité avec un code portable et ouvert.

Les équations de Navier-Stokes décrivant l'écoulement compressible sont résolues dans un système de coordonnées suivant le terrain. Le pas de grille horizontal est orthogonal et régulier alors que le pas vertical se dilate et suit le terrain dans un système de coordonnées sigma-z. Une projection permet de passer de la coordonnée suivant le terrain à une grille régulière dans l'espace de calcul. Un modèle radiatif complet permet un forçage solaire réaliste, processus important à l'échelle locale (ce forçage est à l'origine des vents de pente, de vallée). Les autres

équations de base sont l'équation d'état du fluide, et les équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie.
La technique numérique employée est de type LES (Large Eddy Simulation) : les mouvements à l'échelle de la maille sont calculés explicitement par un jeu d'équations conservatives ; le système est fermé par le calcul des termes de turbulence sous-maille. Les conditions aux limites pour le toit et le sol sont rigides. Une couche de Rayleigh est appliquée sur le premier tiers supérieur du domaine : couche d'amortissement des ondes.
Des descriptions plus complètes du code de calcul ARPS dans des applications aux systèmes de vallées sont disponibles avec les thèses de C. Guilbaud [Guilbaud, 1996] et de M.A. Kerbiriou [Kerbiriou, 2004] et le travail de C. Chemel [Chemel, 2004].

Les caractéristiques du sol (altitude, rugosité, végétation, type de sol) d'une précision de 100 m proviennent de relevés satellitaires fournis par Air de l'Ain et des Pays de Savoie et sont essentielles pour bonne représentation des vents de pente et de vallée. Ces paramètres physiques du terrain influencent directement la dynamique à petite échelle.

4.2.2 Forçage latéral avec MM5

Les frontières latérales de ARPS subissent un forçage extérieur. Ces valeurs aux limites sont obtenues par des simulations à plus grande échelle réalisées avec le modèle MM5 version 3 [Grell et al. 1995]. Le choix de MM5 se justifie par des échelles de résolution compatibles entre les deux codes. MM5 est également utilisé par le centre européen de météorologie ECMMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts).
MM5 est un code non hydrostatique qui autorise le calcul de la météorologie à différentes échelles en utilisant la technique du 'two way nesting'. L'analyse des phénomènes dynamiques conduit à des types d'imbrication différents selon les échelles ; par exemple, la vallée a un effet en retour faible sur la plus grande échelle.La coordonnée verticale est de type sigma-p et est très semblable à une coordonnée qui suivrait le terrain. Trois domaines sont utilisés (tableau 4.1).

	Description	**Nbre de points nx E-W x ny N-S**	**Taille de grille $\Delta x=\Delta y$ (km)**
Domaine 1	France (1500 km)	45 x 51	27
Domaine 2	Sud de la France (650 km)	69 x 63	9
Domaine 3	Savoie (350 km)	96 x 96	3

Tableau 4.1 - Domaines MM5 utilisés pour les simulations.

Le domaine 1 est renseigné avec les données de l'ECMWF disponibles toutes les 6 heures avec une résolution horizontale de 0,5° et 16 niveaux de pression de 1000 à 50 hPa. Verticalement MM5 utilise 27 niveaux avec des épaisseurs allant de 65 m au sol à 2 km au sommet. Ainsi, la couche limite est décrite sur environ 15 niveaux de 0 à 2000 m.
Les champs météorologiques du domaine 3 (simulé par MM5) servent alors à alimenter les conditions aux limites de ARPS en utilisant la technique du 'one way nesting' (la grande grille influence la plus petite mais il n'y a pas de retour d'information de la petite vers la grande grille).

Une zone de relaxation [Davies, 1976] est employée au niveau des frontières latérales pour atténuer les gradients.

4.2.3 Grilles ARPS utilisées pour les vallées

Pour la vallée de Chamonix modélisée avec ARPS, deux grilles emboîtées sont utilisées. Le premier domaine est résolu sur une grille de 67 x 71 nœuds avec une résolution horizontale de 1km. Cette grille a été choisie pour faire un tiers de la grille MM5 (domaine 3). Les résultats obtenus sur cette grille servent alors à alimenter la petite grille finale. La vallée de Chamonix est alors résolue sur une grille de 93 x 103 nœuds avec une résolution horizontale de 300 mètres. Les dimensions du domaine final sont donc alors de 25 x 25 km.
Pour les domaines 4, 5 et 6, la coordonnée verticale est étirée sur 30 niveaux en utilisant la fonction tangente hyperbolique de sorte que le niveau le plus bas soit d'une trentaine de mètres (figure 4.2)

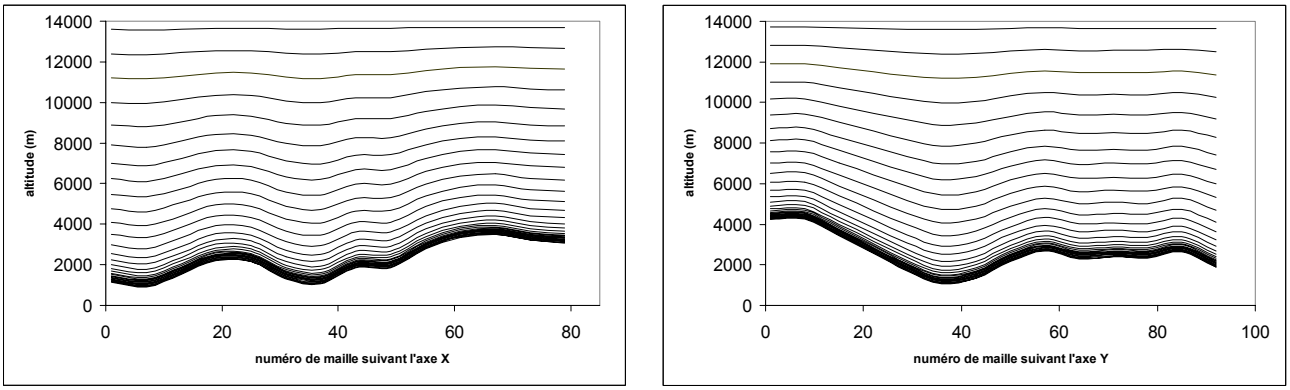


Fig. 4.2 – Vues des 30 mailles verticales suivant l'axe X (à gauche) et l'axe Y (à droite) au niveau d'une des mailles (35;38) de Chamonix au centre de la vallée.

La vallée de la Maurienne est résolue sur une grille de 75 x 63 nœuds avec une résolution horizontale de 1 km. Un seul domaine est nécessaire et suffisant. Pour la résolution verticale, la couche la plus fine est de 70 m au niveau du sol.

Le tableau 4.2 résume les différents domaines et résolutions utilisés par ARPS.

	Description	Nbre de points nx E-W x ny N-S	Taille de grille $\Delta x=\Delta y$ (km)
Domaine 4	Haute-Savoie (50km)	45 x 51	27
Domaine 5	Vallée de Chamonix (25km)	69 x 63	9
Domaine 6	Vallée de la Maurienne (100km)	96 x 96	3

Tableau 4.2 - Domaines ARPS utilisés pour les simulations.

4.3 Le modèle chimique TAPOM

La concentration de toute espèce chimique est transportée et diffusée par le champ de vitesse comme un scalaire passif selon l'équation (4.1) avec l'ajout d'un terme de production dû aux réactions chimiques.

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(UC_i) = \nabla \bullet (K\nabla C_i) + R_i \quad (4.1)$$

Dans cette équation, C est la concentration de l'espèce i, U est le vecteur vitesse vent, K est le tenseur de diffusion turbulente, R_i est le taux de réactivité chimique de l'espèce (chimie gazeuse, dépôt sec) et t représente le temps.
La solution de cette équation est associée à un système d'équations aux dérivées partielles (EDP) ainsi qu'à des conditions initiales et aux limites.
La chimie se base sur des mécanismes spécialement développés pour ce type de modèle. Pour comprendre et analyser la formation de l'ozone, qui est un phénomène fortement non linéaire, les modèles représentent à l'heure actuelle les meilleurs outils. Plus spécialement, les modèles tridimensionnels eulériens photochimiques (figure 4.3) s'avèrent être les types de modèles les plus adaptés pour le contrôle de stratégie de lutte contre les forts niveaux d'ozone [Russel and Denis, 2000].

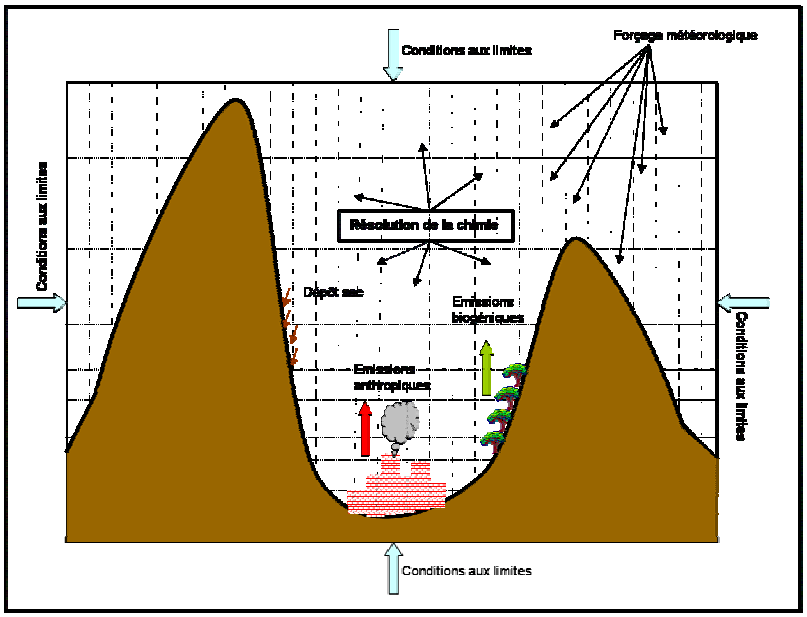


Fig. 4.3 - Modèle photochimique Eulérien tridimensionnel.

Cette grille prend comme référence la surface de la terre. C'est une grille statique dans laquelle le transport des polluants va être suivi tout au long de la simulation. Le modèle résout pour chaque maille l'équation 4.1 qui inclut la variation spatiale et temporelle des paramètres météorologiques, de toutes les sources d'émissions et les caractéristiques du sol. La grille du modèle partage la région à modéliser en un grand nombre de cellules suivant l'horizontale et la verticale qui vont interagir entre elles pour la simulation de la diffusion et de l'advection des polluants. Différentes études ont été réalisées avec le modèle TAPOM sur des terrains complexes [Martilli et al., 2003], mais jamais encore avec une topographie aussi accidentée.

Les données d'entrées nécessaires pour la grille du modèle sont les émissions, la météorologie, le modèle de terrain et l'occupation des sols, les concentrations initiales et de fond des polluants, enfin la définition de la taille du domaine. Les modèles Eulériens vont permettre de calculer l'évolution temporelle de la concentration des polluants à travers l'ensemble des mailles du domaine. L'évolution journalière des polluants peut alors être analysée sur des périodes de plusieurs jours [Seinfeld, 1998].

TAPOM est un modèle de chimie/transport, eulérien et méso échelle mis au point au LPAS-EPFL par Junier, Roulet et Clappier et qui calcule le transport, la chimie gazeuse, les aérosols et la radiation solaire. Il est basé sur un système d'équations (conservation de la masse, des équations de cinétique chimique) qui sera décrit au cours des paragraphes suivants. Les équations sont résolues par la méthode des volumes finis.
Le modèle prend en compte l'extinction de la radiation solaire par les gaz et les aérosols pour calculer la chimie gazeuse. Il est basé sur le système chimique RACM (section 4.3.1). La grille utilisée est de type "terrain following", elle est du même type que ARPS : seule le nombre de niveaux verticaux diffère (11 niveaux dans TAPOM).
L'utilisation de ce modèle dans une grille à résolution équivalente à celle de ARPS permet de calculer des concentrations de polluants en tout point du domaine de calcul.
A chaque pas de temps, les concentrations de toutes les espèces (primaires et secondaires) sont calculées et disponibles (qu'elle soient pertinentes ou non pour l'analyse) car elles sont susceptibles de faire évoluer le système chimique. Une espèce chimique secondaire est une espèce formée par réaction chimique, comme l'ozone troposphérique qui sera formée à partir des oxydes d'azote et des composés organiques volatils.
Ceci offre la possibilité d'évaluer la qualité de l'air dans les trois dimensions et son évolution au cours du temps lors d'un épisode de pollution. Ainsi, le développement d'un panache d'ozone et le degré d'exposition d'une région peuvent être suivis.
Le modèle MAPOM (Multiscale Air Pollution Model) [Wagner, 2003], adapté de TAPOM, permet des emboîtements interactifs de maillage et a été testé sur la région de Marseille pour le programme ESCOMPTE. Cette version (non disponible au commencent du programme POVA) permet de prendre en compte l'effet retour du domaine central sur le domaine à plus grande échelle. Le domaine à simuler dans le cadre de notre étude est trop petit et ne nécessite pas d'employer cette technique.

4.3.1 Mécanisme chimique - Regional Atmospheric Chemistry Mechanism – RACM

Différents schémas chimiques sont décrits dans la littérature, les plus utilisés sont les suivants :

- LCC [Lurmann et al., 1987]
- CBM-IV [Gery et al., 1989]
- RADM2 [Stocwell et al., 1990]
- EMEP [Simpson et al., 1993]
- SAPRC99 [Carter, 2000]
- CACM [Griffin et al., 2002]
- RACM [Stocwell et al., 1997]

Les différences principales entre ces schémas résident dans la formulation des mécanismes réactionnels, les constantes de réaction et leur température et pression de référence et enfin l'intégration temporelle des taux de réaction par les solveurs chimiques [Kuhn et al., 1998].
Ces différents mécanismes ont été testés avec un modèle de boite 0D par Jimenez [Jimenez et al.]. La valeur de référence pour comparer ces modèles est alors la moyenne des concentrations des 7 mécanismes pour une espèce donnée. Cette

étude montre que le mécanisme RACM est plus performant que les autres mécanismes et plus particulièrement pour les concentrations de NO, NO_2, O_3 et C_2H_4 où il est le plus proche des valeurs moyennes (tableau 4.3). De nombreuses divergences sont observées entre les différents mécanismes.

Espèces		% de déviation de chaque mécanisme de la valeur moyenne						
		LCC	**CBM-IV**	**RADM2**	**EMEP**	**RACM**	**SAPRC99**	**CACM**
NO	Max	-43.8	-21.4	+123.8	+8.3	+4.9	+15.7	-44.6
	Moyenne	-15.7	-7.4	+30	+6.3	+3.3	-1.5	-15.6
NO2	Max	-20.6	-3.5	-7.4	-5.4	+9.3	+16.5	+4.1
	Moyenne	-8.9	-1	-4.7	-3.2	+4.7	+10	+2.8
O3	Max	+18.2	+6	-56.4	-19.2	-2.9	+14	+41.4
	Moyenne	+6.2	+4.4	-25.4	-10.4	-1.4	+8.3	+18.6
NO3	Max	+55.6	-12.3	-86	-45.2	-20.9	+21.3	+88
	Moyenne	+35	-7.1	-51.8	-30.5	-12.5	+13.4	+42.1
HNO3	Max	+127.8	+125.9	-96.2	-92.3	-94.9	-95.4	+125.2
	Moyenne	+61.4	+35.5	-49.8	+21.4	-29.1	-40	+27.9
PAN	Max	+100.7	+46.1	-59.6	-64.2	+56.1	-53.1	+77.7
	Moyenne	+41.8	-30.1	-37.1	-50.8	+42	+12.2	+33
HO2	Max	+83.2	+51.5	-95.1	-39.3	-41	-39.3	+105
	Moyenne	+45.7	+12.5	-53.2	-15.7	-11.8	-11.1	+34.5
H2O2	Max	+142.8	-31.5	-84.7	-58.7	-65.1	-71	+110
	Moyenne	+103.4	-20.3	-70.8	-15.6	-12.6	-29.1	+36.9
Ethène	Max	-15.1	-11.2	+15	+7.5	+1.3	+8.6	-5.8
	Moyenne	-7.3	-6.8	+7.5	-4.7	+0.9	+4.4	-3.3
Isoprène	Max	-91.8	+82.8	+271.8	+51.8	+42.5	+79	-72.7
	Moyenne	-56.7	+55.8	+115.3	+22.3	+19.7	+43.2	-42.5
Somme des |Max|		91.8	82.8	271.8	51.8	**42.5**	79	72.7
Somme des|Moyenne|		382.1	180.9	445.6	180.9	**138**	173.2	257.2

Tableau 4.3 – Comparaison des principaux mécanismes chimiques d'après Jimenez [Jimenez et al.].

Le mécanisme chimique RACM est implanté dans TAPOM, il décrit la chimie atmosphérique sur une échelle régionale. RACM est une version complètement révisée de RADM2 qui permet de simuler les réactions chimiques rencontrées dans un environnement pollué. Le mécanisme calcule 237 réactions chimiques. Il considère 17 espèces inorganiques stables, 4 espèces inorganiques intermédiaires, 32 espèces organiques stables (dont 4 sont d'origines biogéniques) et 24 espèces organiques intermédiaires. L'ensemble de ces espèces est relié par 237 réactions chimiques.
La description du mécanisme, la liste des espèces et leurs caractéristiques sont indiquées en annexe 5,6, 7 et 10.
Bien que la chimie inorganique soit traitée de manière explicite, la chimie organique est basée sur des " lumping " groupes où les 318 composés organiques volatils reconnus par l'EPA [Moretti et Mukhopadhyay, 1993] sont regroupés en 32 catégories d'émissions puis en 16 modèles d'espèces anthropiques et 3 biogéniques. Les COV sont regroupés en fonction de l'importance des taux d'émissions, des similitudes entre les groupements fonctionnels et de la réactivité des composés avec le radical OH [Middelton et al., 1990]. C'est un mécanisme chimique avancé car il tient compte de nouvelles réactions photochimiques qui améliorent l'interprétation mettant en jeu les composés biogéniques, les alcanes et les alcènes, et un meilleur traitement des radicaux péroxyles.

La succession des améliorations du modèle à permis à RACM tout d'abord d'être testé avec succès lors d'expériences en " smogchamber " et lors de comparaisons avec d'autres mécanismes chimiques au cours d'études en 'modèle de boites' [Stockwell et al., 1997]. Ensuite, il a été validé sur des modèles tridimensionnels portant des cas réels [Sahm et al., 1998 ; Couach et al., 2003].

4.3.2 Méthode d'intégration du schéma RACM

Pour atteindre la solution des équations chimique du schéma RACM, un système d'équations différentielles ordinaires couplées doit être résolu. Les schémas numériques couramment utilisés en modélisation régionale utilisent des solutions exponentielles et l'hypothèse de quasi-stationnarité, la Quasi Steady State Approximation, QSSA [Hesstwedt et al., 1978]. Cette méthode est purement implicite et permet de travailler sur une large gamme de temps caractéristiques (système différentiel raide). Le schéma utilisé dans TAPOM est hybride, c'est-à-dire qu'il utilise à la fois un schéma implicite et un schéma explicite. Les espèces chimiques sont divisées en espèces « lentes » et « rapides » au regard de la comparaison de leur temps de vie dans l'atmosphère avec le pas de temps d'intégration. Le schéma implicite est utilisé pour les espèces « rapide » et le schéma explicite est utilisé pour les espèces « lentes ». Ce schéma s'est révélé dix fois plus rapide qu'un schéma numérique classique pour des simulations régionales [Gong and Cho, 1993]. Le schéma explicite utilisé pour les espèces « lentes » est décrit par l'équation 4.2.

$$C_1^{'}(t+\Delta t) = C_1(t) + f_1(C_1, C_2)_t \times \Delta t \qquad (4.2)$$

Le schéma implicite utilisé pour les espèces « rapides » est un schéma d'intégration de Newton-Raphson (équation 4.3).

$$\delta C_2 = \left(\frac{1-\partial f_2}{\partial C_2 \Delta t}\right)^{-1} \left\{-C_2^{k-1}(t+\Delta t) + C_2(t) + f_2\left(C_1^{'}(t+\Delta t), C_2^{k-1}(t+\Delta t)\right)\Delta t\right\} \quad (4.3)$$

avec $C = C(C_1, C_2)$ la concentration et $dC_i/dt = f_i(C,t)$.

Pour une espèce « lente », i = 1 (équation 4.2) et pour une espèce « rapide », i = 2 (équation 4.3).

Le taux de réaction global de l'espèce i, W_i, peut s'exprimer comme suit à tout instant t :

$$W_i = \frac{dC_i}{dt} = P_i - L_i C_i \ (\text{ou}\, C_i/\tau_i\ ) \ (4.4)$$

P_i représente le taux de production, L_iC_i le taux de disparition de l'espèce i et τ_i est le temps d'évolution caractéristique de l'espèce i et est donné par $\tau_i = 1/L_i$.

4.3.3 Schéma de transport : PPM modifié

TAPOM n'est pas un modèle météorologique, mais il offre toutefois la possibilité de calculer une météo simplifiée. Le découplage du calcul de la dynamique et de la chimie impose la nécessité d'utiliser un schéma de transport pour le code chimique entre deux pas de temps de forçage par les variables dynamiques de ARPS (Δt = 20 minutes).
A l'heure actuelle, l'un des algorithmes de transport les plus précis est celui développé par Clappier [Clappier, 1998]. Les erreurs créees par les algorithmes sont des sur ou sous-estimations augmentant avec le temps. Un terme de correction doit alors être introduit. L'algorithme présenté ici est donc une méthode corrective pour la résolution des équations de la 'Piecewise Parabolic Method' : PPM [Colella and Woodward, 1984]. Les tests réalisés avec le schéma de Crowley [Crowley, 1968] ne montrent pas une meilleure précision mais le coût en temps de calcul est plus important.

Description du schéma 1D : PPM

Les 4 schémas explicites de Crowley [Crowley, 1968], Colella [Colella and Woodward, 1984], Bott [Bott, 1992] et Yamartino [1993] résolvent l'équation de transport dans une dimension :

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial ua}{\partial x} = 0 \quad (4.5)$$

Pour chacun des ces schémas, le traceur a, est défini comme une moyenne autour de la cellule calculée. La vitesse u est définie sur les faces entres les différentes cellules. Ainsi, u_i est la vitesse à la face i entre la cellule i-1 et i. La valeur moyenne de a, au temps n+1, dans la cellule I est fonction de a_I^n (valeur de a au pas de temps n).

$$a_I^{n+1} = a_I^n - \frac{\Delta t}{\Delta x}\Delta(u\overline{a}^x) \quad (4.6)$$

avec $\Delta(u\overline{a}^x) = u_{i+1}\overline{a}_{i+1}^x - u_i\overline{a}_i^x$

et où $(\Delta t/\Delta x)u_i\overline{a}_i^x$ est le flux de a sur la face i.

$\overline{a}_i^x$ représente la valeur moyenne de a qui traverse la face i durant le pas de temps Δt :

$$\overline{a}_i^x = \frac{1}{u_i\Delta t}\int_{-u_i\Delta t}^{0} a(x)dx \quad (4.7)$$

a(x) est une interpolation polynomiale de a sur la grille. La différence principale entre les différents schémas (Crowley, Colella, Bott et Yamartino) est la fonction d'interpolation utilisée. Dans PPM, l'interpolation de la fonction a, est réalisée avec des fonctions paraboliques continues et monotones.

La résolution complète de l'algorithme d'advection dans deux directions et des erreurs commises est expliquée en annexe 11, le lecteur trouvera également le développement du facteur de correction et l'extension aux 3 dimensions.

4.3.4 Dépôt sec

4.3.4.1 Calcul du dépôt sec

En règle générale, le flux des différentes espèces au niveau du sol est considéré comme nul. Cependant certaines espèces, dont l'ozone, subissent un phénomène de dépôt au sol non négligeable.
Ce dépôt possède une composante humide et une composante sèche. La composante humide globalise les effets dus à la pluie d'une manière directe par un lessivage de l'air ou indirecte lorsque les polluants ont été absorbés par les gouttelettes d'eau nuageuses. Le dépôt humide n'est pas pris en compte par TAPOM. Par contre, la composante sèche, qui tient compte des processus biophysiques existant au voisinage du sol et donc du couvert végétal, est prise en compte dans le modèle.

Ce phénomène de dépôt sec induit un flux de disparition de certaines espèces au niveau du sol. La vitesse du dépôt sec est dépendante des conditions météorologiques locales et plus précisément de la stabilité de l'atmosphère.

La méthode proposée par Shieh [Shieh, 1986] est celle utilisée dans TAPOM.
Le calcul de la vitesse de dépôt est réalisé en 2 étapes, une première où l'on détermine la stabilité de l'atmosphère et une seconde où l'on ajoute une résistance chimique à l'équation d'évolution de la concentration. Cette résistance est liée à la stabilité de l'atmosphère et est dépendante de l'espèce chimique considérée, de la nature du couvert végétal et de la luminosité (conditionne la vitesse de réaction).
Une première étape consiste donc à caractériser la vitesse de dépôt en fonction de la stabilité de l'atmosphère (indépendant de l'espèce considérée).
L'inverse de la longueur de Monin-Obukhov (L) permet de caractériser la stabilité de l'atmosphère.

- Si 1/L < 0, l'atmosphère est instable :

$$Ar = \left[\left(1 - 9\frac{Z_r}{L}\right)^{1/4} + 0{,}001\right]^2 \quad (4.8)$$

$$A0 == \left[\left(1 - 9\frac{Z_0}{L}\right)^{1/4} + 0{,}001\right]^2 \quad (4.9)$$

$$P = 0{,}74\left[\ln\left(\frac{A_r - 1}{A_r + 1}\right) - \ln\left(\frac{A_0 - 1}{A_0 + 1}\right)\right] \quad (4.10)$$

avec Z_r la hauteur de la première maille (m) et Z_0 la rugosité de la surface (m).

- Si 1/L = 0, l'atmosphère est neutre :

$$P = 0{,}74 \ln\left(\frac{Z_r}{Z_0}\right) \quad (4.11)$$

- Si 1/L > 0, l'atmosphère est stable :

$$P = 0{,}74 \ln\left(\frac{Z_r}{Z_0}\right) + 4{,}7x\frac{(Z_r - Z_0)}{L} \quad (4.12)$$

Ainsi le calcul de P, permet d'accéder à la vitesse de dépôt sans résistance liée à la chimie :

$$Vd_1 = \frac{U^* xVk}{2x\left(\frac{Sc}{Pr}\right)^{\frac{2}{3}} + P} \quad (4.13)$$

avec U* la vitesse de friction (m/s), Vk la constante de Von Karman (Vk=0,4)

et $\left(\frac{Sc}{Pr}\right)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{Schmit}{Pr\,andtl}\right)^{\frac{2}{3}} = \left(\frac{1{,}15}{1}\right)^{\frac{2}{3}} \approx 1{,}1$

La seconde étape permet d'accéder à la vitesse de dépôt sec avec l'ajout de la résistance liée à l'espèce chimique considérée (section 4.3.4.2) :

$$Vd = \frac{1}{\left(\frac{1}{Vd_1} + R\right)} \quad (4.14)$$

avec R la résistance liée à l'espèce chimique (s/m).

Pour trouver la nouvelle concentration en tenant compte du dépôt sec, il faut résoudre l'équation suivante :

$$\frac{dC}{dt} = -kC \quad (4.15)$$

qui a pour solution :

$$C_{n+1} = C_n e^{(-k\times\Delta t)}, \text{ avec } k = \frac{V_d}{dz} \quad (4.16)$$

4.3.4.2 Paramètres du dépôt sec

Les résistances du sol données dans le tableau 4.4 sont constantes tout au long des simulations et ne dépendent pas de la classe de sol (à l'exception de NO, NO_2 et des PAN lorsque la classe de sol est l'eau, tableau 4.5).

Espèces	Résistance (s/cm)
NO	13.90
NO_2	1.00
H_2O_2	0.10
HCHO	0.50
ALD	2.00
HNO_3	0.10
NO_3	0.01
N_2O_5	0.01
PAN	4.50
HONO	0.40
ONIT	5.00
MO_2	0.01
ACO_3	0.01

Tableau 4.4 - Résistance du sol pour différentes espèces

Espèces	Résistance (s/cm)
NO	5.00
NO_2	5.00
PAN	100.00

Tableau 4.5 - Résistance du sol 'eau' pour les espèces concernées.

Pour le dioxyde de soufre et l'ozone, la résistance de la surface pour le dépôt sec est dépendante à la fois de la radiation solaire et de la nature du sol [Shieh, 1986]. Le lecteur trouvera les valeurs des termes de résistance dans les annexes 12.a et 12.b.

4.3.5 Conditions aux limites et conditions initiales

Certaines espèces chimiques et plus particulièrement les espèces secondaires ont une forte variabilité au cours du temps. La concentration de l'ozone peut par exemple varier de 20 à 90 ppb en 12 heures en été, au niveau du sol, dans la vallée de Chamonix. Mais cette variabilité est fonction à la fois des émissions de composés primaires et à la fois du niveau de fond régional. Ainsi pour simuler correctement la photochimie, il est nécessaire d'utiliser un forçage aux limites et des conditions initiales pertinentes.

Ainsi, la valeur des concentrations initiales et aux limites est calculée avec le modèle CHIMERE, développé par le LMD [Schmidt et al. 2001]. Ce modèle est destiné, en premier lieu, à fournir des prévisions quotidiennes pour l'ozone troposphérique et les particules et pour d'autres polluants sur un domaine couvrant l'Europe de l'Ouest. Ce modèle a été validé à de nombreuses études, [Vautard, 2003] et la possibilité de travailler avec une maille de 6km le place dans des échelles compatibles à notre étude.

De plus, les classes de CHIMERE sont celles du mécanisme chimique Melchior et la correspondance avec le mécanisme RACM pour les deux groupes de COV sont reprises des thèses de C. Derognat et M. Lattuati [Derognat, 1998 ; Lattuati, 1997] suivant le tableau 4.6.

MELCHIOR	RACM
PAN	PAN
HNO3	HNO3
CO	CO
CH4	CH4
C2H6	ETH
NC4H10	HC3/HC5/HC8
C2H4	OL2
C3H6	OLT
OXYL	XYL

MELCHIOR	RACM
C5H8	ISO
APINEN	API
HCHO	HCHO
CH3CHO	ALD
GLYOX	GLY
MGLYOX	MGLY
CH3COE	KET
H2O2	H2O2

Tableau 4.6 - Correspondance entre les groupes de COV MELCHIOR et les groupes de COV RACM.

CHIMERE, de part son faible besoin en ressources informatiques, va pouvoir être utilisé pour simuler des épisodes ou des périodes plus longues, allant jusqu'à plusieurs mois.

Dans le cadre de notre étude, deux domaines CHIMERE vont être imbriqués successivement avec des mailles de 18 et 6 Km pour fournir les conditions aux limites et initiales à TAPOM (figure 4.4).

Sur la verticale, CHIMERE comporte 8 niveaux définis par un système de coordonnées hybride sigma-p/niveaux pression. Le modèle est limité en hauteur par le niveau de pression 500 hPa. Les champs météorologiques utilisés par CHIMERE pour recalculer les émissions biogéniques, définir la position des niveaux de pression et simuler le transport des différentes espèces chimiques sont fournis par le modèle MM5 qui utilise les données du Centre Européen de Prévision Météorologique à Moyen Terme (ECMWF) comme expliqué sur la figure 4.4.
Les inventaires des émissions utilisés sont :

- l'inventaire de l'EMEP, le programme européen d'évaluation de la pollution transfrontalière [Mylona, 1999] pour le domaine à 18 km.
- l'inventaire du CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) réalisé avec la méthodologie CORINAIR [CORINAIR, 2003].

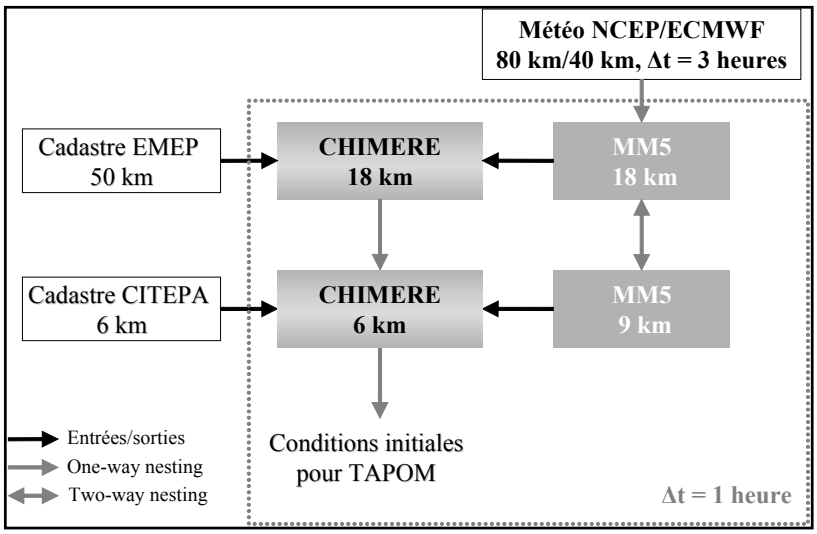


Figure 4.4 : Méthodologie d'obtention des conditions initiales et aux limites pour TAPOM.

Comme pour TAPOM, au niveau de la frontière des mailles en contact avec le sol, le flux des espèces est imposé. Il peut être positif au niveau de la zone d'émission pour les espèces qui sont libérées dans l'atmosphère, négatif tout au long de la paroi pour les espèces subissant des phénomènes de déposition sèche au sol, ou nul.
La condition aux limites pour les parois latérale est de type Dirichlet : l'air rentre avec sa composition initiale.

Lorsque le domaine de simulation est balayé par une brise, le temps de résidence d'une espèce à l'intérieur du maillage du plus petit domaine est de l'ordre d'une heure. Ainsi, un forçage au pas de temps horaire est réalisé par CHIMERE pour décrire les concentrations des 11 niveaux verticaux utilisés par TAPOM pour cette étude.

4.4 Passage des variables météorologiques de ARPS à TAPOM

4.4.1 Description et calcul des variables

Les variables météorologiques utilisées par TAPOM sont décrites dans les tableaux 4.7 et 4.8.

Variable 3D	Description	Unités
TOPO	Altitude ASML du terrain	m
US	Vitesse de frottement	m/s
AL	Inverse de la longueur de Monin-Obukhov	1/m

Tableau 4.7 – Variables 2D pour la météorologie et la topographie utilisées par TAPOM.

Variable 3D	Description	Unités
ZC	Altitude du centre des mailles	m
DZC	Hauteur des mailles	m
UA	Composante U du vent horizontal	m/s
VA	Composante V du vent horizontal	m/s
WA	Vent vertical (sur les faces)	m/s
PT	Température potentielle	K
TEMP	Température absolue	K
AH	Humidité absolue	kg/kg
RH	Humidité relative	%
PR	Pression	Pa
DA	Densité de l'air	kg/m^3
CDZ	Coefficient de diffusion turbulent Kzz	m^2/s

Tableau 4.8 – Variables 3D pour la météorologie et le maillage utilisées par TAPOM.

ARPS fournit directement les variables suivantes à TAPOM :
UA, VA, WA, PT, TEMP, AH, RH, PR, DA, CDZ et tke (l'énergie cinétique turbulente).

Seules les variables météorologiques US, AL sont recalculées à l'aide du flux de chaleur (sensible et latent).

Calcul de US et AL

La vitesse de frottement (US) est calculée à l'aide de la formulation de Louis [Louis, 1979].

Le calcul du nombre de Richardson (Ri) s'effectue comme suit:

$$Ri = 2 \times g \times dz \times \frac{PT - PT_g}{(PT + PT_g) \times U_{tot^2}} \quad (4.17)$$

avec $U_{tot^2} = UA^2 + VA^2$; g=9,81 m.s^{-2} et PT_g la température potentielle au niveau du sol.

On définit alors aa par :

$$aa = \frac{k}{\log\left(\frac{dz}{z_0}\right)} \quad (4.18)$$

avec dz la hauteur de la première maille et z_0=0,3

Si $Ri \geq 0$:

$$F_h = F_m = \frac{1}{(1 + \frac{1}{2} b \times Ri)^2} \quad b=9,4 \quad (4.19)$$

Si Ri < 0 :

$$c = b \times cm \times aa^2 \times \left(\frac{dz}{z_0}\right)^{\frac{1}{2}} \quad cm=7,4 \quad (4.20)$$

$$F_m = 1 - b \times \frac{Ri}{\left(1 + c \times \sqrt{(-Ri)}\right)} \quad (4.21)$$

$$\text{et } F_h = 1 - b \times \frac{R_i}{\left(1 + c \times \left(\frac{ch}{cm}\right) \times \sqrt{(-Ri)}\right)} \quad ch=5,3 \ (4.22)$$

f_{buw} et f_{bpt} sont définis par:

$$f_{buw} = -aa^2 \times U_{tot^2} \times F_m \quad (4.23)$$

$$\text{et} \quad f_{bpt} = -aa^2 \times U_{tot} \times (PT - PT_g) \times \frac{F_h}{rr} \quad (4.24)$$

Ceci permet d'accéder à US et AL :

$$US = \sqrt{(-f_{buw})} \quad (4.25)$$

L'inverse de la longueur de Monin-Obukhov (AL) est calculée à l'aide du flux de chaleur (latent+sensible) HF.

$$AL = \frac{k \times g \times HF}{-DA \times Cp \times PT \times US^3} \quad (4.26)$$

k=0,4 (constante de Von Karman) et Cp air= 1004 J/Kg K

L'utilisation des variables météorologiques (ainsi que le calcul de US et AL) est réalisé off-line : TAPOM utilise les données de ARPS à la fin du calcul de dynamique. On fait ainsi l'hypothèse que la chimie réactive et le transport de polluants n'ont pas d'impact sur la dynamique. Cela est vrai pour des concentrations faibles en polluants qui ne modifient pas le bilan radiatif à la surface ou les écoulements dans la vallée. A plus grande échelle cette hypothèse peut être contestée étant donné le pouvoir important d'absorption de certaines espèces telles l'ozone ou les aérosols. La méthode découplée est adoptée car elle permet un gain de temps : la dynamique n'est pas recalculée à chaque pas de temps de la chimie.

4.4.2 Discrétisation temporelle dans TAPOM

A chaque pas de temps, l'évolution météorologique et chimique de la masse d'air est calculée de la manière suivante :

Une étape de déposition (dt/2)
Une étape d'émission (dt/2)
Deux étapes de transport (dt/4)
Une étape de diffusion (dt/2)
Une étape de chimie (dt)
Une étape d'émission (dt/2)
Une étape de diffusion (dt/2)
Deux étapes de transport (dt/4)
Une étape de déposition (dt/2)

Cette alternance est réalisée pour réduire le biais directionnel qui s'accentue avec la durée de la simulation (comme pour le schéma de transport PPM décrit dans la section 4.3.3)

4.4.3 Interpolation des variables météorologiques dans TAPOM

Entre deux fichiers de forçage de la météorologie, une interpolation linéaire des variables est réalisée de la manière suivante :

$$M_t = (1-\alpha)M_0 + \alpha M_1 \quad (4.27)$$

avec M_t la variable météo en entre 2 instants de forçage M_0 et M_1.

$$\text{et } \alpha = \frac{dt}{dt_{\text{forçage}} - (dt(it-1)} \quad (4.28)$$

dt : pas de temps du solveur chimique

$dt_{forçage}$: pas de temps entre 2 fichiers de forçage
it : le numéro de l'itération pour le transport

Une interpolation linéaire est suffisante : le forçage par les variables météorologiques est réalisé toutes les 20 minutes, la masse d'air n'a pas évolué de manière très significative durant ce laps de temps.

4.5 Cadastre des émissions

Le cadastre des émissions est un paramètre très sensible de la modélisation de la qualité de l'air. Six polluants sont pris en compte pour le cadastre concernant la vallée de la Maurienne: CO, NOx, SO_2, CH_4, COV non méthaniques et les particules totales en suspension. Le cadastre de la vallée de Chamonix ne prend pas en compte le méthane.
La méthodologie, les résultats, la sensibilité des facteurs d'émissions et l'intégration des données dans le code sont décris dans l'article présenté ci après pour la vallée de la Maurienne.
Le cadastre réalisé pour la vallée de Chamonix et son intégration suivent la même méthodologie que pour la vallée de la Maurienne, mais avec une résolution spatiale est de 100 mètres.
Les sources prises en considération sont légèrement différentes puisque la vallée de Chamonix n'est pas industrialisée (tableau 4.9)

Sources des émissions	**Catégorie SNAP**	**Nombre de mailles concernées**	**Surface concernée (km^2)**
petite chaudière commerciale	2 1 3	29	0.29
petite chaudière domestique	2 2 2	356	3,56
station service	5 5 3	5	0.05
solvants domestiques	6 4 8	356	3.56
véhicules personnels	7 1	338	3.38
véhicules personnels en ville	7 1 3	338	3.38
utilitaires autoroutes	7 2 1	338	3.38
utilitaires routes	7 2 2	338	3.38
poids lourds et bus	7 3	304	3.04
héliport	8 5 1	2	0.02
conifères	11 2	6638	66.38
prairies	11 4	7364	73.64

Tableau 4.9 – Sources des émissions du cadastre de la vallée de Chamonix (classification SNAP).

Les émissions de méthane ne sont pas décrites pour ce cadastre et sont recalculées à partir des émissions de COV non méthaniques des différentes sources (tableau 4.10) [Hewitt, 1998].

Sources des émissions	%CH_4/COVNM
petite chaudière commerciale	62.59
petite chaudière domestique	62.59
véhicules personnels	4.34
véhicules personnels en ville	4.34
utilitaires autoroutes	3.13
utilitaires routes	3.13
poids lourds et bus	3.16
héliport	5.63

Tableau 4.10 – % de CH_4 dans la masse des COVNM des différentes sources d'émissions.

La désagrégation temporelle des sources est effectuée à l'aide des mêmes coefficients que pour la vallée de la Maurienne.

La catégorie COV non méthanique est désagrégée en 32 COV (qui correspondent aux 32 catégories définies par le mécanisme RACM) selon la méthodologie du projet d'établissement d'un cadastre d'émissions sur la région genevoise [SEDE SA, 1996]. Les données de désagrégation spécifiques aux sources de la vallée sont disponibles en annexe 8.
Le passage aux catégories pour RACM ne rend pas les données utilisables directement. Il faut convertir des catégories en espèces utilisables par le mécanisme. Certaines espèces peuvent appartenir à plusieurs catégories. Les espèces qui correspondent aux catégories sont données dans l'annexe 7.

Le calcul des émissions de l'espèce considérée est donné par la formule suivante :

$$E_{RACM} = E_{(i)} \times \left(\frac{Fa_{(i)}}{M_{(i)}}\right) + E_{(i+1)} \times \left(\frac{Fa_{(i+1)}}{M_{(i+1)}}\right) + ... + E_{(n)} \times \left(\frac{Fa_{(n)}}{M_{(n)}}\right) \quad (4.29)$$

Avec E_{RACM} l'émission de l'espèce RACM considérée. $E_{(i)}$, $Fa_{(i)}$ et $M_{(i)}$ représentent respectivement l'émission, le facteur d'agrégation et la masse molaire de la $i^{ème}$ catégorie à laquelle appartient l'espèce.

Une synthèse des données du cadastre de la vallée de la Chamonix est présentée dans l'annexe 9. Les NOx émis dans la vallée sont majoritairement émis par les poids lourds (66%), alors que le CO est émis majoritairement par les voitures des particuliers (52%). La source principale de SO_2 est le chauffage avec 81% des émissions totale de ce polluant.

Le cadastre des émissions réalisé pour la vallée de la Maurienne est décrit dans l'article 'Atmospheric emission inventory of Maurienne valley for atmospheric numerical model'. Cette article, soumis à la revue Science of the Total Environment se trouve dans la section article (article 1), à la fin du manuscrit.

4.6 Conclusion

Une place importante dans le système de modèles doit être réservée au forçage tant dynamique que chimique comme cela a été démontré dans ce chapitre. Le choix du solveur chimique le plus approprié s'est porté sur RACM qui est le plus adapté à notre étude. Le schéma de transport, la déposition sèche et bien entendu le cadastre des émissions sont autant d'éléments essentiels dans un modèle pour la qualité de l'air dans les vallées alpines.
La combinaison d'une chaîne d'outils et d'imbrications a ainsi permis de mettre en place un système de modèles pour réaliser des études portant sur la qualité de l'air dans les vallées alpines.

Chapitre 5

Modélisation de la vallée de Chamonix

Chapitre 5 - Modélisation de la vallée de Chamonix

Ce chapitre, présentera tout d'abord les principaux mécanismes dynamiques et chimiques mis en jeu dans la vallée de Chamonix à travers deux articles soumis à des revues scientifiques. Le premier portera sur la validation et la prépondérance régionale de l'ozone et le second portera sur l'utilisation d'indicateurs photochimiques. Enfin, une troisième partie démontrera l'importance du rapport benzène sur toluène pour caractériser les sources et l'évolution de la masse d'air en hiver.

5.1 Validation et prépondérance régionale de l'ozone

5.1.1 Introduction

Le système de modèles mis en place et décrit dans le chapitre 4 a permis de simuler les campagnes de mesures intensives du projet POVA. L'article 'Modelling photochemistry in alpine valley' soumis à Atmospheric Chemistry and Physics, après avoir reprécisé les modèles utilisés, présente rapidement le cadastre des émissions. La validation de la dynamique et de la chimie permet alors par les comparaisons des mesures de fond et des stations de mesure urbaines d'estimer la part régionale de l'ozone dans la vallée de Chamonix.

5.1.2 Article 'Modelling photochemistry in alpine valleys'

Pour une meilleure lisibilité du manuscrit, l'article soumis à Atmospheric Chemistry and Physics intitulé : 'Modelling photochemistry in alpine valleys' se trouve dans la section article (article 2), à la fin du manuscrit.

5.1.3 Conclusions

Avec des coefficients de corrélation pour les concentrations d'ozone entre les valeurs de fond et les maxima horaires dans la vallée proches de 0.8, il est possible de conclure à une prépondérance régionale de l'ozone. Les maxima observés dans la vallée concordent avec les valeurs régionales observées aux mêmes heures.
En été, la vallée ne produit globalement pas d'ozone mais en consomme par titration par le NO (5.1), comme décrit dans le chapitre 1 lors de la présentation des mécanismes chimiques liés à l'ozone.

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (5.1)$$

5.2 Régime de production de l'ozone – indicateurs photochimiques

5.2.1 Introduction

Pour une stratégie d'abattement de l'ozone, des études de scénarios futurs, il est important de savoir si pour la vallée de Chamonix, la production est limitée par les oxydes d'azote ou les composés organiques volatils. Pour cela des simulations sont effectuées avec des réductions de 50% des COV et des NOx. L'étude de différents indicateurs photochimiques (NOy, O_3/NOz, H_2O_2/HNO_3) compare la durée de vie d'espèces chimique dans des milieux différemment pollués. Il est alors possible de déterminer le régime photochimique de production de l'ozone. Le paragraphe 1.3.1 du chapitre 1 (Régimes photochimiques COV et NOx limités) décrit la chimie correspond à ses deux situations.
D'autre part, l'ozone est un polluant secondaire soumis au transport, les zones de production (ou de consommation) sont donc difficilement localisables avec une météo complexe. L'introduction d'un nouvel indicateur (ø) permet de localiser précisément ces zones. Cet indicateur tient compte du taux de production horaire de l'ozone (accessible numériquement) et de la concentration. Comme démontré dans le paragraphe précédent, la vallée ne fait que consommer de l'ozone. ø permet de localiser ces zones importantes de destruction.
L'article présenté ci après : 'High-resolution numerical simulation of air quality in Chamonix valley : indicators for ozone controlled regime and to localise ozone production sites' qui sera soumis à Atmospheric Environment, traite en détail ces différents points.

5.2.2 Article

Pour une meilleure lisibilité du manuscrit, l'article qui sera soumis à Atmospheric Environement intitulé : 'High-resolution numerical simulation of air quality in Chamonix valley : indicators for ozone controlled regime and to localize ozone production sites' se trouve dans la section article (article 3), à la fin du manuscrit.

5.2.3 Conclusions

Il a été démontré que la production de l'ozone dans la vallée est limitée par les composés organiques volatils dans la vallée de Chamonix. Ce résultat est identique à celui observé dans la vallée de la Maurienne où le régime de production de l'ozone est également contrôlé par les NOx aux heures où la concentration d'ozone est maximale (ceci sera démontré dans le chapitre 6). L'introduction de ø, permet de préciser en espace et en temps les sites de destruction l'ozone dans la vallée. Ainsi, une forte augmentation de l'ozone (vers la valeur régionale de fond) est observée lors de coupures du trafic routier.

5.3 Origine des composés organiques volatils, l'hiver dans la vallée de Chamonix

5.3.1 Introduction

Les composés organiques volatils peuvent avoir un effet direct important sur l'homme. Le benzène et le toluène (tableau 5.1), composés aromatiques émis par l'activité humaine provoquent cancers et malformations lors d'expositions importantes (tableau 5.2).

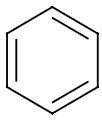
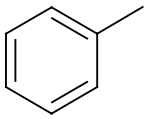
Composé	Formule brute	Masse molaire g/mol	Température d'ébullition °C	Densité	Formule développée
benzène	C_6H_6	78.12	80.1	0.8765	
toluène	C_7H_8	92.15	110.6	0.8669	

Tableau 5.1 – Caractéristiques physico-chimiques du benzène et du toluène.

Composé	Toxicité spécifique	VME[1] (ppm)	VLE[2] (ppm)	Valeur guide moyenne dans l'air ambiant[3]
Benzène	moelle osseuse, cancérogène (C-1)[4]	5	25	5 µg/m^3 / an
Toluène	tératogène	100	150	0,26 mg/m^3 /semaine

1 : VME – Valeur Moyenne d'exposition, exposition 8h/j pour 40h/semaine
Elle vise à protéger des effets dus à une exposition chronique.
2 : VLE : Valeur Limite d'Exposition, teneur maximale ne pouvant dépasser 15 minutes.
Elle vise à éviter les effets toxiques aigus
3 : valeur guide proposée par l'OMS, à l'exception du benzène pour lequel la valeur proposée est issue d'un projet de directive européenne.
4 : C-x : substance cancérigène de classe x, suivant la réglementation européenne.
C-1 : substance reconnue cancérogène pour l'homme
C-2 : substance devant être assimilée à une espèce cancérogène pour l'homme (forte présomption)
C-3 : substance préoccupante pour l'homme.

Tableau 5.2 -Toxicité du benzène et du toluène [CITEPA, 2000].

Les analyses réalisées par le GRECA lors de la POI hivernale 2003 (15-22 Janvier) montrent que les composés organiques volatils présents sur les différents sites de mesures sont des composés aromatiques, des alcanes, des terpènes et des composés chlorés. Comme le montre la figure 5.1, les composés majoritaires sont les composés aromatiques (39%) et les alcanes (35%).

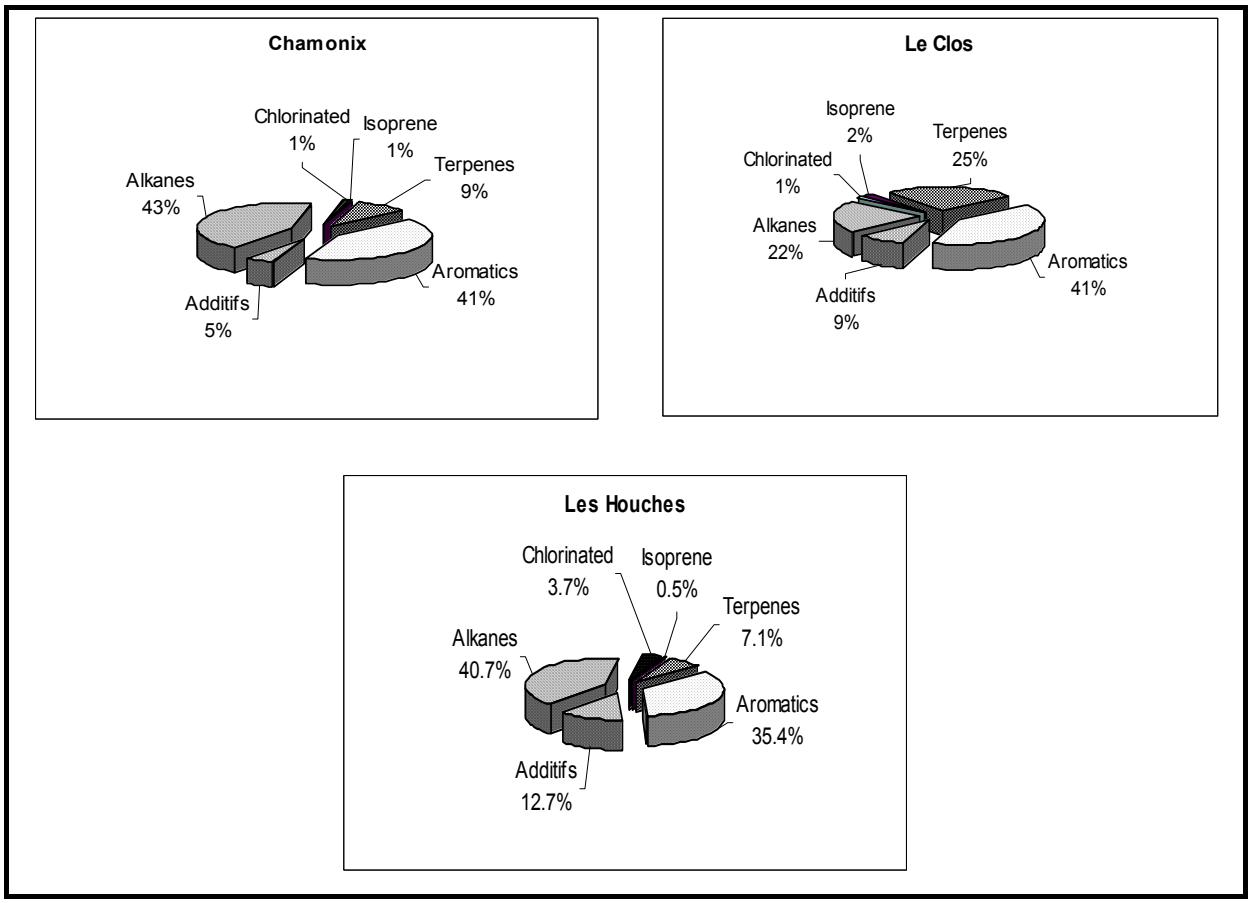


Fig. 5.1 – Distribution des COV sur les différents sites de mesure pendant la campagne de mesure hivernale 2003.

Les concentrations relevées sur le site du 'Clos de l'ours' et de 'Chamonix centre' sont plus importantes que celles relevées sur le site des Houches. Ces sites sont les plus proches des zones d'émissions anthropiques. La composition des COV est d'ailleurs dominée par les espèces d'origine anthropique. Ce résultat était attendu puisqu'en hiver les émissions biogéniques sont très faibles.

Les composés aromatiques et les alcanes sont émis par de nombreuses sources, les plus importantes sont les suivantes:

- échappement des automobiles,
- combustion d'hydrocarbures,
- combustion de la biomasse,
- évaporation de l'essence,
- utilisation de peintures et solvants,
- combustion du bois.

5.3.2 Résultats obtenus avec le système de modèles en hiver lors de la campagne 2003

En hiver, les concentrations des polluants secondaires sont beaucoup plus faibles qu'en été. La concentration du niveau de fond de l'ozone est autour de 45 ppb, ce qui est correctement représenté par le modèle (figure 5.2). L'épaisseur de la couche de mélange est beaucoup plus faible en hiver qu'en été, ceci à pour effet de

concentrer d'avantage les oxydes d'azote près des sources : les concentrations d'ozone dans le fond de la vallée sont très faibles (figure 5.2).

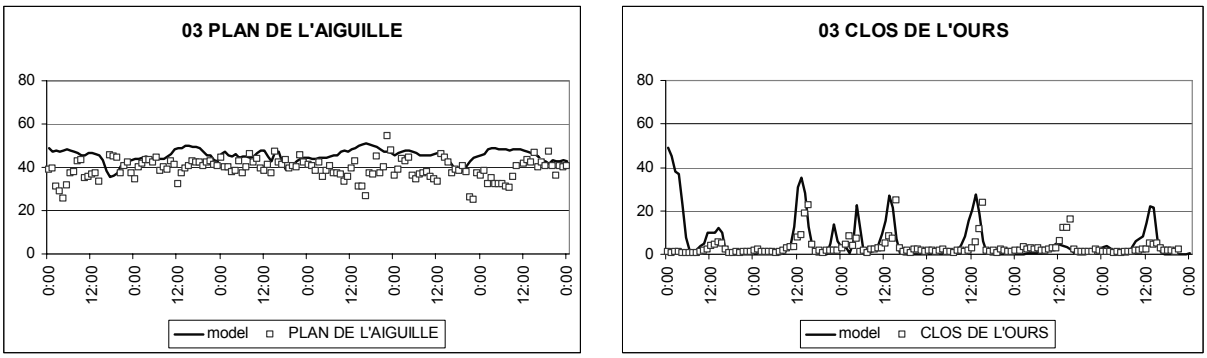


Fig. 5.2 – Concentration de l'ozone (ppb) sur les sites du plan de l'aiguille et du clos de l'ours pendant la campagne de mesures hivernale 2003.

Les concentrations des oxydes d'azote (figures 5.3 et 5.4) sont plus élevées en hiver avec des niveaux pouvant atteindre 300 ppb pour le NO et 80 ppb pour le NO_2 (le seuil d'information est de 105 ppb). Ces niveaux élevés s'expliquent uniquement par la présence des sources primaires dans la vallée qui fonctionne dans ce cas comme un système clos.

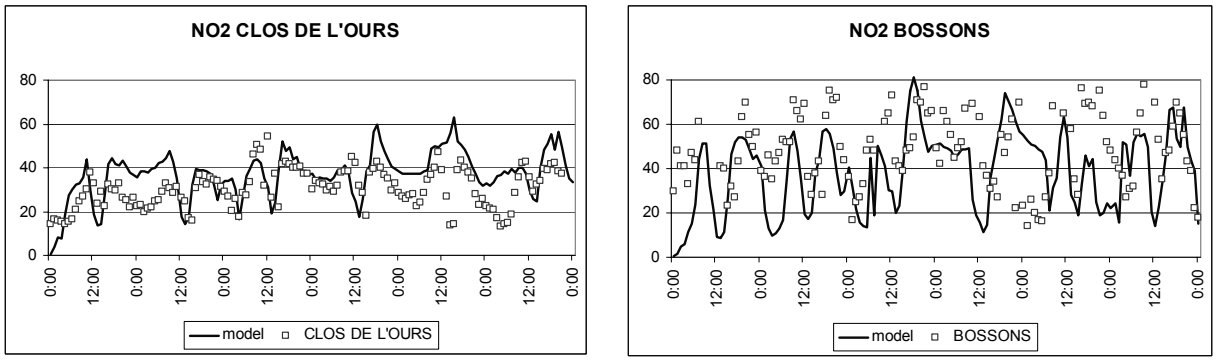


Fig. 5.3 – Concentration du NO_2 (ppb) sur les sites du clos de l'ours et des Bossons pendant la campagne de mesures hivernale 2003.

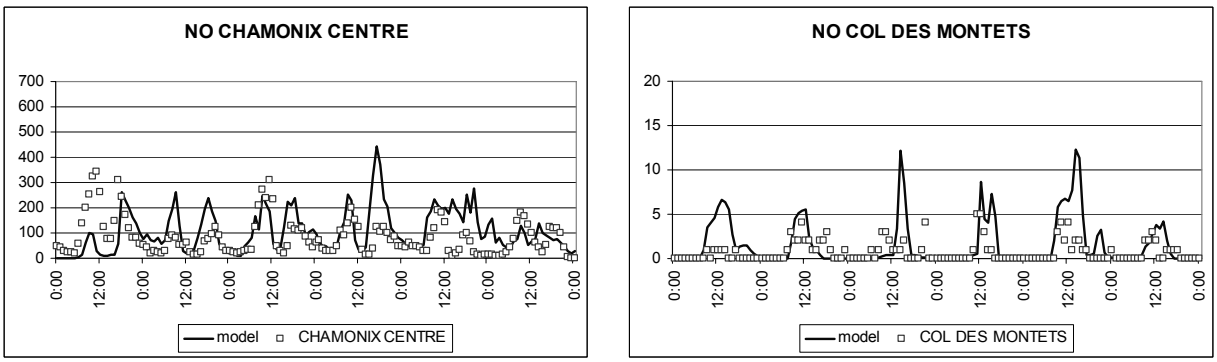


Fig. 5.4 – Concentration du NO (ppb) sur les sites de Chamonix centre et du col des Montets pendant la campagne de mesures hivernale 2003.

Le système de modèles permet de connaître la concentration de certains composés organiques volatils. Ainsi avec les espèces RACM HC5, HC8, XYL et TOL, dont les

définitions sont présentées dans les annexes 5 et 6, permettent de reconstituer pratiquement 75% de la masse totale des COV présents.
La comparaison sur l'ensemble de la semaine des rapports benzène sur toluène (figure 5.5) et HC5/HC8 (figure 5.6) montre des différences acceptables allant de 5 à 30 % entre les valeurs expérimentales et les valeurs modélisées. Le site de 'Chamonix centre' présente le plus faible écart (7% sur les aromatiques et 3% sur les alcanes).

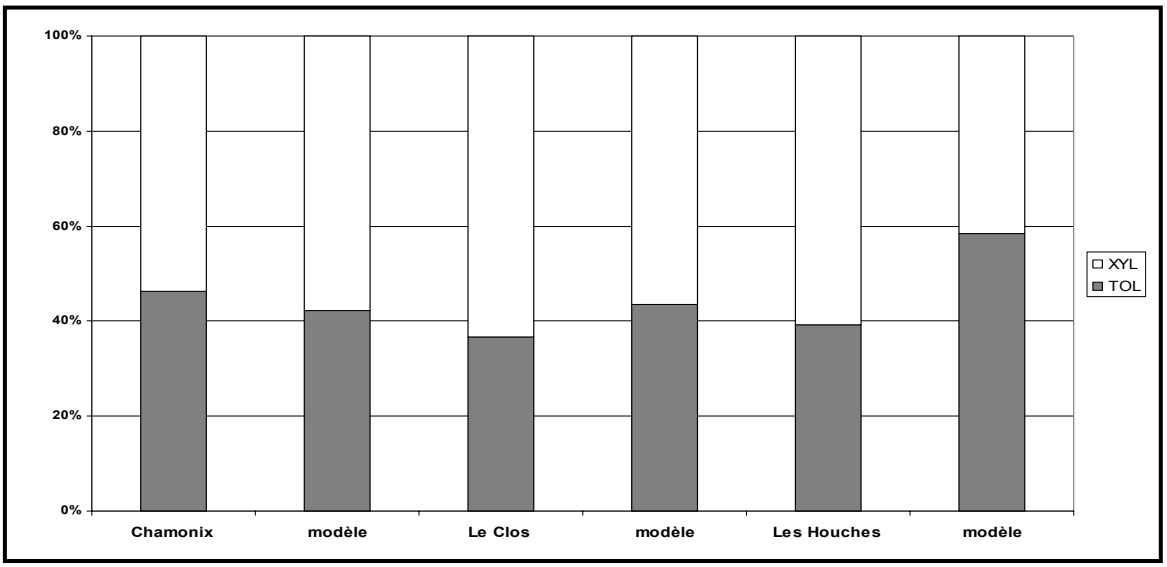


Fig. 5.5 – Comparaisons (sur l'ensemble de la semaine) mesures et modèle du rapport benzène sur toluène (XYL/TOL), POI hiver 2003.

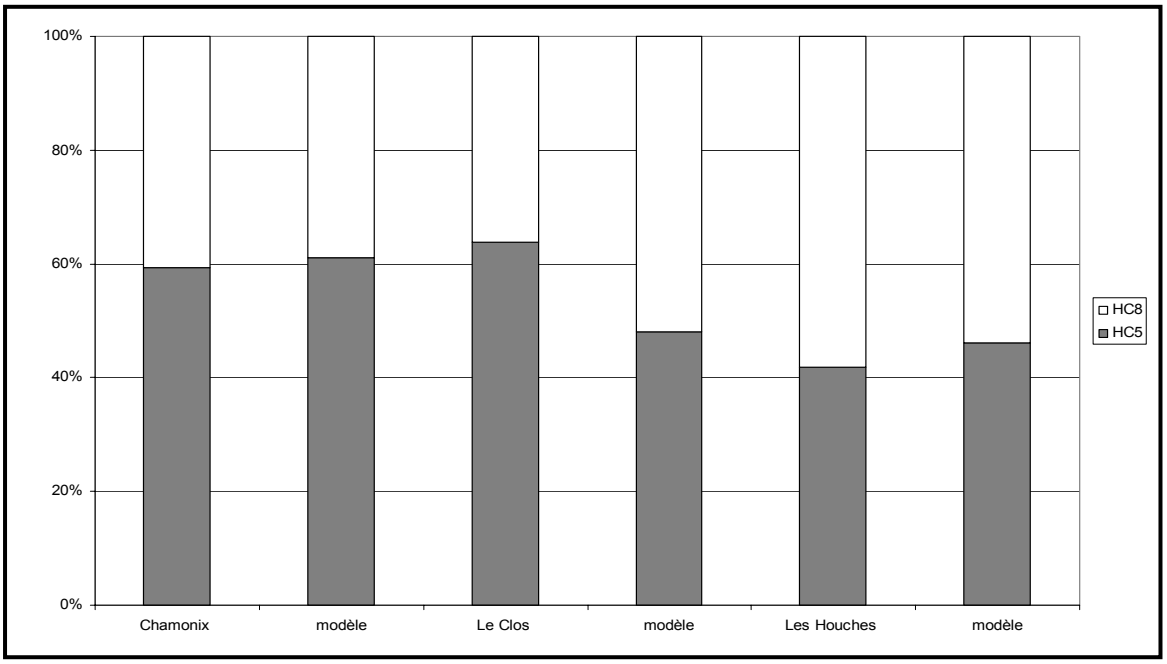


Fig. 5.6 – Comparaisons (sur l'ensemble de la semaine) mesures et modèle du rapport HC5/HC8 (alcanes ayant respectivement entre 5 et 8 et plus de 8 carbones), POI hiver 2003.

5.3.3 Répartition de la masse des composés organiques volatils suivant les sources d'émissions

Les différentes sources d'émissions prises en compte pour les simulations réalisées sont présentées dans le tableau 5.3.

Sources anthropiques		Sources biogéniques
Sources ponctuelles et surfaciques	**Sources liées au trafic**	
Chaudières commerciales	PL	Forêt
Chaudières résidentielles	VL	Prairie
Solvants domestiques	VL ville	
Industries	Utilitaires RN	
Stations services	Utilitaires autoroute	
Héliport		

Tableau 5.3 – Différentes sources prises en compte par le modèle dans la vallée de Chamonix.

En faisant varier une à une les principales sources émettrices de la vallée à l'aide du système de modèles, il est possible de chiffrer la contribution de chacune de ces sources (moyenne hebdomadaire) dans la composition des COV pour les sites de mesures à partir des concentration d'alcanes et de composés aromatiques (figure 5.7).

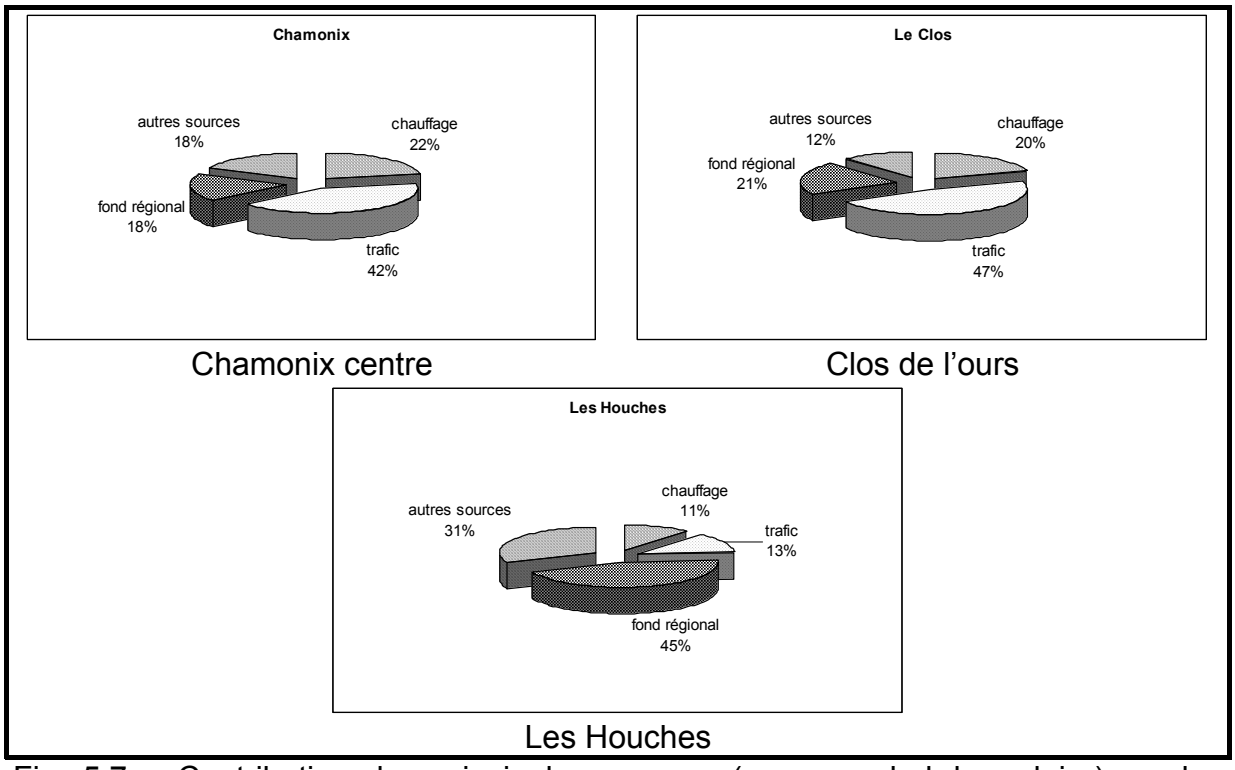


Fig. 5.7 – Contribution des principales sources (moyenne hebdomadaire) sur les sites de mesure du GRECA. Hiver 2003, vallée de Chamonix.

Ces résultats montrent que les sites du 'Clos de l'ours' et de 'Chamonix centre' ont le même fonctionnement avec le chauffage responsable d'environ 20% et le trafic responsable d'environ 43% de la composition des COV.
Le site des Houches présente quand à lui un profil plus rural puisque 45% de la composition des COV est due à l'apport régional et seulement 13% au trafic routier. La catégorie 'autres sources' présente sur les différents graphiques comprend les sources biogéniques, les émissions de solvants de la population et de manière plus anecdotique les émissions causées par le ravitaillement en carburant des hélicoptères.

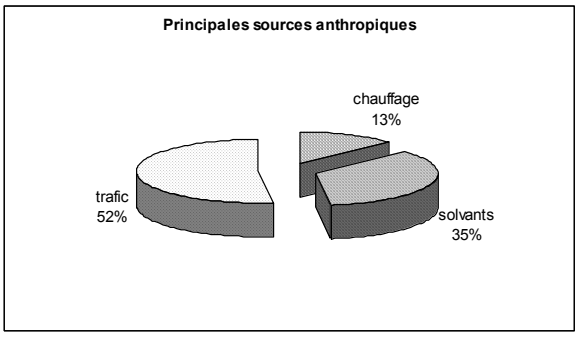


Fig. 5.8 – Répartition des principales sources anthropiques (moyenne hebdomadaire) émettrices de la vallée (cadastre Air APS).

La comparaison de ces valeurs avec celles obtenues par le cadastre des émissions (figure 5.8), durant la semaine de prélèvements, montre des différences importantes dues au déplacement et au vieillissement de la masse d'air dans le fond de la vallée.

5.3.4 Conclusions

Les analyses des composés organiques volatils réalisées l'hiver par le GRECA désignent clairement les espèces chimiques émissent par les sources anthropiques comme les constituants majoritaires des échantillons prélevés. Le système de modèles mis en place permet à l'aide de ces analyses de quantifier la part respective de chaque source dans la masse de COV prélevée. Ainsi, à Chamonix et au Clos de l'ours, 20% de la composition des COV provient du chauffage et 43% du trafic. Par contre le site des Houches présente un comportement rural avec 13% de la composition provenant du trafic et 11% du chauffage. Ces résultats tendent à prouver que la dispersion de la masse d'air dans la vallée est faible : les composés émis restent à proximité des sources d'émissions. Une part non négligeable de la masse de COV prélevée provient de la masse d'air régionale qui apporte entre 16% et 38% des composés suivant que l'on se trouve dans un environnement urbain ou rural.
Le système de modèles permet ainsi d'analyser des composés dont la concentration est beaucoup plus faible (quelques ppbv) que pour les composés classiques utilisés pour le calcul de l'indice ATMO (NOx, O_3…).

Chapitre 6

Modélisation de la vallée de la Maurienne

Chapitre 6 - Modélisation de la vallée de la Maurienne

6.1 Introduction

Etant donné la topographie montagneuse, une grande partie de la population vit dans le fond de vallée, où l'on trouve également toutes les activités économiques, dont les industries et les axes routiers. Les versants montagneux sont dévolus à une agriculture résiduelle, mais surtout aux activités touristiques de pleine nature. Le versant Nord de la vallée constitue d'ailleurs une grande partie du Parc national de la Vanoise, le 1er parc national créé en France en 1963. Cette dualité fait de la vallée de la Maurienne un site sensible, particulièrement représentatif des problématiques de développement durable de la montagne alpine, dont la pollution de l'air est l'un des aspects les plus emblématiques.

Le système de modèles décrit dans le chapitre 4 est opérationnel (cf. chapitre 5) et conçu pour avoir un champ d'application large. En l'utilisant pour l'étude d'une autre vallée, on évaluera ainsi ses capacités. L'accident du tunnel du Mont-Blanc ayant provoqué le transfert du trafic routier vers le tunnel de la Maurienne, il était naturel que le programme POVA étudie l'impact de ce transfert pour la vallée de la Maurienne. Le système de modèles est donc intégralement conservé, seule la résolution horizontale diffère. La vallée de la Maurienne moins étroite que la vallée de Chamonix présente un fond de vallée allant de quelques centaines de mètres à plusieurs kilomètres. Une résolution horizontale d'un kilomètre tant pour la dynamique que pour la chimie, permet de réaliser avec une précision suffisante cette étude.

6.2 Description de la vallée

La vallée de la Maurienne ayant déjà fait l'objet d'une description dans les sections '3.5.3.1 Les sites de prélèvement' du chapitre 3, et '4.4 Cadastre des émissions', l'auteur renvoie à ces derniers paragraphes pour la description du site.

6.3 Eléments de dynamique atmosphérique lors de la période d'observation intensive de l'été 2003

Les concentrations des espèces chimiques dans la vallée, dépendent non seulement de leur réactivité mais aussi des phénomènes de transport, de la météorologie auxquelles elles sont soumises.

Le tableau 6.1 résume la météorologie de la campagne de mesure de l'été 2003. Cette campagne s'est déroulée sous des conditions météorologiques assez diverses (pluie, orage, temps couvert, temps ensoleillé).

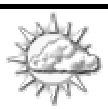
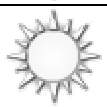
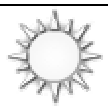
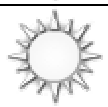
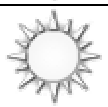
	Mardi 24/06/03	Mercredi 25/06/03	Jeudi 26/06/03	Vendredi 27/06/03	Samedi 28/06/03	Dimanche 29/06/03	Lundi 30/06/03
Description de la situation le matin.							
Description de la situation l'après-midi.							
Tmin (°C)	20	19	20	17	15	18	19
Tmax (°C)	36	36	32	32	30	34	37
Isotherme 0°C	4500 m	4450 m	4200 m	4200 m	3950 m	3700 m	4000 m
Description du vent à 4500 m	SW 5.5 m/s	SW 5.5 m/s	SW à W 8 m/s	W 7 m/s	W à SW 4 m/s	W à SW 10 m/s	SW 14 m/s

Table 6.1 - Résumé de la météorologie de la campagne de mesure estivale 2003 pour la vallée de la Maurienne.

Comme pour la vallée de Chamonix, les processus météorologiques mis en cause pour déplacer la masse d'air sont majoritairement locaux avec la présence de vents de pentes et de vallée. Le système de modèles permet de simuler ces champs météorologiques de manière suffisamment réaliste pour reproduire le transport et le mélange des espèces chimiques pour le modèle TAPOM.

Les vents de vallée et la balance de vent sont bien reproduits chaque jour de la campagne de mesures. Des vents remontant la vallée durant la journée et la descendant durant la nuit sont observés et correctement simulés (figure 6.1 et 6.3). Leur intensité, plus importante la journée, peut atteindre 6 $m.s^{-1}$. La nuit, la vitesse des vents au fond de la vallée est inférieure à 1 $m.s^{-1}$: les polluants sont peu dispersés.
L'heure à laquelle s'effectue la balance de vent est également bien respectée et est fixe jour après jour. Ainsi, à 8h00 et 18h00 TU, les changements de direction du vent sont constatés au même moment sur l'ensemble des sites de la vallée. Ces horaires sont identiques à ceux observés dans la vallée de Chamonix.
Les données du profileur de vent (installé à Modane) permettent non seulement de valider la force et la direction du vent au niveau du sol mais aussi en altitude (figure 6.1). Ainsi, on constate que la hauteur de couche de mélange est bien représentée à l'aide du système de modèle reposant sur le code ARPS. Un bon agrément entre la force et la direction du vent synoptique dans le haut du domaine avec les résultats des simulations est également constaté. Cette donnée est importante puisqu'elle indique la provenance de la masse d'air et donc les concentrations de fond pour le modèle chimique.

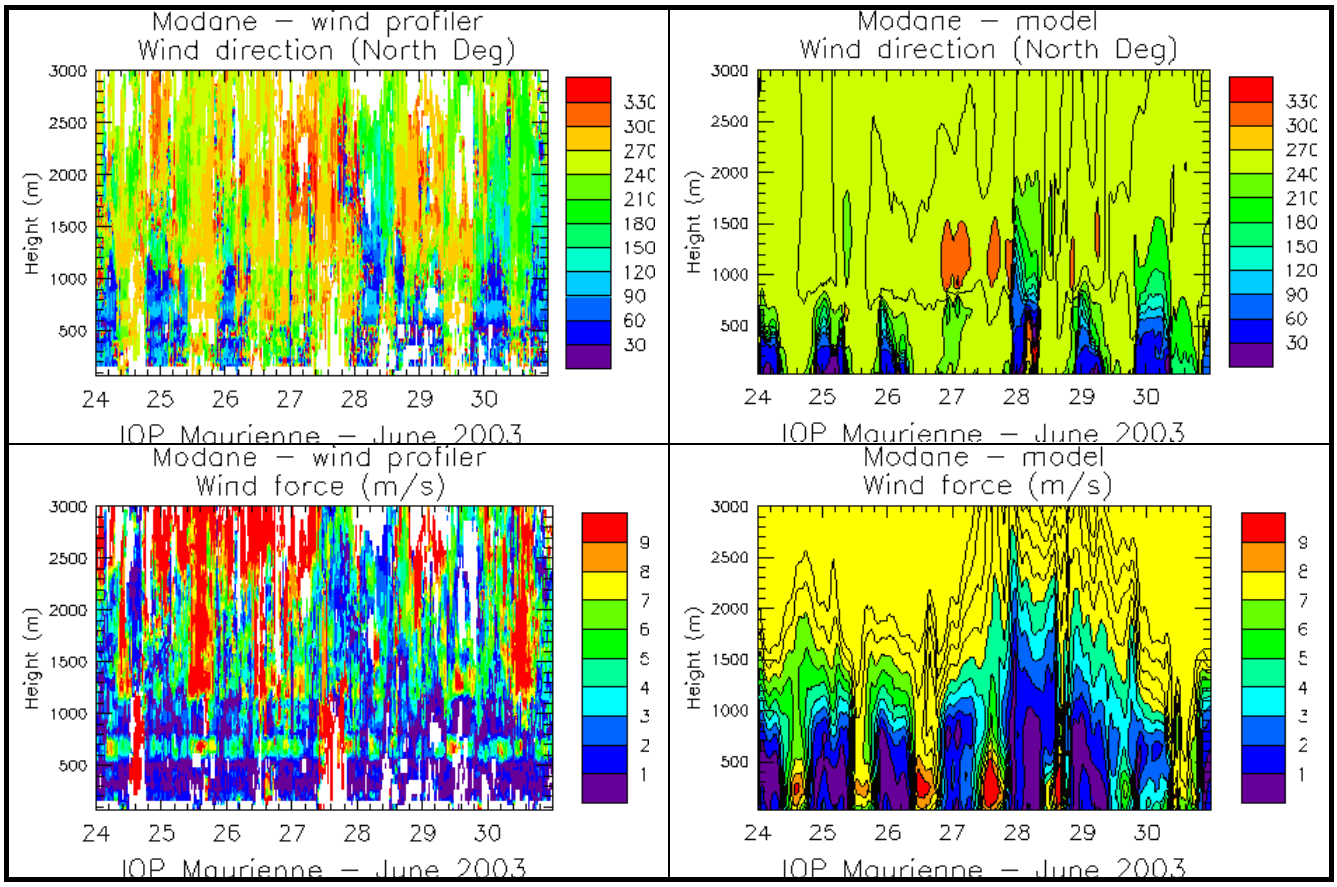


Fig. 6.1 – Direction et force du vent du profileur de vent (à gauche) comparées aux résultats des simulations (à droite) pendant la campagne estivale 2003 dans la vallée de la Maurienne.

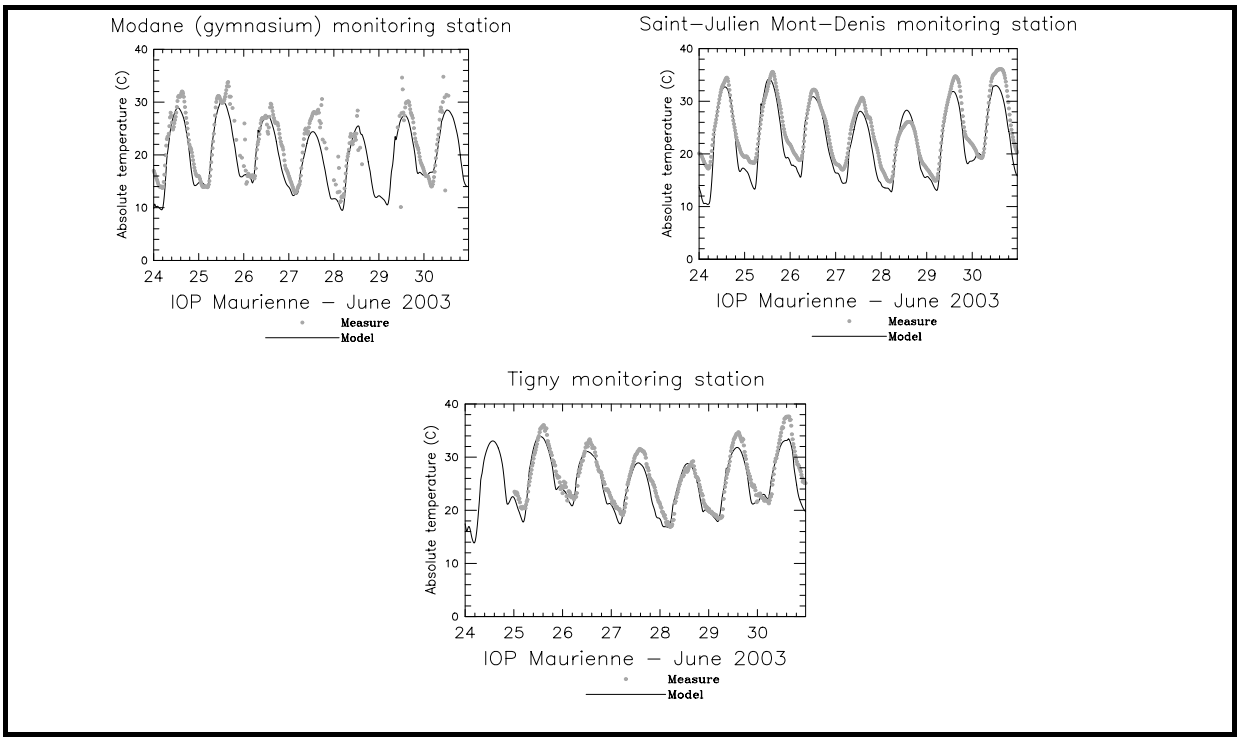


Fig. 6.2 – Température absolue relevée comparée aux résultats de simulations pendant la campagne estivale 2003 dans la vallée de la Maurienne.

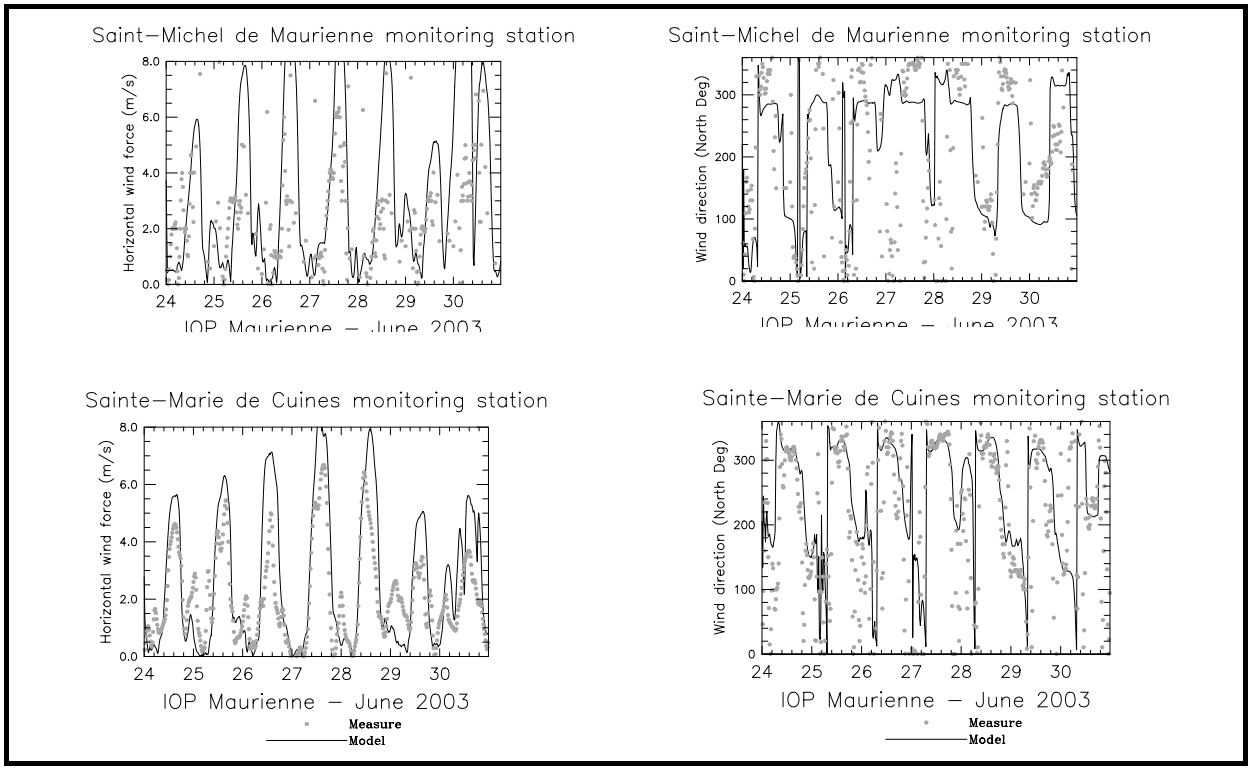


Fig. 6.3 – Force (à gauche) et direction du vent sur les sites de Saint-Michel-de-Maurienne et Saint-Marie-de-Cuines comparées aux résultats de simulations pendant la campagne estivale 2003 dans la vallée de la Maurienne.

La comparaison des relevés de température sur les différents sites de mesures avec les données du modèle montre un bon agrément (figure 6.2). Les amplitudes des minima et maxima sont bien représentées, respectivement à 01h00 et 13h00 TU.

L'ensemble de ces données justifie la résolution de 1 km choisie pour le modèle dynamique, cette résolution n'entraîne aucun biais sur la représentation de l'évolution de la masse d'air.

6.4 Chimie gazeuse

6.4.1 Validation et description

Les concentrations d'ozone et d'oxydes d'azote relevées dans la vallée de la Maurienne lors des POI estivales sont inférieures aux valeurs relevées dans les proches agglomérations. Des valeurs maximales de 80 ppb de O_3 et de 40 ppb de NO_2 pour la vallée sont à mettre en regard les pics de 100 ppb pour O_3 et 50 ppb pour NO_2 relevées dans les villes de Grenoble et de Lyon. Les observations de terrain vont être comparées aux données du modèle pour la campagne de mesure estivale de 2003. Cette campagne présente en effet le jeu de données le plus complet.
Quelques éléments de validation ont déjà été présentés dans le paragraphe '4.5 Cadastre des émissions.'.

Tant pour les stations urbaines que pour les stations rurales, le modèle est en bon agrément avec les mesures d'ozone. La variabilité spatiale et temporelle correspond raisonnablement aux mesures de terrain (figure 6.4).

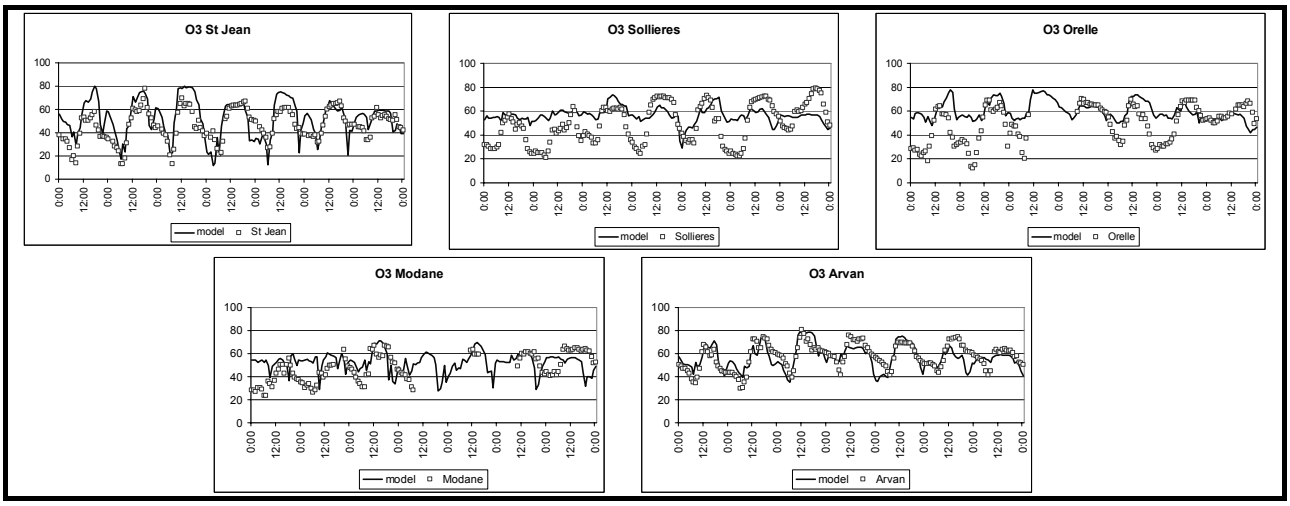


Fig. 6.4 – Mesures de l'ozone sur les différents sites comparées aux résultats du modèle sur l'ensemble de la campagne de mesure estivale 2004 de la vallée de la Maurienne.

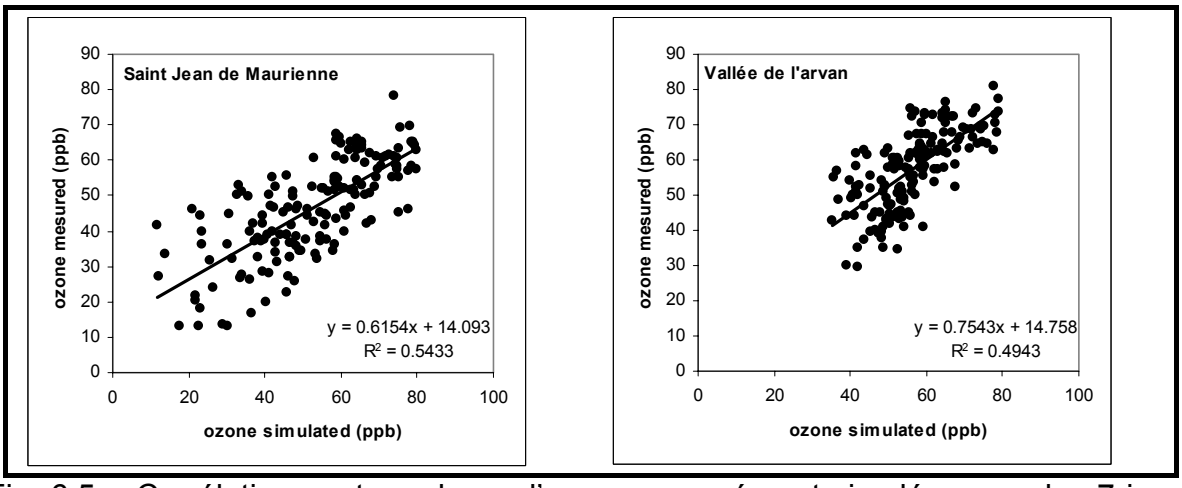


Fig. 6.5 – Corrélations entre valeurs d'ozone mesurées et simulées pour les 7 jours de la POI estivale 2003.

La figure 6.5 montre les corrélations entre les valeurs d'ozone mesurées et les concentrations simulées pour l'ensemble de la campagne de mesure.

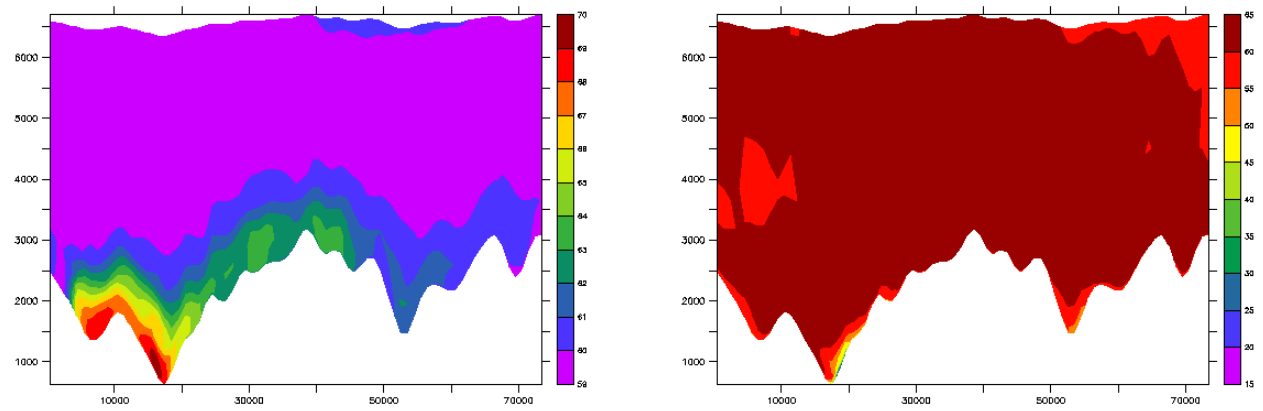
Deux sites sont présentés :

- Saint Jean de Maurienne : site urbain
- Vallée de l'Arvan : site rural

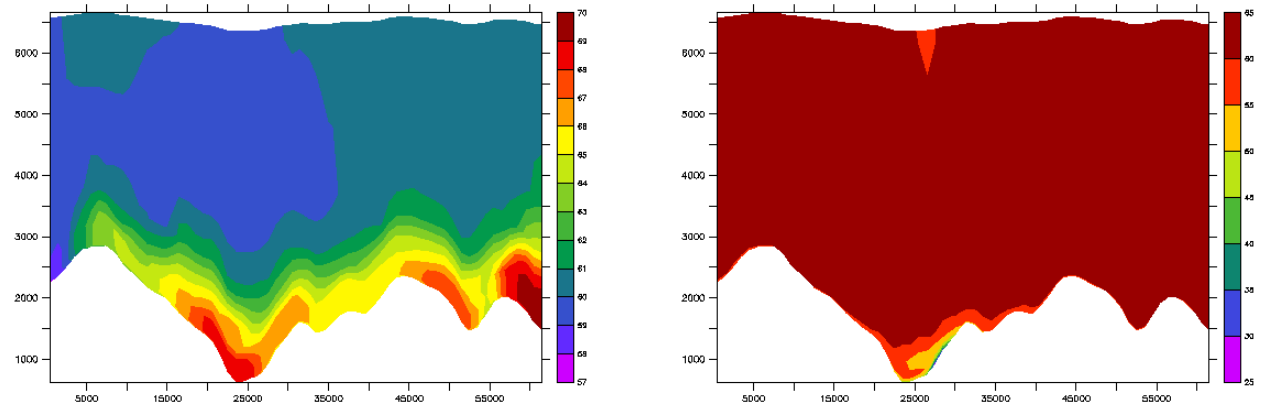
Ces deux sites montrent des coefficients de corrélation relativement élevés (respectivement 0.54 et 0.49) malgré une météorologie très variable. Ces coefficients sont plus bas que pour les simulations dans la vallée de Chamonix ($0.73 < R^2 < 0.76$) où la météo était plus constante avec seulement un passage de pluie important.

L'écart important constaté la nuit entre l'ozone simulé et mesuré sur les sites d'Orelle et de Sollières est à la fois dû à la faible résolution du modèle pour ces sites et à la paramétrisation du dépôt sec. En effet, à Orelle, toutes les voies de communication (route nationale, autoroute, voie ferrée) passent près de ce site où la largeur du fond de la vallée est inférieure à un kilomètre. Lorsque les émissions sont doublées (comme nous le verrons par la suite avec la figure 6.10) les valeurs deviennent plus réalistes : les émissions sont trop diluées dans la maille de 1km. Pour le site de Sollières, les variations de l'ozone ne sont pas causées par l'apport d'oxydes d'azote (figure 6.8) mais par son dépôt sec qui devra être mieux paramétré dans le modèle.

Les effets des sources locales sont très présents sur l'ensemble des sites où l'amplitude quotidienne de la concentration d'ozone est marquée. Nous observons ainsi la titration de l'ozone par le monoxyde d'azote dont la principale source d'émission est le transport (paragraphe 4.5 'Cadastre des émissions'). Mais cette amplitude est plus importante dans les secteurs urbains. La pollution par l'ozone ne se répartit donc pas équitablement sur l'ensemble de la vallée.
Les figures 6.6 et 6.7 présentent la concentration moyenne de l'ozone à midi et à minuit pendant les 7 journées de la campagne estivale. A midi (heure du pic d'ozone), les zones habitées dans la première partie de la vallée, sont les plus exposées. Les coupes verticales (figure 6.6) montrent une très faible propagation du panache au dessus des sommets.
A minuit (heure du minimum d'ozone), les concentrations d'ozone sont uniformément basses et autour de 20 ppb dans le fond de la vallée. Le vent moyen durant la campagne vient de l'ouest et sa force est plus importante le midi dans le fond de la vallée.



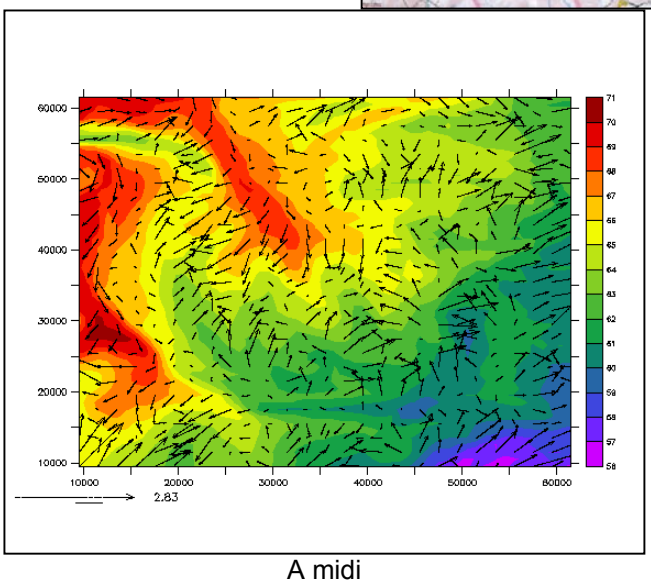
Coupe verticale (xz) du domaine à midi (à gauche) et à minuit (à droite).



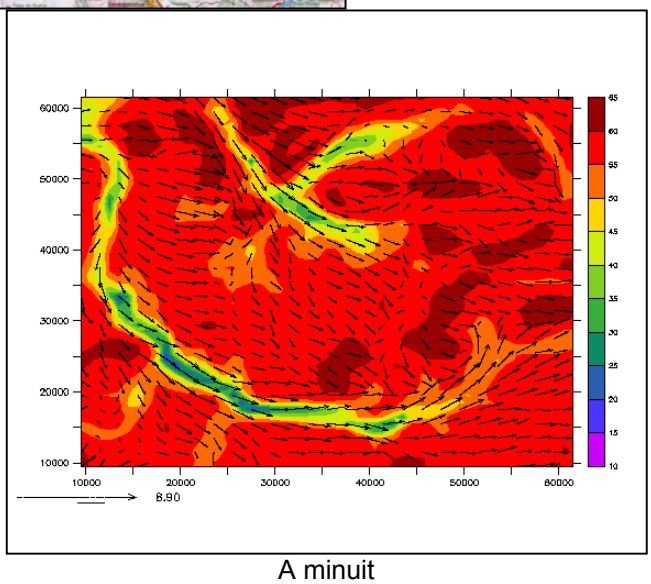
Coupe verticale (yz) du domaine à midi (à gauche) et à minuit (à droite).

Fig. 6.6 – Concentrations d'ozone (ppb) moyennes sur les 7 jours de simulation à midi et à minuit. Coupes (xz) et (yz) du domaine passant par St Jean de Maurienne.

Rappel de la topographie de la vallée de la Maurienne.



A midi



A minuit

Fig. 6.7 - Concentration moyenne de l'ozone (ppb) à midi et à minuit sur les 7 journées de la campagne estivale de Maurienne en 2003. Représentation moyenne sur les 7 jours de simulation du vent moyen au niveau du sol à midi et à minuit. Valeurs maximales : 2.83 (midi) et 6.90 $m.s^{-1}$ (minuit) – Rappel de la topographie.

Les concentrations de NO_2 (figure 6.8) conduisent à la même conclusion que pour l'ozone : seules les zones à proximité des sources présentent des concentrations plus élevées. En dehors des zones urbaines, les concentrations sont très faibles (figure 6.8). Comme pour l'ozone, la dilution des oxydes d'azote est peu importante en journée (vent faible) et les émissions nocturnes sont trop faibles pour être représentatives d'un niveau de pollution. Les niveaux maximums relevés sont de l'ordre de 40 ppb alors que la valeur moyenne horaire du seuil d'information de la population est de 200 ppb : les niveaux ne sont pas représentatifs de sites pollués.

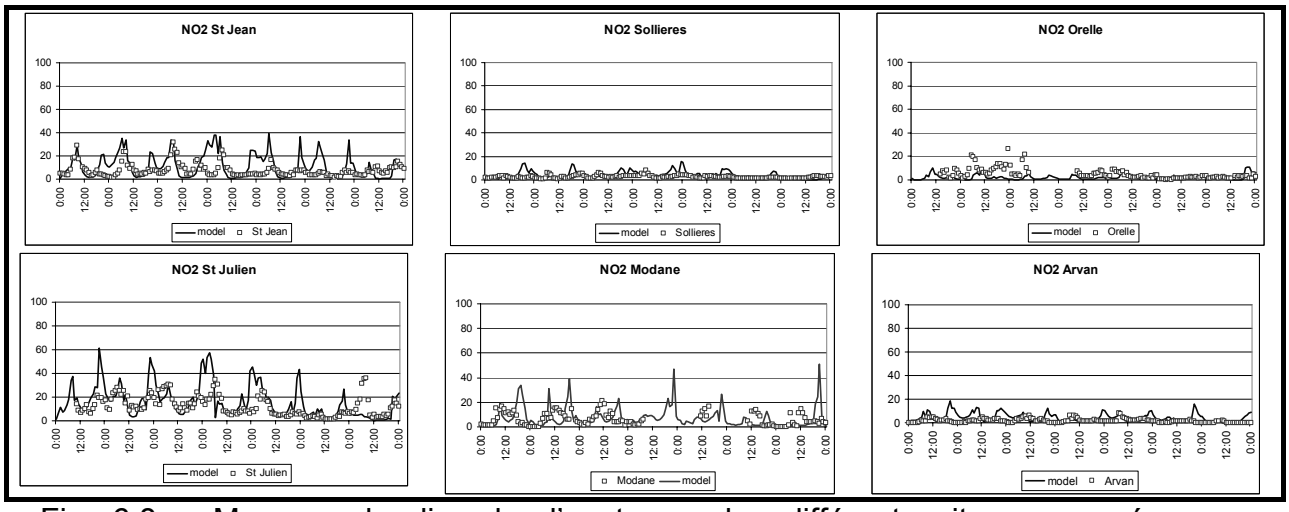


Fig. 6.8 – Mesures du dioxyde d'azote sur les différents sites comparées aux résultats du modèle sur l'ensemble de la campagne de mesures estivale 2003 de la vallée de la Maurienne.

Les concentrations de CO et de SO_2 sont relativement bien représentées par le modèle (figure 6.9) malgré une légère surestimation. A noter, que les concentrations sont très inférieures de 30 fois pour le CO et de 8 fois pour le SO_2 au seuil de recommandation de la population.

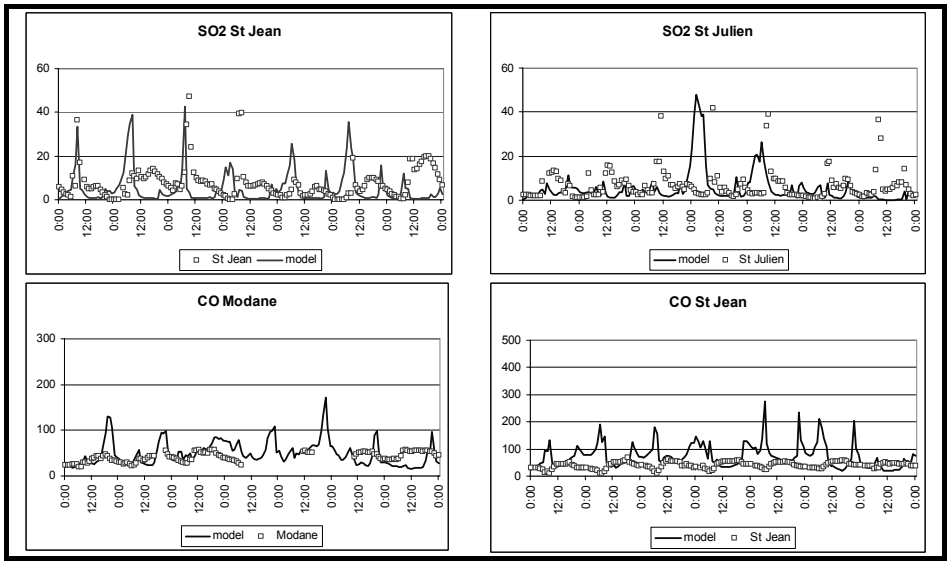


Fig. 6.9 – Mesures du dioxyde de soufre et du monoxyde de carbone sur les différents sites comparées aux résultats du modèle sur l'ensemble de la campagne de mesures estivale 2003 de la vallée de la Maurienne.

De manière générale, l'ensemble des concentrations relevées et permettant d'élaborer l'indice ATMO (Annexe 13) est éloigné du seuil de recommandation.
Dans l'hypothèse où le trafic routier serait doublé avec des conditions météorologiques identiques à celles présentées ici, les concentrations des espèces présentées ci-dessus ne subiraient pas d'importants changements (figure 6.10). Seules les concentrations sur le site d'Orelle changent significativement mais pour se rapprocher des valeurs des mesures de la campagne, ceci est dû à une résolution trop faible du modèle dans cette partie de la vallée. Une très légère tendance à la

baisse des concentrations de l'ozone est observée, ceci est dû au régime limité par les COV qui sera démontré par la suite. Par contre, les concentrations des polluants primaires augmentent légèrement.

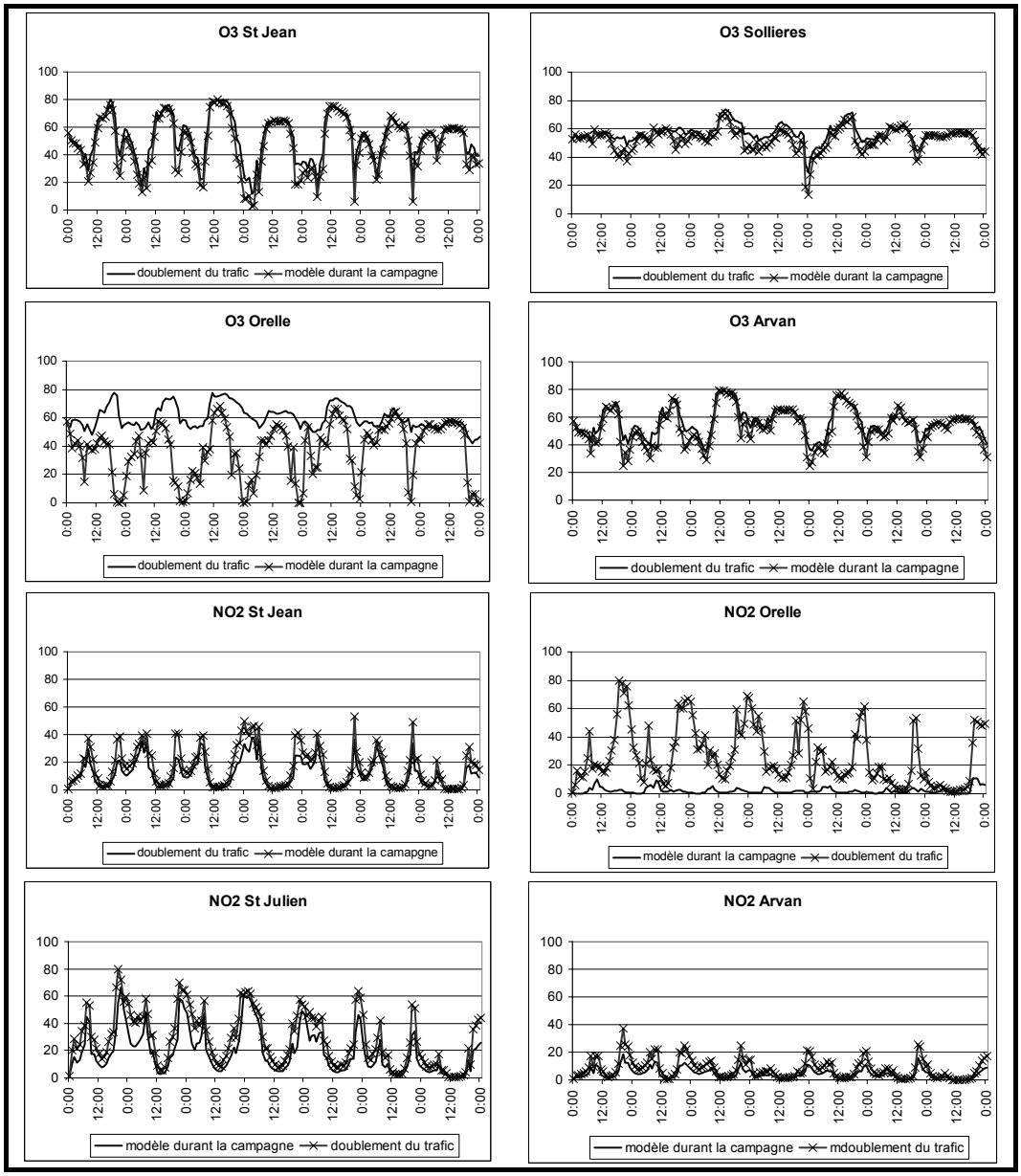


Fig. 6.10 – Concentrations d'O_3 et de NO_2 dans la vallée de la Maurienne avec une hypothèse de doublement de l'ensemble du trafic en gardant la météorologie de la campagne estivale 2003.

6.4.2 Impact régional de l'ozone

Aucun des sites de mesures n'est réellement un site de fond représentatif du niveau régional de l'ozone : les stations sont toutes dans le fond de la vallée et sont ainsi toutes soumises aux vents de vallée transportant les espèces chimiques. Le niveau régional est compris entre 60 et 80 ppb pendant la campagne (figure 6.11). Ce niveau est calculé à l'aide de la concentration moyenne de l'ozone 1000 mètres au dessus du sol sur l'ensemble du domaine de calcul avec une simulation sans aucune émission (forçage CHIMERE uniquement).

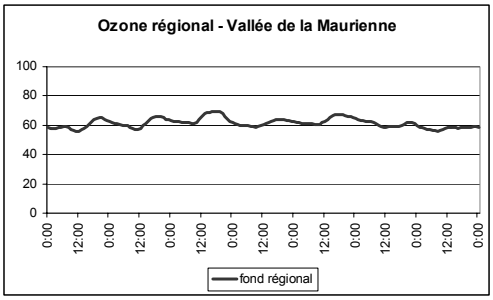


Fig. 6.11 - Concentration régionale de l'ozone lors de POI 2003 en Maurienne.

Ceci permet d'estimer l'ozone produit localement dans la vallée de la Maurienne (différence entre le fond régional et les valeurs maximales dans la vallée).

La figure 6.12 permet ainsi de préciser que sur l'ensemble des sites, la contribution de la vallée à l'ozone régional est relativement faible : les pics journaliers sont légèrement au dessus des valeurs régionales relevées aux mêmes heures. L'écart moyen observé pendant la campagne est de 3,5 ppb à l'emplacement des stations de mesure.
Ceci est confirmé par le modèle : la différence de concentration de l'ozone au niveau du sol à 14h00 entre la simulation avec les sources et sans les sources présente un écart variant de -8 à 8 ppb sur l'ensemble du domaine et de 2 ppb dans le fond de la vallée (figure 6.13). Cette différence de concentration est réalisée sur l'ensemble de la période d'étude : elle est la moyenne de chacune des journées de la POI à 14h00.

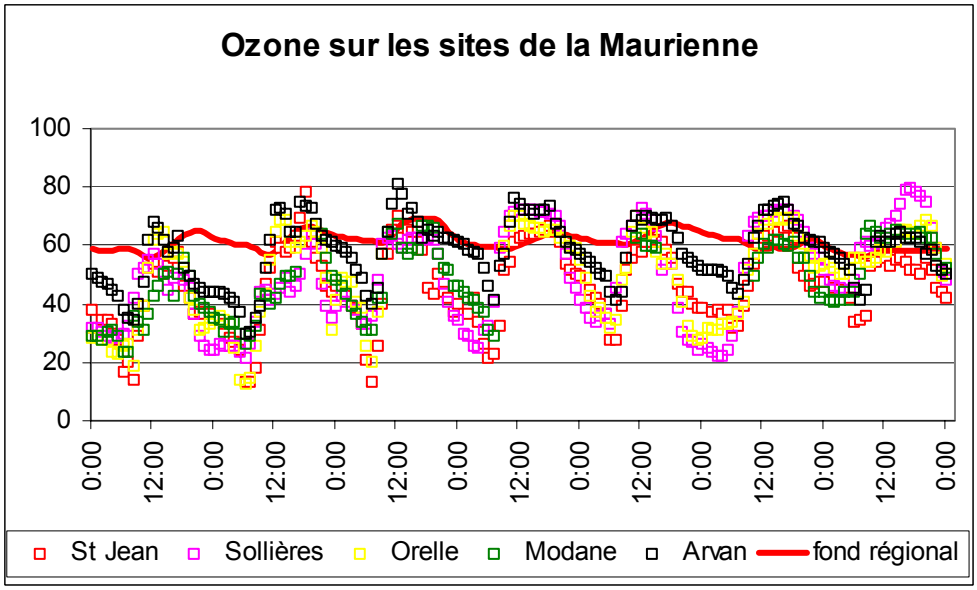


Fig. 6.12 - Comparaison entre le niveau régional de l'ozone et les valeurs des sites de la vallée de la Maurienne (ppb).

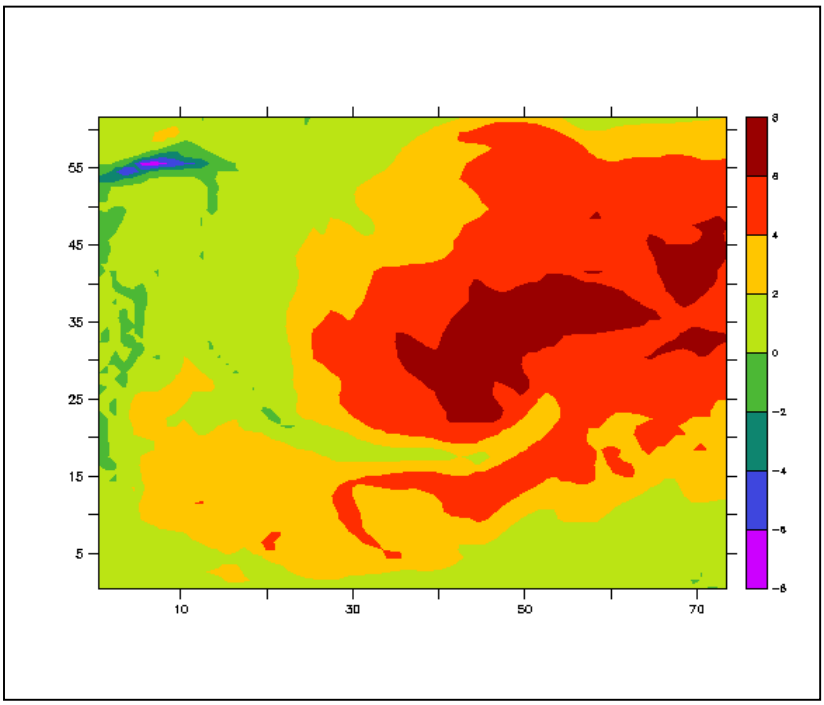


Fig. 6.13 - Moyenne de la différence de concentration de l'ozone entre les simulations avec et sans les sources d'émissions à 14h00 chaque jour de la POI estivale 2003 de la vallée de la Maurienne.

La corrélation des concentrations maximales d'ozone sur chaque site avec la concentration de fond aux mêmes heures donne un coefficient de corrélation (R^2) proche de zéro (figure 6.14). Ceci s'explique par le fait que l'ozone n'est pas exclusivement régional, mais surtout dans ce cas le coefficient de corrélation n'est pas significatif puisque les valeurs prises en compte présentent un trop faible écart.
La vallée de Chamonix, présente par contre une très forte corrélation entre les maxima quotidiens et les valeurs de fond (paragraphe 5.1 'Validation et prépondérance régionale de l'ozone').

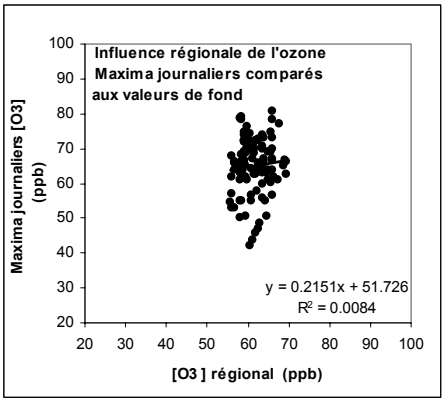
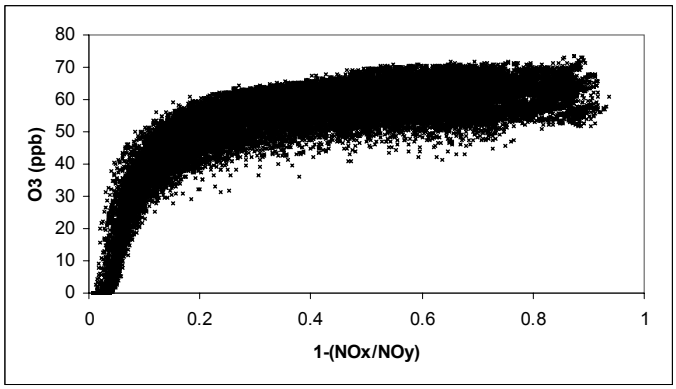


Fig. 6.14 – Comparaison entre la concentration journalière maximale de O_3 (5 sites) et la concentration de fond de O_3 à la même heure durant la campagne estivale 2003 en Maurienne.

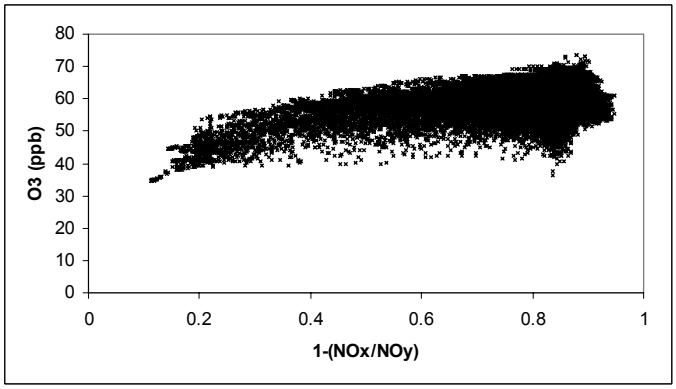
La faible contribution de la vallée à la production régionale de l'ozone (en moyenne 3,5 ppb aux heures les plus chaudes) peut être mise en évidence par la détermination de l'âge photochimique de la masse d'air [Berkowitz et al., 2004].

Les échelles de temps photochimiques se réfèrent à l'état d'oxydation de la masse d'air et au potentiel pour qu'encore d'autres processus chimiques se produisent. Un 'âge photochimique' est évalué à partir de la fraction de NOx ayant subi l'oxydation photochimique [Olszyna, 1994]. Cette quantité est liée aux produits finaux de l'oxydation de l'azote (NOz) et à tous les oxydes d'azote (NOy) par la relation NOz = NOy (1 - NOx/NOy), où 1-NOx/NOy s'étend de 0 pour des panaches jeunes (NOx ≈ NOy) à 1 pour des panaches âgés (NOx ≈ 0). Ce vieillissement de la masse d'air n'est pas induit que par des processus photochimiques, par exemple le dépôt des produits d'oxydation des NOx (tels que HNO_3) influencera la valeur du rapport 1-NOx/NOy. Un dépôt important de HNO_3 fera tendre (1-NOx/NOy) vers 0: le panache sera alors plus jeune.

Les sorties du modèle permettent d'accéder aux valeurs de NOx, NOy et NOz au niveau du sol sur l'ensemble du domaine de calcul. Ainsi, l'âge photochimique de la masse d'air est évalué sur l'ensemble d'une journée type de la campagne de mesure, le 27 Juin (figure 6.15a).



6.15a – Le 27 Juin avec l'ensemble des sources.



6.15b – Le 27 Juin sans aucune émission (chimie régionale seule).

Fig. 6.15 – O_3 en fonction de « l'âge photochimique du panache »

Ce graphique montre que plus la concentration d'ozone est élevée, plus l'âge de la masse d'air est important. Ce résultat va dans le sens d'une production régionale de l'ozone : la masse d'air est déjà chargée en ozone en arrivant au dessus de la vallée. On observe ainsi une advection d'ozone provenant du transport. La même simulation réalisée sans aucune émission (seul le forçage chimique régional est présent) confirme ce résultat : les concentrations les plus élevées d'ozone sont associées à

une masse d'air relativement âgée lors de son passage au niveau du sol dans la vallée (figure 6.15b). Mais la faible pente du nuage de points sur la figure 6.15a montre également une faible production locale : on retrouve la trace d'une masse d'air jeune et relativement chargée en ozone dans la simulation réalisée avec l'ensemble des émissions.

6.4.3 Régime de production de l'ozone

Pour développer une stratégie d'abattement de l'ozone, il est important de savoir si la production d'ozone est limitée par les oxydes d'azote ou par les composés organiques volatils (cf. chapitre 1 'Photochimie de l'ozone troposphérique à méso échelle'). Les résultats du modèle, tant pour la dynamique que pour la chimie, autorisent l'étude d'indicateurs photochimiques dans la vallée de la Maurienne. Les valeurs de NOy avec des scénarios faisant varier les émissions de COV et de NOx permettent de distinguer si le régime est limité par les COV ou par les NOx. Cette étude est semblable à celle menée pour la vallée de la Maurienne et décrite dans l'article du chapitre 5, section 5.2.2.

Trois simulations sont réalisées afin d'étudier le régime de production de l'ozone. Elles sont toutes basées sur la météorologie et l'inventaire des émissions du 27 Juin 2003. La simulation B, correspond au 27 Juin. La simulation N est réalisée avec une réduction arbitraire de 50% des émissions des oxydes d'azote. Enfin, les résultats de la simulation V sont obtenus avec une réduction arbitraire de 50% des émissions de composés organiques volatils. Un récapitulatif des trois simulations est présenté dans le tableau 5.2.

	Date	Durée	Emissions
Simulation B	27 Juin 2003	24 heures	Toutes
Simulation N	27 Juin 2003	24 heures	Simulation B – 50% des émissions de NOx
Simulation C	27 Juin 2003	24 heures	Simulation B – 50% des émissions de COV

Table 5.2 - Simulations pour déterminer le régime de production de l'ozone.

Le 27 Juin est une journée ensoleillée représentative de la campagne estivale de mesures (tableau 5.1), avec des niveaux de pollution moyens.

L'indicateur considéré est NOy en fonction de la différence d'ozone (NOy=NOx+HNO_3+PAN) [Milford et al., 1994]. Ces indicateurs ont été testés avec de nombreux modèles et sur des sites très différents comme le Mont Cimone, la plus haute montagne de la chaîne apuane au nord de l'Italie [Fischer et al., 2003], à Chamonix [Brulfert et al., 2004] , à Paris [Sillman, 2003] où à Grenoble [Couach et al., 2004].

Le raisonnement pour l'utilisation de NOy comme indicateur est basé en partie sur l'impact d'une météorologie stagnante sur la sensibilité aux NOx et aux COV. Une météorologie stagnante est associée à des concentrations élevées de NOx et de COV. Alors NOy provoque une augmentation de la durée de vie des NOx et des COV, avec comme résultat que le vieillissement du panache urbain demeure dans le régime sensible aux COV plus longtemps. Par contre, avec une dispersion plus importante et moins de NOx, les COV et les NOy en vieillissant dans le panache urbain, deviendront plus rapidement sensibles aux NOx.

La figure 6.16 illustre la sensibilité aux NOx et aux VOC pour les différentes simulations (simulations N et C) sur le fond de la vallée. Seules les mailles du terrain ayant une altitude inférieure à 1500m (asl) sont prises en considération pour inclure l'ensemble des sources anthropiques. Un changement de la concentration de l'ozone avec une réduction des émissions de COV (simulation C) ou des NOx (simulation N) dans le domaine de calcul est observé. Les valeurs positives représentent les lieux où par une diminution des émissions, une diminution de l'ozone est obtenue. Les valeurs négatives indiquent, quant à elles, les lieux où une diminution des émissions entraîne une augmentation de la concentration de l'ozone.

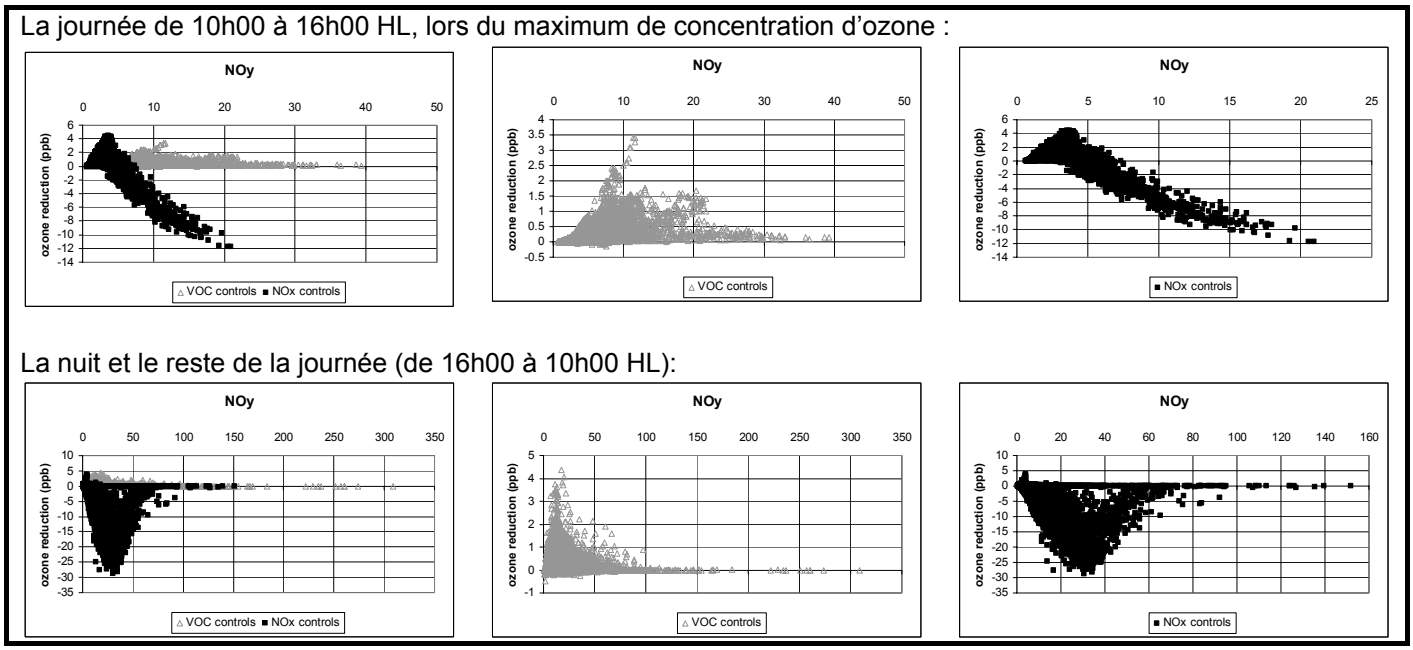


Fig. 6.16 - NOz et différence de concentration d'ozone avec une réduction de 50% des COV ou des NOx, le 27 Juin 2003 dans la vallée de la Maurienne.

Ces résultats démontrent que la production de l'ozone est limitée par les COV, de jour comme de nuit. La variation de concentration de l'ozone est beaucoup plus sensible à une réduction des composés organiques volatils. A noter, qu'au cours de la journée, pour des concentrations de NOy très faibles (inférieures à 7ppb) le régime est limité par les COV et les NOx. Différents essais ont été réalisés en multipliant ou divisant l'ensemble des émissions jusqu'à un facteur 10 : le régime photochimique reste contrôlé par les composés organiques volatils.
Cette conclusion diffère de ce qui est généralement observé dans les vallées. L'ozone de l'agglomération de Grenoble (convergence de 3 vallées) est contrôlé par les émissions de NOx [Couach et al. 2004]. La partie nord de la vallée du Po (incluant Milan) est aussi contrôlée par les NOx [Martilli et al., 2002]. Par contre, comme cela a été démontré dans le chapitre 5, les simulations effectuées dans la vallée de Chamonix montrent un régime limité par les composés organiques volatils.

Différentes études ont révélé que dans les zones densément peuplées d'Europe du nord, le régime de production de l'ozone est plus facilement sensible aux émissions de composés organiques volatils qu'aux émissions d'oxydes d'azote. Cette situation en Europe du nord contraste avec les observations du sud de l'Europe et d'une

partie des Etats-Unis où l'ozone se retrouve souvent plus sensible aux NOx qu'aux COV [Chameides et al., 1998; Sillman, 1995b; Staffelbach et al., 1997].
La localisation du maximum de réduction de l'ozone (réduction de plus de 15 ppb avec 50% des émissions de COV) indique, comme pour la vallée de Chamonix, que les axes routiers dans le fond de la vallée sont les plus sensibles (figure 6.17).

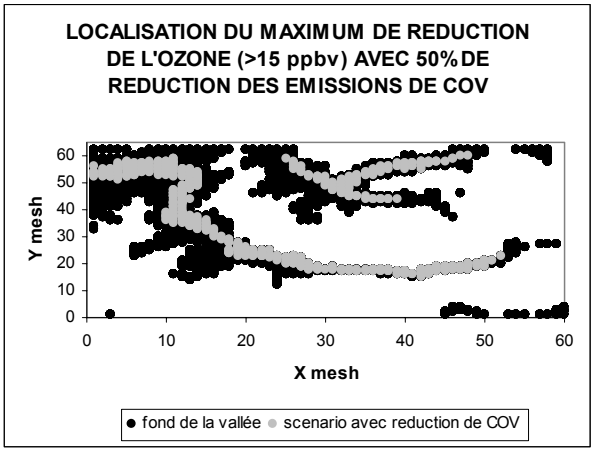


Fig. 6.17 – Localisation du maximum de réduction de l'ozone (>15 ppbv) avec 50% de réduction des émissions de COV. Le fond de la vallée est représenté par les points du domaine qui ont une altitude inférieure à 1500 m asl.

Mais la réduction n'est pas constante durant la journée (figure 6.18), elle est plus importante le matin entre 6h00 et 12h00 (entre 2 et 4 ppb) et très faible le restant de la journée et la nuit avec une réduction inférieure à 1ppb.

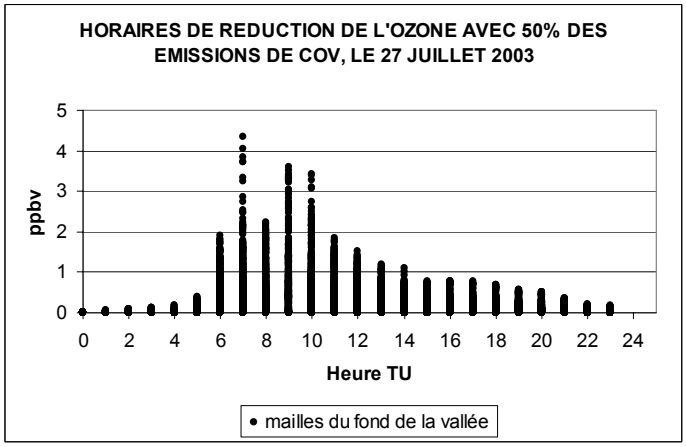


Fig. 6.18 – Horaires de réduction de l'ozone avec 50% des émissions de COV, le 27 Juin 2003.

6.4.4 Indicateur hybride pour déterminer les sites de production/consommation l'ozone

Comme cela a été présenté dans l'article du paragraphe 5.2.2, un nouvel indicateur est introduit pour déterminer les sites de production et/ou de consommation de l'ozone.
Les sites de production de l'ozone peuvent être différents des sites avec de fortes concentrations d'O_3 : c'est un polluant secondaire soumis au transport et à la

déposition. Ainsi, afin de caractériser des scénarios de réduction de l'ozone il est plus important d'analyser les sites et les moments où l'ozone est produit plutôt que la concentration. Par exemple, un important site de production de l'ozone exposé à un vent constant ne sera pas associé à des concentrations élevées. Le vent déplacera la masse d'air et diluera l'ozone. Avec un vent constant, il est possible de localiser l'émetteur en analysant les concentrations du panache formé et en en retrouvant ainsi l'origine. Mais avec un système dynamique comme celui présent dans les vallées il est nécessaire d'utiliser un autre indicateur.
Ainsi, un indicateur hybride développé à partir d'une variable numérique et de la concentration est développé.

La concentration de l'ozone résulte des contributions du transport par le vent, de la diffusion turbulente, du dépôt sec, des émissions et de la contribution chimique (équation 6.1). Les émissions ne sont pas présentes dans le cas d'un polluant secondaire.

$$\frac{\partial[O_3]}{\partial t} + U_i \frac{\partial[O_3]}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\partial(K_{jj}[O_3])}{\partial x_j}\right) - \left(\frac{v_d}{(\Delta z)_g}\right)\frac{\partial[O_3]}{\partial x_i} + W_{O_3} \qquad \text{(éq. 6.1)}$$

A l'instant *t* et à chaque emplacement **x**, $[O_3](\boldsymbol{x},t)$ est la concentration de l'ozone, $U(\boldsymbol{x},t)$ *la* vitesse, $K_{jj}(\boldsymbol{x},t)$ le coefficient de diffusion turbulent, $v_d(\boldsymbol{x},t)$ *la vitesse de dépôt*, $W_{O3}(\boldsymbol{x},t)$ le taux de production net de O_3. $(\Delta z)_g$ $(\boldsymbol{x},t)$ est la hauteur de la maille au niveau du sol.

La contribution nette de la chimie pour la production de l'ozone est:

$$W_{O_3} = P_{O_3} - L_{O_3}[O_3] \qquad \text{(éq. 6.2)}$$

Avec P_{O3} le taux de production et $L_{O3}[O_3]$ le taux de consommation de l'ozone.

W, le taux de réaction chimique (production-consommation) est calculé explicitement à chaque pas de temps t en chaque maille **x** du domaine et pour chaque espèce chimique, dont l'ozone. Ainsi, la contribution de la photochimie peut être identifiée en espace et en temps et avec la résolution de la grille de calcul. Le taux de production W intègre la production et la consommation : W peut prendre des valeurs positives ou négatives.

ø est défini à partir du taux de réaction intégré sur une heure divisé par la concentration :

$$ø(\mathbf{x},t) = \frac{\int_{t-1/2hour}^{t+1/2hour} W_{O_3}(\mathbf{x},\tau)\,d\tau}{[O_3](\mathbf{x},t)} \qquad \text{(éq. 6.3)}$$

Des valeurs positives élevées de ø déterminent les lieux de production nette de l'ozone, et des valeurs négatives les lieux de consommation nette.

La vallée de la Maurienne est globalement consommatrice d'ozone, des valeurs négatives de ø sont attendues. Un indicateur similaire à celui présenté dans

l'équation 6.3 mais construit sans l'intégration au numérateur est un temps caractéristique d'augmentation ou de diminution de la concentration d'ozone. ø complète W_{O_3} dans l'analyse en temps et en lieu des sites de production ou de destruction de l'ozone. Pour une valeur de W_{O_3}, différentes valeurs de ø peuvent être obtenues suivant la concentration de O_3. Avec une faible concentration d'ozone, la masse d'air est potentiellement plus capable de produire ou de consommer l'ozone à cause de la présence potentielle des NOx, donc $|ø|$ est élevée. Une masse d'air ayant une concentration élevée d'ozone sera moins réactive car la concentration des précurseurs de la consommation de l'ozone est moins importante, donc $|ø|$ est faible. Des valeurs élevées de $|ø|$ mettent en avant des sites où la consommation de l'ozone est plus rapide donc plus efficace. Les maxima de W_{O3} et de ø peuvent différer l'un de l'autre (cf. paragraphe 5.2.2).

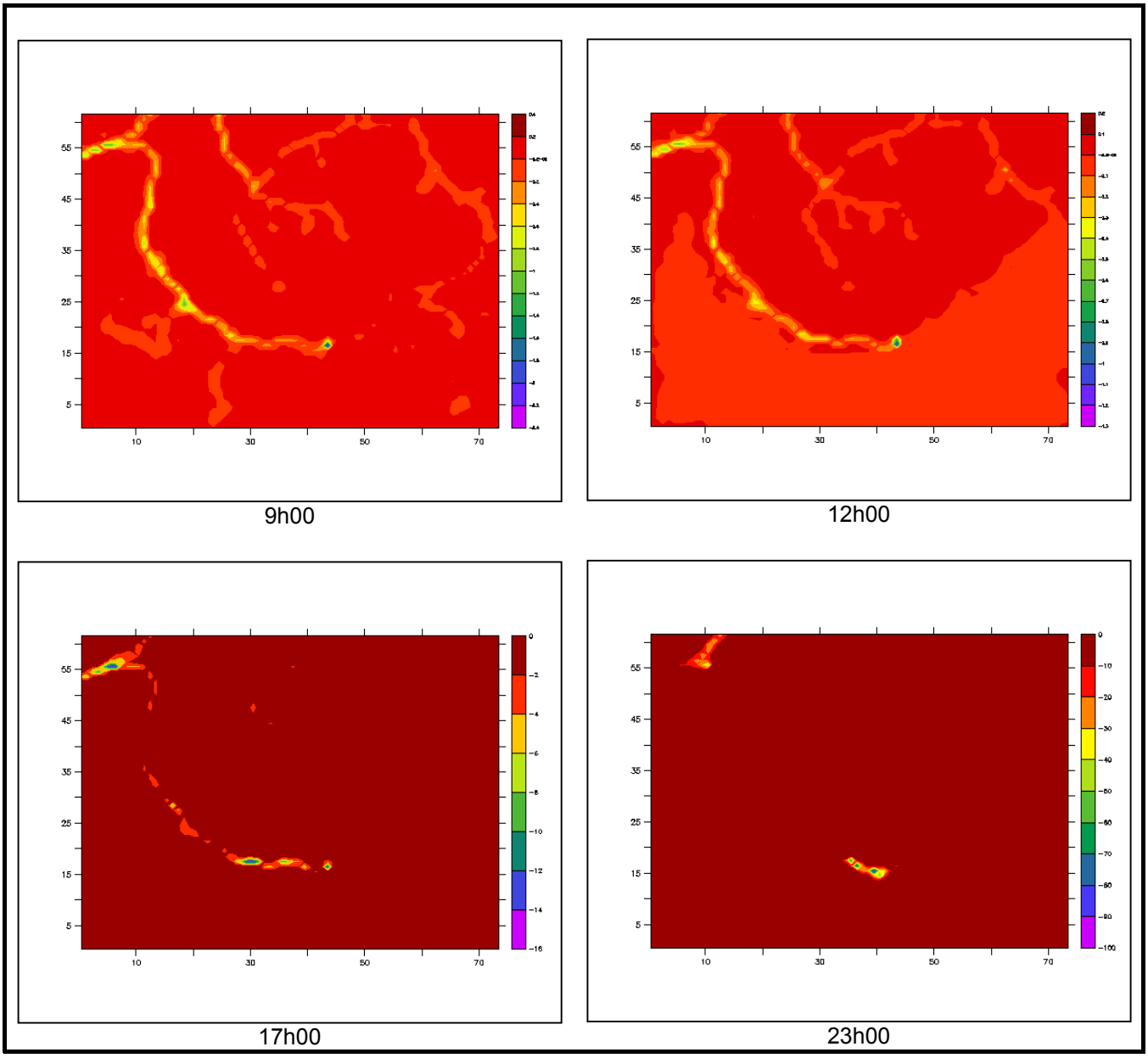


Fig. 6.19 – Valeurs de ø sur le domaine de simulation au niveau du sol, le 30 Juin dans la vallée de la Maurienne.

Comme pour la vallée de Chamonix les valeurs de ø sont les plus élevées et sont négatives dans le fond de la vallée, le long de l'axe de circulation. Les valeurs fortes sont par contre moins localisées et varient en fonction de l'heure de la journée (figure 6.19)
Les valeurs négatives indiquent, comme pour la vallée de Chamonix, que le site est globalement consommateur d'ozone. Ceci est aussi justifié par la prépondérance régionale de l'ozone sur le site (paragraphe 6.4.2).
ø montre aussi que les principales villes de la vallée ne produisent pas d'ozone et que l'axe routier est le principal consommateur.
A la vue des valeurs de ø qui restent constamment négatives de jour comme de nuit pendant l'ensemble de la campagne de mesure, aucun scénario de réduction de l'ozone ne peut être joué.

6.5 Conclusions

Le système dynamique présenté est typique d'une vallée et ne diffère pas de celui observé dans la vallée de Chamonix : des vents de pentes et de vallée sont observés et conditionnent le déplacement de la masse d'air et donc, en partie, l'évolution des polluants.
Comme pour la vallée de Chamonix, la vallée de la Maurienne présente un régime de production de l'ozone limité par les composés organiques volatils. La vallée de la Maurienne se comporte globalement comme un consommateur d'ozone : seule une faible production (en moyenne 3,5 ppbv) est constatée aux heures les plus chaudes. Un scénario de doublement des émissions du trafic ne change pas ces conclusions.
L'indicateur ø montre aussi que les principales villes de la vallée ne produisent pas d'ozone et que l'axe routier est le principal consommateur.

Articles

Article 1

Atmospheric emission inventory of Maurienne valley for atmospheric numerical model

Minor revisions asked for Science of the Total Environment

ATMOSPHERIC EMISSION INVENTORY OF MAURIENNE VALLEY FOR ATMOSPHERIC NUMERICAL MODEL

Minor revisions asked for Science of the Total Environment

Guillaume Brulfert[a*], Jean-Pierre Chollet[a], Bernard Jouve[b], Hervé Villard[b]

[a]Laboratory of Geophysical and Industrial Fluid Flows (University J. Fourier, INP Grenoble, CNRS), BP53, 38041 Grenoble cedex, France

[b]Air de l'Ain et des Pays de Savoie, Air Quality Agency, 430 rue de la Belle Eau, Z.I. Landiers Nord, 73000 Chambéry, France

*Corresponding author. Tel.: 0033-4-76-82-50-75; Fax: 0033-4-76-82-70-22; guillaume.brulfert@hmg.inpg.fr

Abstract

Within the framework of an air quality study of the French alpine valley (POVA program), an atmospheric emission inventory concerning major pollutants: CO, NOx, SO_2, CH_4, particles (PT) and Non Methane Volatile Compounds (NMVOC) was carried out. This inventory has a spatial resolution of 1 km^2 and is established for the reference year 2003.
The duality of cohabitation of economic activities and the Vanoise national park makes the Maurienne valley a sensitive site, particularly representative of the problems of sustainable development in alpine area, whose air pollution is one of the most important aspects.
The area, which covers 4,588 km^2, is an alpine valley sensitive to air pollution due to emission sources (traffic, industries, private heating...), morphology (a narrow valley surrounded by high ridges), and local meteorology (temperature inversions and slope winds).
As expected, the result which includes both biogenic and anthropogenic sources shows large emissions of pollutants that are mainly due to the presence of highways and industries around. Two emission inventories are developed: one with emission factors carried out by CORINAIR (from European Environment Agency) and another one with emission factors by BUWAL-OFEFP (from Swiss Agency for the Environment, Forests and Landscape). The inventories are then compared thanks to concentrations calculated from a numerical model. Computations are made for an intensive field observation period from 25 June to 2 July 2003.

Keywords: atmospheric emission inventory; emission factors; hourly variation of emissions; non-methane organic volatile compounds (NMVOC); photochemistry model.

1. Introduction

Air pollution modelling is a powerful tool capable of assisting policy makers in developing abatement strategies to reduce pollutant emissions and improve air quality. One of the most crucial data set needed to initiate chemical and photochemical reaction mechanisms included in the model is the emission inventory. In fact, the precision with which the emission scenario is generated can be considered as one of the major limiting steps in performing valid simulations of the emissions fields for the primary and secondary pollutants.
Since the beginning of the eighty's, some anthropogenic and biogenic emission inventories have been carried out, mainly in the most industrialized countries. These inventories generally cover large areas like Europe (OECD, 1990; Veldt, 1991; Lenhart and Friedrich, 1995) or the

United States (Voldner et al., 1980; Clark, 1980; Lamb et al., 1987 and 1993) and are used to perform large-scale transport modelling. More recently, other modelling programs have focused on pollutant dispersion and ozone emission on regional or more local scales (Ponche et al., 1998, 2000; Khatami et al. 1998; Cros et al., 2004), most of them with CORINAIR methodology (e.g. Aleksandropoulou and Lazaridis, 2004). There are also emission inventories for air quality modelling in mountainous area but in valley significantly broader than Maurienne (Sturm et al., 1999; Couach et al., 2003).

There is now a growing concern over atmospheric pollution impact on public health. Following the accident in the Mont-Blanc tunnel on 24 March 1999, international traffic between France and Italy was stopped in the Chamonix valley (France). The heavy-duty traffic (about 2,130 trucks per day) has been diverted to the Maurienne Valley, with up to 4,250 trucks per day. Within the framework of the POllution in Alpine Valleys project (Jaffrezo et al., 2004) measurement campaigns were undertaken for several one week campaigns. Modelling in POVA should help to explain the process leading to episodes of atmospheric pollution, both in summer and in winter. The general topics of the program are the comparative studies of air quality and the modelling of atmospheric emissions and transport in these two French alpine valleys before and after the reopening of the tunnel to heavy-duty traffic in order to identify the sources and characterize the dispersion of pollutants. The program combines 3D modelling to field campaigns in order to study the impact of traffic and local development scenarios.

Bottom-up and top-down methodologies are combined (depending on available data) to cartography emissions with a yearly resolution. The emissions are then distributed for modelling at the hourly level by taking account of the season and the day of the week. The corresponding software as been designed in order to update the emission inventory as easily as possible. Therefore, pollution evolution may be documented year after year. Abatement scenarios may be built by appropriately changing vehicle park characteristics, traffic, industrial activities. The easy updating applies also to emission factors whose values are expected to be improved in the future thanks to a better knowledge of emissions.

After a description of the Maurienne valley, we will make a report on the carrying-out of two inventories with emission factors by CORINAIR and OFEFP: species, spatialization methodology and emission sources. Then the two inventories will be used and after disintegrations (with time and according to chemical species) results from photochemical model will be analyzed by comparing with the measurements of the summer 2003 intensive period of POVA observations.

The Maurienne valley noticeably differs from sites considered in most of emission inventory studies where urban contributions are strong. Because of the narrowness of the valley, sources have to be described at a rather fine length scale. Inhabitants and industrial activities concentrate in limited area along the bottom of the valley. A large part of the domain of interest is covered with forests and pastures.

Finally, results from an air quality model of the Maurienne valley are considered since the emission inventory is designed to be used as an input to such a model and the emission fluxes cannot be compared to measurements contrary to concentrations computed from modelling to be examined side by side with POVA data.

2. The Maurienne valley emission inventory.

2.1. Area of interest

The Maurienne valley (130 km) is a typical arc-shaped (Fig. 1) alpine and mountainous area located along the border between France and Italy. The general orientation

of the valley (after Saint Jean de Maurienne) is globally West-East. The entrance is wide and the valley is closed at its East end by Mont Cenis pass at 2081 m a.s.l. (to Italy). Altitude of the bottom of the valley progressively increases from Saint Jean de Maurienne (550 m a.s.l.) to Sollières (1340 m a.s.l.). Its width varies from a few ten meters at Orelle to 3 kilometres at Sollières.

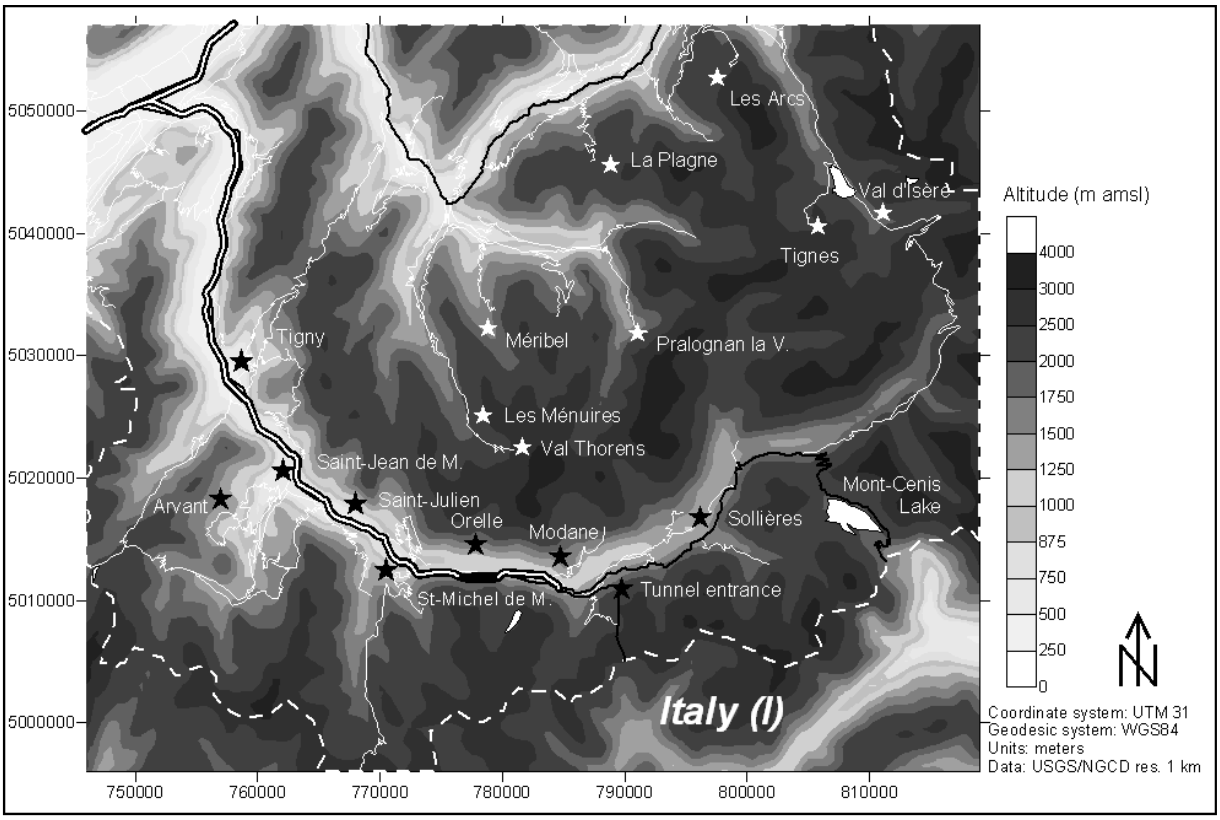


Fig. 1. Maurienne valley. Black stars indicate measurement sites and white stars ski resorts. Vanoise national park (peripheral and central zone) extends from a line across Méribel-Val-Thorens, Modane to the east of the domain.

The center of the area (45.33°N, 6.6°E) is at approximately 150 km from Lyon (France) and from Geneva (Switzerland) and 100 km from Torino (Italy).
Sixty-three municipalities lie in the valley from Aiton to Iseran pass, with 42,000 inhabitants (INSEE, data of census 1999). The largest towns are:

- Saint Jean de Maurienne: 15,666 inhabitants.
- Saint Michel de Maurienne: 5,670 inhabitants.
- Modane: 6,547 inhabitants.

The population density is 44 inhabitants per km^2. An important part of the population lives in the bottom of the valley where most economic activity (including industries and main roads) is located. Eighty per cent of the labor force works in service industries, 15% in industries and 5% in agriculture. Thirteen hundred employees work in the metallurgical industries and more than 300 employees in chemistry. Road network is developing thanks to some twenty ski resorts and the connecting passage to Italy via the Fréjus tunnel (main road RN6, motorway A43). One year after the Mont-Blanc tunnel was closed, road traffic had doubled with 8,000 vehicles per day, including 5,000 heavy-vehicles.

Road traffic is not the only reason for air quality problems in the valley: industrial plants are located around 3 main places:

- ELF-ATOCHEM: phosphor chemistry at Epierre (25 km from Saint Jean de Maurienne when going to Tigny) and amines synthesis and organic solvents at La Chambre (13 km from Saint Jean de Maurienne when going to Tigny).
- PECHINEY: aluminium chemistry (Saint Jean de Maurienne).
- METALTEMPLE: smelting works (Saint Michel de Maurienne).

Vegetation is relatively dense (Fig. 2). Mountainous slopes are devoted to a residual agriculture and above all full nature tourist activities. The Vanoise national park (peripheral and central zones) extends from a line across Méribel, Val-Thorens, Modane to the east of the domain; it is the first French park created in 1963. This duality makes the Maurienne valley a sensitive site, particularly representative of the problems of sustainable development in alpine area, with air quality as an important challenge.

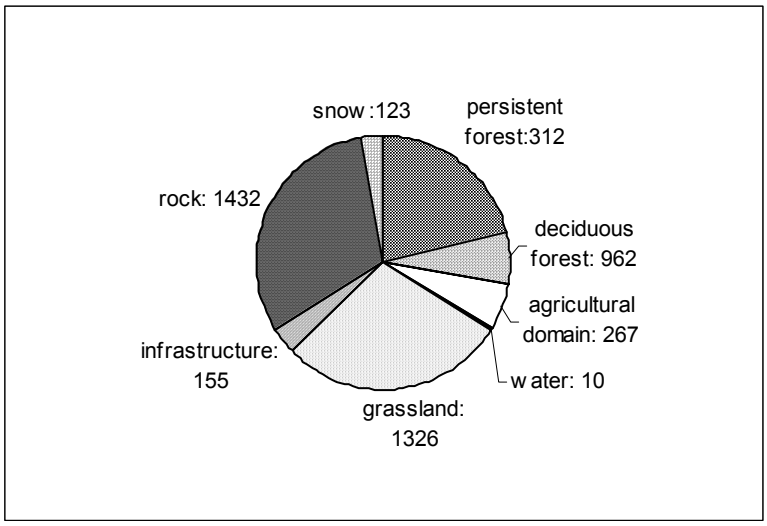


Fig. 2. Land use in the Maurienne valley (km^2).

2.2. Reference year and spatial resolution of the emission inventory

The year 2003 has been chosen as reference year and all the data which have been gathered in order to build the emission inventory are related to this period. However, when data were missing for this time span, data from the year 2001 were used. Considering the domain for the modelling work of the air quality (74 * 62 km), the spatial resolution was chosen to be 1km in order to be the same as the resolution of the chemistry model in '4.1. Model for simulation'. One of the primary task was to locate all the emission sources and to determine the spatial emission distributions in order to finally draw up emission maps for each species or group of compounds, for different time resolutions (yearly or hourly emissions). This was achieved by using Geographic Information Systems (GIS). These GIS have also been used to settle the land use and geographic coverage of the domain.

2.3. The different species of the emission inventory

All the major compounds emitted both by anthropogenic natural sources (mainly forests and grassland) are considered. They are necessary and sufficient to model atmosphere chemistry. The emission inventory of anthropogenic and biogenic emissions of NOx and NMVOC makes it possible to model ozone chemistry at mesoscale. Emissions from

anthropogenic sources mainly result from the use of different fossil fuel types and from solvent evaporation. The levels and composition of these emissions depend on several main parameters such as combustion processes, temperature, filtration devices etc. (combustion) and on the conditions of use and recovering procedures, when they exist (solvents). Finally, the compounds in our emission inventory are: sulphur dioxide (SO_2), nitrogen oxides (NOx), carbon monoxide (CO), methane (CH_4), non methane volatile organic compounds (NMVOC) and particles. Contrary to most of emission inventories, methane is explicitly considered since being a precursory gas of ozone when NOx concentration and solar exposure are high enough. The NMVOC come both from natural (vegetation) and anthropogenic sources. Due to the wide range of emitted volatile organic compounds (VOC), individual species cannot be taken into account. Disintegration of VOC for the purpose of modelling will be explained in section '4.2 NMVOC disintegration for RACM'. Particles are not yet taken into account in chemistry modelling.

2.4. Spatial distribution of emissions

The main problem arising in such a study is due to the need to collect a very large number of data of many different origins and organized in quite different ways. Data come from different levels: national, regional and local administrations and offices, private and public companies for some particular sources. Primary data generally correspond to activity measurement associated to road traffic, private heating, industrial production. In order to be used as an input of the atmosphere chemistry model, they have to be processed to produce species mass fluxes. The methodology for spatialization proposed and developed in several emission inventories (Ponche et al., 1992, 1993, 1995; Khatami, 1998) is summarized in figure 3.

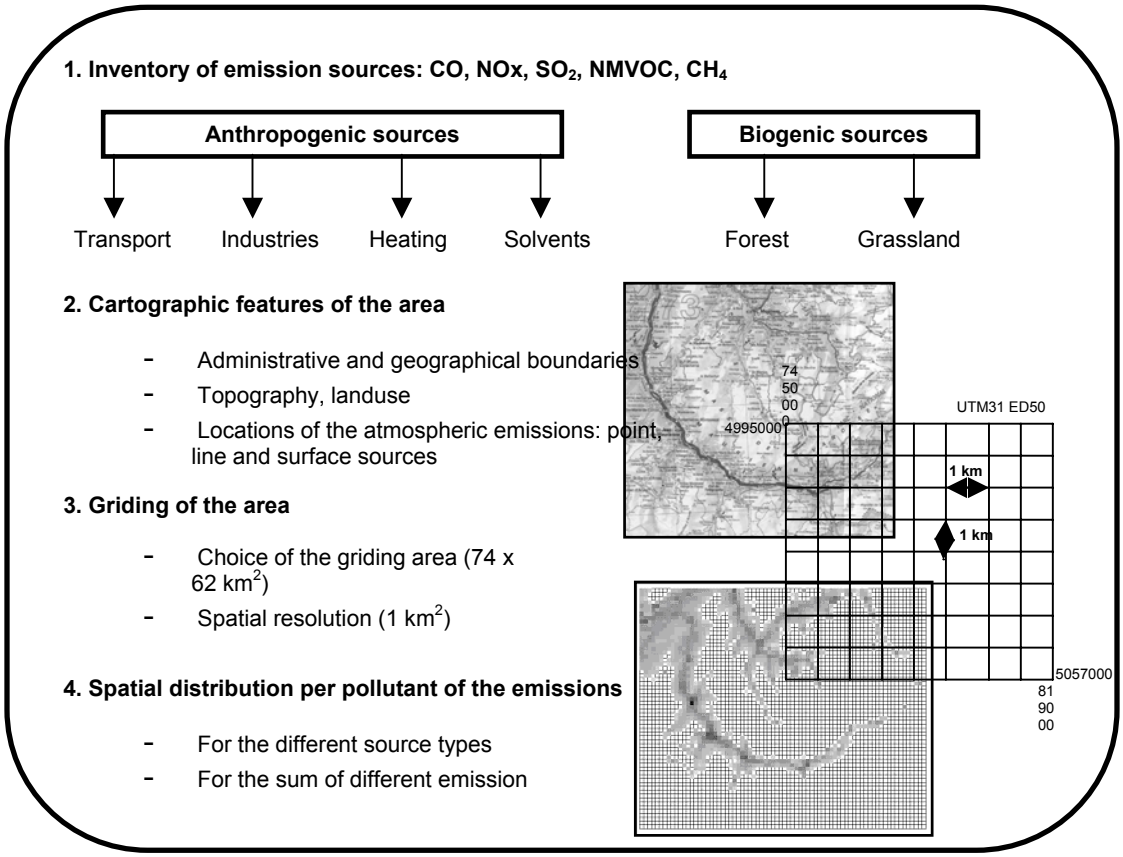


Fig. 3. Methodology for the spatialization of atmospheric emissions.

2.5. Classification of the emissions sources

The classification includes both natural and anthropogenic sources. Although the anthropogenic sources represent the main part of the atmospheric emissions, the natural sources can not be ignored, especially when their contributions to the NMVOC emissions are considered. The sources were split into 4 main categories, according to their origins:

- The biogenic emission sources which include emissions from forests and grassland (NMVOC).
- Emissions from the service sector which include emissions from public and private administrations and services (hospitals, public offices…) for which there is energy consumption. The contribution of individual housing (heating, warm water production) is taken into account.
- Emissions due to transport which include road traffic (light and heavy-vehicles, motorbikes) out of and in the cities.
- Emissions due to the industrial activities.

Whereas the above classification was mostly used for data collection, the emission inventory was built by considering a different classification based on the geometrical characteristics of the different types of sources. In this way, we have distinguished three types of sources:

- Point sources: large amount of pollutants are emitted from very small and well-located areas (small factories, boilers, gas stations).
- Line sources: take into account the emissions of road traffic.
- Surface sources: consider all the sources which are not included in the two previous categories (forest, grassland, important factories, use of solvent by population).

All the classes of the emission inventory are given in table 1. Rail traffic is important in the valley but does not contribute to emissions since being electrically powered.

Anthropogenic sources				**Biogenic sources**	
Point and area sources		**Road transport sources**			
Commercial boiler	02 01 03	Heavy vehicles	07 03 00	Forest	11 02 00
Residential boiler	02 02 02	Light vehicles	07 01 00	Grassland	11 04 00
Domestic solvent	06 04 08	Motorbikes	07 05 00		
Industries	03 01 03				

Table 1. Classes of the emission inventory with corresponding SNAP code.

2.6. Evaluation method of sources

2.6.1. Heating emissions

The heating of housing and industries as well as the production of hot water contribute to the emission of pollutants. Inhabitants and industries in the valley preferentially use fuel. The emissions from heating were spatially distributed within the population (INSEE data of census 1999).

2.6.2. Domestic solvent emissions

Emission of domestic NMVOC (mostly solvents) is very difficult to estimate. Each person is a potential emission source; the CORINAIR (CORINAIR, 2003) gives an emission of 2.6 kg/year/inhabitant and 1.1 kg/year/inhabitant for the OFEFP. The emissions were then spatially distributed within the population (INSEE data of census 1999).

2.6.3. Industrial emissions

In this category all the major stationary combustion and production installations are considered. The point sources are defined according to the emissions levels of SO_2, NOx and VOC's or according to the energy consumption. In France the point sources were listed by the authorities to recover taxes on the SO_2 and NOx emissions. Therefore these large emission sources are generally well identified and located.

2.6.4. Traffic emissions

Road traffic is one of the most significant anthropogenic sources of NOx and NMVOC. To perform this part of the emission inventory, we had to make several assumptions according to the characteristics of the traffic. Two types of traffic are distinguished: urban and non-urban. Apart from the cities, all the roads where considered as line emission sources while in the cities, due to the dense network of streets, these sources have been classified as surface sources. Even the vehicles have been divided into several categories according to their weight and engine type. Table 2 shows that average speeds are adapted to the type of road (COPERT III, 2000).

	Urban	Rural	Highway
Typical speed range (km h^{-1})	10-50	40-80	70-130

Table 2. Typical speed range of vehicles.

To determine the intensity of the traffic, official vehicle counting from the 'Direction Départementale de l'Equipement of Savoie' and 'Société Française du Tunnel Routier du Fréjus' (highway counting) is used. Countings are available at every exit of the motorway, and along the national way (5 counting places). Data from INSEE are used to describe urban traffic. This national institute determines that every inhabitant more than 6 years old moves three times per day for an 8.7 km displacement. Then, emissions were spatially distributed within the population.
Emission inventory adjusts emissions to the slope of the road with COPERT III software (COPERT III, 2000). The motor vehicle fleet in the valley is not representative of the national mean vehicle fleet. With data from COPERT III (Bourdeau, 1998) emissions are adapted to road counting in the valley by the air quality agency 'Air de l'Ain et des Pays de Savoie'. Light vehicles have the same characteristics as national fleet but the proportion of vehicles heavier than 32 tons is very important because of transit traffic (Table 3). Heavy vehicles passing throw the tunnel are classified according to their emission levels into four classes, namely euro0, 1, 2 and 3. They are charged for fees calculated on the class basis.

Tons	16 >HV	16 <HV< 32	HV> 32
% of vehicles	0%	10.43%	89.57%

Table 3. Tonnage of heavy vehicles involved in the cross-border transit traffic.

2.6.5. Biogenic emissions

Emissions from vegetation mainly results from biophysical processes such as evapotranspiration. They depend on brightness and temperature. A simple calculation is made over the domain (Equation 1), without slope effects (Guenther et al., 1996).

$$\text{Flux } (g\ m^{-2}\ yr^{-1}) = \varepsilon\ .\ D\ .\ \Gamma \qquad \text{(Equation 1)}$$

Where ε is the average emission potential (emitted mass/vegetation mass/ time, yr-1) for each particular species, D is the foliar biomass density (g dry weight foliage m^{-2}), and Γ represents the integrated value of a unitless environmental correction factor representing the effects of short-term temperature and solar radiation changes in emissions. The real vegetation (2,867 km^2) area (figure 2) is taken into account with making the difference between emissions from deciduous forests, coniferous forests, grassland, tundra and soil. The specific species which are identified in the biogenic emission inventory are: isoprene, monoterpenes, other NMVOC and NO (from soil). The whole methodology is described in the Atmospheric Inventory Guidebook (CORINAIR, 2003).

2.7. Emission factors

Snap1	Snap2	Snap3	NAPFUE Code	Fuel	CO	VOC	NOx	SO_2	PM	CH_4
02	01	03	101	charcoal grey	4800	50	50	550	439	450
02	01	03	111	Wood	5790	480	50	48.39	1558	320
02	01	03	203	heavy fuel	13	2.1	98	1470	58.7	10
02	01	03	204	Fuel	43	1.5	47	141	3.6	3.5
02	01	03	301	natural gas - city gas	250	2.5	46	0	6.7	2.5
02	01	03	303	Gas	53	3.5	69	0	2	1.5
02	02	02	101	charcoal grey	4800	50	50	550	439	450
02	02	02	111	Wood	5790	480	50	48.39	1558	320
02	02	02	203	heavy fuel	13	2.1	98	1470	58.7	10
02	02	02	204	Fuel	43	1.5	47	141	3.6	3.5
02	02	02	301	natural gas - city gas	250	2.5	46	0	6.7	2.5
02	02	02	303	Gas	53	3.5	69	0	2	1.5
06	04	08	888	Solvents	0	2590	0	0	0	0
03	01	03	101	charcoal grey	73	50	155	550	439	511
03	01	03	107	Coke	5500	225	323	550	439	200
03	01	03	108	Coal	5500	225	323	550	439	200
03	01	03	111	Wood	627	480	206	48.39	1558	601
03	01	03	203	heavy fuel	10	34	165	1470	58.7	10
03	01	03	204	Fuel	10	1.5	70	141	3.6	19
03	01	03	301	natural gas - city gas	10	2.5	62	0	6.7	2.5
03	01	03	303	Gas	250	3.14	105	0	2	6

Table 4. Emission factors (g/GJ) from CORINAIR methodology.

Emission factors from CORINAIR and BUWAL-OFEFP are presented in tables 4 and 5. They show appreciable differences (Table 6) according to the methodology (CORINAIR, 2003; OFEFP, 1995) and especially for commercial heating (snap 02 01 03), residential heating (snap 02 02 02), industries (snap 03 01 03) and domestic solvents (snap 06 04 02). The variation of emission factor values range from 0 to 538 % (Table 6).The most important variations (on average) are for NMVOC (109%) and particles (102%) and the least important ones for SO_2 (39%) and NOx (47%). Percentages of incertitude depend on sources and are quite impossible to determine for both methodologies.

Snap1	Snap2	Snap3	NAPFUE Code	Fuel	CO	VOC	NOx	SO_2	PM	CH_4
02	01	03	101	charcoal grey	3500	100	65	350	150	300
02	01	03	111	wood	2600	40	100	20	50	120
02	01	03	203	heavy fuel	15	4	170	480	23	4
02	01	03	204	fuel	20	8	59	66	0.3	2
02	01	03	301	natural gas - city gas	49	2	30	0.5	0.2	6
02	01	03	303	gas	49	2	30	0.5	0.2	6
02	02	02	101	charcoal grey	3500	100	65	350	150	300
02	02	02	111	wood	2600	40	100	20	50	120
02	02	02	203	heavy fuel	15	4	170	480	23	4
02	02	02	204	fuel	20	8	59	66	0.3	2
02	02	02	301	natural gas - city gas	49	2	30	0.5	0.2	6
02	02	02	303	gas	49	2	30	0.5	0.2	6
06	04	08	888	solvents	0	1070	0	0	0	0
03	01	03	101	charcoal grey	100	9	250	500	50	9
03	01	03	107	coke	100	9	250	500	50	9
03	01	03	108	coal	100	9	250	500	50	9
03	01	03	111	wood	650	7	140	20	80	21
03	01	03	203	heavy fuel	15	4	170	480	23	4
03	01	03	204	fuel	15	4	170	480	23	4
03	01	03	301	natural gas - city gas	14	2	47	0.5	0.2	6
03	01	03	303	gas	14	2	47	0.5	0.2	6

Table 5. Emission factors (g/GJ) from OFEFP methodology.

Snap1	Snap2	Snap3	NAPFUE Code	Fuel	CO	VOC	NOx	SO_2	PM	CH_4
02	01	03	101	charcoal grey	27%	100%	30%	36%	65%	33%
02	01	03	111	Wood	55%	91%	100%	58%	96%	62%
02	01	03	203	heavy fuel	15%	90%	73%	67%	60%	60%
02	01	03	204	Fuel	53%	433%	25%	53%	91%	42%
02	01	03	301	natural gas - city gas	80%	20%	34%	0%	97%	140%
02	01	03	303	gas	7%	42%	56%	0%	90%	300%
02	02	02	101	charcoal grey	27%	100%	30%	36%	65%	33%
02	02	02	111	wood	55%	91%	100%	58%	96%	62%
02	02	02	203	heavy fuel	15%	90%	73%	67%	60%	60%
02	02	02	204	fuel	53%	433%	25%	53%	91%	42%
02	02	02	301	natural gas - city gas	80%	20%	34%	0%	97%	140%
02	02	02	303	gas	7%	42%	56%	0%	90%	300%
06	04	08	888	solvents	0%	58%	0%	0%	0%	0%
03	01	03	101	charcoal grey	36%	82%	61%	9%	88%	98%
03	01	03	107	coke	98%	96%	22%	9%	88%	95%
03	01	03	108	coal	98%	96%	22%	9%	88%	95%
03	01	03	111	wood	3%	98%	32%	58%	94%	96%
03	01	03	203	heavy fuel	50%	88%	3%	67%	60%	60%
03	01	03	204	fuel	50%	166%	142%	240%	538%	78%
03	01	03	301	natural gas - city gas	40%	20%	24%	0%	97%	140%
03	01	03	303	gas	94%	36%	55%	0%	90%	0%
Mean variation per pollutant					**45%**	**109%**	**47%**	**39%**	**102%**	**92%**

Table 6. Absolute value of the relative difference (%) between the emission factors from CORINAIR and OFEFP methodologies.

2.8. Temporal disintegration

An hourly temporal disintegration is done in order to give hourly emissions to the photochemical model. Hourly time functions (Equation 2) have been applied for all types of sources.

$$E_{h,i} = E_{y,i} \times M_k \times W_k \times H_k \qquad \text{(Equation 2)}$$

With $E_{h,i}$ the hourly emitted volume;
$E_{y,i}$ the yearly volume of the pollutant I;
M_k the monthly disintegration coefficient;
W_k the weekly disintegration coefficient;
H_k the hourly disintegration coefficient.

The different disintegration coefficients are detailed in figures 4, 5 and 6.

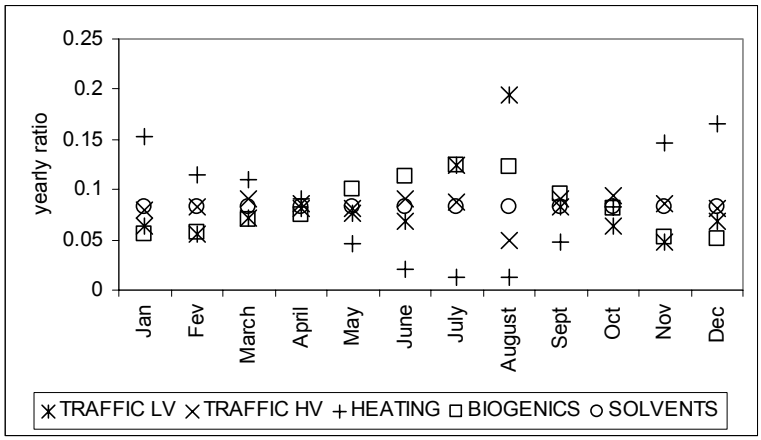


Fig. 4. Time distribution functions relative to traffic, heating, biogenic and solvents emissions. Monthly disintegration coefficient used to calculate emissions temporal distribution.

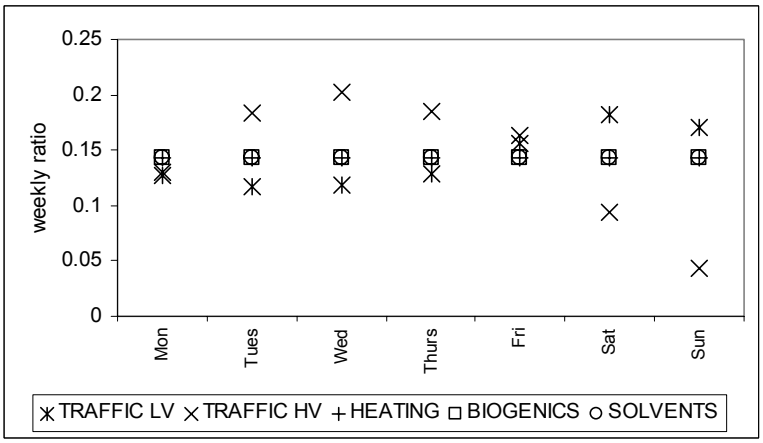


Fig. 5. Time distribution functions relative to traffic, heating, biogenic and solvents emissions. Weekly disintegration coefficient used to calculate emissions temporal distribution.

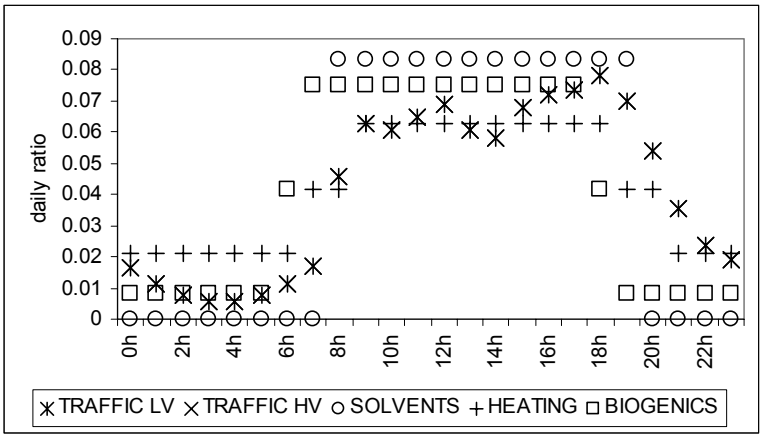


Fig. 6. Time distribution functions relative to traffic, heating, biogenic and solvents emissions. Hourly disintegration coefficient (time is given in TU) used to calculate emissions temporal distribution.

3. Results of the two emissions inventories

Two different inventories are being considered below:

- The emission inventory referred as inventory A has been built on industries, heating and solvent emission factors from CORINAIR.
- The emission inventory referred as inventory B has been built on industries, heating and solvent emission factors from OFEFP.

Inventories A and B are based on the same emission inventory for biogenic sources (table 7 with CORINAIR sources) and road traffic (Table 8) with the use of COPERT III (COPERT III, 2000).

	isoprene	monoterpenes	Other VOC	NO
Emission (t yr^{-1})	633	448	853	72

Table 7. Biogenic emissions for 2003.

	CO	NMVOC	NOx	SO_2	PM	CH_4
Emission (t yr^{-1})	7218	1009	3560	90	219	87

Table 8. Traffic emissions for 2003.

Comparisons of emission inventories already showed disparities (Seika et al., 1996). Significant differences are present with emission factors from CORINAIR and OFEFP. Variations of the yearly total emission show differences ranging from 14 to 95%. OFEFP emission inventory values are always lower than CORINAIR values (tables 9, 10 and 11).

The spatial distribution of the global emissions of SO_2, NOx, NMVOC and CO is presented in figure 7, similar maps could easily be produced for each type of source. In this figure 7, the main point sources, roads and urban areas can easily be located. Emissions are concentrated in the bottom of the valley.

	CO	NMVOC	NOx	SO_2	PM	CH_4
CORINAIR (t yr^{-1})	987	305	590	1724	895	339
OFEFP (t yr^{-1})	403	18	508	696	75	41
Variation (%)	**59%**	**94%**	**14%**	**60%**	**92%**	**88%**

Table 9. Industries emissions for 2003 with the percentage of variation between CORINAIR and OFEFP values .

	CO	NMVOC	NOx	SO_2	PM	CH_4
CORINAIR (t yr^{-1})	3744	107	548	396	78	209
OFEFP (t yr^{-1})	1973	66	380	285	40	114
Variation	**47%**	**38%**	**30%**	**28%**	**49%**	**45%**

Table 10. Heating emissions for 2003 with the percentage of variation between CORINAIR and OFEFP values.

	NMVOC
CORINAIR (t yr^{-1})	278
OFEFP (t yr^{-1})	115
Variation (%)	**59%**

Table 11. Solvent emissions for 2003 with the percentage of variation between CORINAIR and OFEFP values.

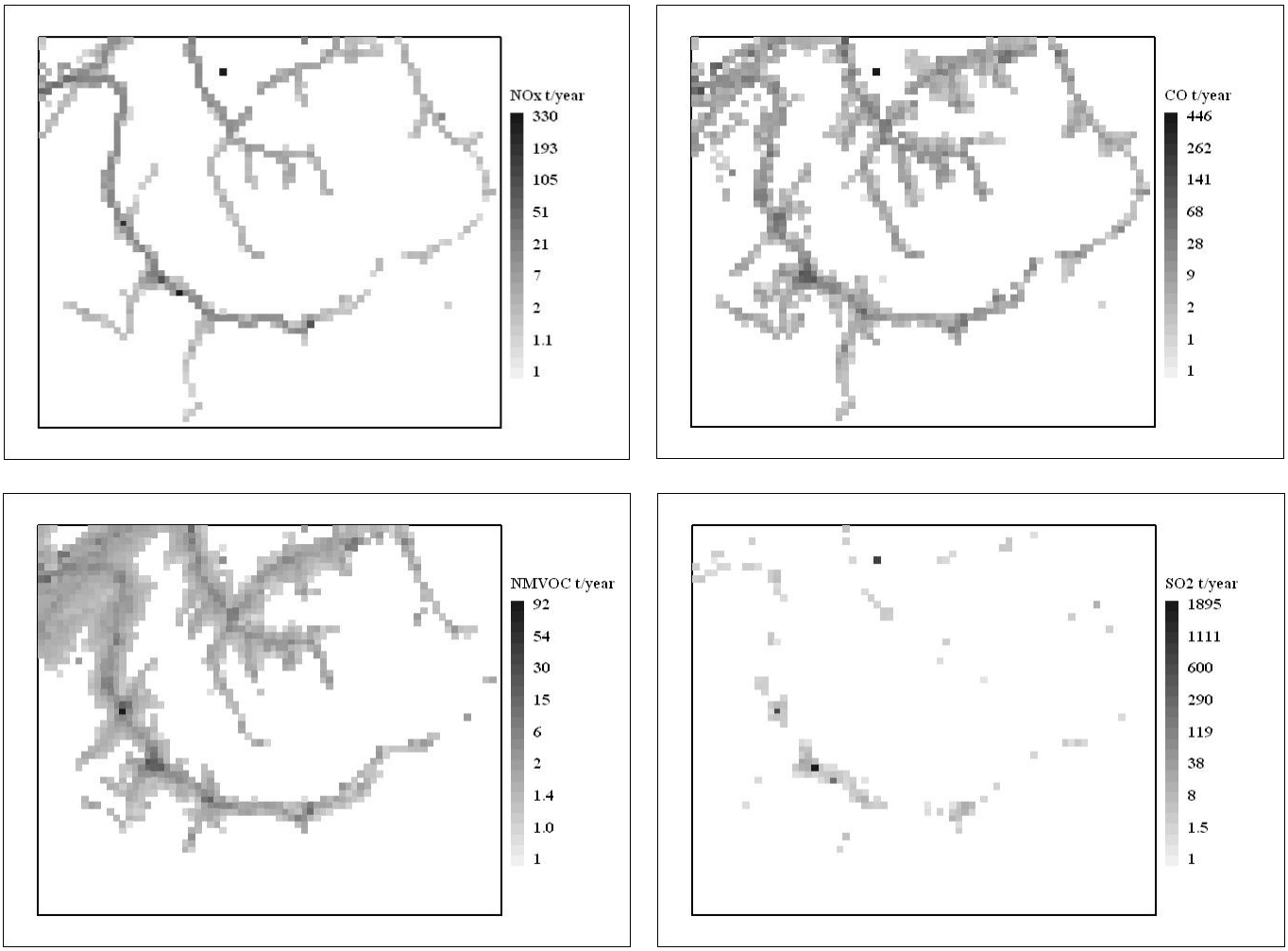


Fig. 7. Spatial distribution of the atmospheric emissions (CO, SO_2, NOx, NMVOC) in the Maurienne valley for 2003 with CORINAIR values (tons per year per km^2).
UTM31 ED50 coordinates are (745000;4995000) for the top left-hand corner and (819000;5057000) for the bottom right corner.

4. Comparison with modelling

4.1. Model for simulation

We use a modelling system: numerical simulations combine the meso-scale atmosphere model ARPS 4.5.2 and the troposphere chemistry model TAPOM 1.5.2. This modelling system has been improved for the Chamonix valley: an alpine valley resolved with a horizontal resolution of 300 meters. Meteorological fields from ARPS may be viewed as realistic enough to drive transport and mixing of chemical species. The numerical simulation and the satisfactory results are details in Brulfert et al., 2004a; Brulfert, 2004b and Chemel et al., 2004 for both Chamonix and Maurienne valleys. Methodology for Chamonix emission inventory is basically identical but suffered of a lack of data.

Model for atmosphere dynamic

Large eddy simulation was used to compute meso-scale flow fields. The numerical simulations presented here have been conducted with the Advanced Regional Prediction System (ARPS), version 4.5.2 (Xue et al., 2000; Xue et al., 2001) with a horizontal resolution of 1 km. Lateral boundary conditions were externally-forced from the output of larger-scale simulations performed with the Fifth-Generation Penn State/ NCAR Mesoscale Model (MM5 v.3) (Grell et al., 1995).

Model for atmosphere chemistry

ARPS is coupled off-line with the TAPOM 1.5.2 code of atmospheric chemistry (Transport and Air POllution Model) developed at the LPAS of the EPFLausanne (Clappier, 1998; Gong and Cho, 1993). 1-kilometer grid cells to calculate dynamics and reactive chemistry make it possible to represent dynamics in the valley accurately (valley and slope winds) (Anquetin et al., 1999) and to process chemistry at a fine scale.
TAPOM is a three-dimensional eulerian model with terrain following mesh using the finite volume discretisation. It includes modules for transport, gaseous and aerosols chemistry, dry deposition and solar radiation. TAPOM uses the Regional Atmospheric Chemistry Modelling (RACM) scheme (Stockwell et al., 1997). The mechanism includes 17 stable inorganic species, 4 inorganic intermediates, 32 stable organic species (four of these are primarily from biogenic origin) and 24 organic intermediates, in 237 reactions. In RACM, the NMVOCs are aggregated into 16 anthropogenic and three biogenic species. Boundary conditions are calculated from CHIMERE, a regional ozone prediction model, from the Institut Pierre Simon Laplace, which gives concentrations of chemical species at five altitude levels (Schmidt et al., 2001) using its recent multi-scale nested version.

4.2. NMVOC disintegration for RACM

TAPOM model uses the RACM scheme. It includes 32 organic species. The total mass of NMVOC is disintegrated for this mechanism with coefficients presented in table 13 (SEDE SA, 1996). Coefficients depend on the emission sources.

For biogenic emissions, NMVOC are made of isoprene, monoterpenes and other VOC's (described table 7). The mass percentage of isoprene and monoterpenes in the total NMVOC is defined as shown in table 12 (Hewitt, 1998). For NOx, the repartition is 95% of NO and 5% of NO_2 for all classes, except for biogenic with only NO emission from soil.

	Isoprene / NMVOC	Monoterpenes / NMVOC
Forest	47 %	30 %
Grassland	0 %	6 %

Table 12. Ratios of isoprene to NMVOC and monoterpenes to the NMVOC from biogenic origin.

	Emission category description	heating	Solvents	traffic	industries	Forest	grassland
1	Methane	0	0	0	0	0	0
2	Ethane	0	0	0	0	0	0
3	Propane	0.01	0	0	0	0	0
4	alkanes with OH rate constant between 1.7-3.4x10-12 cm3 s-1	0.04	0	0	0	3.84	15.67
5	alkanes with OH rate constant between 3.4-6.8x10-12 cm3 s-1	4.73	0	3.92	5	3.84	15.67
6	alkanes with OH rate constant between 6.8-13.6x10-12 cm3 s-1	46.37	0.17	18.37	5	3.83	15.67
7	alkanes with OH rate constant greater than13.6x10-12 cm3 s-1	0.01	0	2.72	2	3.83	15.67
8	Alkane/aromatic mix	0	0	0	0	0	0
9	Ethene	0	0	0	0	0	0
10	Propene	0	0	0	0	0	0
11	alkenes (primary)	0	0	0	0	0	0
12	alkenes (internal)	0	0	0	0	0	0
13	alkenes (primary/internal mix)	1.73	0	6	0	0	0
14	benzene, halobenzenes	0	0	0	0	0	0
15	aromatics with OH rate constant less than 13.6x10-12 cm3 s-1	8.16	0	1.74	7	0	0
16	aromatics with OH rate constant greater than 13.6x10-12 cm3 s-1	19.43	0.03	4.39	6	0	0
17	phenols and cresols	0	0	0	0	0	0
18	Styrenes	0	0	0	0	0	0
19	Formaldehyde	0	0	0	0	0	0
20	Higher aldehydes	0	0	0	0	3.83	15.66
21	Acetone	0.01	0	0	4	3.83	15.66
22	Higher ketones	1.4	0	0.2	4	0	0
23	organic acids	0	0	0	0	0	0
24	Acetylene	0	0	0	0	0	0
25	Haloalkenes	0.01	75.3	4.6	2.25	0	0
26	Unreactive	8.32	24.5	0	5	0	0
27	Others with HO rate constant less than 1.7x10-12 cm3 s-1	1.49	0	2.4	23.5	0	0
28	Others with HO rate constant betweeen 1.7-3.4x10-12 cm3 s-1	0.69	0	9.16	10	0	0
29	Others with HO rate constant betweeen 3.4-6.8x10-12 cm3 s-1	0.27	0	41.3	7	0	0
30	Others with HO rate constant greater than 6.8x10-12 cm3 s-1	0.02	0	5.4	12	0	0
31	Unidentified	7.31	0	0	0	0	0
32	Unassigned	0	0	0	7.25	0	0

Table 13. Disintegration of NMVOC into 32 compounds corresponding to the 32 RACM categories (data in % of mass of NMVOC). Biogenic disintegration is completed with table 12.

4.3. Model results

Two simulations were performed according to the results of the two inventories (A and B) during the summer 2003 intensive period of observations (24-30 June). The first (run A) with the CORINAIR inventory (inventory A), and the second (run B) with the OFEFP inventory (inventory B). Run A and B differ in the evaluation of domestic and industrial emissions. A and B are based on the same inventory of biogenic sources and road traffic as presented in table 14.

	Common emission files	CORINAIR emission files	OFEFP emission files
Run A	traffic biogenic	Industries solvents heating	
Run B			industries solvents heating

Table 14. Input emissions data files for the simulations with emissions from CORINAIR (run A) and from OFEFP (run B).

During this intensive period of observation several gas measurements have been made in different sites of the valley. Measurements of CO, NOx, SO_2 and O_3 may be compared with model values in order to evaluate the impact of emission factors. Particles are not taken into account at the moment by the model.
Six measurements sites are selected to compare the model and the measurements (Table 15). Comparisons of CO, NOx, SO_2 and O_3 measurements with results from the simulations A and B are presented in figures 8, 9 and 10 from June 24th to 30th. Results from runs A and B do not significantly differ one to the other. It is due to the predominance of traffic emissions with no significant emission from heating in summer.

	Latitude	Longitude	Elevation	Type of site
St Jean de Maurienne	6.35071	45.2757	555 masl	Urban
Sollières	6.8087	45.2564	1373 masl	Background
Orelle	6.53735	45.2087	1134 masl	Residential
St Julien	6.41225	45.2493	653 masl	Traffic
Modane	6.6662	45.1965	1090 masl	Urban
Arvan valley	6.31676	45.2412	820 masl	Background

Table 15. Measurements sites in the Maurienne valley for the summer 2003 intensive period of observations.

For SO_2, NOx and O_3, there is a good agreement between model and measurements. Measurements sites are representative of the mean pollution in the valley. Discrepancies which are observed on CO peak values at night (fig. 10) are induced by inaccuracies in calculating inversion height and should not be attributed to errors in emission inventory. Anyway these concentrations are weak, since they are 50 times lower than the air quality standard (8591 ppb, on 8hours).
For ozone (Fig. 8), both runs give a good agreement with measurements in urban and rural stations. Both spatial and temporal variability of the simulated ozone concentrations correspond reasonably well to the measured values. Measurements (and model) concentrations of CO, NOx, O_3, CO and SO_2 are weak compared to air quality standards.

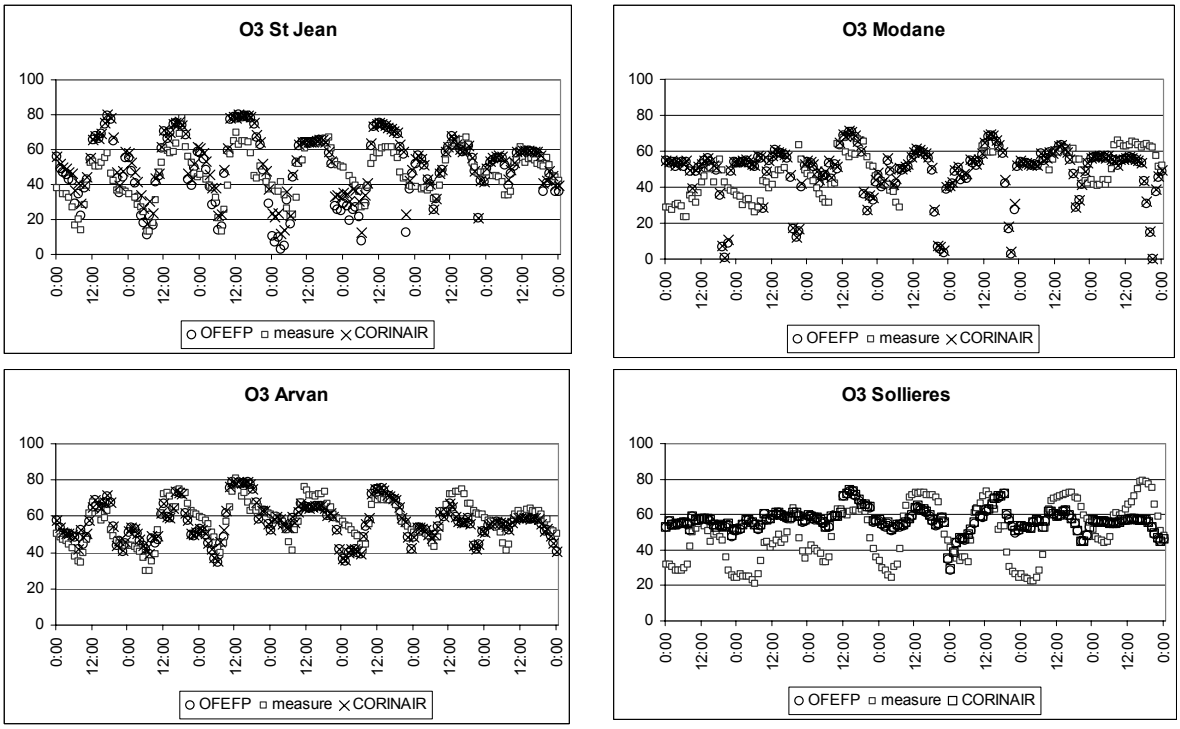


Fig. 8. Ozone concentration [ppbV] in the Maurienne valley, comparison between measurements and results from the model during POVA IOP at two urban sites (St Jean, Modane), and two rural sites (Arvant, Sollières).

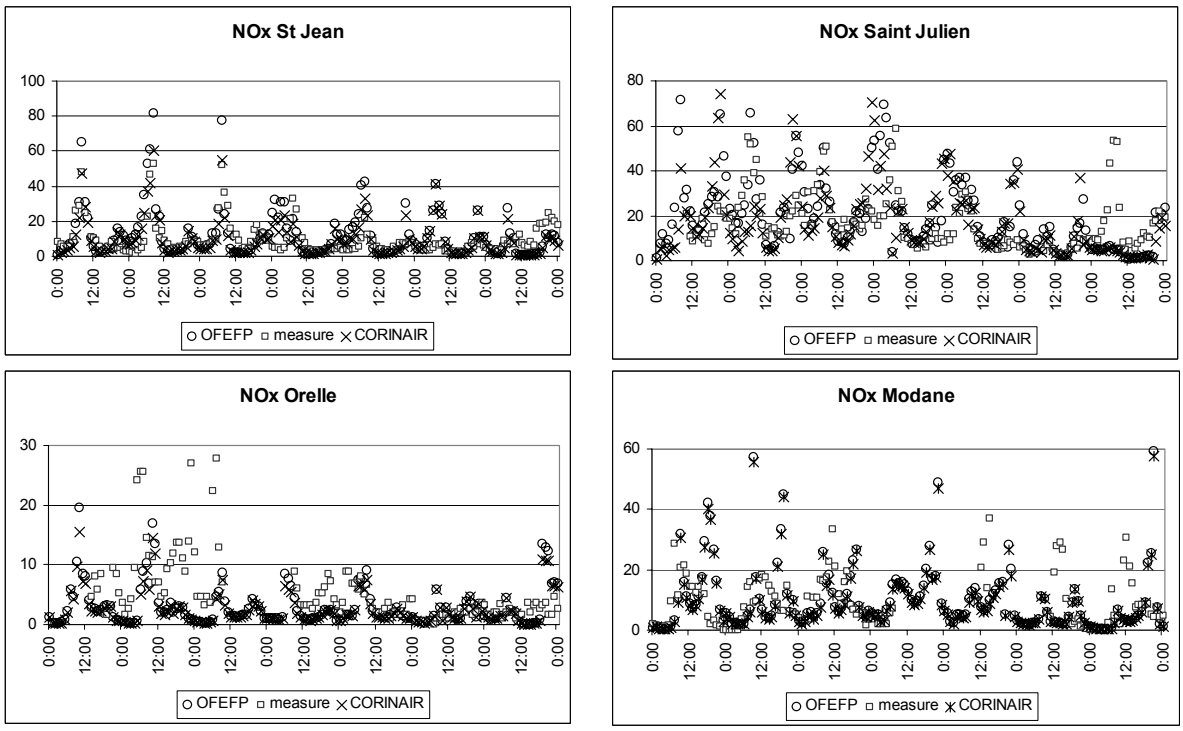


Fig. 9. NOx concentration [ppbV] in the Maurienne valley, comparisons between measurements and model during POVA IOP at four sites (St Jean, St Julien, Orelle, Modane) along the valley. This sites are representative of most important concentrations in the valley.

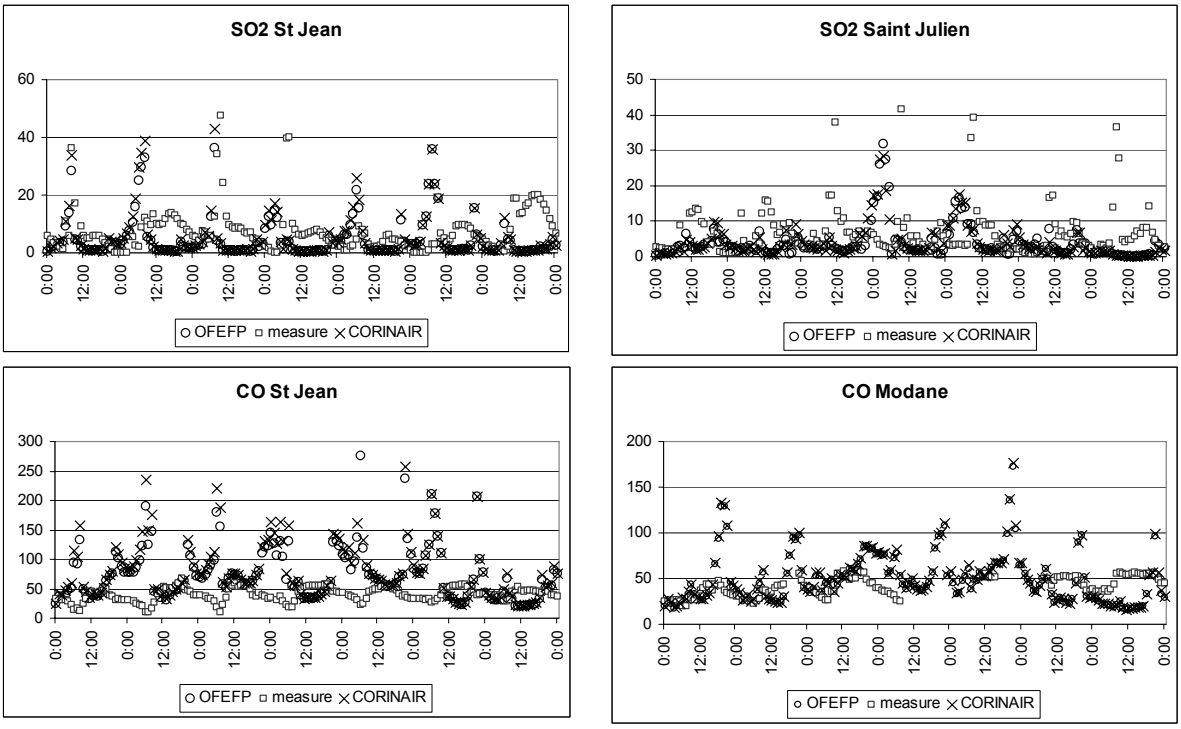


Fig. 10. SO_2 and CO concentrations [ppbV] in the Maurienne valley, comparisons between measurements and model during POVA IOP. St Jean and St Julien sites have important industrial sources for SO_2. For CO, St Jean and Modane are two urban sites.

5. Conclusion

An atmospheric emission inventory is developed over an alpine area (Maurienne valley) with a spatial resolution of 1 km^2 for the reference year 2003, with methodology combining bottom-up and top-down reasoning. The area, which covers 4,588 km^2, is sensitive to emission sources: traffic, industries, heating, domestic solvent, biogenic. During the POVA summer intensive period of observation in 2003, the major sources are road traffic and industrial pollution according to the results of the inventory. As expected, the cartography of the different major pollutants shows significant emissions mainly due to highway and industries. Emission factors from BUWAL-OFEFP differ from CORINAIR ones. Differences in factor values are up to 538% and variations of the total emission, for year 2003, ranges from 14 to 95%.

Several interesting points can be noted: the main pollutant by far (in quantity) is CO, 60% of which results from road traffic, the remaining part being nearly entirely due to domestic heating (31%). The road traffic itself is the major source of NOx, VOCs and CO. It represents 75% of the emissions of NOx, 65% of the anthropogenic emissions of VOC, 28% of the total VOC emissions (biogenic and anthropogenic emissions). For SO_2, the main sources are the industrial emissions, which represent 78% of the total. The biogenic emissions of NMVOCs, which represent 47% of the total VOCs emissions are far from being negligible and must be taken into account in the modelling of the atmosphere.

Two simulations with the photochemical model are performed. Both take account of the same traffic and biogenic emission factors. They differ by emissions from industries, heating and solvents. Concentrations computed from the numerical simulation do not show any significant difference and are in agreement with measurement values. It is due to traffic preponderance in summer. Concentrations of CO, NOx, O_3, CO and SO_2 are weak compared to air quality standards but nevertheless values computed from the model remain significant.

By using this emission inventory in the model, especially devoted to alpine valleys, it is now possible in the framework of POVA project to evaluate the respective impact of the different types of emission sources and perform scenario studies, particularly with potential changes in international traffic. Future improvements of this inventory are coming from comparisons between yearly emissions integrated from this inventory and emissions based on other inventories such as CITEPA (CITEPA, 2004). Individual heating is identified as being one of the sources to be better assessed.

Acknowledgements

Inventories are carried out by the air quality agency 'Air de l'Ain et des Pays de Savoie'. The program POVA is supported by Région Rhône Alpes, ADEME (French Agency for Environment and Energy Management), METL (French Office for Equipment), MEDD (French Office for Ecology), Primequal2. Meteorological data are provided by Météo France and ECMWF (European Centre for Medium-Range Weather Forecasts), traffic data by SFTRF (Alpine Tunnel of Fréjus), ATMB (Alpine Tunnel of Mont Blanc), DDE (Departmental Direction of Equipment) Savoie et Haute Savoie. Computations were done on Mirage.

References

Aleksandropoulou V, and Lazaridis M. Spatial distribution of gaseous and particulate matter emissions in greece. Water, Air, Soil Pollution 2004; 153; 15-34.

Anquetin S, Guilbaud C, Chollet JP. Thermal valley inversion impact on the dispersion of a passive polluant in a complex mountainous area. Atmospheric Environment 1999 ; 33 ; 3953-3959.

Bourdeau B. Evolution du parc automobile français entre 1970 et 2020. Thèse de doctorat de l'université de Savoie, 1998. Rapport LEN n° 9801 Janvier 1998.

Brulfert G, Chemel C, Chaxel E and Chollet JP. Modelling photochemistry in alpine valleys. Submitted to Atmospheric Chemistry and Physics, published on ACPD; 2004a.

Brulfert G. Modélisation des circulations atmosphériques pour l'étude de la pollution des vallées alpines. Thesis manuscript. University Joseph Fourier, Grenoble, France; 2004b.

Chemel C, Chollet JP, Brulfert G and Chaxel E. Evolution of the daytime atmospheric boundary layer structure in a deep alpine valley, Proc. of the 16th Symposium on Boundary Layers and Turbulence, Portland, ME; 2004. Amer.~Meteor.~Soc. [Available on the Amer.~Meteor.~Soc. website]

Clappier A. A correction method for use in multidimensional time splitting advection algorithms : application to two and three dimensional transport. Monthly Weather Review, 1998; 126; 232-242.

Clark TL. Annual anthropogenic pollutant emissions in the united states and southern Canada east of the Rocky Moutains. Atmospheric Environment 1980; 14; 961-970.

COPERT III. COmputer Programme to calculate Emissions from Road Transport, Methodology and emission factors (version 2.1), 2001. Leonidas Ntziachristos and Zissis Samaras.

ETC/AEM, European Environment Agency. http://vergina.eng.auth.gr/mech/lat/copert/copert.htm

CITEPA, French National Reference Centre on Air Emissions. http://www.citepa.org/emissions/index_en.htm ; 01/07/2004.

CORINAIR. EMEP/CORINAIR inventory Guidebook – 3rd edition September 2003 update, 2003. Published by the European Environment Agency.

Couach O, Balin I, Jiménez R, Ristori R, Kirchner F, Perego S, Simeonov V, Calpini B and Van den Bergh H. Investigation of the ozone and planetary boundary layer dynamics on the topographically-complex area of Grenoble by measurements and modeling, Atmospheric Chemistry and Physics; 2003; 3; 549-562.

Cros B, Durand P, Cachier H, Drobinski Ph, Frejafon E, Kottmeier C, Perros PE , Peuch VH, Ponche JL, Robin D, Saïd F, Toupance G, Wortham H. The ESCOMPTE program: an overview. Atmospheric Research; 2004; 69; 3-4; 241-279.

Gong W and Cho HR. A numerical scheme for the integration of the gas phase chemical rate equations in a thre-dimensional atmospheric models. Atmospheric Environment; 1993; 27A(14); 2147-2160

Grell GA, Dudhia J and Stauffer DR. A description of the Fifth-Generation Penn State/ NCAR Mesosale Model (MM5). NCAR technical note NCAR/TN-398+STR, NCAR, Boulder, CO., 117pp; 1995.

Guenther A, Greenberg,J, Helmig D, Klinger L, Vierling L, Zimmerman P, Geron C. Leaf, branch, stand and landscape scale measurements of volatile organic compound fluxes from U.S. woodlands. Tree Physiology; 1996; 16; 17-24.

Hewitt NC. Reactive hydrocarbons in the atmosphere, Lancaster:Institute of Environmental and Natural Sciences, Lancaster University; 1998.

INSEE. Census of the population by the French National Institute of Statistics and economics studies; 1999. http://www.recensement.insee.fr/

Jaffrezo et al. The program POVA “Pollution des Vallées Alpines”: general presentation and some highlights. Submitted to Atmospheric Chemistry and Physics; 2004.

Khatami A, Ponche JL, Jabry E and Mirabel Ph. The air quality management of the region of Great Casablanca (Morocco). Part 1: Atmospheric Emission Inventory for the year 1992. The Science of the Total Environment; 1998; 209; pp 201-216.

Lamb B, Guenther A, Gay D, Westberg H. A national inventory of biogenic hydrocarbon emissions. Atmospheric Environment; 1987; 21;1695-1705.

Lamb B, Gay D, Westberg H. A biogenic hydrocarbon emission inventory for the USA using a simple forest canopy model. Atmospheric Environment; 1993; 11; 1673-1690.

Lenhart L and Friedrich R. European emission data with high temporal and spatial resolution. Water, Air & Soil Pollution ; 1995; 85; 1897-1902.

OECD. (Organisation for the European Cooperation and Development) Summary record of the workshop on emission inventories in Appeldoorn, 27-28 sept 1984. ENV/AIR/M 8410 ; 1990.

OFEFP. Emissions polluantes dues à l’activité humaine en Suisse de 1900 à 2010. Cahier de l’environnement n°256 - Air. Publié par l’Office fédéral de l’environnement, des forêts et du paysage (OFEFP), Berne ; 1995.

Ponche JL. Emissions dans l’atmosphère dues au trafic routier et dues aux sources ponctuelles. Internal REKLIP report n°2, LPCA-CGS Strasbourg (F) 1992 ; 1992.

Ponche JL, Schneider C, Mirabel Ph. Réalisation du cadastre des émissions atmosphériques pour l’Alsace dans le cadre du projet climatologique régional REKLIP. Publications de l’Association Internationale de Climatologie ; 1993 ; 6 ; 659-671.

Ponche JL, Ghannouchi R, Oudin V, Mirabel Ph. The French-German emission inventory for the Urban Community of Strasbourg - Ortenau ward (Kehl-Offenburg). Pollution Atmosphérique ; 1995 ; 148 ; 77-88.

Ponche JL, Zaïdi N, Fayet S, Mirabel Ph. L’inventaire spatialisé des émissions atmosphériques pour la Région de Strasbourg (Communauté Urbaine de Strasbourg étendue). Pollution Atmosphérique 1998; 159; 64– 72.

Ponche JL, Schneider C, Mirabel P. Methodology and results of the REKLIP atmospheric emission inventory of the upper Rhine valley transborder region. Water Air Soil Pollution ; 2000 ; 124 ; 61–93.

SEDE S.A. Etablissement d'un cadastre d'émissions sur la région genevoise, projet COST 615 ; 1996.

Schmidt H, Derognat C, Vautard R, Beekmann M.. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. Atmospheric Environment; 2001; 35; 6277-6297.

Seika M, Metz N, Harrison RM. Characteristics of urban and state emission inventories - a comparison of examples from Europe and the United States. Science of The Total Environment; 1996; 189-190; 221-234.

Stockwell R, Kirchner F, Kuhn M, Seefeld S. A new mechanism for atmospheric chemistry modelling. Journal of geophysical research; 1997; 102; D22; pp 25,847-25,879.

Sturm P, Study C, Almbauer R, and Meinhart J. Updated urban emission inventory with a high resolution in time and space for the city of Graz. The Science of The Total Environment, ; 1999; 235; 111-118.

Veldt C. Emissions of SOX, NOX, VOC and CO from East European Countries. Atmospheric Environment; 1991; 25A; 2683-2700.

Voldner EC, Shah Y, Whelpdale DM. A preliminary Canadien emissions inventory for sulphur and nitrogen oxides. Atmospheric Environment; 1980; 14; 419-428.

Xue M, Droegemeir V, Wong V. The Advanced Regional Prediction System (ARPS)- A multi- scale nonhydrostatic atmospheric simulation and prediction model. Part I : Model dynamics and verification. Meteorology and atmospheric physics; 2000; volume 75, Issue 3 / 4, pp 161-193.

Xue M, Droegemeir KK, Wong V, Shapiro A, Brewster K, Carr F, Weber D, Liu Y and Wang D. The advanced regional prediction system (arps) – a multi-scale non hydrostatic atmospheric simulation and prediction tool. Part ii: Model physics and applications. Met. Atm. Phys; 2001; 76; 143-165.

Article 2

Modelling photochemistry in alpine valleys

To be published in Atmospheric Chemistry and Physics Discussions

Modelling photochemistry in alpine valleys

G. Brulfert[1*], C. Chemel[1], E. Chaxel[1] and J.P. Chollet[1]

[1] {Laboratory of Geophysical and industrial Fluid Flows (University J. Fourier, INP Grenoble, CNRS), BP53, 38041 Grenoble cedex, France}

Correspondence to: G. Brulfert (guillaume.brulfert@hmg.inpg.fr)

Abstract

Road traffic is a serious problem in the Chamonix Valley, France: traffic, noise and above all air pollution worry the inhabitants. The big fire in the Mont-Blanc tunnel made it possible, in the framework of the POVA project (POllution in Alpine Valleys), to undertake measurement campaigns with and without heavy-vehicle traffic through the valley, towards Italy (before and after the tunnel re-opening). Modelling in POVA should make it possible to explain the processes leading to episodes of atmospheric pollution, both in summer and in winter.Atmospheric prediction model ARPS 4.5.2 (Advanced Regional Prediction System), developed at the CAPS (Center for Analysis and Prediction of Storms) of the University of Oklahoma, enables to resolve the dynamics above a complex terrain.

This model is coupled to the TAPOM 1.5.2 atmospheric chemistry (Transport and Air POllution Model) code developed at the Air and Soil Pollution Laboratory of the Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

The numerical codes MM5 and CHIMERE are used to compute large scale boundary forcing.

Using 300-metre grid cells to calculate the dynamics and the reactive chemistry makes possible to accurately represent the dynamics in the valley (slope and valley winds) and to process chemistry at fine scale.

Validation of campaign days allows to study chemistry indicators in the valley. NOy according to O_3 reduction demonstrates a VOC controlled regime, different from the NOx controlled regime expected and observed in the nearby city of Grenoble.

1 Introduction

Alpine valleys are sensitive to air pollution due to emission sources (traffic, industries, individual heating), morphology (narrow valley surrounded by high ridge), and local meteorology (temperature inversions and slope winds). Such situations are rarely investigated with specific research programs taking into account detailed gas atmospheric chemistry.

Several studies of the influence of atmospheric dynamics over complex terrain on air quality took place with field campaigns in the Alpine area over the last two decades. The program TRANSALP included an intensive sampling campaign with high density network for ozone measurements on a 300x300 km^2 area (Löffler-Mang et al., 1998). The POLLUMET program (Lehning et al., 1996) focused on processes controlling oxidant concentrations in the Swiss Plateau. These two programs mostly dwelt with meso scale processes, and did not take into account in detail atmospheric dynamics in narrow valleys. In the same way, one of the objectives of the MAP program (http://www.map.ethz.ch/) was devoted to the study of the evolution of the planetary boundary layer in complex terrain at the meso scale, but no measurements were conducted in parallel on any aspect of atmospheric chemistry. The programs VOTALP I (Wotawa and Kromp-Kolb, 2000) and VOTALP II (http://www.boku.ac.at/imp/votalp/votalpII.pdf) were essentially devoted to the study of

ozone production and vertical transport over the Alps. The modelling in this program (Grell et al., 2000), coupling a non hydrostatic model with a photochemistry model at a resolution of 1x1 km for the inner domain, showed, among other, the influence of the valley wind in the advection of chemical species from the foreland to the inner valley. The authors conclude that the evaluation of the pollutant budget in the valley requires a finer grid as well as a detailed emission inventory. Couach et al. (2003) present a modelling study coupling atmospheric dynamic and photochemistry (at a 2x2km scale) in the case of the Grenoble (France) area, which is a large glacial valley in the French Alps. This study is connected to a 3-day field campaign conducted in summer 1999, including a large array of ground and 3-D measurements dedicated to ozone and its precursors. Again, this study showed the large influence of the valley wind on the distribution of ozone concentrations. The modelled ozone concentrations were in reasonable agreement with 3-D measurements. Finally, the Air Espace Mont Blanc study (Espace Mont Blanc, 2003) was conducted by the Air Quality networks in France, Italy, and Switzerland. The field study was based on a 1 year monitoring (June 2000 – May 2001) at stations around the "Massif du Mont Blanc", for regulated species (SO_2, NO_x, O_3, PM_{10} and $PM_{2.5}$). These previous studies underlined the limitations of the models in handling detailed atmospheric dynamics in complex terrain when using only 1x1km resolution, while these processes are the dominant factors controlling the concentrations fields. Following the accident under the Mont Blanc tunnel (Fig.1) on 24 March 1999, international traffic between France and Italy was stopped through the Chamonix valley (France). The heavy-duty traffic (about 2130 trucks per day) has been diverted to the Maurienne Valley, with up to 4250 trucks per day. The POVA (POllution in Alpine Valleys) program was launched in 2000.

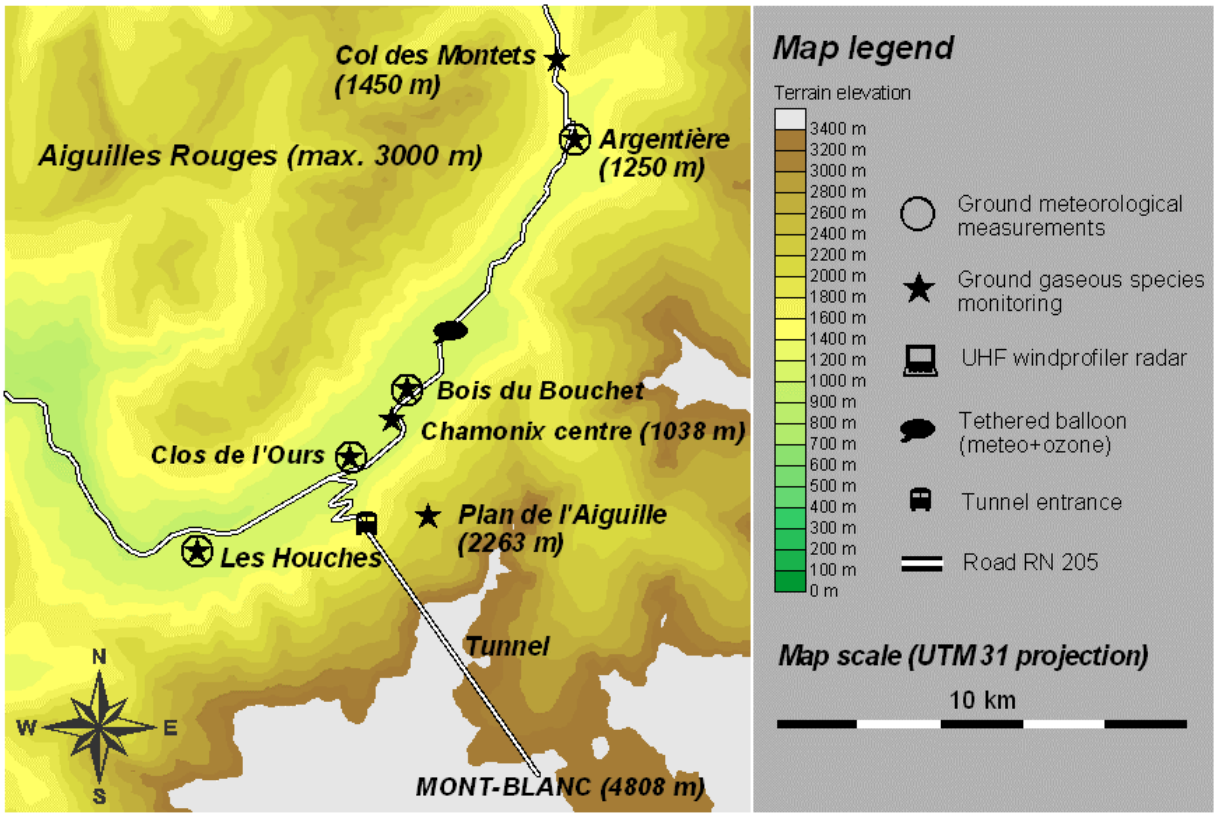


Figure 1. Topography of Chamonix valley: main measurement sites (centre of the valley: Latitude 45.92° N, longitude 6.87° E). Road is the white line.

The general topics of the program are the comparative studies of air quality and the modelling of atmospheric emissions and transport in these two French alpine valleys before and after the reopening of the tunnel to heavy duty traffic to identify the sources and characterize the dispersion of pollutants (Jaffrezo et al., to be submitted, 2005[1]). The program includes several field campaigns, associated with 3D modelling in order to study impact of traffic and local development scenarios.

Firstly the area of interest and numerical models in use are presented together with methods to prescribe boundary conditions. Main features of the emission inventory are given. After a validation from comparison with field experiments for dynamic and chemistry, computations of photochemical indicators during a summer IPO concludes to a VOC sensitive regime.

2 The area of interest

The Chamonix valley is 23 km long, closed in its lower end by a narrow defile (the Cluse pass) and at the upper side by the Col des Montets (1464 masl) leading to Switzerland (fig. 2). The general orientation of the valley is globally NE-SW. With North latitude of 45.92° and East longitude of 6.87°, the centre of the area is at approximately 200 km from Lyon (France), 80 km from Genève (Switzerland) and 100 km from Torino (Italy). The valley is rather narrow (1 to 2 km on average on the bottom part) and 5 km from ridge to ridge, with the valley floor at 1000 masl on average, surrounded by mountains culminating with the Mont Blanc peak (4810 masl). Vegetation is relatively dense with many grassland and forest areas (fig. 2).

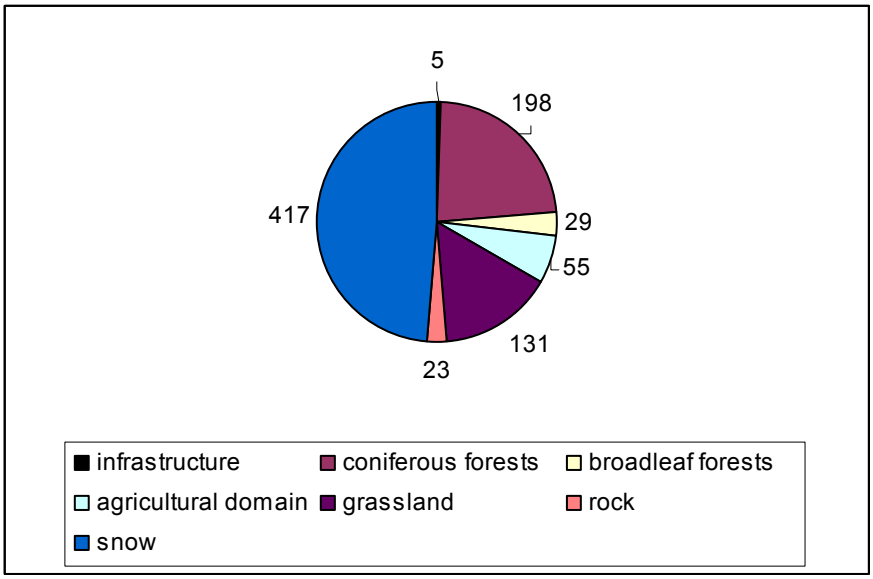


Figure 2. Landuse of Chamonix valley in summer (km^2)

There are no industries or waste incinerators in the valley, and the main anthropogenic sources of emissions are vehicle traffic, residential heating (mostly with fuel and wood burning), and some agricultural activities. The resident population is about 12,000 but tourism brings in many people (on average 100,000 person/day in summer, and about 5 millions

[1] Jaffrezo, J.L., Albinet, A., Aymoz, G., Besombes, J.L., Chapuis, D., Jambert, C., Jouve, B., Leoz-Garziandia, E., Marchand, N., Masclet, P., Perros, P.E., and Villard, H. : The program POVA « Pollution des Vallées Alpines » : general presentation and some highlights, to be submitted to Atmos. Chem. Phys. Discuss., 2005.

overnight stays per year), mainly for short term visits. There is only one main road supporting all of the traffic in and out of the valley, but secondary roads spread over all of the valley floor and on the lower slopes. During the closing of the Mont-Blanc tunnel leading to Italy, the traffic at the entrance of the valley (14,400 vehicles/day on average) was mostly composed of cars (91% of the total, including 50% diesel powered), with a low contribution of local trucks (5%) and of buses for tourism (1%). Natural sources of emissions are limited to the forested areas, with mainly coniferous species (95% of spruce, larch and fir).

3 Model for simulation

Because of the orography, slopes winds are observed. Their thickness is around 50 to 200 m and depends on local orography effects. Horizontal resolution must be under 1 km to describe correctly meteorological and chemistry processes. A terrain following coordinate is appropriate to the vertical resolution. Non-hydrostatic models have to be used at meso-scale. The influence of regional meteorology and ozone concentration is important, overlapping models give boundary conditions.

To sum up, the modelling system for the valley itself is made of the meso-scale atmosphere model ARPS 4.5.2 and the troposphere chemistry model TAPOM 1.5.2.

3.1 Model for atmosphere dynamics

Large eddy simulation was used to study meso-scale flow fields in both valleys. The numerical simulations presented here have been conducted with the Advanced Regional Prediction System (ARPS), version 4.5.2 (Xue et al. 2000, 2001). Lateral boundaries conditions were externally-forced from the output of larger-scale simulations performed with the Fifth-Generation Penn State/ NCAR Mesoscale Model (MM5) version 3 (Grell et al., 1995). MM5 is a non-hydrostatic code which allows meteorological calculation at various scales with a two-way nesting technique. In the present study three different domains were used with MM5 (table 1). For the Chamonix valley modelling with ARPS, two grid nesting levels were used as shown in table 1. A geographical description of domains is available in fig 3.

		Typical extend	Grid nodes nx E-W x ny N-S	Grid size $\Delta x=\Delta y$ (km)	Code in use for simulation
Domain 1	France	1500 km	45 x 51	27	MM5
Domain 2	Southeastern France	650 km	69 x 63	9	MM5
Domain 3	Savoie mountains	350 km	96 x 96	3	MM5
Domain 4	Haute-Savoie Dept.	50 km	67 x 71	1	ARPS
Domain 5	Chamonix valley	25 km	93 x 103	0.3	ARPS

Table 1. Hierarchy of computational domains.

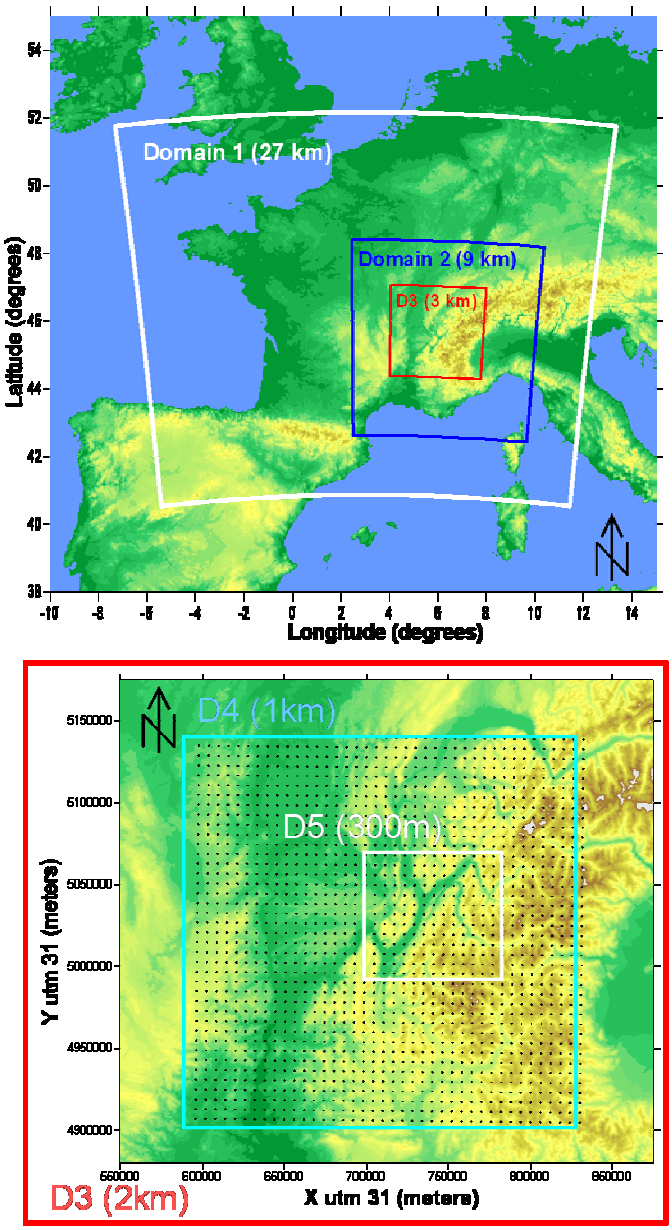


Figure 3. Geographical description of MM5 (D1, D2, D3) domains over Europe and ARPS (D4,D5) domains over Haute-Savoie department.

3.2 Model for atmosphere chemistry

ARPS is coupled off-line with the TAPOM 1.5.2 code of atmospheric chemistry (Transport and Air POllution Model) developed at the LPAS of the EPFLausanne (Clappier, 1998; Gong and Cho, 1993). 300-meter grid cells to calculate dynamics and reactive chemistry make possible to accurately represent dynamics in the valley (slope winds) (Anquetin et al., 1999) and to process chemistry at fine scale.

TAPOM is a three dimensional eulerian model with terrain following mesh using the finite volume discretisation. It includes modules for transport, gaseous and aerosols chemistry, dry deposition and solar radiation. It takes into account the extinction of solar radiation by gases and aerosols in the gaseous chemistry calculation.

TAPOM uses the Regional Atmospheric Chemistry Modelling (RACM) scheme (Stockwell et al.,1997). RACM is a completely revised version of RADM2. The mechanism includes 17

stable inorganic species, four inorganic intermediates, 32 stable organic species (four of these are primarily of biogenic origin) and 24 organic intermediates, in 237 reactions. In RACM, the VOCs are aggregated into 16 anthropogenic and three biogenic model species. The grouping of chemical organic species into the RACM model species is based on the magnitudes of the emissions rates, similarities in functional groups and the compound's reactivity toward OH (Middleton et al., 1990). RACM was compared with other photochemical mechanisms and it gives very good results for O_3 with regards to the percentage of deviation of individual mechanisms from average values (Jimenez et al., 2003).

For the boundary conditions, CHIMERE, a regional ozone prediction model, from the Institut Pierre Simon Laplace, gives concentrations of chemical species at five altitude levels (Schmidt, 2001) using its recent multi-scale nested version.. Then, CHIMERE is used at a space resolution of 27 km and 6 km to give chemical species initialisation and boundaries. Chemical concentrations calculated on a large scale domain are used at the boundaries of a smaller one. Then, we can have a very good description of the temporal variation of the background concentrations of ozone and of other secondary species.

The whole methodology of modelling system to obtain photochemical simulations is described fig. 4.

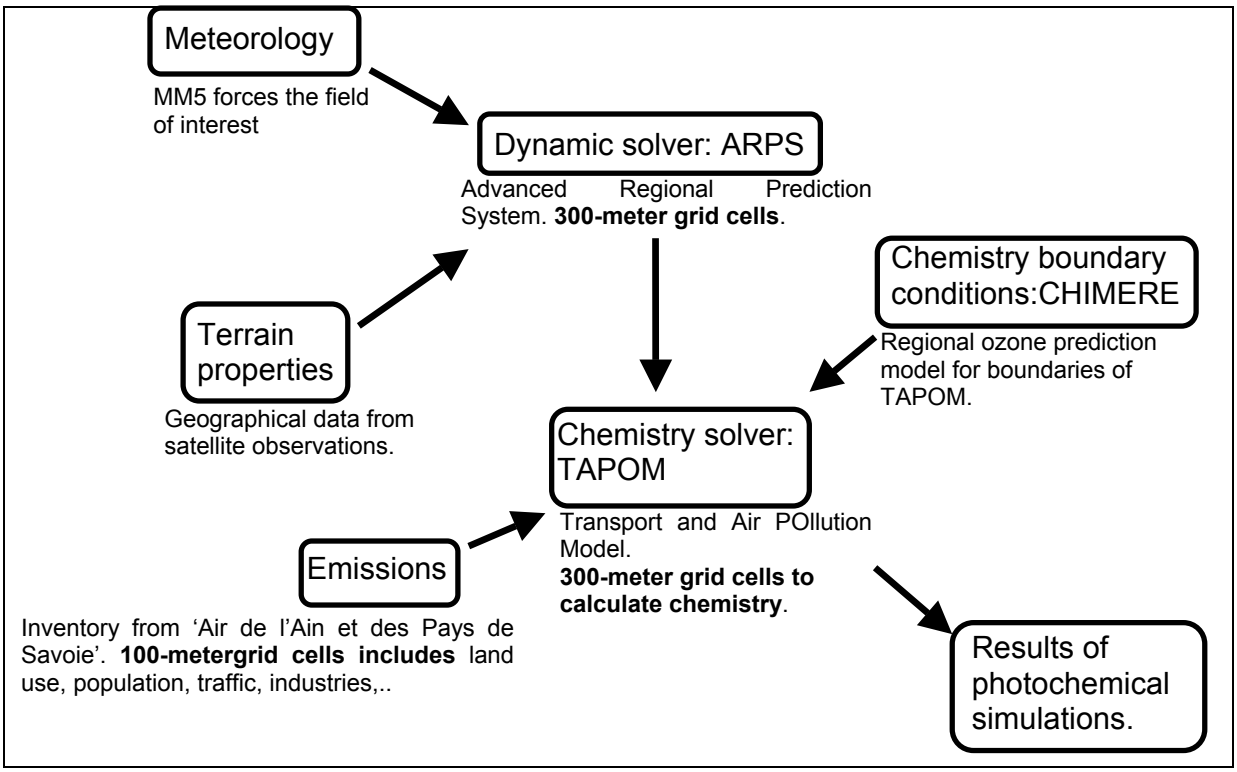


Figure 4. Description of the modelling system for photochemical simulations.

4 Emission inventory

The emission inventory is based on the CORINAIR methodology and SNAPS's codes, with a 100x100m grid and includes information (land use, population, traffic, industries...) gathered from administrations and field investigations. The area covers 695 km^2. The emission inventory is space and time-resolved and includes the emissions of NOx, CO, CH4, SO2 and non methane volatile organic compounds (NMVOC). As expected, the result which includes

both biogenic and anthropogenic sources, shows very large emissions of pollutants due mainly to the presence of road transport and plants (table 2).

	CO	NMVOC	NOx	SO2	PM
Yearly emissions (t.year^{-1})	827	535	551	194	79
Biogenic sources (% of the year)	0%	51%	2%	0%	0%
Commercial and residential plants (% of the year)	30%	3%	10%	61%	91%
Road transport (% of the year)	70%	19%	88%	39%	9%
Domestic solvent (% of the year)	0%	15%	0%	0%	0%
Gasoline distribution (% of the year)	0%	12%	0%	0%	0%

Table 2. Emissions inventory in the area of interest (t.year^{-1})

These emissions are lumped into 19 classes of VOC as required by the Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (RACM) (Stockwell et al., 1997).

Emission classes are given in the table 3. The emission inventory takes into account roads and access ramps to the tunnel adjusting emissions to the slope of the road. A specific feature of emission is the significant contribution of heavy vehicles (> 32 tons).

Traffic sources	Anthropogenic sources	Biogenic sources
Heavy vehicles	Commercial boiler	Forest
Utilitarian vehicles on motorway	Residential boiler	Grassland
Utilitarian vehicles on road	Domestic solvent	
Cars	Gas station	
Cars in city		
Aerial traffic		

Table 3. Classes of the emission inventory.

5 Validation

A first step in modelling Chamonix valley was to do computations in a simplified case of no forcing by synoptic wind and open boundary conditions (Brulfert et al., 2003). Then, atmospheric circulations develop by themselves from thermal processes only. Such a configuration enhances features specific to the valley and mimic the worst conditions for pollution because of a lack of mean transport. This idealized case is not so far from the situation frequently observed in Chamonix with dynamics inside the valley decoupled from synoptic meteorology. Thus dynamic is restricted to convection and slope wind from sun heating (solar radiation was chosen to correspond to June).

The simulations presented here are not realized in this simplified case but take a full account of the real meteorology of the week of computation during the summer POVA IPO (05/07/03 to 11/07/03).

5.1 High-resolution meteorological simulation: comparison with surface and wind profiler data

The redistribution of pollutants and therefore the ozone production is very dependent on meteorological conditions. The observed meteorological situation during the 7 days of intensive period of observation (IPO) is summarized in table 4. A north westerly wind with sun prevailed. In this complex mountainous area, wind balance and slope winds are important for the transport of chemical species.

	05/07/03	06/07/03	07/07/03	08/07/03	09/07/03	10/07/03	11/07/03
Description of the situation							
Tmin (°C)	4	5	6.5	7	8.5	8	8
Tmax (°C)	22	24	25	26	26	28	27
Isotherm 0°C	3700 m	3850 m	3700 m	4200 m	4000 m	4100 m	4000 m
Wind description at 4500 m asl	NW 2.5 m/s	NW 4 m/s	W 4 m/s	(<1m/s)Not significant	(<1m/s)Not significant	N to NW 5.5 m/s	NW 7 m/s

Table 4. IOP meteorology.

To validate the simulated meteorological fields, we compare the model results to surface observations (fig. 5). We note that the observed and modelled variables are in good agreement.

Temperature at sites ‘Les Houches’, ‘Chamonix’ and ‘Argentière’ shows good amplitudes for the minimum and maximum, respectively at 1:00 and 13:00 TU. A slight discrepancy at minimal value may be attributed to the difficulties in accurately modelling cooling of lower layer and humidity content of soil canopy at night.

Wind force at site ‘Clos de l’ours’ corresponds to measurement with maximum at 13:00 TU, nocturnal cycle is present. The computed wind velocity at the station ‘Bois du Bouchet’ is more important than the real velocity because of a local effect with this station: trees are very close and slow down wind at ground level especially when flowing down valley.

Shifts in wind direction occur at the right times at sites ‘Bois du Bouchet’, ‘Argentière’ and ‘Clos de l’ours’ at 08:00 and 20:00 TU.

Profiler data are in good agreement with values from the model (fig. 6a and 6b): wind reversal starts and stops at the same time. The altitude of the synoptic wind is well represented. Model results taken into account come from the first layer above the topography. ARPS works with a terrain following coordinate.

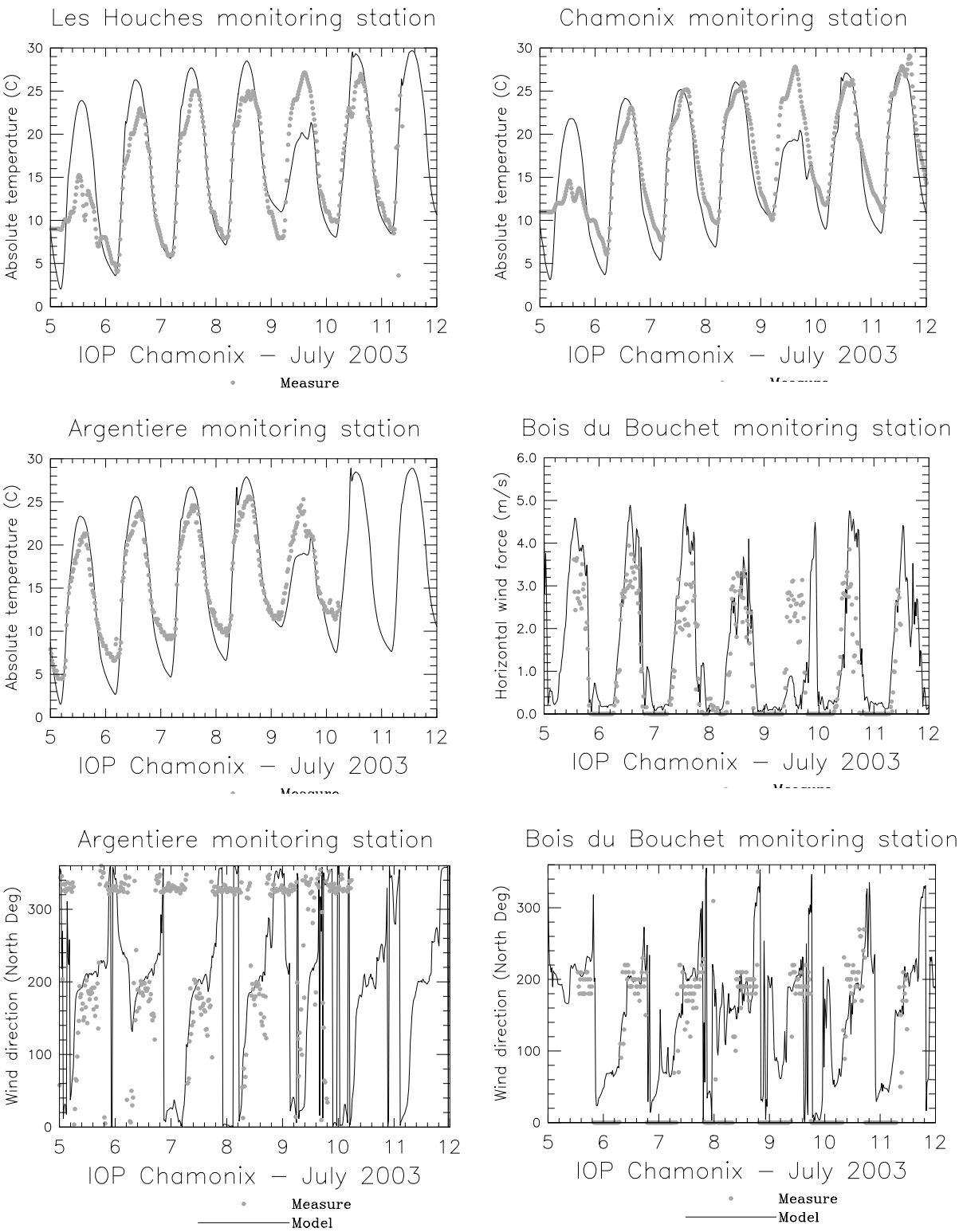


Figure 5. Meteorological monitoring station compared to results from the simulation. Measure is represented by points, model by line.

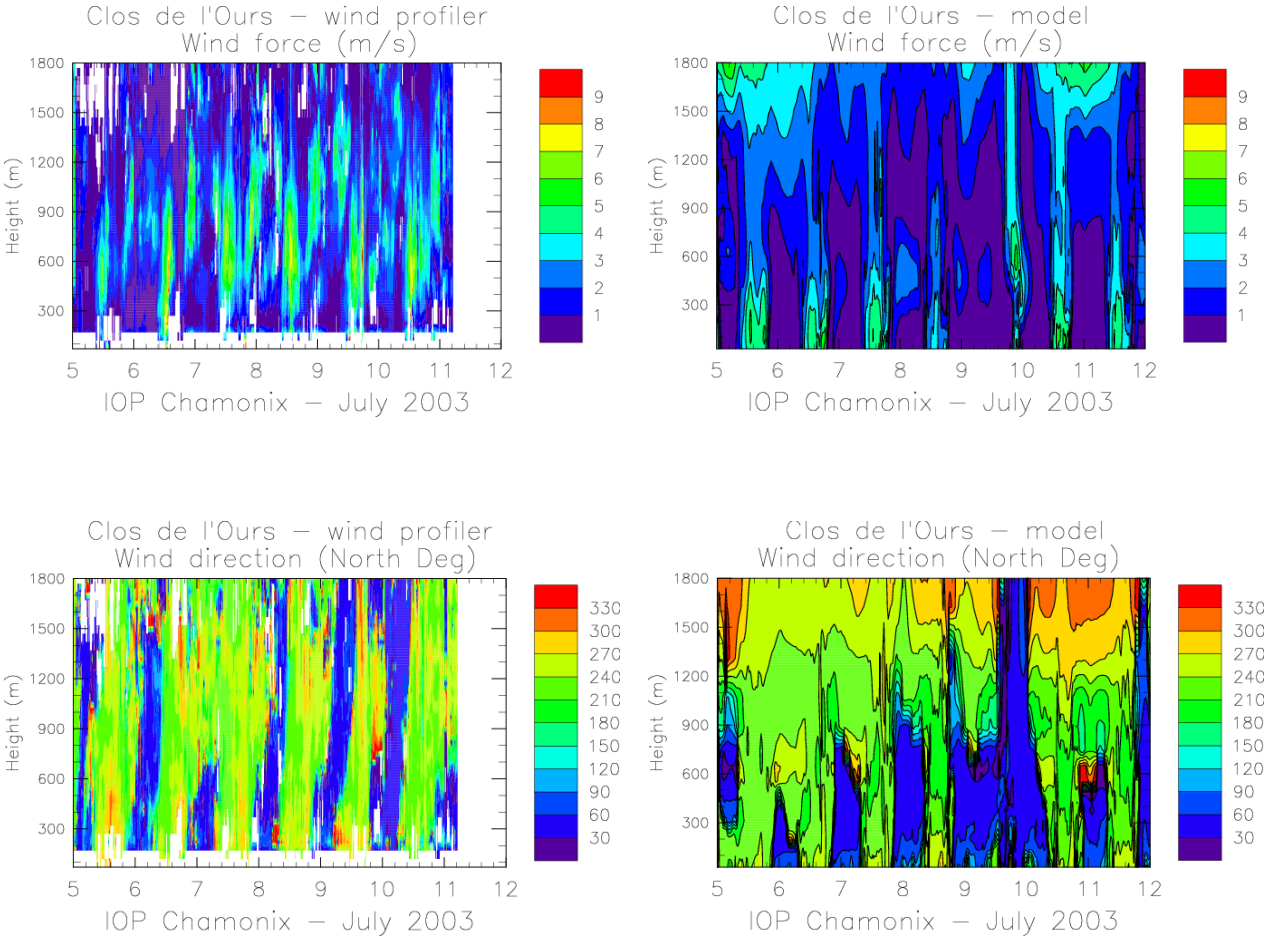


Figure 6. Wind force and wind direction from the wind profiler (left-hand side) compared to results from the computation (right-hand side).

The boundary layer thickness is well simulated all along the day as it may be observed from wind profiler vertical profiles. Discrepancies are observed on 9 July, but it is a stormy day with instable weather. More details on dynamics process will be described in a separate paper devoted to dynamics.

Finally, we can say that the simulated meteorological fields are very realistic: temperature does not show any bias. The evolution of the thickness of the inversion layer is well simulated. Wind direction and forces are well reproduced with wind reversal observed at the same times in the model and from measurements. Therefore, meteorological fields may be viewed as realistic enough to drive transport and mixing of chemical species.

5.2 High-resolution chemistry simulation: comparison with surface data

Concentrations of pollutants in the valley (such as O_3 or NO_2) are rather low at least when compared with large cities: values peak at 75 ppb for O_3 and 40 ppb for NO_2 compared to 100 ppb for O_3 and 50 ppb for NO_2 in nearby city of Lyon or Grenoble. To validate the simulated chemical fields, model results and surface observations are compared during the summer 2003 IPO. Model results taken into account come from the first layer above the topography. TAPOM works with a terrain following coordinate.

Ozone from the observation and from the model is in good agreement in both urban and rural stations (fig. 7). Both spatial and temporal variability of the simulated ozone concentrations correspond reasonably well to the measured values. Fig. 9 shows the correlations between the measured and simulated ozone concentrations for all the IPO days except for the stormy day (9 July 2003). Values of correlation coefficients are significantly high with $0.73 < R^2 < 0.76$.

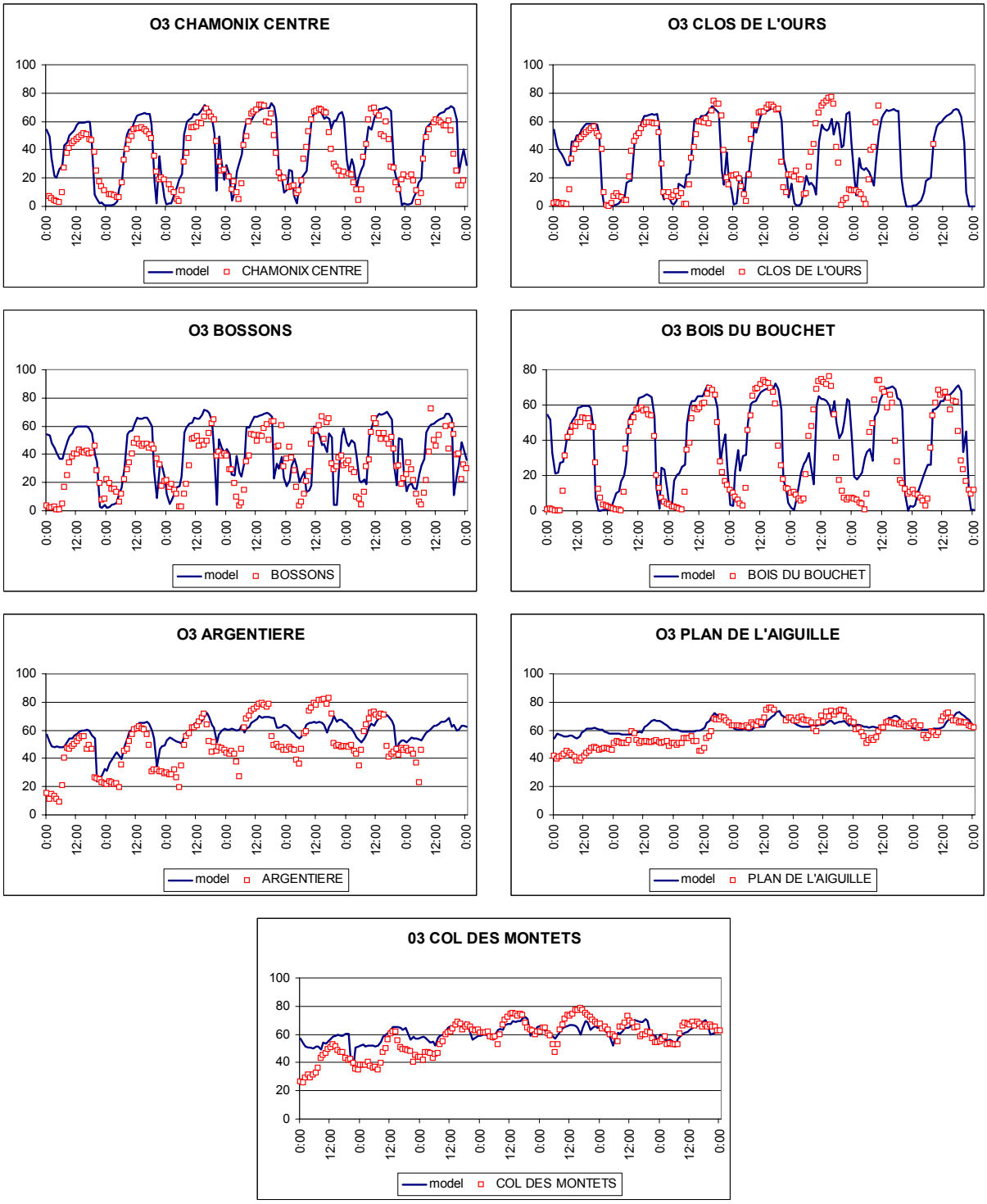


Figure 7. O_3 monitoring station compared to the model (ppbV); from 05 July 2003 to 11 July 2003, TU, (IOP period).

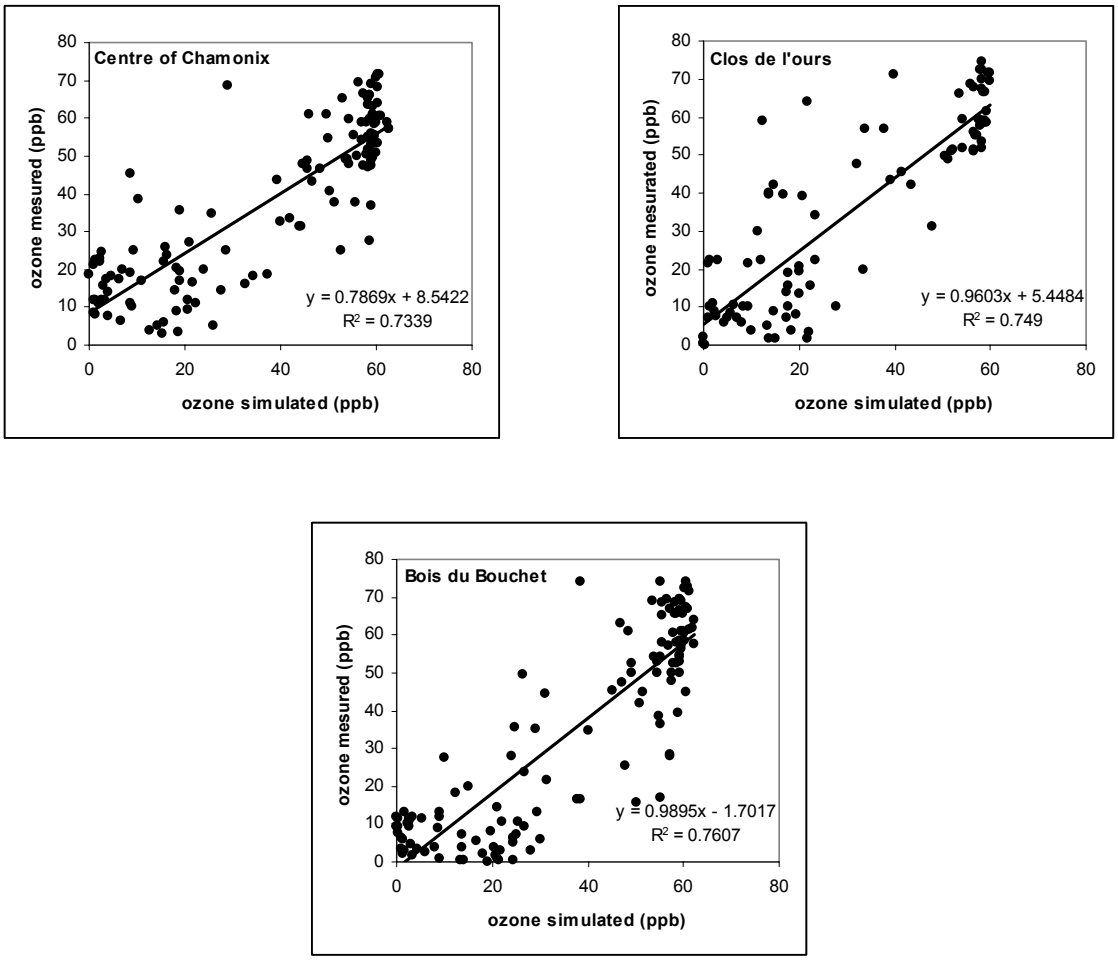


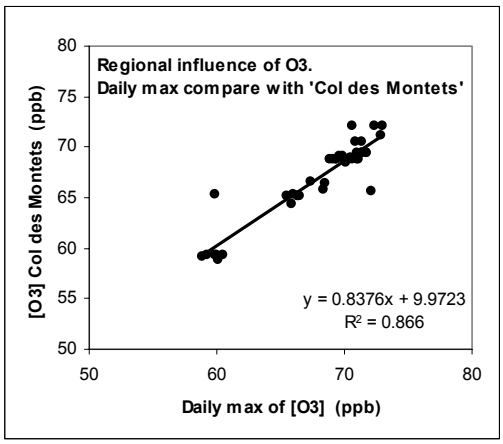
Figure 9. Comparison between measured and simulated ozone in three sites for the IPO.

These results can be compared to the same correlations in Grenoble during a high ozone episode with R^2=0.64 for urban station and R^2=0.42 for suburban stations (Couach, 2004).

Background stations ('Col des Montets' and 'Plan de l'aiguille') are directly under regional influence. The amplitude of the variation of ozone concentrations are low, it does not make sense to give correlation coefficient. The relative mean error on ozone concentration all along the IPO (with the stormy day) is 14% at the site 'Plan de l'aiguille' and 6% for the site 'Col des Montets' (respectively 12 and 3% without the first day spin up).

It is possible to observe a more important effect of local sources in the south part of the valley: amplitude of ozone concentration is more important for 'Chamonix centre', 'Clos de l'ours', 'Bossons' and 'Bois du Bouchet'. There is a titration of ozone by NO emissions. In the north part of the valley, amplitude of concentration is less important, with values of background at site 'Argentière' and 'Col des Montets'. Road traffic is less important there.

The influence of regional ozone in the valley is preponderant. If we correlate daily maximum of ozone concentration at every site with the concentration of background stations at the same hour, high values of coefficients of correlation are obtained (R^2=0.87 for 'Col des Montets' station and R^2=0.79 for 'Plan de l'aiguille' station) as shown with fig. 10.



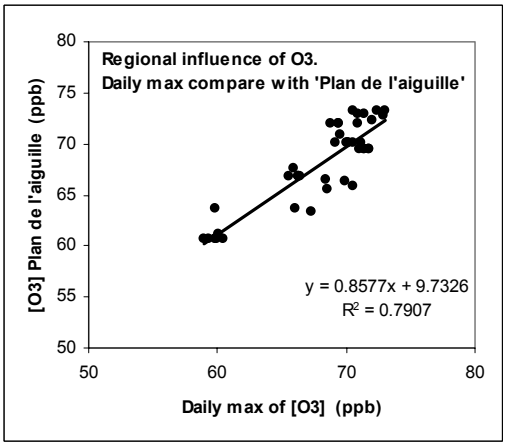


Figure 10. Comparison between daily maximum of O_3 (6 sites) and concentration of O_3 at the same hour for background stations during the IPO.

Ratio of regional O_3 concentration over urban stations daily maximum (at the hour of the maximum) gives important information about regional influence of O_3. High values (≈1) are associated with regional preponderance and lows values with local influence. Here, we have important values (ratio > 0.96 when compared with the two background stations).

NO_2 concentration at sites 'Bossons', 'Clos de l'Ours' and 'Argentières' leads to the same conclusion as for ozone (fig. 8): only the south part of the valley is really affected by traffic emissions. Concentrations of NO_2 decrease when going to the north of the valley. Dilution of pollutants by wind transport is weak: important concentrations are observed only close to the sources. NO_2 correlations are satisfactory but an improvement of the emission inventory for city and secondary traffic should improve results.

Nitric acid levels are low but well simulated (fig. 8). CO concentration (fig. 8) measured and simulated are more than 15 times inferior to the air quality norm (8591 ppb, on 8hours).

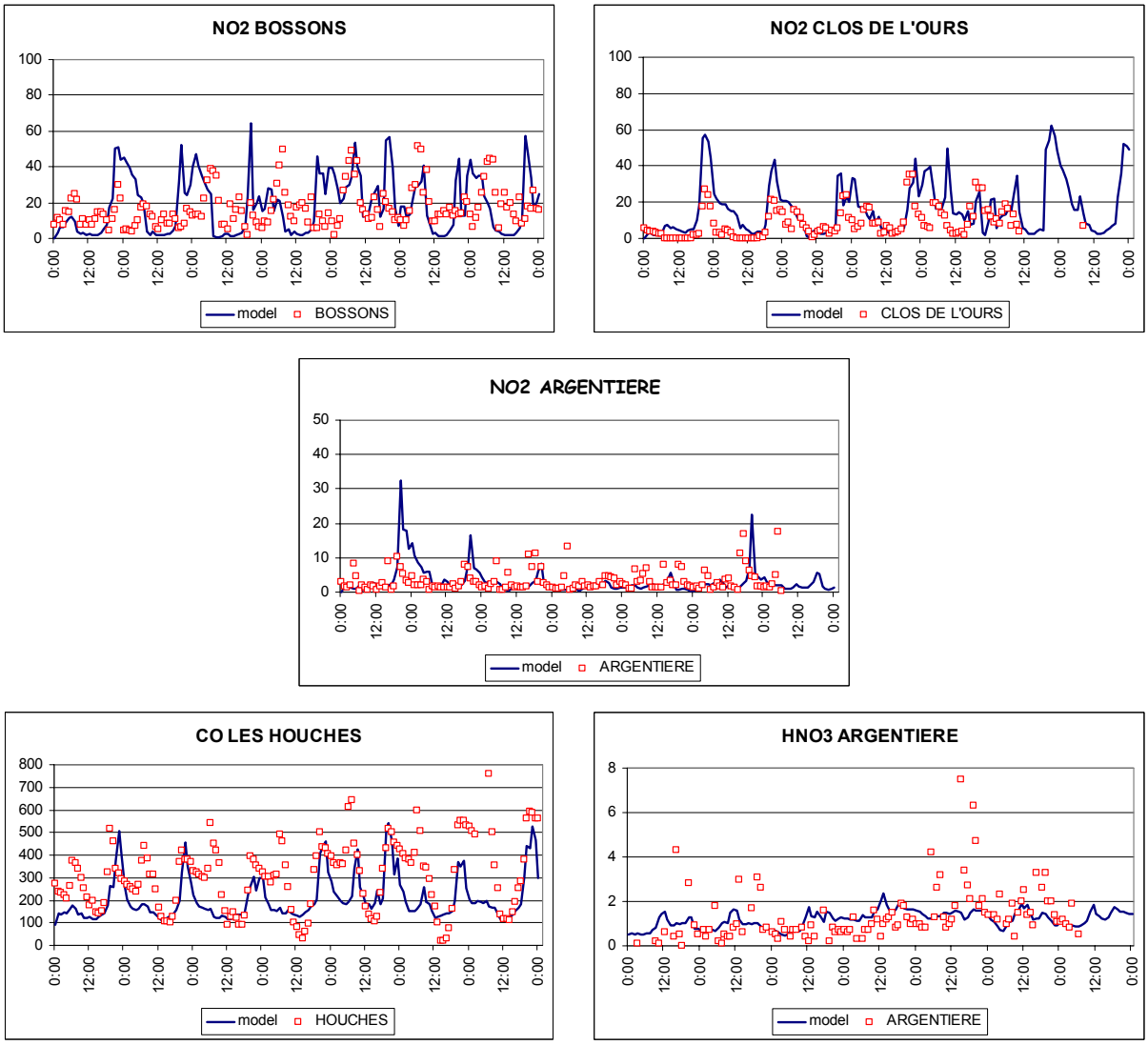


Figure 8. CO, NO_2, HNO_3 monitoring station compared to the model (ppbV); from 05 July 2003 to 11 July 2003, TU, (IOP period).

6 Photochemical indicators to distinguish ozone production regime

Narrow valleys in mountainous environment are very specific areas when it comes to air quality. Emission sources are generally concentrated close to the valley floor, and very often include industries and transport infrastructures. For developing ozone abatement strategies in a specific area, it is important to know whether the ozone production is limited by VOC or NOx. In order to understand the impact of the emissions sources on ozone production regime, three simulations are performed. All of them are based on meteorology and emission inventory of 6 July 2003. Run B is the simulation of 7 July. Run N corresponds to an arbitrary reduction in NOx emissions of 50%. Run V is obtained with an arbitrary reduction in VOC emissions of 50%. The three runs are described in table 5.

	Date	Duration	Emissions
Run B	7 July 2003	24 hours	All
Run N	7 July 2003	24 hours	Run B – 50% NOx
Run V	7 July 2003	24 hours	Run B – 50% VOC

Table 5. Runs to determine ozone production regime.

7 July 2003, is representative of a summer sunny day with mean pollution level. Photochemical indicators are considered in order to distinguishing NOx limited and VOC limited ozone formation.

The indicators under consideration is NOy (NOy=NOx+HNO_3+PAN) (Milford et al., 1994). The rationale for NOy as an indicator is based in part on the impact of stagnant meteorology on NOx-VOC sensitivity. Stagnant meteorology and associated high NOx, VOC, and NOy cause an increase in the photochemical life times of NOx and VOC, with the result that an aging urban plume remains in the VOC-sensitive regime for a longer period of time. With more vigorous meteorological dispersion and lower NOx, VOC and NOy an aging urban plume would rapidly become NOx sensitive (Milford et al., 1994).

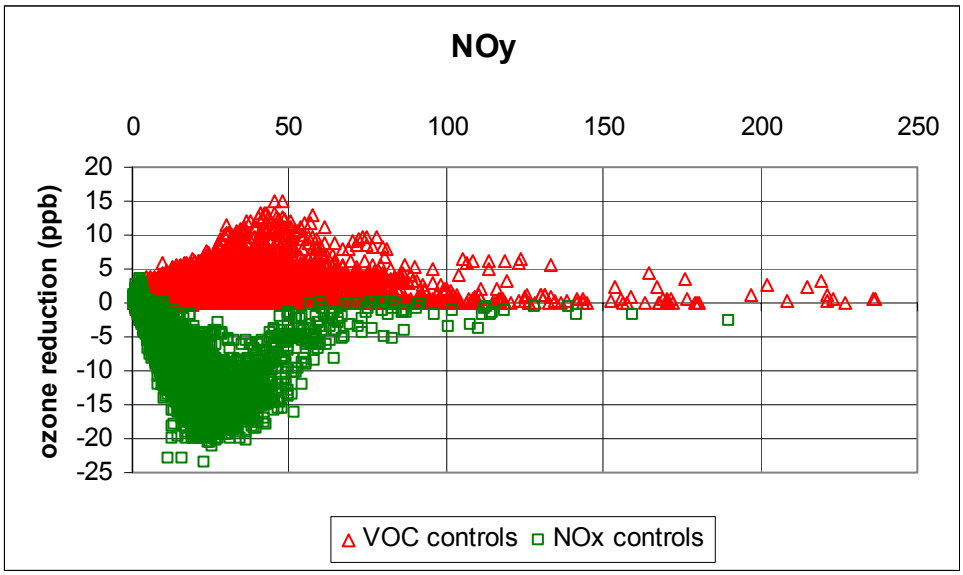


Figure 11. NOy according to ozone reduction with NOx and VOC decrease.

Fig.11 illustrates the NOx-VOC sensitivity for the simulations (runs N and V) in the bottom of the valley. Only meshes of the terrain with an altitude less than 1500 meters above sea level are considered in order to include all the anthropogenic sources. Although a significant part of the domain area is rural-type, effects of non rural emission predominate.

The figure 11 shows the change in ozone concentrations associated with either reduced VOC (run V) or reduced NOx (run N) relative to the domain. The positive values represent locations where, by decreasing the emission, a reduction in ozone is obtained while negative values result from locations where reduced emissions cause more ozone.

According to the results, the ozone production is VOC limited: only a diminution of VOC leads to a reduction of ozone concentration (run V).This conclusion differs from what was observed in the nearby city of Grenoble (100 km from the valley in a Y shape convergence of three deep valleys) where a NOx controlled regime was observed (Couach, 2004).

7 Conclusions

A system of models has been built to model dispersion and evolution of pollutants in a narrow valley. This system is based on several atmosphere dynamics and gas chemistry numerical codes selected for their ability to deal with processes developing at different length and time scales. TAPOM and ARPS codes are used for fine space resolution when CHIMERE and MM5 are used at larger scales.

Three-dimensional photochemical simulations have been performed for a 7 day period with this system of models, during the POVA intensive period of observation in the topographically complex and narrow Chamonix valley. Results from the numerical simulation are in good agreement with observations. Wind direction and forces are well reproduced with wind reversal observed at the same times in the model and from measurements. The evolution of the mixed layer thickness induced by thermal convection is well represented with growth in the morning and decay at night. These features of atmosphere dynamics are of major importance for transport and dilution of pollutants.

Computed concentrations are in good agreement with measured values, for both primary and secondary pollutants. Correlation between maximum of ozone and background values (0.8) suggests the regional origin of the pollutant. Dilution of pollutants by wind transport (e.g. NO_2) is weak: important concentrations are observed only close to the sources.

For a later purpose of suggesting reduction strategy, the general trend of chemical process has to be characterized. Well chosen indicators based on some species concentrations allow to determine a prevailing mechanism. The NOy indicator shows that the region of the maximum ozone is VOC saturated.

With the transfer of traffic from Chamonix to Maurienne valley because of the accident of Mont-Blanc tunnel, program POVA investigates also Maurienne. As for Chamonix valley, primary and secondary pollution is considered with measurements and numerical simulations based on the very same system of models. Ozone production regime and indicators obtained in the two valleys will be compared.

Acknowledgements

The program POVA is supported by 'Air de l'Ain et des Pays de Savoie', Région Rhône Alpes, ADEME, Primequal 2, METL, MEDD. Meteorological data are provided by Météo France and ECMWF, traffic data by STFTR, ATMB, DDE Savoie et Haute Savoie. Computations were done on Mirage. TAPOM comes from the Air and Soil Pollution Laboratory of the Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

References

Anquetin, S., Guilbaud, C., Chollet, J.P.: Thermal valley inversion impact on the dispersion of a passive polluant in a complex mountainous area. Atmospheric Environment 33, 3953-3959, 1999.

Brulfert, G., Chemel C., Chollet J.P.: Numerical simulation of air quality in Chamonix valley, impact of road traffic16/6-18/6 2003, Avignon. Actes INRETS n°92- vol 2, pp 39-44.ISSN 769-0266, ISBN 2-85782-588-9.12th International Scientific Symposium Transport and Air Pollution (INRETS, TUG,NCAR).

Clappier, A.: A correction method for use in multidimensional time splitting advection algorithms : application to two and three dimensional transport. Monthly Weather Revue, 126, 232-242, 1998.

Couach, O., Balin I., Jiménez R., Ristori R., Kirchner F., Perego S., Simeonov V., Calpini B., and Van den Bergh H: Investigation of the ozone and planetary boundary layer dynamics on the topographically-complex area of Grenoble by measurements and modeling, Atmos. Chemistry and Physics, 3, 549-562, 2003.

Couach, O., Kirchner, F., Jimenez, R., Balin, I., Perego, S., Van den Bergh, H.: A development of ozone abatement strategies fort he Grenoble area using modelling and indicators, Atmospheric Environment, 38 1425-1436, 2004.

Espace Mont Blanc: Technical report of the study Air Espace Mont Blanc, 147pp. Available at http://www.espace-mont-blanc.com , 2003.

Fischer, H., Kormann, R., Klüpfel, T., Gurk, Ch., Königsted, R., Parchatka, U., Mühle, J., Rhee, T.S., Brenninkmijer, C.A.M., Bonasoni, P., Stohl, A.: Ozone production and trace gas correlations during the June 2000 MINATROC intensive measurement campaign at Mt. Cimone. Atmospheric Chemistry and Physics, 3, 725-735, 2003.

Gong, W. and Cho, H-R: A numerical scheme for the integration of the gas phase chemical rate equations in a thre-dimensional atmospheric models. Atmospheric Environment 27A(14), 2147-2160, 1993.

Grell, G.A., Dudhia, J. and Stauffer, D.R: A description of the Fifth-Generation Penn State/ NCAR Mesosale Model (MM5). NCAR technical note NCAR/TN-398+STR, NCAR, Boulder, CO. 117pp., 1995.

Grell, G.A., Emeis S., Stockwell W.R., Schoenemeyer T., Forkel R., Michalakes J., Knoche, R., and Seidl, W.: Application of a multiscale coupled MM5/chemistry model to the complex terrain of the VOTALP valley campaign. Atmos Atmospheric Environment 34 (9), 1435-1453, 2000.

Jimenez, P., Baldasano, J.M, Dabdub, D.:. Comparaison of photochemical mechanisms for air quality modeling. Atmospheric Environment, 37, pp 4179-4194, 2003.

Lehning M., Richner H., and Kok G.L.: Pollutant transport over complex terrain : flux and budget calculations fort he POLLUMET field campaign. Atmospheric Environment., 30 (17), 3027-3044, 1996.

Löffler-Mang M., Zimmermann H., and Fiedler F.: Analysis of ground based operational network data acquired during the September 1992 TRACT campaign. Atmospheric. Environment., 32 (7), 1229-1240, 1998.

Middleton, P., Stockwell, W.R., Carter, W.P.L.: Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling. Atmospheric Environment vol 241, No 5, pp. 1107-1133, 1990.

Milford, J.B, and Gao, D.: Total reactive nitrogen (NOy) as an indicator of the sensitivity of ozone to reductions in hydrocarbon and NOx emissions. Journal of Geophysical Research, vol 99, N°.D2, pages 3533-3542, 2004.

Schmidt H., Derognat C., Vautard R ., Beekmann M.: A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. Atmospheric Environment, 35, 6277-6297, 2001.

Stockwell, R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S.: A new mechanism for atmospheric chemistry modelling. Journal of geophysical research, vol. 102, n°. D22, pp 25,847-25,879, 1997.

Wotawa G and Kromp-Kolb H.: The research project VOTALP – general objectives and main results. Atmos. Envir., 34 (9), 1319-1322, 2000.

Xue, M., Droegemeir, V., Wong, V.: The Advanced Regional Prediction System (ARPS)- A multi- scale nonhydrostatic atmospheric simulation and prediction model. Part I : Model dynamics and verification. Meteorology and atmospheric physics, volume 75, Issue 3 / 4, pp 161-193, 2000.

Xue, M., K. K. Droegemeir, V. Wong, A. Shapiro, K. Brewster, F. Carr, D. Weber, Y. Liu, and D. Wang : The advanced regional prediction system (arps) – a multi-scale non hydrostatic atmospheric simulation and prediction tool. Part ii: Model physics and applications. Met. Atm. Phys. ,76, 143-165, 2001.

Article 3

High-resolution numerical simulation of air quality in Chamonix valley: indicators for ozone controlled regime

To be submitted to Atmospheric Environment

HIGH-RESOLUTION NUMERICAL SIMULATION OF AIR QUALITY IN CHAMONIX VALLEY: INDICATORS FOR OZONE CONTROLLED REGIME

To be submitted to Atmospheric Environment

Guillaume Brulfert[a*], Charles Chemel[a], Eric Chaxel[a] and Jean-Pierre Chollet[a]
[a]Laboratory of Geophysical and industrial Fluid Flows, BP53, 38041 Grenoble cedex, France

Abstract

In the preserved area of Chamonix valley, air pollution worries inhabitants. The valley is a major route to Italy with an important heavy-vehicle traffic passing through the Mont-Blanc tunnel. The big fire of this tunnel in March 24, 1999 made it possible, in the framework of the POVA project (POllution in Alpine Valleys), to undertake measurement campaigns with and without heavy-vehicle traffic through the valley (before and after the tunnel re-opening). Important measurement campaigns allow to model the evolution of the air mass both in summer and in winter and explain process leading to episodes of atmospheric pollution. The special dynamics and chemical processes lead to develop a new system of models for alpine valleys, using ARPS 4.5.2 for atmosphere dynamic and TAPOM 1.5.2 for atmospheric chemistry. The numerical codes MM5 and CHIMERE are used to compute large scale boundary forcing. Using 300-metre grid cells to calculate dynamics and reactive chemistry makes possible to accurately represent the dynamics in the valley (slope and valley winds) and to process chemistry at fine scale.
To develop ozone abatement strategies it is important to know whether in a specific area the ozone production is limited by VOC or NOx. Validation of field campaign days allows to study chemistry indicators in the valley. NOy, H_2O_2/HNO_3, O_3/NOz are proposed to distinguish a VOC or a NOx limitation regime. A new indicator based on ozone chemistry contribution and computed from the chemistry code is suggested for the purpose of localizing ozone production area in the valley and to manage road traffic.
Various scenarios will demonstrate the impact of the different classes of vehicles on the ozone concentration in the valley.

Key word index: Alpine valley, NOx and VOC controlled regime, Numerical simulation, Ozone production, Reactive photochemistry.

1. Introduction

Alpine valleys are sensitive to air pollution due to emission sources (traffic, industries, individual heating), morphology (narrow valley surrounded by high ridge) and local meteorology (temperature inversions and slope winds). Such situations are rarely investigated by specific research programs taking into account detailed gaseous atmospheric chemistry.

Several studies of the influence of atmospheric dynamics over complex terrain on air quality took place with field campaigns in the Alpine area over the last two decades (table 1).

Program	References
TRANSALP	Löffler-Mang et al., 1998
POLLUMET	Lehning et al., 1996
MAP	http://www.map.ethz.ch/
VOTALP I	Wotawa and Kromp-Kolb, 2000
VOTALP II	http://www.boku.ac.at/imp/votalp/votalpII.pdf Grell et al., 2000
Grenoble city	Couach et al., 2003
Air Espace Mont Blanc	Espace Mont Blanc, 2003

Table 1. Scientific programs devoted to air pollution in the Alps.

These previous studies underlined the limitations of the models in handling detailed atmospheric dynamics in complex terrain when using a too coarse horizontal resolution, while these processes are the dominant factors controlling the pollutant concentration fields.

Following the accident under the Mont Blanc tunnel (figure 1) on 24 March 1999, international traffic between France and Italy was stopped through the Chamonix valley (France). The heavy-duty traffic (about 2130 trucks per day) has been diverted to the Maurienne Valley, with up to 4250 trucks per day. The POVA program was launched in 2000 (Jaffrezo et al., 2004). The general topics of the program are the comparative studies of air quality and the modelling of atmospheric emissions and transport in these two French alpine valleys before and after the reopening of the tunnel to heavy duty traffic. The aims are to identify the sources and characterize the dispersion of pollutants. The program includes several field campaigns, associated with 3D modelling in order to study impact of traffic and local development scenarios.

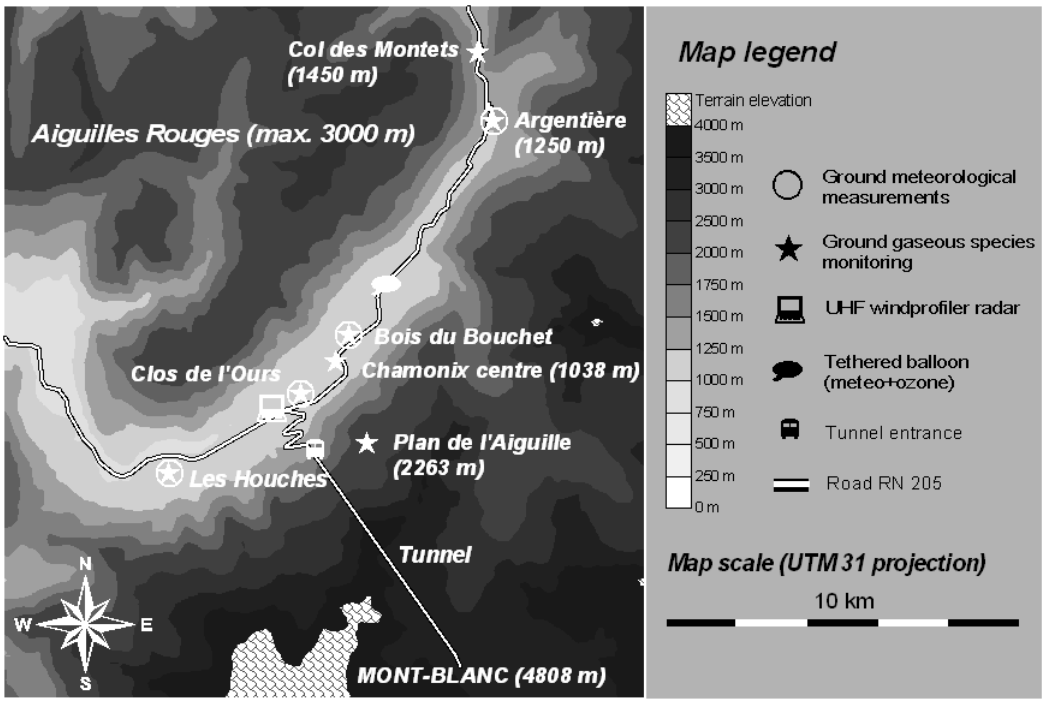


Fig. 1. Topography of Chamonix valley: main measurement sites.

Any strategy to reduce ozone in alpine valleys has to consider suitable combinations of NOx and volatile organic compounds (VOC) emissions are necessary. The assessment of such strategies needs to use a fully validated model. The system of models (Brulfert et al., 2004a)

developed for photochemical simulations in alpine valleys was applied and validated over the valleys of Chamonix and Maurienne, France, during the Intensive Observation Periods (IOP) of POVA program.
After a summary of the modelling system and its validation, differences between a base case and simulations with reductions in NOx and VOC emissions are presented and analyzed. Next, a hybrid indicator calculated from chemical reaction rates and ozone concentrations is proposed. This indicator makes it possible to localize ozone production sites and suggests reductions of concentrations by traffic regulation. Lastly, several scenarios are run in order to assess respective impact of heavy duty and light duty traffic.

2. The modelling system

The Chamonix valley (23km long) is deep: 1km wide at the bottom and 5km from ridge to ridge with altitude ranging from 1000 to 4810 meters. The thickness of the observed slope winds is about 50 to 200m and depends on local orography effects. Horizontal resolution must be under 1 km to describe correctly meteorological and chemistry processes. A terrain following coordinate is adapted to the vertical resolution. Non hydrostatic models have to be used at meso scale. The influence of regional meteorology and ozone concentration is important, overlapping models give boundary conditions.
Then, the modelling system summarized here (a comprehensive description is given in Brulfert et al., 2004a) combines the meso-scale atmosphere model ARPS 4.5.2 and the troposphere chemistry model TAPOM 1.5.2.

Model for atmospheric dynamics

Large eddy simulation was used to study meso-scale flow fields in both valleys. The numerical simulations presented here have been conducted with the Advanced Regional Prediction System (ARPS), version 4.5.2 (Xue et al. 2000, 2001). Lateral boundary conditions were externally-forced from the output of larger-scale simulations performed with the Fifth-Generation Penn State/ NCAR Mesoscale Model (MM5) version 3 (Grell et al., 1995). MM5 is a non-hydrostatic code which allows meteorological calculation at various scales with a two-way nesting technique. In the present study three different domains were used with MM5 (table 2). For modelling the Chamonix valley with ARPS, two grid nesting levels were used as shown in table 2.

	Typical extend	Mesh points nx E-W x ny N-S	Grid size $\Delta x=\Delta y$ (km)	Code in use for simulation
Domain 1	France (1500 km)	45 x 51	27	MM5
Domain 2	Southeastern France (650 km)	69 x 63	9	MM5
Domain 3	Savoie mountains (350 km)	96 x 96	3	MM5
Domain 4	Haute-Savoie Dept. (50km)	67 x 71	1	ARPS
Domain 5	Chamonix valley (25km)	93 x 103	0.3	ARPS

Table 2: Domains used for simulations

Model for atmospheric chemistry

ARPS is coupled off-line with the TAPOM 1.5.2 code of atmospheric chemistry (Transport and Air POllution Model) developed at the LPAS of the EPFLausanne (Clappier, 1998; Gong and Cho, 1993). 300-meter grid cells to calculate dynamics and reactive chemistry make possible to accurately represent dynamics in the valley (slope winds) (Anquetin et al., 1999) and to process chemistry at fine scale.

TAPOM is a three dimensional eulerian model with a terrain following mesh using the finite volume discretisation. It includes modules for transport, gaseous and aerosol chemistry, dry deposition and solar radiation. It takes into account the extinction of solar radiation by gases and aerosols in the gaseous chemistry calculation.
TAPOM uses the Regional Atmospheric Chemistry Modelling (RACM) scheme (Stockwell et al., 1997). The mechanism includes 17 stable inorganic species, four inorganic intermediates, 32 stable organic species (four of these are primarily of biogenic origin) and 24 organic intermediates, in 237 reactions. In RACM, VOCs are aggregated into 16 anthropogenic and three biogenic species. RACM was compared with other photochemical mechanisms and it proves to give good results for O_3 when comparing the percentage of deviation of this mechanism with average values obtain from other mechanisms (Jimenez et al., 2003).
For the boundary conditions, CHIMERE, a regional ozone prediction model, from the Institut Pierre Simon Laplace, gives concentrations of chemical species at five altitude levels (Schmidt, 2001) using its recent multi-scale nested version.. We can then have a very good description of the temporal variation of the background concentrations of ozone and of other secondary species.

3. Emission inventory

In Chamonix valley, the emission inventory is based on the CORINAIR (CORINAIR, 2003) methodology with a 100 x100m grid and includes information (land use, population, traffic, industries...) gathered from administrations and field investigations. An emission inventory was also realized in the Maurienne valley for the POVA program (Brulfert et al., 2004b). The methodology in use is similar.

The emission inventories are space and time-resolved and include the emissions of NOx, CO, CH4, SO2 and VOC. Biogenic emissions from forests and grassland are considered. These emissions are lumped into 19 classes of VOCs as required for the Regional Atmospheric Chemistry Mechanism (RACM) (Stockwell et al., 1997).
Emission classes are given in table 3. The emission inventory takes into account roads and access ramps to the tunnel adjusting emissions to the slope of the road. A specific feature of emission is the significant contribution of heavy vehicles (> 32 tons).

Anthropogenic sources		**Biogenic sources**
Point and area sources	**Road transport sources**	
Commercial boiler	Heavy vehicles	Forest
Residential boiler	Utilitarian vehicles on motorway	Grassland
Domestic solvent	Utilitarian vehicles on road	
Gas station	Cars	
	Cars in city	
	Aerial traffic	

Table 3: Classes of the emission inventory.

4. Validation

A first step in modelling Chamonix valley was to perform computations in a simplified case with no forcing by synoptic wind and open boundary conditions (Brulfert et al., 2003). Then, atmospheric circulations develop from thermal processes only. Such a configuration enhances features specific to the valley and mimics the worst conditions for

pollution because of a lack of mean transport. This idealized case is not so far from the situation frequently observed in Chamonix with dynamics inside the valley decoupled from synoptic meteorology. Thus dynamics is restricted to convection and slope wind from heating. The simulations presented here are not realized in this simplified case but take a full account of the real meteorology of the week of computation during the summer IPO (05/07/03 to 11/07/03) in Chamonix valley.

High-resolution meteorological simulation: comparison with surface observations and wind profiler data

The redistribution of pollutants and therefore the ozone production are very dependent on meteorological conditions. The observed meteorological situation during 7 days of intensive period of observation (IPO) is summarized in table 4. A northwesterly wind with sun prevailed. In this complex mountainous area, wind reversal and slope winds are important for the transport of chemical species.

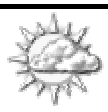
	05/07/03	06/07/03	07/07/03	08/07/03	09/07/03	10/07/03	11/07/03
Description of the situation							
Tmin (°C)	4	5	6.5	7	8.5	8	8
Tmax (°C)	22	24	25	26	26	28	27
Isotherm 0°C	3700 m	3850 m	3700 m	4200 m	4000 m	4100 m	4000 m
Wind description at 4500 m a.s.l	NW 2.5 m/s	NW 4 m/s	W 4 m/s	(<1m/s)No significant	(<1m/s)No significant	N to NW 5.5 m/s	NW 7 m/s

Table 4: IOP meteorology.

To validate the simulated meteorological fields, results from the model are compared to surface observations. We note that the observed and modelled variables are in good agreement (Brulfert et al., 2004a): every day, wind reversal occurs at the same time, as shown in figure 2. Figure 2 represents the wind force and direction at site 'Bois du Bouchet'. This site is in the centre of the valley and is a measurement station of the national meteorology office. Synoptic wind is well recovered at high altitude in both force and direction. More details on dynamics process are described in a separate paper, especially devoted to dynamics (Chemel et al., 2004). The simulated meteorological fields are quite realistic without any bias in temperature and pressure fields. The evolution of the height of the capping layer is well simulated. Wind direction and forces are well reproduced with wind reversal observed at the same times in the model and from measurements. Therefore, meteorological fields may be viewed as realistic enough to drive transport and mixing of chemical species.

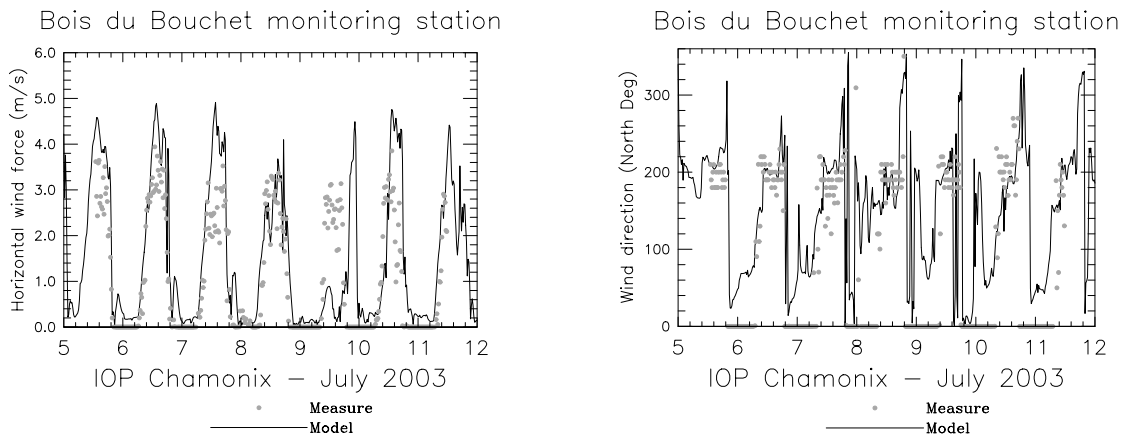


Fig. 2. Data from meteorological monitoring station compared to results from the model.

High-resolution chemistry simulation: comparison with surface data

Concentrations of pollutants in the valley (such as O_3 or NO_2) are rather low at least when compared with large cities: values peak at 75 ppb for O_3 and 40 ppb for NO_2 compared to 100 ppb for O_3 and 50 ppb for NO_2 in nearby cities of Lyon or Grenoble. To validate the simulated chemical fields, results from the model and surface observations are compared during the summer 2003 IPO.

Ozone from the observation and from the model is in good agreement in both urban and rural stations (Brulfert et al., 2004a). Both spatial and temporal variability of the simulated ozone concentrations corresponds reasonably well to variability of the measured values. Figure 3 shows correlations between measured and simulated ozone concentrations for all the IPO except for the stormy day (9 of July). Coefficients show high values with $0.73 < R^2 < 0.76$, significantly higher than results obtained in Grenoble during a high ozone episode with R^2=0.64 for urban station and R^2=0.42 for suburban stations (Couach, 2004).
Ozone observations of background stations ('Col des Montets' and 'Plan de l'aiguille') are in accordance with measurements and are directly under regional influence.

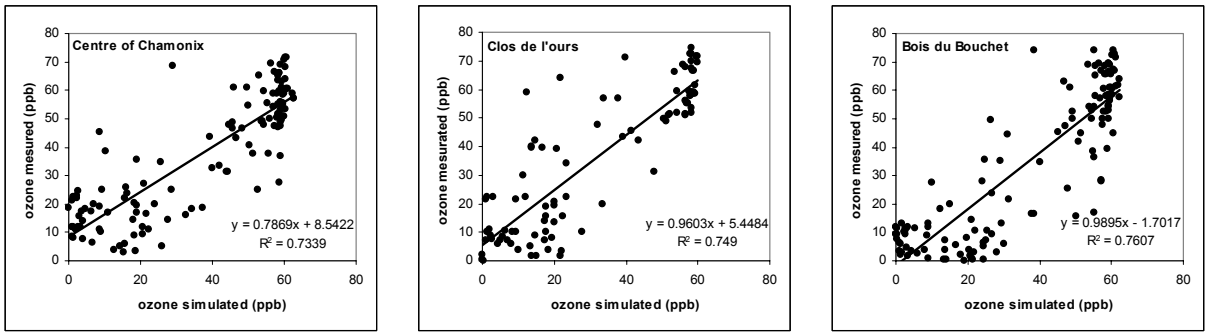


Fig. 3. Comparison between measured and simulated ozone in three sites for the IPO.

5. Photochemical indicators and ozone production regime

Narrow valleys in mountainous environment are very specific areas when it comes to air quality. Emission sources are generally concentrated close to the valley floor with industries and transport infrastructures. To develop ozone abatement strategies it is important

to know for a specific area whether the ozone production is limited by VOC or NOx. In order to understand the impact of the emission sources on ozone production regime, three simulations were performed. All of them are based on meteorology and emission inventory of July 6, 2003. Run B is the simulation of July 7. Run N corresponds to an arbitrary reduction in NOx emissions of 50%. Run V is obtained with an arbitrary reduction in VOC emissions of 50%. The three runs are described in table 5.

	Date	Duration	Emissions
Run B	7 July 2003	24 hours	All
Run N	7 July 2003	24 hours	Run B – 50% NOx
Run V	7 July 2003	24 hours	Run B – 50% VOC

Table 5: Runs to determine ozone production regime.

7 July 2003, is representative of a summer sunny day with mean pollution level. Photochemical indicators are considered for distinguishing between NOx limited and VOC limited ozone formation.

The indicators under consideration are NOy (NOy=NOx+HNO_3+PAN) (Milford et al., 1994), O_3/NOz (NOz=NOy-NOx) and H_2O_2/HNO_3 (Sillman, 1995).These indicators have been tested in several studies and for different places like Mt. Cimone, the highest mountain in the northern Italian Apennines (Fischer et al., 2003), Paris (Sillman, 2003), or Grenoble (Couach et al., 2004).

The rationale for NOy as an indicator is based in part on the impact of stagnant meteorology on NOx-VOC sensitivity. Stagnant meteorology and associated high NOx, VOC, and NOy cause an increase in the photochemical life times of NOx and VOC, with the result that an aging urban plume remains in the VOC-sensitive regime for a longer period of time. With more vigorous atmospheric dispersion and lower NOx, VOC and NOy an aging urban plume would rapidly become NOx sensitive (Milford et al., 1994).

The use of O_3/NOz as indicator for NOx-VOC sensitivity can be derived from the analysis of odd hydrogen. The transition from NOx to VOC sensitive chemistry is associated with the ratio of sources of odd hydrogen to a modified sum of NOx reaction products (NOy-NOx+HNO_3). If the source of odd hydrogen is proportional to O_3, then the transition criterion is equivalent to a constant slope of O3 versus NOy-NOx (Sillman, 1995).

The indicator H_2O_2/HNO_3 mainly depends on two following reactions:

$$2HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 \qquad (R1)$$

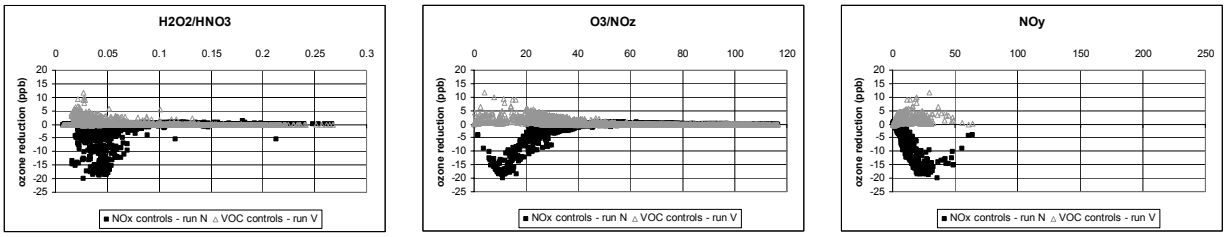
$$OH + NO_2 + [M] \rightarrow HNO_3 + [M] \qquad (R2)$$

The H_2O_2 formation is favoured by NOx limited conditions while the HNO_3 production is preferred under NOx saturated conditions (Couach et al., 2004).

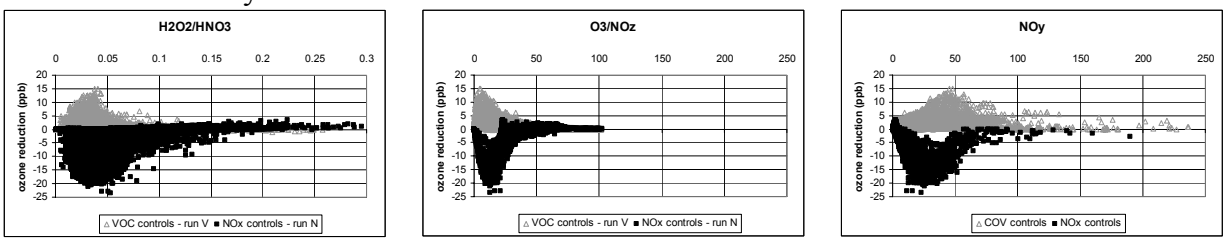
Figure 4 illustrates the NOx-VOC sensitivity for the simulations (runs N and V) over three domains in the valley, every half an hour during 24 hours:

- The first domain is composed with grid points at the bottom level along the vertical cross section (25 kilometres) passing through the most important city of Chamonix (15800 lodging) and the Mont-Blanc summit.
- The second domain is the bottom of the valley. Only grid points with an altitude less than 1500 meters above see level are considered in order to include all anthropogenic sources. Although a significant part of the domain area is rural-type, effects of non rural emission predominate.
- The third domain is made of the 8 measurement sites.

Cross section:



Bottom of the valley:



Measurements sites:

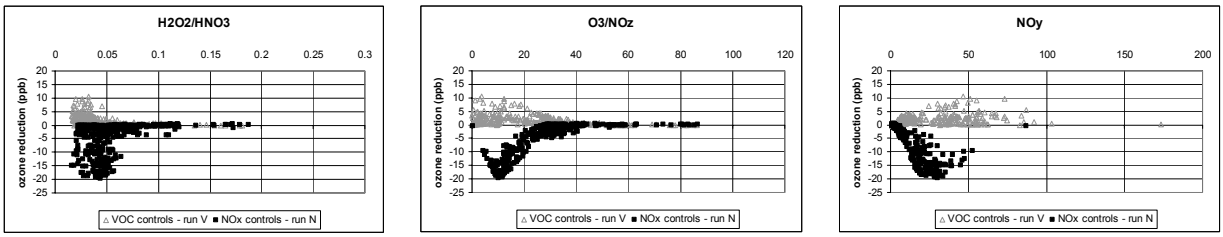


Fig. 4. Reduction in ozone concentration resulting from a reduction in the emission of VOC or NOx, plotted against H_2O_2/HNO_3, O_3/NOz and NOz, on July 7, 2003 in Chamonix valley.

Figure 4 shows the change in ozone concentrations associated with either reduced VOC (run V) or reduced NOx (run N) relative to the domain. Positive values represent locations where, by decreasing the emissions, a reduction in ozone is obtained whereas negative values result from locations where reduced emissions cause more ozone.

According to the results calculated on the three domains with three indicators, the ozone production is VOC limited: only a diminution of VOC leads to a reduction of ozone concentration (run V).
There is no significant difference between results from the three domains: the three indicators can explain the ozone production with an important rural part in the domain. The results of the three domains are in accordance, so the choice of measurement sites is representative of the valley chemistry. Localisation of ozone maximum reduction in the valley (more than 7 ppb in the case of 50% VOC reduction) shows major effects in the south part of the valley, around the motorway road (figure 5). The reduction of ozone is not constant during the day (figure 5). The reduction is minimum (2 ppb) at the maximum of sunshine: 12:00 to 18:00 Local Time (LT) and important at night (more than 8 ppb).

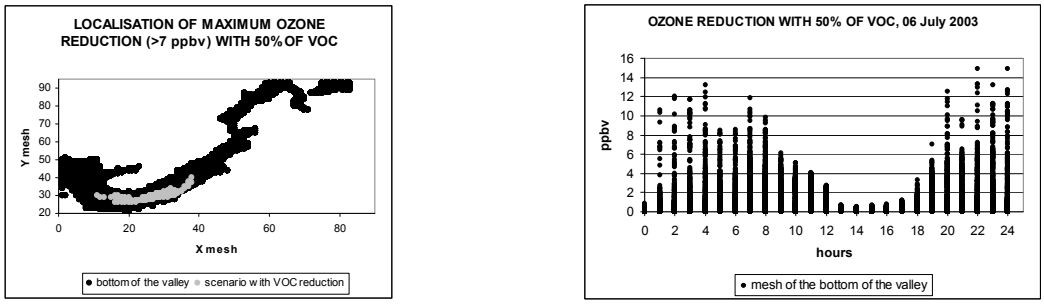


Fig. 5. Localisation in Chamonix valley of ozone maximum reduction with 50% reduction of emitted VOC and time of maximum reduction.

This conclusion differs from what is generally observed in alpine valleys. In the nearby city of Grenoble (100 km from the valley in a Y shape convergence of three deep valleys) a NOx controlled regime was observed (Couach et al., 2004). The northern part of the Po valley (included Milano, Italy) is also NOx controlled (Martilli et al., 2002). But, simulations in Maurienne valley leads to a COV controlled regime, between 10:00 and 16:00 LT, the time of maximum ozone (figure 5).The sensibility of ozone concentration variation to NOx reduction is much important than to a VOC reduction.

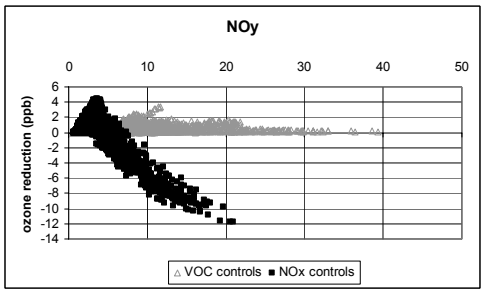


Fig. 5. NOz and difference of ozone concentrations with reduction of VOC or NOx, on July 27, 2003, between 10:00 and 16:00 LT, for the Maurienne valley.

However it is generally thought that in densely populated regions of northern Europe, ozone is more likely to be sensitive to emissions of VOC than to NOx. The situation in northern Europe stands in contrast with results from southern Europe and parts of the eastern U.S., where ozone is often sensitive to NOx rather than to VOC and where biogenics have a significant impact (Chameides et al., 1998; Sillman, 1995; Staffelbach et al., 1997).

6. New hybrid indicator to determine ozone production areas

Ozone production sites may differ from high ozone concentration sites: as a secondary pollutant ozone is submitted to transport and deposition. For the purpose of defining strategies to improve air quality, the observation of times and locations when and where ozone is produced would be more efficient than probing concentrations. For instance, significant production of ozone may be associated to relatively moderate ozone concentration inside area under constant wind. The wind moves the air mass and continuously dilutes the ozone in the area. With a simple constant wind it would be easy to locate the source from looking at ozone concentration in the plume but complex atmosphere dynamics in the valley make the analysis more intricate and suggests to introduce a new indicator based on ozone production rate.

Chemistry models [0] need to compute production rates of every individual species. Therefore, these rates can be made available from the model although they cannot be given by

field observations. TAPOM is based on the resolution of mass balance equation for concentration of 77 chemical species. The concentration of ozone results from contributions of wind transport, turbulent diffusion, dry deposition, emissions and chemical contribution (eq. 1). Emission does not contribute to concentration of secondary species.

$$\frac{\partial[O_3]}{\partial t} + U_i \frac{\partial[O_3]}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(\frac{\partial(K_{jj}[O_3])}{\partial x_j}\right) - \left(\frac{v_d}{(\Delta z)_g}\right)\frac{\partial[O_3]}{\partial x_i} + W_{O_3} \qquad \text{(eq. 1)}$$

At time t and in every location $\mathbf{x}$, $[O_3](\boldsymbol{x},t)$ is the ozone concentration, $U(\boldsymbol{x},t)$ the velocity, $K_{jj}(\boldsymbol{x},t)$ the turbulent diffusion coefficient, $v_d(\boldsymbol{x},t)$ the deposition velocity, $W_{O3}(\boldsymbol{x},t)$ the O_3 net production rate from reaction steps involving O_3. $(\Delta z)_g(\boldsymbol{x},t)$ is the vertical mesh size near ground.

The net contribution of chemistry to ozone production is:

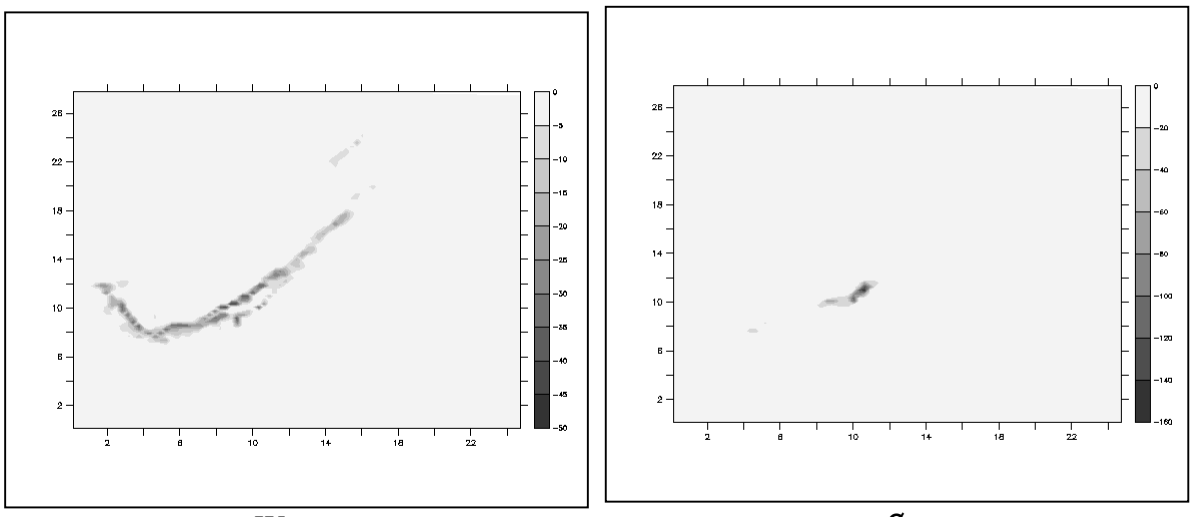
$$W_{O_3} = P_{O_3} - L_{O_3}[O_3] \qquad \text{(eq. 2)}$$

P_{O3} is the O_3 production rate and $L_{O3}[O_3]$ the ozone consumption rate.

The chemical reaction rate W_i from chemistry (production-consumption) is explicitly computed at each time step t and in each location $\boldsymbol{x}$ for each species, including ozone. Therefore, the contribution from photochemistry can be computed with distribution in space $\boldsymbol{x}$ and time t at the resolution of the computational grid.
The chemical reaction rate W_i includes both production and consumption steps, therefore W_i may be either positive or negative. The indicator ø is defined from the reaction rate integrated for 1 hour to the concentration:

$$ø(\mathbf{x},t) = \frac{\int_{t-1/2\,\text{hour}}^{t+1/2\,\text{hour}} W_{O_3}(\mathbf{x},\tau)\,d\tau}{[O_3](\mathbf{x},t)} \qquad \text{(eq. 3)}$$

High positive values of ø stand for locations of ozone net production, and negative values for ozone net consumption. Chamonix valley is globally ozone consuming, so ø values will be mostly negative. An indicator similar to (eq. 3) but built on the W_{O_3} without the integration in the numerator is a time characterizing the increase or decay of ozone concentration
ø complements W_{O_3} when analysing time and location of most ozone is either produced or consumed. For a same value of W_{O_3}, different ø values may be obtained depending on O_3 concentration. With a low ozone concentration, air mass is potentially more able to either produce or consume ozone because of potential presence of NO_x, therefore $|ø|$ is high. Air mass at high ozone concentration will be less reactive because of less precursors of ozone consumption, therefore $|ø|$ is low.
So, maxima of W_{O_3} and ø can differ one from the other (figure 7). Figure 7 comes from a winter simulation, although photochemistry is rather low, differences between W_{O_3} and ø are clearer since ozone production is more localised because of stagnant meteorological situation. High $|ø|$ emphasizes locations where ozone consumption is faster and then more efficient.



W_{O3} ø

Fig. 7. Localisation of relative maxima $|W_{O_3}|$ and $|ø|$ during a winter simulation of POVA intensive period of observations: January 17, 2003 at 06:00 LT.

Outputs of W_{O_3} and ozone concentrations are done every hour at each node of the simulation domain. The indicator ø on 7 July 07:00 LT shows relatively important values located at the entrance of the valley, all along the motorway up to the tunnel entrance (figure 8). These high values may be partly attributed to weak concentration of ozone in this location (figure 9). Ozone is consumed because of VOC controlled regime.
Mean values of ø are about -0.2, which should correspond from eq. 3 to a characteristic time of about 5 hours.

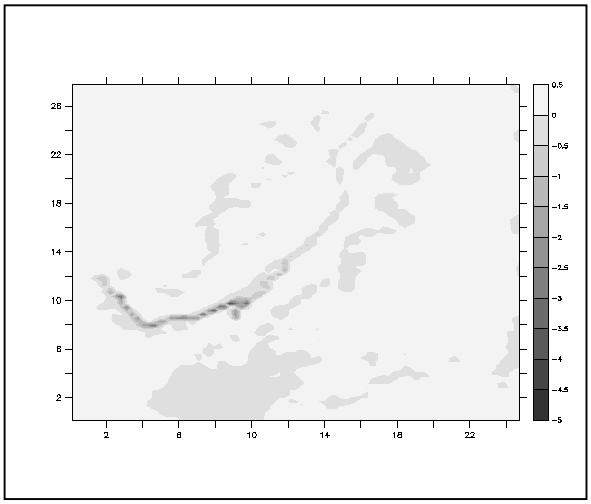


Fig. 8. ø over the simulation domain on July 7, 07:00 LT.

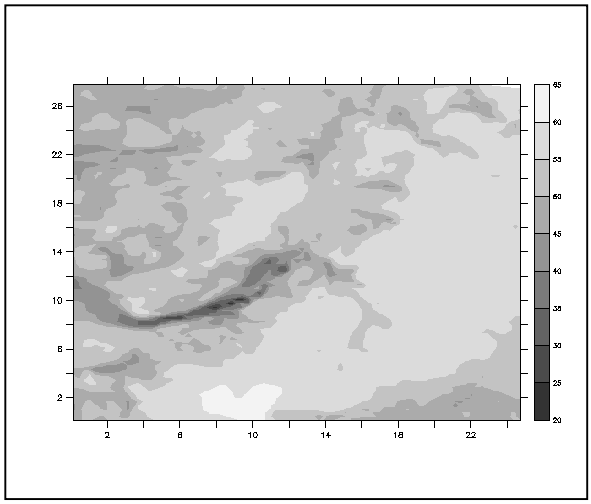


Fig. 9. O_3 over the simulation domain on July 7, 07:00 LT (ppbV).

The indicator ø along the motorway shows high negative values between 06:00 and 09:00 LT (figure 10). During daytime ø is negative and nearly constant around -1.

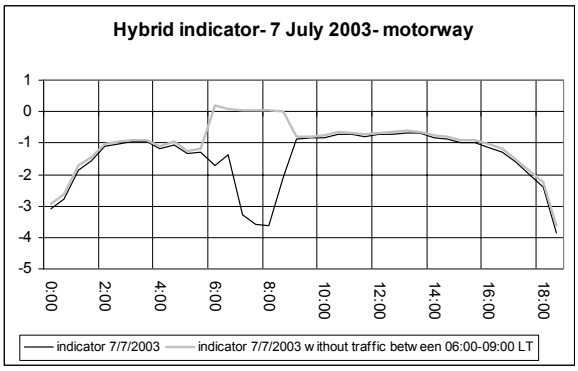


Fig. 10. Value of ø on the motorway, July 7, 2003.

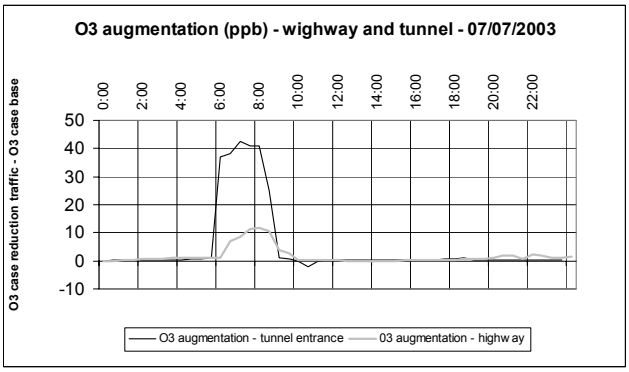


Fig. 11. O_3 augmentation with scenario of reduction traffic (ppb).

Indicator ø shows high and negative value in the area of the motorway, because of the traffic. Traffic emissions are made of 5.7 tons of NOx and 1.2 tonnes of non methanic VOC for the day of the simulation. This area as being not so densely populated is not under significant influence of residential emission.

In order to understand what originates the depletion of ø value (fig 10), a new simulation without the road traffic in the valley, between 06:00 and 09:00 LT is computed with the same dynamic fields. As expected ø value stays almost constant with a slight increase up to zero which means much slower reactivity for ozone consuming (fig.10). As a consequence, an increase of ozone concentration is observed: 5 to 15 ppb in the bottom of the valley near the motorway, and 45 ppb near the tunnel entrance (figure 11).

It is possible to conclude for ozone, that switching the road traffic off in the early morning leads to an important increase of O_3 concentration as anticipated from the VOC controlled regime and ø.

7. Traffic scenarios

Several scenarios are run in order to assess respective impact of heavy duty and light duty traffic with the same meteorology. Four emission scenarios are performed during two consecutives and validated days: 6th and 7th of July 2003 (table 6).

S0	validated days: all realistic emissions
S1	no heavy duty traffic
S2	no light vehicles
S3	50% of all road traffic

Table 6: Scenarios performed.

We compare ozone from the 4 simulations at 3 measurements sites in the bottom of the valley using a ½ hour time resolution. 3 sites are selected as being representative of the bottom of the valley: (1) Les Houches near the valley entrance and close to the highway and the tunnel, (2) Chamonix as the main city in the centre of the valley, (3) Argentière, a small village in the upper part of the valley.

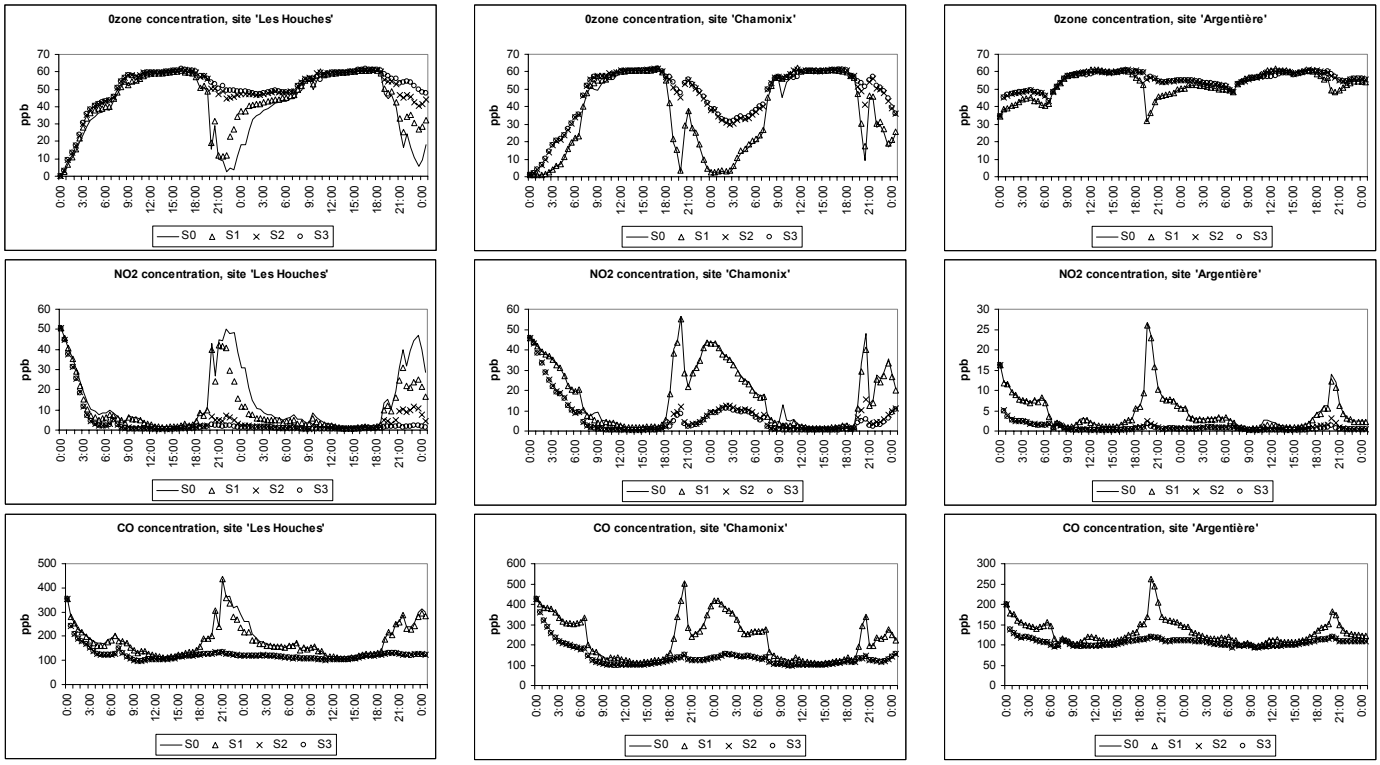


Fig. 12.Concentrations of O_3, NO_2 and CO for 4 scenarios at sites 'Les Houches', 'Chamonix' and 'Argentière'.

Only simulations S2 and S3 lead to significant change for ozone, NO_2 and CO concentrations (figure 12). This increase of ozone is more important with the reduction of the whole traffic (S3) and of the light vehicles (S2) and at night between 18:00 and 6:00 LT. The maximum of increase is 46 ppb at 22:00 LT, site 'Les Houches' for a reduction of 50% of all the traffic (S3). In the daytime, concentrations and maximum of ozone are similar for the three sites and all scenarios.

The VOC controlled regime of the valley leads to an increase of ozone with traffic reduction. The increase of ozone at night is not due to special pollution emissions but due to the night chemistry: since the observed concentration is its background value.

In the day time there is transformation of NO_2 into NO with light (R3):

$$NO_2 + h\nu \rightarrow NO + O^{\cdot} \quad (R3)$$

But at night, we do not have this reaction (there is no light), so we observe an increase of NO_2 with consumption of O_3 (R4).

$$NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 \quad (R4)$$

However, concentration of NO is approximately zero at night in this case (see simulation S3 on figure 13): there is no transformation of ozone.

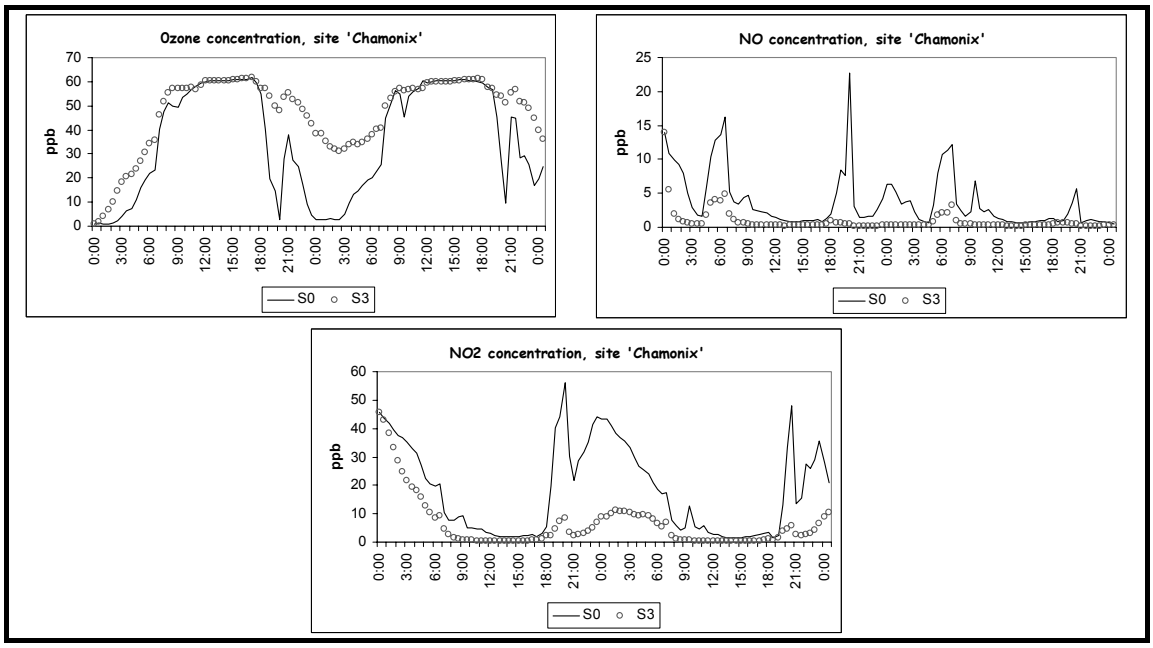


Fig. 13. O_3, NO and NO_2 concentrations at site 'Chamonix centre'.

For NO_2 and CO, concentrations highly decrease (the emitted volume of NOx and VOC decrease) for scenarios with traffic reduction. There is less than 10 ppb of NO_2 against 50 ppb without reduction of traffic. CO concentrations show a constant background around 100 ppb with scenarios of reduction of traffic, under peaks at 500 ppb without traffic reduction (air quality standard 8591 ppb, on 8hours). The reduction of heavy duty traffic (S1) does not change clearly ozone concentrations in the valley but the intensive period of observations was a transitional period for this traffic. Indeed, after the reopening of the tunnel, drivers do not immediately change habitudes to drive through the Fréjus tunnel (Maurienne valley). Traffic flow of heavy duty vehicles, during the summer IPO, was half the traffic before the accident. In the frame of scenarios under consideration, ozone concentration appears to be more sensitive to light vehicles than to heavy duty traffic.

8. Conclusions

Three-dimensional photochemical model simulations have been performed for the 7 days POVA intensive period of observations in the topographically complex and narrow valley of Chamonix valley. Results from the numerical simulation are in good agreement with observations. Based on the model scenarios over Chamonix and on the combination of the indicators NOy, O_3/NOz and H_2O_2/HNO_3 it can be concluded that the region of the maximum ozone is VOC saturated.

The introduction of a new indicator (ø) defined as the ratio of hourly ozone production to ozone concentration, allows to localise ozone production origin. Because of wind it is possible to find high ozone production with low ozone concentration. With the special VOC

control regime of the valley, ø demonstrates that a stop of traffic, between 7:00 and 9:00 LT on June 7, leads to a significant ozone augmentation (10 to 40 ppb).
Different scenarios for traffic emissions demonstrate (with the traffic of the IPO) a significant sensibility of ozone concentration to the light traffic. Reduction of traffic leads to an augmentation of ozone concentrations at night. Then, ozone concentrations increase up to background value. Diminution of heavy duty traffic, with the model, results in a diminution of CO and NO_2, but do not change clearly O_3 concentrations.
Traffic flow for heavy duty vehicles, during the summer IPO, was half the classical traffic of the valley (drivers do not immediately change habits): realistic scenarios of traffic will be performed and results will be compared to the results of this study.

Acknowledgements

The program POVA is supported by Région Rhône-Alpes, ADEME, METL, MEDD, PRIMEQUAL 2. Meteorological data are provided by Météo France and ECMWF, traffic data by STFTR, ATMB, DDE Savoie et Haute Savoie.

References

Anquetin, S., Guilbaud, C., Chollet, J.P., 1999. Thermal valley inversion impact on the dispersion of a passive polluant in a complex mountainous area. Atmospheric Environment 33, 3953-3959.

Brulfert, G., Chemel C., Chaxel, E., Chollet J.P., 2004a. Modelling photochemistry in alpine valley. Submitted to Atmospheric Chemistry and Physics.

Brulfert, G., Chollet, J.P., Jouve, B., Villard, H. , 2004b. Atmospheric emission inventory of Maurienne valley for atmospheric numerical model. Submitted to Science of the Total Environment.

Brulfert, G., Chemel C., Chollet J.P., 2003. Numerical simulation of air quality in Chamonix valley, impact of road traffic,16/6-18/6 2003. Avignon. Actes INRETS n°92- vol 2, pp 39-44.ISSN 769-0266, ISBN 2-85782-588-9.12th International Scientific Symposium Transport and Air Pollution (INRETS, TUG,NCAR).

Chameides, W.L., Lindsay, R.W., Richardson, and Kiang C.S., 1988. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case of study, Science, 241, 1473-1474.

Chemel C, Chollet JP, Brulfert G and Chaxel E. Evolution of the daytime atmospheric boundary layer structure in a deep alpine valley, Proc. of the 16th Symposium on Boundary Layers and Turbulence, Portland, ME; 2004. Amer.~Meteor.~Soc. [Available on the Amer.~Meteor.~Soc. website].

Clappier, A., 1998. A correction method for use in multidimensional time splitting advection algorithms : application to two and three dimensional transport. Monthly Weather Revue, 126, 232-242.

CORINAIR, 2003. EMEP/CORINAIR inventory Guidebook – 3rd edition September 2003 update. Published by the European Environment Agency.

Couach, O., Balin I., Jiménez R., Ristori R., Kirchner F., Perego S., Simeonov V., Calpini B., and Van den Bergh H., 2003. Investigation of the ozone and planetary boundary layer dynamics on the topographically-complex area of Grenoble by measurements and modeling, Atmos. Chemistry and Physics, 3, 549-562

Couach, O., Kirchner, F., Jimenez, R., Balin, I., Perego, S., Van den Bergh, H., 2004. A development of ozone abatement strategies fort he Grenoble area using modelling and indicators, Atmospheric Environment, 38 1425-1436.

Espace Mont Blanc, 2003. Technical report of the study Air Espace Mont Blanc, 147pp. Available at http://www.espace-mont-blanc.com.

Fischer, H., Kormann, R., Klüpfel, T., Gurk, Ch., Königsted, R., Parchatka, U., Mühle, J., Rhee, T.S., Brenninkmijer, C.A.M., Bonasoni, P., Stohl, A., 2003. Ozone production and trace gas correlations during the June 2000 MINATROC intensive measurement campaign at Mt. Cimone. Atmospheric Chemistry and Physics, 3, 725-735.

Gong, W. and Cho, H.R., 1993. A numerical scheme for the integration of the gas phase chemical rate equations in a thre-dimensional atmospheric models. Atmospheric Environment 27A(14), 2147-2160

Grell, G.A., Emeis, S., Stockwell, W.R., Schoenemeyer, T., Forkel, R., Michalakes J., Knoche, R., and Seidl, W., 2000. Application of a multiscale coupled MM5/chemistry model to the complex terrain of the VOTALP valley campaign. Atmospheric Environment 34 (9), 1435-1453.

Grell, G.A., Dudhia, J., and Stauffer, D.R., 1995. A description of the Fifth-Generation Penn State/ NCAR Mesosale Model (MM5). NCAR technical note NCAR/TN-398+STR, NCAR, Boulder, CO. 117pp.

Jaffrezo et al., 2004. The program POVA "Pollution des Vallées Alpines": general presentation and some highlights. Submitted to Atmospheric Chemistry and Physics.

Jimenez, P., Baldasano, J.M, Dabdub, D., 2003. Comparaison of photochemical mechanisms for air quality modeling. Atmospheric Environment, 37, pp 4179-4194.

Seidl W., 2000. Application of a multiscale coupled MM5/chemistry model to the complex terrain of the VOTALP valley campaign. Atmospheric Environment, 34 (9), 1435-1453.

Lehning M., Richner H., and Kok G.L., 1996. Pollutant transport over complex terrain : flux and budget calculations fort he POLLUMET field campaign. Atmospheric Environment, 30 (17), 3027-3044.

Löffler-Mang, M., Zimmermann, H., and Fiedler, F., 1998. Analysis of ground based operational network data acquired during the September 1992 TRACT campaign. Atmospheric Environment, 32 (7), 1229-1240.

Martilli, A., Neftel, A., Favaro, G., Kirchner, F., Sillman, S., Clappier, A., 2002. Simulation fo the ozone formation in the northern part of the Po valley. Journal of Geophysical Research, vol. 107(D22), 8195.

Middleton, P., Stockwell, W.R., Carter, W.P.L., 1990. Aggregation and analysis of volatile organic compound emissions for regional modeling. Atmospheric Environment vol 241, No 5, pp. 1107-1133.

Milford, J.B, and Gao, D., 2004. Total reactive nitrogen (NOy) as an indicator of the sensitivity of ozone to reductions in hydrocarbon and NOx emissions. Journal of Geophysical Research, vol 99, N°.D2, pages 3533-3542.

Prévôt, A.S.H., Dommen, J., Bäumle M., 2000. Influence of road traffic on volatile compound concentrations in and above a deep Alpine valley. Atmospheric Environment 34, 4719-4726.

Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R ., Beekmann, M., 2001. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. Atmospheric Environment, 35, 6277-6297.

Sillman S., 1995. The use of NOy, H_2O_2 and HNO_3 as indicators for ozone-NO_x-hydrocarbon sensitivity in urban locations, Journal of Geophysical Research, Vol 100, n° D7 pp 14,175-14,188.

Sillman S., 2003. O_3-NOx-VOC sensitivity and NOx-VOC indicators in Paris: Results from models and Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) measurements. Journal of Geophysical Research, vol 108, D17, 8563-8575.

Staffelbach, T., Neftel, A., and Horowitz L.W., 1997. Photochemical oxidant formation over southern Switzerland: 2. Model results, J. Geophysical Res., 102, 23-363-23,374.

Stockwell, R., Kirchner, F., Kuhn, M., Seefeld, S., 1997. A new mechanism for atmospheric chemistry modelling. Journal of geophysical research, vol. 102, n°. D22, pp 25,847-25,879.

Wotawa, G., Kromp-Kolb, H., 2000. The research project VOTALP – general objectives and main results. Atmos. Envir., 34 (9), 1319-1322.

Xue, M., Droegemeir, V., Wong, V., 2000. The Advanced Regional Prediction System (ARPS)- A multi- scale nonhydrostatic atmospheric simulation and prediction model. Part I : Model dynamics and verification. Meteorology and atmospheric physics, volume 75, Issue 3 / 4, pp 161-193.

Xue, M., Droegemeir, K.K, Wong, V., Shapiro, A., Brewster, K., Carr, F., Weber D., Liu, Y., and Wang, D., 2001. The advanced regional prediction system (arps) – a multi-scale non hydrostatic atmospheric simulation and prediction tool. Part ii: Model physics and applications. Met. Atm. Phys. ,76, 143-165.

Conclusions générales

Conclusions

Etant donné la topographie montagneuse des sites étudiés, une grande partie de la population vit dans le fond des vallées de Chamonix et de Maurienne, où l'on trouve également toutes les activités économiques, dont les industries et les axes routiers. Mais ces deux vallées présentent également des écosystèmes fragiles avec le massif du Mont-Blanc et le parc national de la Vanoise. Cette dualité fait de ces vallées des sites sensibles, particulièrement représentatifs des problématiques de développement durable de la montagne alpine, dont la pollution de l'air est l'un des aspects les plus emblématiques.
Les concentration des émissions de précurseurs (trafic routier, industries, chauffage individuel), la morphologie générale (vallées encaissées entourées de sommets élevés) et les phénomènes météorologiques locaux avec de très fréquentes inversions de température conduisant à des accumulations de polluants dans les basses couches de l'atmosphère. La prise en compte de ces spécificités nécessite, plus qu'ailleurs, une approche pluridisciplinaire pour analyser les mécanismes conduisant à une détérioration de la qualité de l'air. Ces spécificités en vallées alpines à la fois dynamiques et chimiques ont été les principales motivations dans la position du projet d'étude POVA. Cette étude a été motivée par le changement brutal du trafic routier dans ces deux vallées suite à l'accident du 24 mars 1999 survenu dans le tunnel du Mont Blanc. Le trafic s'est alors reporté massivement vers la vallée de la Maurienne et le tunnel du Fréjus qui permet de franchir les Alpes et de passer de la France vers l'Italie.

L'évolution de la couche convective gouverne majoritairement le transport des polluants dans les vallées. Les couches d'inversion vont bloquer les polluants alors que les vents de pentes et de vallée vont animer la masse d'air, lui laissant la possibilité de s'échapper du système fermé de la vallée. Ainsi, en été dans les vallées de Chamonix et de Maurienne, des bascules de vents sont observées de manière quasi identique avec des conditions météorologiques très fréquemment observées en été. L'épaisseur et la force de ces vents sont des données importantes puisqu'elles vont conditionner très localement le déplacement des espèces chimiques. Dans ce système, le transport et le mélange vertical ne sont attendus que lorsque l'ensoleillement est maximum.
Les recherches concernant la photochimie troposphérique, basées initialement sur des mesures de composés atmosphériques (O_3,NO_x,COV,...), ont connu un nouvel essor avec l'avènement des modèles numériques liés aux progrès de l'informatique. Ces modèles numériques permettent de manière pronostique de simuler, de manière de plus en plus réaliste, les épisodes de pollution photo oxydante. Ainsi par la simulation ou la prévision d'épisodes, il est possible d'expliquer ou de dégager les processus mis en jeu lorsque les mesures ne sont pas disponibles ou sont incomplètes.
La dynamique particulière des vallées encaissées de Chamonix et de la Maurienne nous oblige à simuler des processus locaux très fins (de l'ordre de quelques centaines de mètres) afin de comprendre le déplacement des masses d'air et des espèces chimiques qu'elle contient.
Deux éléments essentiels d'un modèle de qualité de l'air sont le solveur dynamique et le solveur chimique, ici le code ARPS est capable de résoudre une telle

dynamique sur terrain complexe. Ce modèle météorologique est couplé au code chimique TAPOM (Transport and Air POllution Model) développé au Laboratoire de la Pollution de l'Air et des Sols de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
La largeur du fond de la vallée de Chamonix ne faisant pas plus d'un kilomètre avec des pentes rapidement très marquées, le choix de la résolution horizontale des mailles pour le calcul s'est très vite imposé à 300 mètres tant pour la dynamique que pour la chimie.
Des résultats satisfaisant ont été obtenus en utilisant une résolution horizontale d'un kilomètre pour les simulations dynamiques et chimiques de la vallée de la Maurienne qui présente dans l'ensemble un fond de vallée plus large. Le choix de la résolution horizontale se justifie par un compromis entre temps de calcul et précision de la résolution.
Les frontières latérales de ARPS subissent un forçage extérieur. Ces valeurs aux limites sont obtenues par des simulations à plus grande échelle réalisées avec le modèle MM5. De la même façon, pour TAPOM, la valeur des concentrations des espèces chimiques initiales et aux limites est calculée avec le modèle CHIMERE.
Le cadastre des émissions utilisé (fournit par AAPS) permet d'identifier et de localiser les principaux émetteurs des domaines étudiés. Les espèces chimiques disponibles permettent de disposer d'un outil pour la modélisation après une adaptation au mécanisme chimique RACM (mécanisme le plus adapté pour notre étude). Une variation, hors trafic, des facteurs d'émissions avec les méthodologie CORINAIR et BUWAL-OFEFP ne montre pas de changements importants dans les résultats de la modélisation.

Ainsi, la combinaison d'une chaîne d'outils et d'imbrications de modèles et de grilles a permis de mettre en place un système de modèles pour réaliser des études portant sur la qualité de l'air dans les vallées alpines.

Les résultats obtenus par la modélisation dans le cadre de cette thèse montrent que les concentrations d'ozone relevées en été dans les deux vallées sont très majoritairement liées au niveau de fond régional. En effet, les vallées ne produisent globalement pas d'ozone, mais en consomment par titration par monoxyde d'azote.
Pour une stratégie d'abattement de l'ozone, des études de scénarios futurs, il est important de savoir si pour ces deux vallées alpines, la production de l'ozone est limitée par les oxydes d'azote ou les composés organiques volatils. Les simulations réalisées montrent par l'étude de différents indicateurs photochimiques (NOy, O_3/NOz, H_2O_2/HNO_3) que le régime de production de l'ozone est, en été, dans chacune des vallées limité par les composés organiques volatils
L'ozone étant un polluant secondaire soumis au transport, les zones de production (ou de consommation) sont difficilement localisables avec une météo complexe. L'introduction d'un nouvel indicateur (ø) permet de localiser précisément ces zones. Cet indicateur tient compte du taux de production horaire (accessible numériquement) et de la concentration de l'ozone. Les vallées ne faisant que consommer de l'ozone, ø a permis de localiser ces zones importantes de destruction. Malgré une météorologie locale complexe, les axes routiers, et les accès aux deux tunnels sont les principaux sites de destruction de l'ozone. Cette conclusion est confirmée par la faible dispersion des polluants primaires autour de leurs sources d'émission.

Les différents scénarios de réduction et/ou d'augmentation des sources d'émissions ne change pas ces conclusions. Par contre, une réduction du trafic des VL dans les vallées va augmenter la concentration d'ozone durant la nuit, mais n'a pas d'incidence durant la journée. Le niveau d'ozone va ainsi tendre vers le niveau régional. Il n'y a en effet plus suffisamment d'émissions de monoxyde d'azote pour permettre la titration de l'ozone.
Les simulations montrent q'une diminution de 50% du trafic des PL dans la vallée de Chamonix ne change pas sensiblement les concentration d'ozone observées avec 100% du trafic. Une réduction du trafic (quelque soit la source émettrice) entraîne une diminution des concentrations des oxydes d'azote.

Le système de modèles permet également d'analyser des composés dont la concentration est beaucoup plus faible (quelques ppbv) que pour les composés classiques utilisés pour le calcul de l'indice ATMO (NOx, O_3…). Les composés organiques volatils peuvent avoir un effet direct important sur la santé de l'homme. Les analyses réalisées par le GRECA lors de la POI hivernale 2003 montrent que les composés organiques volatils majoritairement présents sur les différents sites de mesures sont des composés aromatiques (39%) et les alcanes (35%).
Les composés aromatiques et les alcanes sont émis par de nombreuses sources mais les principales sont les échappements des automobiles, la combustion d'hydrocarbures, la combustion de la biomasse, l'évaporation de l'essence, l'utilisation de peintures et solvants et la combustion du bois.
Le système de modèles mis en place permet à l'aide de ces analyses de quantifier la part respective de chaque source dans la masse de COV prélevée en hiver. Ainsi, à Chamonix et au Clos de l'ours, en moyenne hebdomadaire, 20% de la composition des COV provient du chauffage et 43% du trafic. Par contre le site des Houches présente un comportement rural avec 13% de la composition provenant du trafic et 11% du chauffage. Ces résultats tendent à prouver que la dispersion de la masse d'air dans la vallée est faible : les composés émis restent à proximité des sources d'émissions. Une part non négligeable de la masse des COV prélevée provient de la masse d'air régionale qui apporte entre 16% et 45% des composés suivant que l'on se trouve dans un environnement urbain ou rural.

L'indicateur ø permettant de localiser les sites de production de l'ozone doit être maintenant testé sur une zone urbaine produisant de l'ozone (les vallées étudiées n'étaient que des sites consommateurs) afin de tester sa robustesse, et de confirmer son efficacité pour caractériser les scénarios de réduction des concentration de l'ozone.
Différents scénarios doivent maintenant être simulés en collaboration avec les différents partenaires socio-économiques du projet POVA. Ces scénarios doivent permettre, par exemple, de déterminer les niveaux de pollutions attendus avec l'évolution du trafic international dans les vallées ou bien encore l'arrivée du gaz naturel.
Une avancée importante pour le système de modèles serait la prise en compte des particules. Les analyses réalisées dans la vallée de Chamonix ont montré que la matière carbonée représente en hiver plus de 50% de la masse mais les incertitudes sur la mesure de l'aérosol sont encore très importantes. Les processus de formation de la matière organique secondaire ne sont pas encore tous compris et les modèles permettant de réaliser des simulations tridimensionnelles réalistes sont rares. Le

temps nécessaire à l'implantation d'un module particulaire n'étant pas suffisant dans le cadre de cette thèse, il pourrait être réalisé par la suite.

Bibliographie

Bibliographie

ACEA, 2004. Association des constructeurs européens d'automobiles. http://www.acea.be

Agnesod, G., Moulin, P.A., Pession, G., Villard H., and Zublena, M., 2003. Etude air espace mont-blanc, rapport technique. Technical report, mai 2003. http://www.espace-mont-blanc.com/transport_qual_air-fr.htm

Anquetin, S., Guilbaud, C., Chollet, J.P., 1999. Thermal valley inversion impact on the dispersion of a passive polluant in a complex mountainous area, Atmospheric Environnement 33, 3953-3959.

Aumont, B., Jaecker-Voirol, A., Martin, B., Toupance, G., 1996. Tests of some reduction hypothesis in photochemical mechanisms: application to air quality modeling in the Paris area, Atmospheric Environment, 30, pp2061-2077.

Berkowitz, C.M., Jobson, T., and Jiang, G., 2004. Chemical and meteorological characteristics associated with rapide increases of o3 in houston, texas. Journal of Geophysical Research, 109(D10307):1-12.

Bott, A., 1992. Monotone flux limitation in the aera-preserving flux-form advection algorithm. Monthly weather revue, 120, 2592-2602.

Brulfert, G., Chemel, C., Chaxel, E., and Chollet, J.P., 2004. High-resolution numerical simulation of air quality in Chamonix valley: indicators for ozone controlled regime and to localise ozone production sites. To be submitted to Atmospheric Environment.

Cardelino, C. A., and Chameides, W., 1995. An observation-based model for analyzing ozone precursor relationships in the urban atmosphere, J. Air & Waste Manage. Assoc., 45 , 161–180.

Carter, W.P.L., 2000. Implementation of the SAPRC-99 chemical mechanism into the Models-3 Framework. Report to the US environmental Agency, 29 January 2000.

Chameides, W.L., Lindsay, R.W., Richardson, and Kiang, C.S., 1988. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case of study, Science, 241, 1473-1474.

Chemel, C., Chollet, J.P., Brulfert, G., and Chaxel, E., 2004. Evolution of convective boundary layer in deep valley for air quality modeling. 11th Conference on Mountain Meteorology and the Annual Mesoscale Alpine Programm (MAP). 21-25/06/2004. Mount Washington Valley, NH. Paper is available on: http://ams.confex.com/ams/pdfpapers/77235.pdf

CITEPA, 2000. Tableaux d'indentification des principaux textes réglementaires relatifs à la pollution atmosphérique, fiche documentaire n° 136, date de dernière révision : 17/04/2000.

CITEPA, 2004a. http://www.citepa.org/emissions/nationale/index.htm

CITEPA, 2004b. http://www.citepa.org/emissions/index.htm

Clappier, A., 1998. A correction method for use multidimensional time splitting advection algorithms : application to two-and three dimensional transport, Mon. Wea. Rev., 126, 232-242.

Colella, P., and Woodward, P.R., 1984. The piecewise parabolic method (PPM) for gas-dynamical simulations. Journal Comput. Phys., 54, 174-201.

Colomb, A., 2002. Les composés organiques volatils dans les vallées alpines: sources, évolutions et transformations. Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier – Grenoble1.

CORINAIR, 2003. EMEP/CORINAIR inventory Guidebook – 3rd edition September 2003 update. Published by the European Environment Agency.

Couach, O., 2002. Etude et modélisation de la pollution photochimique sur la ville de Grenoble. Thèse n°2639, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.

Couach, O., Kirchner, F., Jimenez, R., Balin, I., Perego, S., Van den Bergh, H., 2004. A development of ozone abatement strategies fort he Grenoble area using modelling and indicators, Atmospheric Environment, 38 1425-1436.

Crowley, W.P., 1968. Numerical advection experiments. Monthly weather revue, 96, 1-11.

Dallmayr, R., 2003. Analyses des données d'un radar UHF profileur de vent dans le cadre du projet POVA. Laboratoire LEGI, Grenoble.

Davies, H.C., 1997. A lateral boundary formulation for multi-level prediction models, Quart. J. Roy. Met. Soc. 103, 405-418.

Denby, B., Smeets, C.J.P.P., 2000. Derivation of turbulent flux profiles and roughness lengths from katabatic flows dynamics. Journal of Applied Meteorology, 39, pp1601-1612.

Derognat, C., 1998. Elaboration d'un code chimique simplifié applicable à l'étude de la pollution photooxydante en milieu urbain et rural. Rapport de DEA. Université Pierre et Marie Curie, Paris 6.

Doran, J.C., Horst, T.W., 1983. Observations and models of simple noctural slope flows. Journal of Atmospheric science, 40. pp 708-717.

Dosio, A., Emeis, S., Graziani, G., Junkermann, W., Levy, A., 2001. Assessing the meteorological conditions of a deep Italian Alpine valley system by means of a mesuring campaign and simulations with two models during a summer smog episode. Atmospheric Environment 35, pp 5441-5454.

Echelecou, A., Deletraz, G., Elichegaray, C., 2001. Programme Ecosystème, Transports, Pollutions 1998-2001: Rapport de synthèse ADEME. Laboratoire S.E.T. – Université de Pau et des Pays de l'Adour, 77p.

EEA, 2001. European Environment Agency: Road freight transport and the environment in mountainous areas. Techn. Rep. n° 68, 67pp
http://reports.eea.eu.int/technical_report_2001_68/en/tech_68.pdf

Estienne, P., 1991. Les régions françaises. Tome 2, 2ème édition. Masson, Paris.

European Environment Agency / European Topic Centre on Air Emissions, 1997. SNAP 97 version 1 dated 20/03/1998.
http://www.citepa.org/emissions/methodologie/index.htm

Fischer, H., Kormann, R., Klüpfel, T., Gurk, Ch., Königsted, R., Parchatka, U., Mühle, J., Rhee, T.S., Brenninkmijer, C.A.M., Bonasoni, P., Stohl, A., 2003. Ozone production and trace gas correlations during the June 2000 MINATROC intensive measurement campaign at Mt. Cimone. Atmospheric Chemistry and Physics, 3, 725-735.

Gery, M.W., Whitten, G.Z., Killus, J.P., Dodge, M.C., 1989. A photochemical kinetics mechanism for urban and regional scale computer modeling. Journal of Geophysical Research, 94(D10), pp 12925-12956.

Gong, W., and Cho, H.R, 1993. A numerical scheme for the integration of the gas phase chemical rate equations in a thre-dimensional atmospheric models, Atmospheric Environment 27A(14), 2147-2160.

Grell, G.A., Dudhia, J. and D.R. Stauffer, 1995. A description of the Fifth-Generation Penn State/ NCAR Mesosale Model (MM5). NCAR technical note NCAR/TN-398+STR, NCAR, Boulder, CO. 117pp.

Grell, G.A., Emeis S., Stockwell W.R., Schoenemeyer T., Forkel R., Michalakes J., Knoche, R., and Seidl, W., 2000. Application of a multiscale coupled MM5/chemistry model to the complex terrain of the VOTALP valley campaign. Atmos Atmospheric Environment 34 (9), 1435-1453.

Griffin, R.J., Dabdub, D., Seinfeld , J.H., 2002. Secondary organic aerosol, 1. Atmospheric chemical mecanism for production of molecular constituents. Journal of Geophysical Research 107, pp 4332-4357.

Guilbaud, C., 1996. Etudes des inversions thermiques: Application aux écoulements atmosphériques dans les vallées encaissées. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France.

Güsten, H., Heinrich, G., Sprung, D., 1998. Nocturnal depletion of ozone in the upper Rhine valley. Atmospheric Environment vol 32, n°7, pp. 1195-1202.

Haagen-Smit, A.J., Fox, M., 1954. Photochemical ozone formation with hydrocarbons and automobile exhaust, J. of Air Poll. Control Asso., 4 , 105–109.

Hedley, M., Mc Laren, R., Jiang, W., Singleton, D.L., 1997. Evaluation of an air quality simulation of the lower Fraiser valley II Photochemistry. Atmospheric Environment 31,pp. 1617-1630.

Helmis, C.G., Asimakpoulos, D.N., Deligiorgi, D.G., Petrakis, M.C., 1990. Some observations on the destruction of the morning temperature inversions in a large and broad mountain valley. Journal of applied meteorology, volume 29, pp 396-400.

Hesstved, E.,Hov, O., Isaksen, I., 1978. Quasi-steady-state approximation in air pollution modeling: comparaison of two numerical schemes for oxidant prediction. Int. J. chem.. Kinet, 10, 971-994.

Hewitt, N.C., 1998. Reactive hydrocarbons in the atmosphere, Lancaster:Institute of Environmental and Natural Sciences, Lancaster University.

IVS (Institut de Veille Sanitaire), 1998. Evaluation de l'impact sanitaire de la pollution atmosphérique. Une démarche d'analyse de risque à l'échelle locale pour les plans régionaux de la qualité de l'air.

Jimenez, P., Baldasano, J.M, Dabdub, D., 2003. Comparaison of photochemical mechanisms for air quality modeling. Atmospheric Environment, 37, pp 4179-4194.

Josselin, S., 1999. Etude de COV dans Transalp. Rapport DEA-TEPE-Université de Savoie.

Kerbiriou, M.A., 2004. Dynamique d'une inversion thermique, transport et mélange en vallée encaissée : une étude numérique tridimensionnelle. Thèse de doctorat de l'Université Joseph Fourier, Grenoble, France.

Kleinman, L. I., 1991. Seasonal dependence of boundary layer peroxide concentration: the low and high NOx regimes, J. Geophys. Res., 96 , 20,721–20,733.

Kleinman, L. I., 1994. Low and high NOx tropospheric photochemistry, J. Geophys.Res., 96 , 16,831–16,838.

Kleinman, L. I., Daum, P., Lee, J., Lee, Y., Nunnermacker, L.J., Springston, S.R., Newmann, L., Weinstein-Lloyd, J., and Sillman, S., 1997. Dependance of ozone production on NO and hydrocarbons in the troposphere, Geophys. Res. Lett., 24 , 2299–2302.

Kleinman, L. I., Daum, P.,Imre, D., Lee, J., Lee, Y., Nunnermacker, L.J., Springston, S.R., Weinstein-Lloyd, J., and Newmann, L., 2000. Ozone production in the New York City urban plume, J. Geophys. Res., 105 , 14,495–14,511.

Kuhn, M., Builtjes, P.J.H., Poppe, D., Simpson, D., Stocwell, W.R., Andersson-Skold, Y., Baart, A., Das, M., Fiedler, F., Hov, O., Kirchner, F., Makar, P.A., Milford, J.B., Roemer, M.G.M, Ruhnke, R., Strand, A., Vogel, B., Vogel, H., 1998. Intercomparaison of the gas-phase chemistry in several chemistry and transport models. Atmospheric Environment, 32, pp 693-709.

Milford, J.B, and Gao, D., 2004. Total reactive nitrogen (NOy) as an indicator of the sensitivity of ozone to reductions in hydrocarbon and NOx emissions. Journal of Geophysical Research, vol 99, N°.D2, pages 3533-3542.

Lafore, J. P., et al.,1998. The Meso-NH atmospheric simulation system. part i : Adiabatic formulation and control, Annale Geophysicae, 16 , 90–110.

Lattuati, M., 1997. Contribution à l'étude du bilan de l'ozone troposphérique à l'interface de l'Europe et de l'Atlantique nord : modélisation lagrangienne et mesures en altitude. Thèse de doctorat de l'université Paris VI.

Leighton, P. A., 1961. Photochemistry of Air Pollution, Academic Press, New York.

Lee, D. S., Köhler, I., Grobler, E., Rohrer, F., Sausen, R., Gallardo-Klenner, L., Olivier J.G.J, Dentener, J.F., and Bouwman, A.F., 1997. Estimates of global NOx emissions and their uncertainities, Atmospheric Environment, 31 , 1735–1749.

Lin, X., Trainer, M., and Liu, S., 1988. On the nonlinearity of the tropospheric ozone production, J. Geophys. Res., 93 , 15,879–15,888.

Louis, J.F, 1979. A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere. Boundary Layer Meteorology 17, pp 187-202.

Lurmann, F.W., Carter, W.P.L., Coyner, L.A., 1987. A surrogate species chemical reaction mechanism for urban-scale air quality simulation models. Report prepared for the US Environmental Protection Agency Contract No. 68-02-4104, Research Triangle Park, NC, EPA 600/3-87/014.

Marchand, N., 2003. Etude de la composante organique de l'aérosol atmosphérique : cas de deux vallées alpines (Chamonix et Maurienne) et développent analytique. Thèse de doctorat de l'université de Savoie.

Marcoux, N., Tessier, L., Begnin, Y., 1998. Répartition estivale du dioxyde d'azote et de l'ozone dans une vallée alpine, Chamonix, France Géographie physique et quaternaire 52 (2), 255-263.

Marenco, A., H. Gouget, P. Nédélec, J.P. Pagés, and F. Karcher, 1994. Evidence of a long term increase in tropospheric ozone from Pic du Midi data series : consequences : positive radiative forcing, J. Geophys. Res., 99 (D8), 16617-16632.

Martilli, A., Neftel, A., Favaro, G., Kirchner, F., Sillman, S., Clappier, A., 2002. Simulation for the ozone formation in the northern part of the Po valley. Journal of Geophysical Research, vol. 107(D22), 8195.

Martilli, A., Roulet, Y.-A., Junier, M., Kirchner, F., Rotach, M. W., Clappier, A., 2003. On the impact of urban surface exchange parameterisations on air quality simulations: the Athens case. Atmospheric Environment, 37, 4217-4231.

Middelton, P., W.R. Stockwell, and W.P.L. Carter, 1990. Aggregation and analysis of volatile organic compounds emissions for regional modeling, Atmospheric Environment, 24A (5), 1107-1133.

Milford, J. B., and A. McRae, 1989. A new approach to photochemical pollution control :implication of spatial patterns in pollutant responses to reductions in nitrogen oxides and reactive organic gas emissions, Environ. Sci. Technol., 24 , 1290–1301.

Milford, J. B., et al., 1994. Total reactive nitrogen as an indicator of the sensitivity of ozone to reduction in hydrocarbons and NOx emissions, J. Geophys. Res., 99, 3533–3542.

Monti, P., et al., 2002. Observations of flow and turbulence in the noctural boundary layer over a slope. Journal of atmospheric science, 59-17, pp 2513-2534.

Moretti, C.M., Mukhopadhyay, N., 1993. VOC contol ; current practices and future trends. Chem. Engr. Progress, July: 20-26.

Mylona, S., 1999. EMEP emission data, Status report 1999, EMEP/MSC-W.

Olszyna, K. J., Bailey, E. M., Simonaitis, R., and Meagher, J.F.,1994. O3 and NOy relationships at a rural site, J. Geophys. Res., 99, 14,557– 14,563.

Paul, E., 2000. Caractérisation de la pollution par les oxydes d'azote d'origine automobile dans les vallées de la Maurienne et de Chamonix. Thèse de doctorat de l'université Joseph Fourier.

Perego, S., 1999. Metphomod - a numerical mesoscale model for simulation of regional photosmog in complex terrain : model description and application during Pollumet 1993 (Switzerland), Meteorol. Atmos. Phys (70), 43-69.

Prévôt, A.S.H., Dommen, J., Bäumle M., 2000a. Influence of road traffic on volatile compound concentrations in and above a deep Alpine valley. Atmospheric Environment 34, pp 4719-4726.

Prévôt, A.S.H., Dommen, J., Bäumle M., Furger, M., 2000b. Diurnal variation of volatile organic compounds and local circulation systems in Alpine valley. Atmospheric Environment 34, pp 1413-1423.

Roselle, S. J., and K. Schere, 1994. Modeled response of photochemical oxidant to systematic reductions in anthropogenic volatile organic compound and NOx emissions, J. Geophys. Res., 100 , 22,929–22,941.

Russel, A.G., and R. Denis, 2000. NARSTO critical review of photochemical models and modeling, Atmospheric Environment, 34, 2283-2324.

Sahm, P., Kirchner, F., Moussiopoulos, N., 1998. Development and validation of the multilayer model MUSE – The impact of the chemical reaction mechanism on air quality predictions. Air Pollution Modelling and its application XII, (S.E. Gryning and N. Chaumerliac, eds.), Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 379-388.

Sartor, F., Demuth, C., Snacken, R., 1997. Mortality in the elderly and ambient ozone concentrations during the hot summer, 1004, in Belgium. Environmental Research, 72: pp 109-117.

Schmidt, H., Derognat, C., Vautard, R., Beekmann, M., 2001. A comparison of simulated and observed ozone mixing ratios for the summer of 1998 in Western Europe. Atmospheric Environment 35:6277-6297.

Schuepbach, E., Davis, D.D., Massacand, A.C., Wernli, H., 1999. Mesoscale modelling of vertical atmospheric transport in the Alps associated with the advection of a tropopause fold – a winter ozone episode. Atmospheric Environment 33,3 : 613-626.

Seinfeld, J.H., 1986. Atmospheric chemistry and physics of air pollution, Wiley-Interscience Publication, New-York.

Seinfeld, J.H., 1988. Ozone air quality models: a critical review, J. Air Pollut. Control Assoc., 38, 616-645.

Seinfield, J. H., 1989. Urban air pollution: State of the science, Science, 243,745–752.

SEDE SA., 1996. Etablissement d'un cadastre d'émissions sur la région genevoise, projet COST 615.

Shieh, C.M, Wesely, M.L. and Walcek, C.J., 1986. A dry deposition module for regional acid deposition, EPA report under agreement DW89930060-01.

Sillman, S., Logan, J. and Wofsy, S., 1990. The sensitivity of ozone to nitrogen oxides and hydrocarbons in regional ozone episodes, J. Geophys. Res., 20, 1837–1851, 1990.

Sillman, S., 1995. New developments in understanding the relation between ozone, NOx and hydrocarbons in urban atmospheres, Progress and Problems in Atmospheric Chemistry, vol. 3, Chapitre 5, Advanced Serie in Physical Chemistry.

Sillman S., 1995b. The use of NOy, H_2O_2 and HNO_3 as indicators for ozone-NO_x-hydrocarbon sensitivity in urban locations, Journal of Geophysical Research, Vol 100, n° D7 pp 14,175-14,188.

Sillman, S., and Samson,P., 1995. The impact of temperature on oxidant formation in urban, polluted rural and remote environments, J. Geophys. Res., 100 ,11,497–11,508.

Sillman S., 2003. O_3-NOx-VOC sensitivity and NOx-VOC indicators in Paris: Results from models and Atmospheric Pollution Over the Paris Area (ESQUIF) measurements. Journal of Geophysical Research, vol 108, D17, 8563-8575.

Simpson, D., Andersson-Skold, Y., Jenkin, M.E., 1993. Updating the chemical scheme for the EMEP MSC-W oxidant model: current status. EMEP MSC-W note 2/93. Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway.

Simpson, D., A. Guenther, C. Hewitt, and R. Steinbrecher, 1995. Biogenic emissions in Europe, J. Geophys. Res., 100 , 22,875–22,890.

Simpson, D., 1995. Biogenic emissions in Europe, 2. implication for ozone control strategies, J. Geophys. Res., 100 , 22,891–22,906.

Solomon, P., Cowling, E., Hidy, G., and Furiness, C., 2000. Comparison of scientific fingings from majeur field studies in North America and Europe, Atmospheric Environment, 34 , 1885–1920.

Staffelbach, T., Neftel, A., and Horowitz L.W., 1997. Photochemical oxidant formation over southern Switzerland: 2. Model results, J. Geophysical Res., 102, 23-363-23,374.

Stanners, D., and Bordeau, P., 1995. Europe's Environment. The Dubris Assessment,Eur. Environ. Agency, Copenhagen, Denmark.

Stockwell, W.R., Middleton, P., Chang, J.S., Tang, X., 1990. The second generation regional acid deposition model: chemical mechanism for regional air quality modeling. Journal of Geophysical Research 102 (D22), pp 25847-25879.

Stockwell, W.R., Kirchner,F., Kuhn, M., and Seefeld, S., 1997. A new mechanism for regional atmospheric chemistry modeling', Journal of Geophysical research, 102(D22), 25847-25879.

Stull, Roland B., 1988. An introduction to Boundary Layer Meteorology. Kluwer Academic Publishers.

Thillet, J.J., 1997. La météo de montagne. Editions du Seuil.

Thunis, P., and Cuvelier C., 2000. Impact of biogenic emissions on ozone formation in the Mediterranean area, a BEMA modelling study. Atmospheric Environment, 34, *3*, pp 467-481

Thunis, P., 2001. The influence of scale in modelled ground level ozone. EMEP MSC-W Note 2/01

Trainer, M., Parrish, D., Goldan, P., Roberts, J., and Fehsenfeld, F., 2000. Review of observation-based analysis of regional factors influencing ozone concentrations, Atmospheric Environment, 34 , 2045–2061.

Triplet, J.P., Roche, G., 1986. Météorologie Générale. Ecole nationale de la météorologie. Troisième édition. ISBN : 2-11-085 176-7

Valente, R. J., and Thornton, F., 1993. Emissions of NO from soil at a rural site in central Tennessee, J. Geophys. Res., 98 , 16,745–16,753.

Vautard, R., Beekmann, M., Roux, J., Gombert, D., 2003. Validation of an hybrid forecasting system for the ozone concentrations over the Paris area. Atmospheric Environment, 35, p 2449-2461.

Vecchi, R., Valli, G., 1999. Ozone assement in the southtern part of the Alps, Atmospheric Environment 33, pp 97-109.

Volz, A. T., and Kley, D., 1988. Evaluation of the montsouris series of ozone measurements in the nineteenth century, Nature, 332 , 240–242.

Wagner, S., 2003. Modélisation numérique de la dispersion à méso-échelle de polluants atmosphériques par emboîtement interactif de maillages. Application à la zone ESCOMPTE. Thèse de doctorat de l'université de Toulon et du Var.

Willams, E. J., Guenther, A. and Fehsenfeld, F.C., 1992. An inventory of nitric oxide emissions from soils in the United States, J. Geophys. Res., 97 , 7511– 7519.

Wotawa, G. and Kromp-Kolp, H., 2000. The research program VOTALP – general objectives and main results. Atmospheric Environnement 34, pp 1319-1322.

Xue, M., Droegemeir, V., Wong, V., 2000. The Advanced Regional Prediction System (ARPS)- A multi- scale nonhydrostatic atmospheric simulation and prediction model. Part I : Model dynamics and verification, Meteorology and atmospheric physics, volume 75, Issue 3 / 4, pp 161-193.

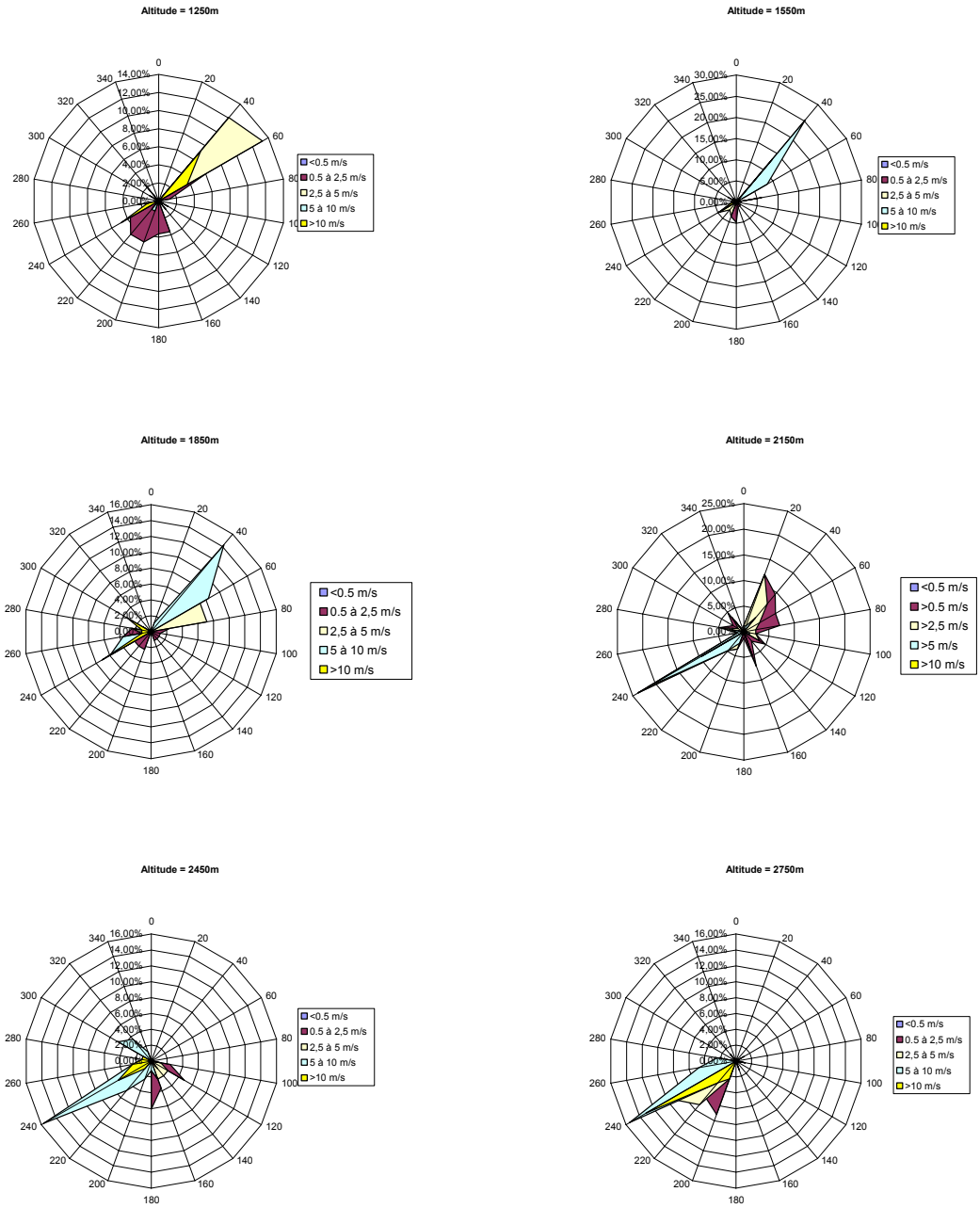
Xue, M., K. K. Droegemeir, V. Wong, A. Shapiro, K. Brewster, F. Carr, D. Weber, Y. Liu, and D. Wang, 2001. The advanced regional prediction system (arps) – a multi-scale non hydrostatic atmospheric simulation and prediction tool. Part ii: Model physics and applications. Met. Atm. Phys. ,76, 143-165.

Yamartino, R.J., 1993. Nonnegative, conserved scalar transport using gred-cell-centred, spectrally constrained Blackman cubics for applications on a variable thickness mesh. Monthly weather revue, 121, 753-763.

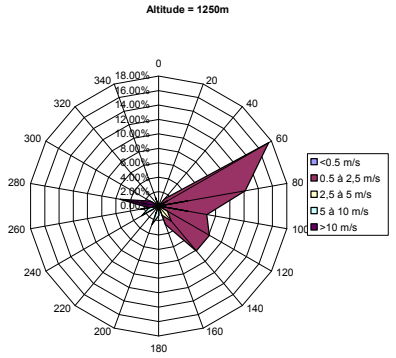
Ye, Z.J., Sega, M., Pielke, R.A., 1987. Effects of atmospheric stability and slope steepness on the development of daytime thermally induced upslope flows. Journal of atmospheric science, 44, pp 1092-1098.

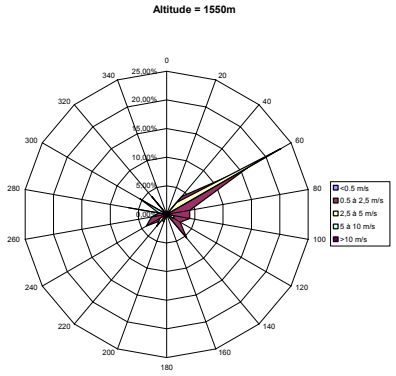
Annexes

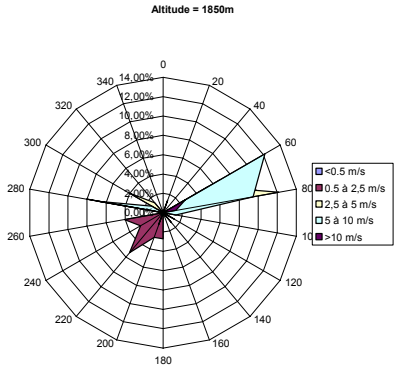
Annexe 1 - Roses des vents par classes d'intensité pour la vallée de Chamonix, journée du 20 août 2000 [Dallmayr, 2003]

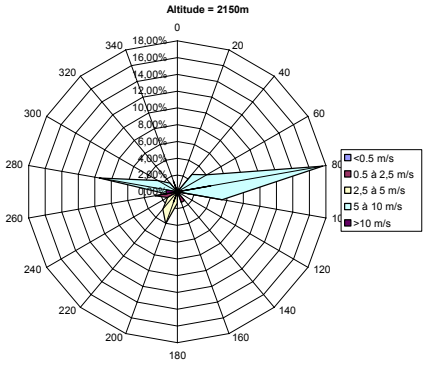


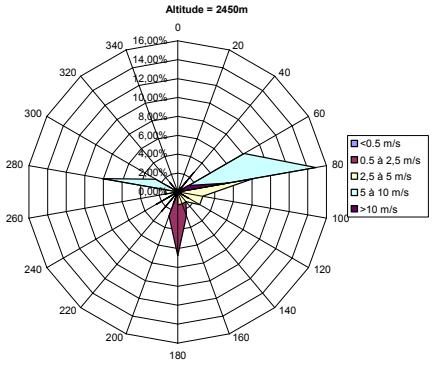
Annexe 2 – Roses des Vents par classes d'intensité pour la vallée de la Maurienne, journée du 23 août 2000 [Dallmayr, 2003]

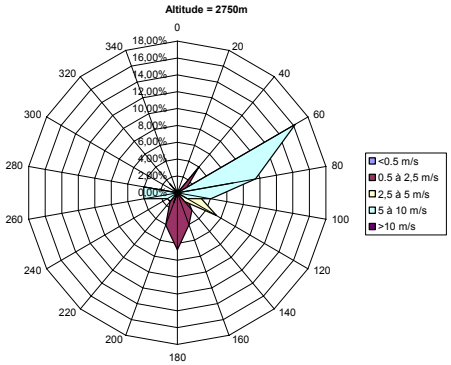




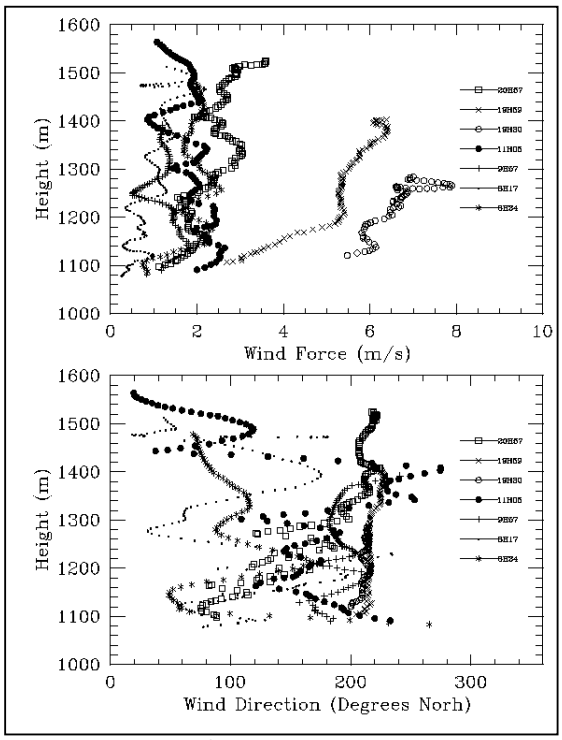




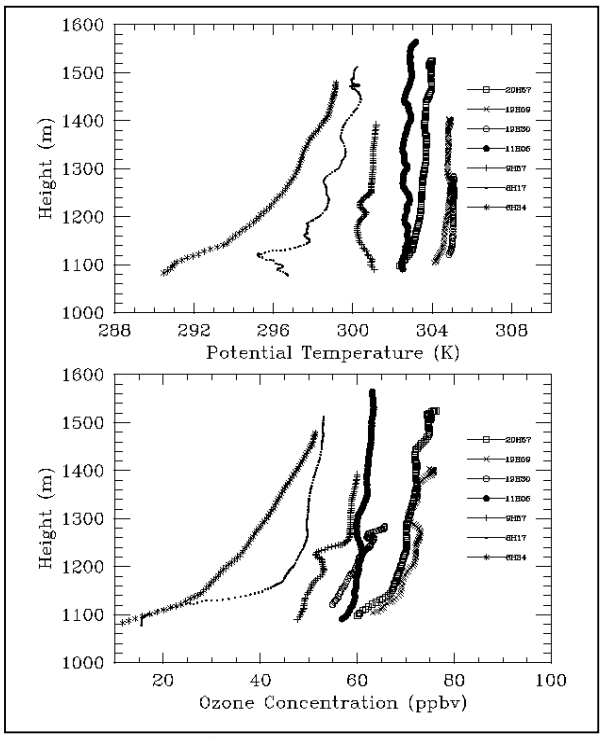




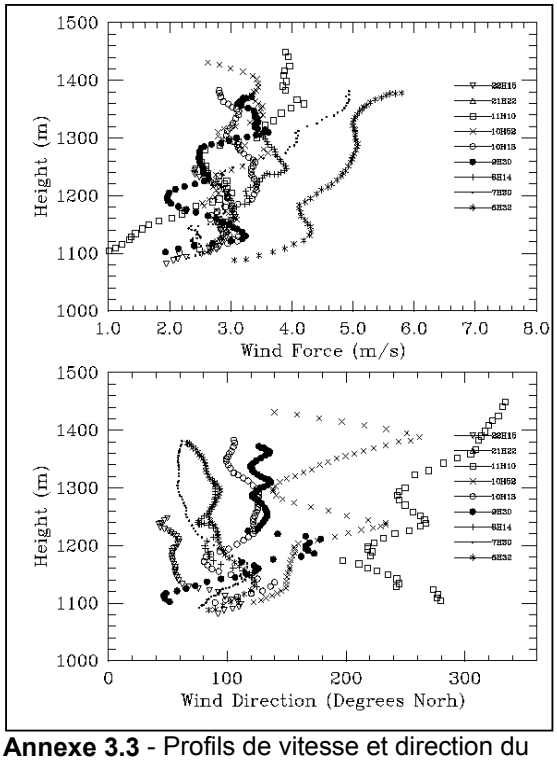
ANNEXE 3 – Profils réalisés avec le ballon sonde lors de la campagne de mesures de l'été 2003



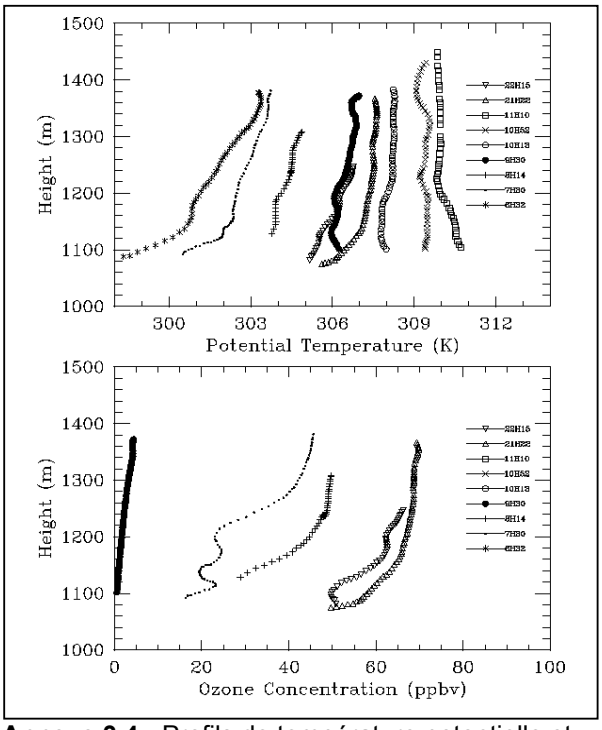
Annexe 3.1 - Profils de vitesse et direction du vent pour le 8 juillet 2003, Chamonix.



Annexe 3.2 - Profils de température potentielle et d'ozone pour le 8 juillet 2003, Chamonix.

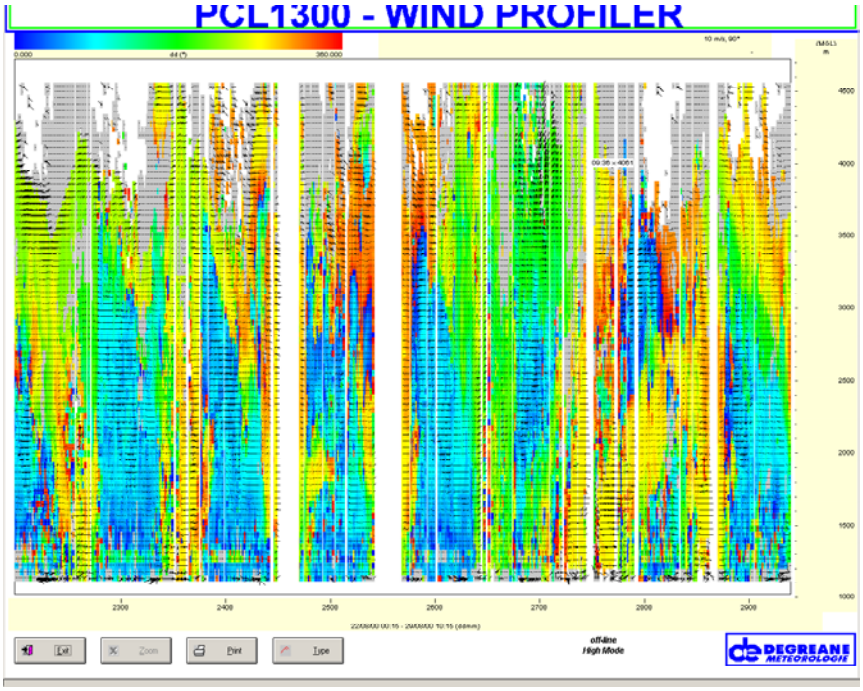


Annexe 3.3 - Profils de vitesse et direction du vent pour le 30 juin 2003, Modane.

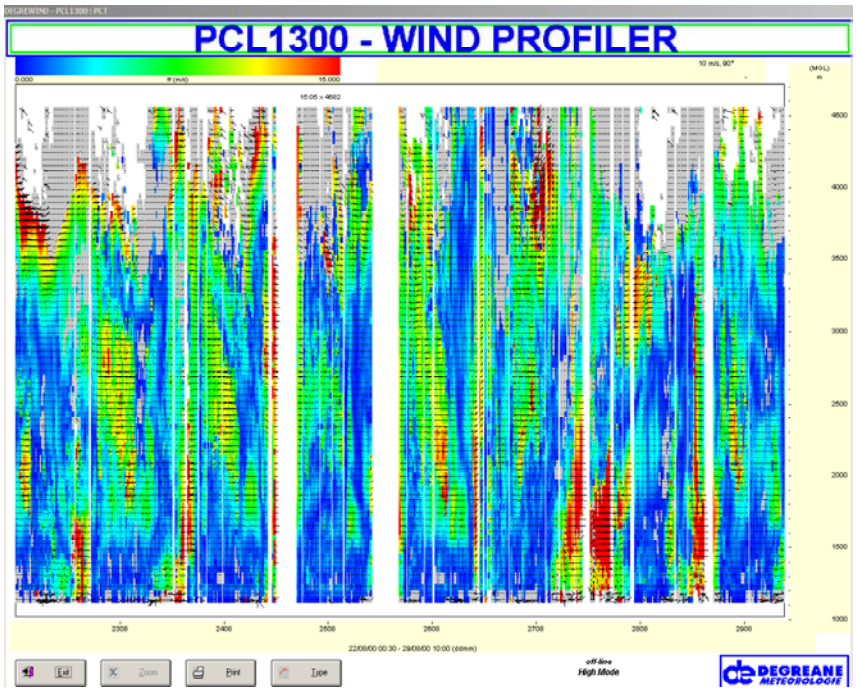


Annexe 3.4 - Profils de température potentielle et d'ozone pour le 30 juin 2003, Modane.

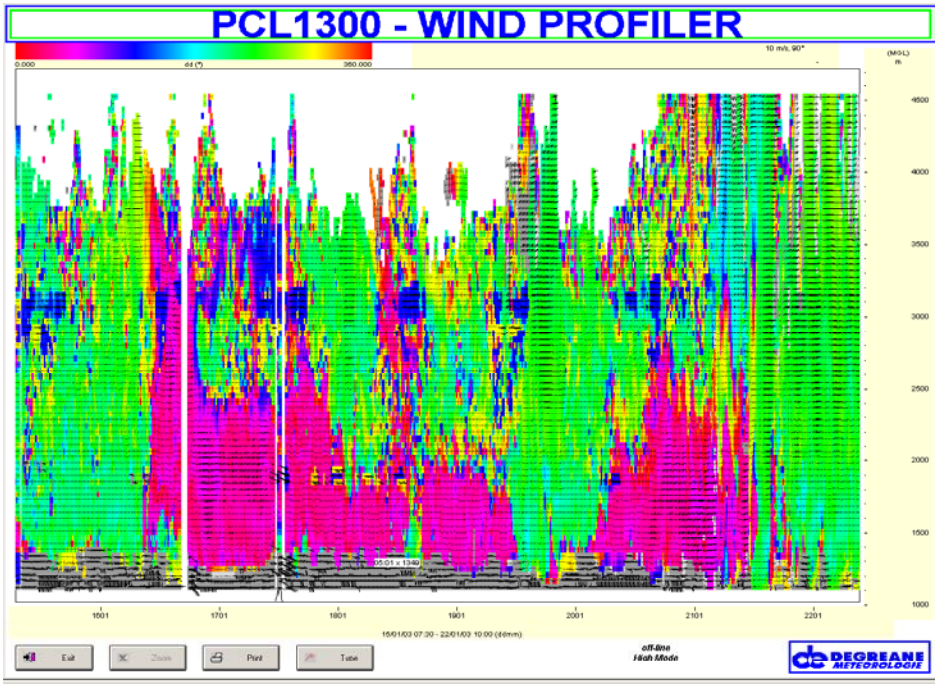
ANNEXE 4 – Données du profileur de vent pour la vallée de la Maurienne



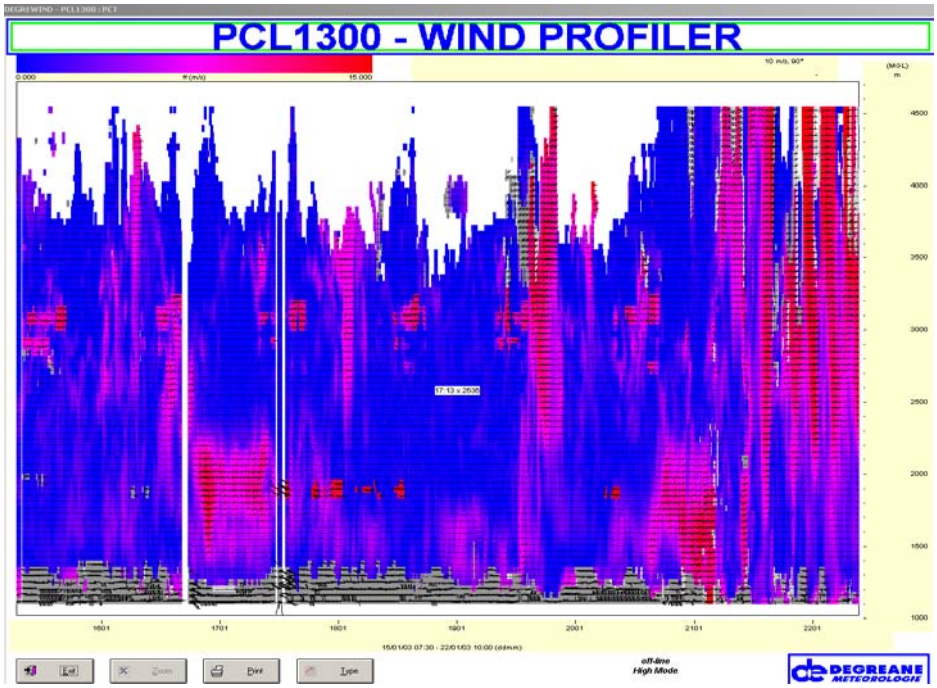
Annexe 4.1 - Direction du vent à Modane pour la semaine du 22 au 29 août 2000.



Annexe 4.2 - Vitesse du vent à Modane pour la semaine du 22 au 29 août 2000.



Annexe 4.3 - Direction du vent à Chamonix pour la semaine du 15/01/03 au 22/01/03.



Annexe 4.4 - Vitesse du vent à Chamonix pour la semaine du 15/01/03 au 22/01/03.

ANNEXE 5 – Liste des espèces du mécanisme RACM

	SPECIES
	STABLE INORGANIC COMPOUNDS
	oxidants
1	O3
2	H2O2
	Nitrogenous compounds
3	NO
4	NO2
5	NO3
6	N2O5
7	HONO
8	HNO3
9	HNO4
	Sulfur compounds
10	SO2
11	SULF
	Carbon oxides
12	CO
13	CO2
	ABUNDANT STABLE SPECIES
14	N2
15	O2
16	H2O
17	H2
	INORGANIC SHORT LIVED INTERMEDIATES
18	O3P
19	O1D
	Odd hydrogen
20	HO
21	HO2
	STABLE ORGANIC COMPOUNDS
	Alkanes
22	CH4
23	ETH
24	HC3
25	HC5
26	HC8
	Alkenes
27	ETE
28	OLT
29	OLI
30	DIEN
	STABLE BIOGENIC ALKENES
31	ISO
32	API
33	LIM
	Aromatics
34	TOL
35	XYL
36	CSL
	Carbonyls
37	HCHO
38	ALD
39	KET
40	GLY
41	MGLY
42	DCB
43	MACR
44	UDD
45	HKET
	Organic nitrogen
46	ONIT
47	PAN
48	TPAN
	Organic peroxides
49	OP1
50	OP2
51	PAA
	Organic acids
52	ORA1
53	ORA2
	ORGANIC SHORT LIVED INTERMEDIATES
	Peroxy radicals from alkanes
54	MO2
55	ETHP
56	HC3P
57	HC5P
58	HC8P
	Peroxy radicals from alkenes
59	ETEP
60	OLTP
61	OLIP
	Peroxy radicals from biogenic alkenes
62	ISOP
63	APIP
64	LIMP
	Radicals produced from aromatics
65	PHO
66	ADDT
67	ADDX
68	ADDC
69	TOLP
70	XYLP
71	CSLP
	Peroxy radicals with carbonyl groups
72	ACO3
73	TCO3
74	KETP
	Other peroxy radicals
75	OLNN
76	OLND
77	XO2

ANNEXE 6 – Définition des espèces du mécanisme RACM

	Definition	carbon number	molecular weight
1	Ozone		48
2	hydrogen peroxide		34
3	nitric oxide		30
4	nitrogen dioxide		46
5	nitrogen trioxide		62
6	dinitrogen pentoxide		108
7	nitrous acid		47
8	nitric acid		63
9	pernitric acid		79
10	sulfur dioxid		64
11	sulfuric acid		98
12	carbon monoxide	1	28
13	carbon dioxide	1	44
14	nitrogen		28
15	oxygen		32
16	water		18
17	hydrogen		2
18	ground state oxygen atom,O(3P)		16
19	exited state oxygen atom,O(1D)		16
20	hydroxy radical		17
21	hydroperoxy radical		33
22	methane	1	16
23	ethane	2	30
24	alkanes,alcohols,esters, and alkynes with HO rate constant (298K,1atm) less than 3.4x10-12 cm3s-1	2.9	44
25	alkanes,alcohols,esters, and alkynes with HO rate constant (298K,1atm) between 3.4x10-12 and 6.8X10-12 cm3s-1	4.8	72
26	alkanes,alcohols,esters, and alkynes with HO rate constant (298K,1atm) greater than 6.8x10-12 cm3s-1	7.9	114
27	ethene	2	28
28	terminal alkenes	3.8	42
29	internal alkenes	5	68
30	butadiene and other anthrogenic dienes	4	54
31	isoprene	5	68
32	a-pinene and other cyclic terpenes with one double bond	10	136
33	d-limonene and other cyclic diene-terpenes	10	136
34	toluene and less reactive aromatics	7.1	92
35	xylene and more reactive aromatics	8.9	106
36	cresol and other hydroxy substued aromatics	6.6	108
37	formaldehyde	1	30
38	acetaldehyde and higher aldehydes	2.4	44
39	ketones	3.5	72
40	glyoxal	2	58
41	methylglyoxal and other a-carbonyl aldehydes	3	72
42	unsaturated dicarbonyls	4.2	87
43	methacrolein and other unsatureted monoaldehydes	4	70
44	unsaturated dihydroxy dicarbonyl	4.2	119
45	kydroxy ketone	3	74
46	organic nitrate	4	119

47	peroxyacetyl nitrate and higher saturated PANs	2	121
48	unsatured PANs	4	147
49	methyl hydrogen peroxide	1	48
50	higher organic peroxides	2	62
51	peroxyacetic acid and higher analogs	2	76
52	formic acid	1	46
53	acetic acid and higher acids	2	60
54	methyl peroxy radical	1	47
55	peroxy radical formed from ETH	2	61
56	peroxy radical formed from HC3	2.9	75
57	peroxy radical formed from HC5	4.8	103
58	peroxy radical formed from HC8	7.9	145
59	peroxy radical formed from ETE	2	77
60	peroxy radical formed from OLT	3.8	91
61	peroxy radical formed from OLI	4.8	117
62	peroxy radical formed from ISO and DIEN	5	117
63	peroxy radical formed from API	10	185
64	peroxy radical formed from LIM	10	185
65	phenoxy radical and similar radicals	6.6	107
66	aromatic-HO adduct from TOL	7.1	109
67	aromatic-HO adduct from XYL	8.9	123
68	aromatic-HO adduct from CSL	6.6	125
69	peroxy radicals formed from TOL	7.1	141
70	peroxy radicals formed from XYL	8.9	155
71	peroxy radicals formed from CSL	6.6	157
72	acetyl peroxy and higher saturated acyl peroxy radicals	2	75
73	unsatured acyl peroxy radicals	4	115
74	peroxy radicals formed from KET	3.9	103
75	NO3-alkene adduct reacting to form carbonitrates+HO2	3	136
76	NO3-akene adduct reacting via decomposition	3	136
77	accounts for additional NO to NO2 conversions		

ANNEXE 7 – Allocation des catégories d'émissions aux espèces RACM

Category	Emission category description	RACM species	Aggregation factor
1	Methane	CH4	1.00
2	Ethane	ETH	1.00
3	Propane	HC3	0.57
4	alkanes with OH rate constant between 1.7-3.4x10-12 cm3 s-1	HC3	1.11
5	alkanes with OH rate constant between 3.4-6.8x10-12 cm3 s-1	HC5	0.97
6	alkanes with OH rate constant between 6.8-13.6x10-12 cm3 s-1	HC8	0.94
7	alkanes with OH rate constant greater than13.6x10-12 cm3 s-1	HC8	1.14
8	alkane/aromatic mix	HC8/XYL	0.91/0.09
9	Ethene	ETE	1.00
10	Propene	OLT	1.00
11	alkenes (primary)	OLT	1.00
12	alkenes (internal)	OLI	1.00
13	alkenes (primary/internal mix)	OLI/OLT	0.50/0.50
14	benzene, halobenzenes	TOL	0.29
15	aromatics with OH rate constant less than 13.6x10-12 cm3 s-1	TOL	1.00
16	aromatics with OH rate constant greater than 13.6x10-12 cm3 s-1	XYL	1.00
17	phenols and cresols	CSL	1.00
18	styrenes	OLT/TOL	1.00/1.00
19	formaldehyde	HCHO	1.00
20	higher aldehydes	ALD	1.00
21	acetone	KET	0.33
22	higher ketones	KET	1.61
23	organic acids	ORA2	1.00
24	acetylene	HC3	0.41
25	haloalkenes	HC3	0.44
26	unreactive		
27	others with HO rate constant less than 1.7x10-12 cm3 s-1	HC3	0.49
28	others with HO rate constant betweeen 1.7-3.4x10-12 cm3 s-1	HC3	1.37
29	others with HO rate constant betweeen 3.4-6.8x10-12 cm3 s-1	HC5	1.07
30	others with HO rate constant greater than 6.8x10-12 cm3 s-1	HC8	1.15
31	unidentified		
32	unassigned		

ANNEXE 8 – Désagrégation de la catégorie VOCNM en 32 COV correspond aux 32 catégories RACM (données en % de la masse de COVNM).

	Chaudière commerce	Chaudière domestiq.	Station service	Solvents domestiq	VP	VP villes	Utilitaires autoroute	Utilitaires route	PL et bus	Heliport
1	62,59	62,59	0	0	4,34	4,34	3,13	3,13	3,16	5,63
2	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
3	0,01	0,01	1	0	0	0	0	0	0	0
4	0,04	0,04	24	0	0	0	0	0	0	0
5	4,73	4,73	56	0	3,92	3,92	3,92	3,92	3,92	3,92
6	46,37	46,37	5	0,17	18,37	18,37	18,37	18,37	18,37	18,37
7	0,01	0,01	0	0	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72
8	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
9	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
11	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
12	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
13	1,73	1,73	11	0	6	6	6	6	6	6
14	0	0	1	0	0	0	0	0	0	0
15	8,16	8,16	1,5	0	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74	1,74
16	19,43	19,43	0,5	0,03	4,39	4,39	4,39	4,39	4,39	4,39
17	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
18	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
19	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
21	0,01	0,01	0	0	0	0	0	0	0	0
22	1,4	1,4	0	0	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
23	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
25	0,01	0,01	0	75,3	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6
26	8,32	8,32	0	24,5	0	0	0	0	0	0
27	1,49	1,49	0	0	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
28	0,69	0,69	0	0	9,16	9,16	9,16	9,16	9,16	9,16
29	0,27	0,27	0	0	41,4	41,4	41,4	41,4	41,4	41,4
30	0,02	0,02	0	0	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4
31	7,31	7,31	0	0	0	0	0	0	0	0
32	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

ANNEXE 9 – Données du cadastre de la vallée de Chamonix

	CO	COVNM	NOx	PTS	SO_2
Quantité émise ($t.an^{-1}$)	826.79	535.2	551.42	78.98	193.58

Tableau 1 - Emissions annuelles dans la vallée de Chamonix ($t.an^{-1}$)

	CO	COVNM	NOx	PTS	SO_2
petite chaudière commerciale	0.22526343	0.03955683	0.67708458	1.12904457	12.5475623
petite chaudière domestique	29.5563278	3.10844639	9.10107929	59.6402131	78.2407087
station service	0	11.8689981	0	0	0
Solvant domestique	0	15.46826	0	0	0
VP	51.5638879	9.62474398	14.4779817	0	1.09870404
VP ville	2.61760275	0.76241553	3.51442541	6.07938246	1.17887761
utilitaires autoroutes	4.44548736	0.66608717	0.77987054	0	0.07598736
utilitaires routes	3.53526771	1.24965443	3.44620679	8.47418685	1.30667918
PL et bus	8.14281482	6.54948117	66.2284047	24.677173	5.54703801
Héliport	0.03444469	0.00406201	0.00704724	0	0.0044427
Connifères	0	50.1016349	0.17826202	0	0
Prairies	0	0.55665947	1.58963782	0	0

Tableau 2 - % des émissions annuelles des différentes sources prises en compte pour le cadastre de la vallée de Chamonix.

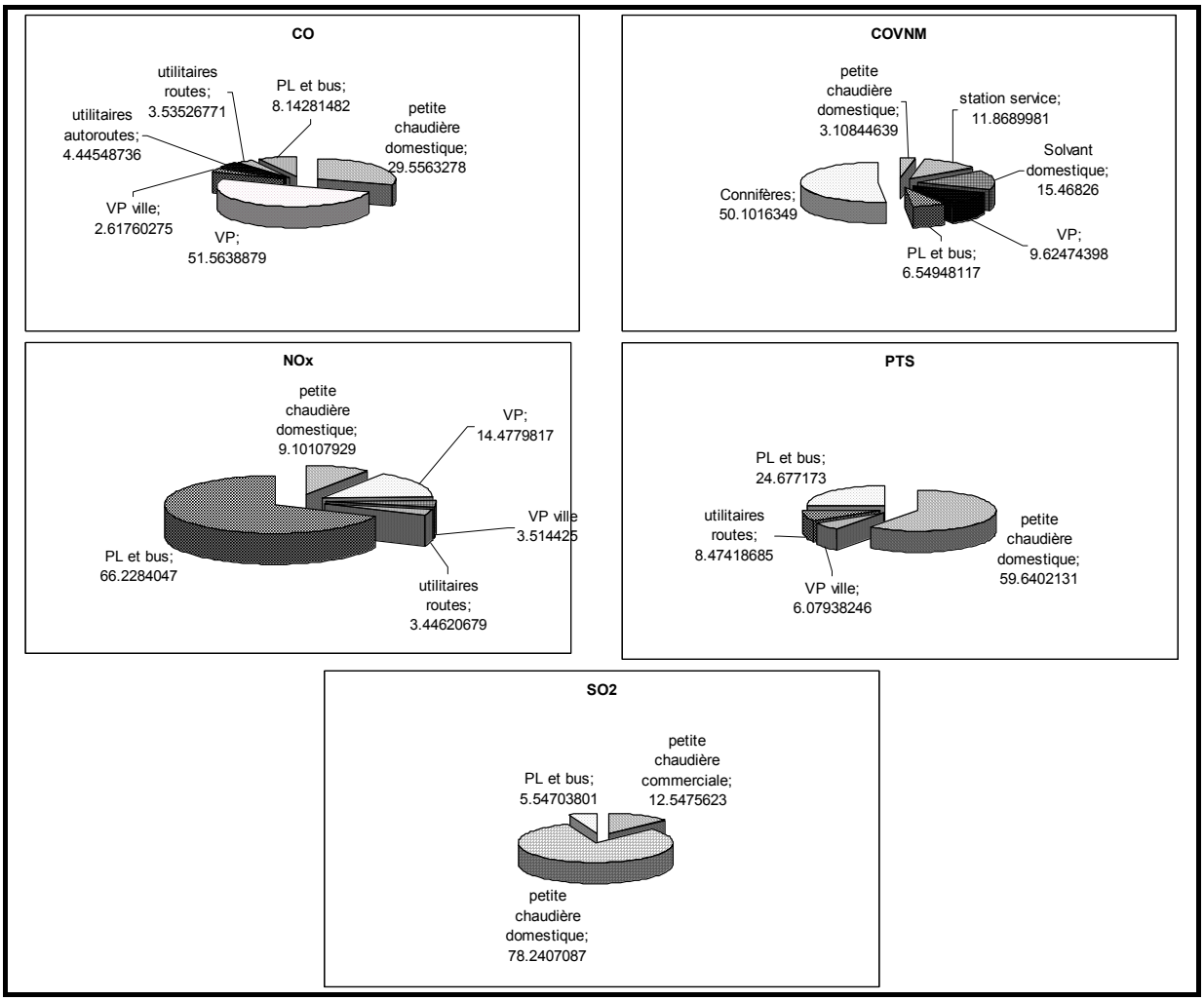


Figure 1 - Principales sources de CO, COVNM, NOx, PTS, SO_2 dans la vallée de Chamonix (% de l'émission annuelle).

ANNEXE 10 – Réactions du mécanisme chimique RACM

001 NO2 -> O3P + NO
PHOTOLYSIS

002 O3 -> O1D + O2
PHOTOLYSIS

003 O3 -> O3P + O2
PHOTOLYSIS

004 HONO -> HO + NO
PHOTOLYSIS

005 HNO3 -> HO + NO2
PHOTOLYSIS

006 HNO4 -> 0.65 HO2 + 0.65 NO2 + 0.35 HO + 0.35 NO3
PHOTOLYSIS

007 NO3 -> NO + O2
PHOTOLYSIS

008 NO3 -> NO2 + O3P
PHOTOLYSIS

009 H2O2 -> HO + HO
PHOTOLYSIS

010 HCHO -> H2 + CO
PHOTOLYSIS

011 HCHO -> HO2 + HO2 + CO
PHOTOLYSIS

012 ALD -> MO2 + HO2 + CO
PHOTOLYSIS

013 OP1 -> HCHO + HO2 + HO
PHOTOLYSIS

014 OP2 -> ALD + HO2 + HO
PHOTOLYSIS

015 PAA -> MO2 + HO
PHOTOLYSIS

016 KET -> ACO3 + ETHP
PHOTOLYSIS

017 GLY -> 0.13 HCHO + 1.87 CO + 0.87 H2
PHOTOLYSIS

018 GLY -> 0.45 HCHO + 1.55 CO + 0.80 HO2 + 0.15 H2
PHOTOLYSIS

019 MGLY -> ACO3 + HO2 + CO
PHOTOLYSIS

020 DCB -> TCO3 + HO2

PHOTOLYSIS

021 ONIT -> 0.20 ALD + 0.80 KET + HO2 + NO2
PHOTOLYSIS

022 MACR -> HCHO + ACO3 + CO + HO2
PHOTOLYSIS

023 HKET -> ACO3 + HCHO + HO2
PHOTOLYSIS

024 O3P + O2 -> O3
SPECIAL RWK(#) = CM*6.00E-34*(TEMP/300)**(-2.3)

025 O3P + O3 -> 2.0 O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 8.00E-12 ; E/R(K)= 2060.0

026 O1D + N2 -> O3P + N2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.80E-11 ; E/R(K)= -110.0

027 O1D + O2 -> O3P + O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.20E-11 ; E/R(K)= -70.0

028 O1D + H2O -> HO + HO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.20E-10 ; E/R(K)= 0.0

029 O3 + HO -> HO2 + O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.60E-12 ; E/R(K)= 940.0

030 O3 + HO2 -> HO + 2. O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.10E-14 ; E/R(K)= 500.0

031 HO + HO2 -> H2O + O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.80E-11 ; E/R(K)= -250.0

032 H2O2 + HO -> HO2 + H2O
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.90E-12 ; E/R(K)= 160.0

033 HO2 + HO2 -> H2O2 + O2
SPECIAL RWK(#) = 2.3E-13*EXP(600./TEMP) +1.7E-33 * CM * EXP(1000./TEMP)

034 HO2 + HO2 + H2O -> H2O2 + H2O + O2
SPECIAL RWK(#) = 3.22E-34 * EXP(2800./TEMP)+2.38E-54*CM*EXP(3200./TEMP)

035 O3P + NO -> NO2
TROE KO 9.00E-32 N 1.5 KINF 3.00E-11 M 0.0

036 O3P + NO2 -> NO + O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 6.50E-12 ; E/R(K)= -120.0

037 O3P + NO2 -> NO3
TROE KO 9.00E-32 N 2.0 KINF 2.20E-11 M 0.0

038 HO + NO -> HONO
TROE KO 7.00E-31 N 2.6 KINF 1.50E-11 M 0.5

039 HO + NO2 -> HNO3
TROE KO 2.60E-30 N 3.2 KINF 2.40E-11 M 1.3

040 HO + NO3 -> NO2 + HO2

THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.20E-11 ; E/R(K)= 0.0

041 HO2 + NO -> NO2 + HO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.70E-12 ; E/R(K)= -250.0

042 HO2 + NO2 -> HNO4
TROE KO 1.80E-31 N 3.2 KINF 4.70E-12 M 1.4

043 HNO4 -> HO2 + NO2
TROE-EQUIL KO 1.80E-31 N 3.2 KINF 4.70E-12 M 1.4
A-FACT 2.10E-27 B 10900.

044 HO2 + NO3 -> 0.3 HNO3 + 0.7 NO2 + 0.7 HO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.50E-12 ; E/R(K)= 0.0

045 HO + HONO -> H2O + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.80E-11 ; E/R(K)= 390.0

046 HO + HNO3 -> NO3 + H2O
SPECIAL TMP0 = 7.2E-15*EXP(785/TEMP)
SPECIAL TMP2 = 4.1E-16*EXP(1440/TEMP)
SPECIAL TMP3 = 1.9E-33*EXP(725/TEMP)*CM
SPECIAL RWK(#) = TMP0 + TMP3/(1+TMP3/TMP2)

047 HO + HNO4 -> NO2 + H2O + O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.30E-12 ; E/R(K)= -380.0

048 O3 + NO -> NO2 + O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.00E-12 ; E/R(K)= 1400.0

049 O3 + NO2 -> NO3 + O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-13 ; E/R(K)= 2450.0

050 NO + NO + O2 -> NO2 + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.30E-39 ; E/R(K)= -530.0

051 NO3 + NO -> NO2 + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.50E-11 ; E/R(K)= -170.0

052 NO3 + NO2 -> NO + NO2 + O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.50E-14 1260.0

053 NO3 + NO2 -> N2O5
TROE KO 2.20E-30 N 3.9 KINF 1.50E-12 M 0.7

054 N2O5 -> NO2 + NO3
TROE-EQUIL KO 2.20E-30 N 3.9 KINF 1.50E-12 M 0.7
A-FACT 2.70E-27 B 11000.0

055 NO3 + NO3 -> NO2 + NO2 + O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 8.50E-13 ; E/R(K)= 2450.0

056 HO + H2 -> H2O + HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 5.50E-12 ; E/R(K)= 2000.0

057 HO + SO2 -> SULF + HO2
TROE KO 3.00E-31 N 3.3 KINF 1.50E-12 M 0.0

058 CO + HO -> HO2 + CO2

SPECIAL RWK(#) = 1.5E-13 * (1. + 2.439E-20 * CM)

059 ISO + O3P -> 0.86 OLT+ 0.05 HCHO + 0.02 HO+ 0.01 CO + 0.13 DCB + 0.28 HO2+0.15 XO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 6.00E-11 ; E/R(K)= 0.0

060 MACR + O3P -> ALD
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.59E-11 ; E/R(K)= -13.0

061 CH4 + HO -> MO2 + H2O
THERMAL-T2 A-FACT 7.44E-18 ; E/R(K)= 1361.

062 ETH + HO -> ETHP + H2O
THERMAL-T2 A-FACT 1.51E-17 ; E/R(K)= 492.
! --- ETH REPRESENTS ETHANE

063 HC3+ HO -> .583HC3P+ .381HO2+ .335 ALD+ .036ORA1+ .036CO + .036GLY+.036HO
+.010 CHO+ H2O
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 5.26E-12 ; E/R(K)= 260.0

064 HC5 + HO -> .750 HC5P + .250 KET + .250 HO2 + H2O
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 8.02E-12 ; E/R(K)= 155.0

065 HC8 + HO -> .951 HC8P + .025 ALD + .024 HKET+ .049 HO2 + H2O
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.64E-11 ; E/R(K)= 125.0

066 ETE + HO -> ETEP
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.96E-12 ; E/R(K)= -438.0

067 OLT + HO -> OLTP
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 5.72E-12 ; E/R(K)= -500.0

068 OLI + HO -> OLIP
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.33E-11 ; E/R(K)= -500.0

069 DIEN+ HO -> ISOP
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.48E-11 ; E/R(K)= -448.0

070 ISO + HO -> ISOP
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.54E-11 ; E/R(K)= -410.0

071 API + HO -> APIP
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.21E-11 ; E/R(K)= -444.0

072 LIM + HO -> LIMP
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.71E-10 ; E/R(K)= 0.0

073 TOL + HO -> 0.90 ADDT + 0.10 XO2 + 0.10 HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.81E-12 ; E/R(K)= -355.0

074 XYL + HO -> 0.90 ADDX + 0.10 XO2 + 0.10 HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 7.30E-12 ; E/R(K)= -355.0

075 CSL + HO -> 0.85 ADDC + 0.10 PHO + 0.05 HO2 + 0.05 XO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 6.00E-11 ; E/R(K)= 0.0

076 HCHO + HO -> HO2 + CO + H2O
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.00E-11 ; E/R(K)= 0.0

077 ALD + HO -> ACO3 + H2O
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 5.55E-12 ; E/R(K)= -331.0

078 KET + HO -> KETP + H2O
THERMAL-T2 A-FACT 5.68E-18 ; E/R(K)= -92.0

079 HKET + HO -> HO2 + MGLY + H2O
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

080 GLY + HO -> HO2 + 2.0 CO + H2O
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.14E-11 ; E/R(K)= 0.0

081 MGLY + HO -> ACO3 + CO + H2O
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.72E-11 ; E/R(K)= 0.0

082 MACR + HO -> 0.51TCO3 + 0.41 HKET+ 0.08 MGLY+ 0.41 CO+ 0.08 HCHO+
0.49 HO2+ 0.49XO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.86E-11 ; E/R(K)= -175.0

083 HO + DCB -> 0.50 TCO3 + 0.50 HO2 + 0.50 XO2+ 0.35 UDD + 0.15 GLY + 0.15 MGLY
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.80E-11 ; E/R(K)= -175.

084 HO + UDD -> 0.88 ALD + 0.12 KET + HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.70E-10 ; E/R(K)= 0.0

085 OP1 + HO -> .65 MO2 + .35 HCHO + 0.35 HO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.93E-12 ; E/R(K)= -190.0

086 OP2 + HO -> 0.44 HC3P + 0.08 ALD + 0.49 HO+ 0.07 XO2 + 0.41 KET
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.40E-12 ; E/R(K)= -190.0

087 PAA + HO -> 0.65 ACO3 + 0.35 HO2 + 0.35 HCHO + 0.35 XO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.93E-12 ; E/R(K)= -190.0

088 PAN + HO -> HCHO + NO3 + XO2 + H2O
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-14 ; E/R(K)= 0.

089 TPAN + HO -> 0.60 HKET + 0.60 NO3 + 0.40 PAN + 0.40 HCHO + 0.40 HO2 + XO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.25E-13 ; E/R(K)= -500.0

090 ONIT + HO -> HC3P + NO2 + H2O
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 5.31E-12 ; E/R(K)= 260.0

091 HCHO + NO3 -> HO2 + HNO3 + CO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.40E-13 ; E/R(K)= 1900.0

092 ALD + NO3 -> ACO3 + HNO3
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.40E-12 ; E/R(K)= 1900.0

093 GLY + NO3 -> HNO3 + HO2 + 2.0 CO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.90E-12 ; E/R(K)= 1900.0

094 MGLY + NO3 -> HNO3 + ACO3 + CO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.40E-12 ; E/R(K)= 1900.0

095 MACR + NO3 -> 0.20 TCO3 + 0.20 HNO3 + 0.80 OLNN +0.80 CO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 8.27E-15 ; E/R(K)= 150.0

096 DCB + NO3 -> 0.50 TCO3+ 0.50 HO2 + 0.50 XO2+ 0.25 GLY+ 0.25 ALD+ 0.50 NO2+
0.03 KET + 0.25 MGLY + 0.50 HNO3
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.87E-13 ; E/R(K)= 1000.0

097 CSL + NO3 -> HNO3 + PHO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.20E-11 ; E/R(K)= 0.0

098 ETE + NO3 -> 0.80 OLNN + 0.20 OLND
THERMAL-T2 A-FACT 4.88E-18 ; E/R(K)= 2282.0

099 OLT + NO3 -> 0.43 OLNN + 0.57 OLND
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.79E-13 ; E/R(K)= 450.0

100 OLI + NO3 -> 0.11 OLNN + 0.89 OLND
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 8.64E-13 ; E/R(K)= -450.

101 DIEN + NO3 -> 0.90 OLNN + 0.10 OLND + 0.90 MACR
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.00E-13 ; E/R(K)= 0.0

102 ISO + NO3 -> 0.90 OLNN + 0.10 OLND + 0.90 MACR
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 446.

103 API + NO3 -> 0.10 OLNN + 0.90 OLND
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.19E-12 ; E/R(K)= -490.0

104 LIM + NO3 -> 0.13 OLNN + 0.87 OLND
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.22E-11 ; E/R(K)= 0.0

105 TPAN + NO3 -> 0.60 ONIT + 0.60 NO3 + 0.40 PAN+ 0.40 HCHO+ 0.40 NO2+ XO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.20E-14 ; E/R(K)= 500.0

106 ETE + O3 -> HCHO + 0.43 CO + 0.37 ORA1 + 0.26 HO2 + 0.13 H2 + 0.12 HO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 9.14E-15 ; E/R(K)= 2580.0

107 OLT + O3 -> 0.64 HCHO + 0.44 ALD + 0.37 CO+ 0.14 ORA1+ 0.10 ORA2 +
0.25 HO2 + 0.40 HO + 0.03 KET + 0.03 KETP + 0.06 CH4 +
0.05 H2 + 0.03 ETH + .006 H2O2 + 0.19 MO2 + 0.10 ETHP
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.33E-15 ; E/R(K)= 1800.0

108 OLI + O3 -> 0.02 HCHO + 0.99 ALD + 0.16 KET+ 0.3 CO + .011 H2O2 + 0.14 ORA2 +
0.07CH4 +0.22 HO2 + 0.63 HO + 0.23 MO2 +0.12 KETP+ 0.06 ETH+0.18 ETHP
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.40E-15 ; E/R(K)= 845.0

109 DIEN + O3 -> 0.90 HCHO + 0.39 MACR + 0.36 CO + 0.15 ORA1 + 0.09 O3P + 0.30 HO2+
0.35 OLT + 0.28 HO + 0.05 H2+ 0.15 ACO3 + 0.03 MO2 + 0.02 KETP+
0.13 XO2 + .001 H2O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.34E-14 ; E/R(K)= 2283.0

110 ISO + O3 -> 0.90 HCHO + 0.39 MACR + 0.36 CO+ 0.15 ORA1 + 0.09 O3P + 0.30 HO2+
0.35 OLT + 0.28 HO + 0.05 H2+ 0.15 ACO3+ 0.03 MO2+ 0.02 KETP+
0.13 XO2 + .001 H2O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 7.86E-15 ; E/R(K)= 1913.0

111 API + O3 -> 0.65 ALD + 0.53 KET + 0.14 CO + 0.20 ETHP + 0.42 KETP + 0.85 HO+
0.10 HO2+ 0.02 H2O2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.01E-15 ; E/R(K)= 732.0

112 LIM + O3 -> 0.04 HCHO + 0.46 OLT + 0.14 CO + 0.16 ETHP + 0.42 KETP + 0.85 HO +
0.10 HO2 + 0.02 H2O2 + 0.79 MACR + 0.01 ORA1 0.07 ORA2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.00E-16 ; E/R(K)= 0.0

113 MACR + O3 -> 0.40 HCHO + 0.60 MGLY + 0.13 + ORA2 + 0.54 CO + 0.08 H2 + 0.22 ORA1+
0.29 HO2 + 0.07 HO + 0.13 OP2 + 0.13 ACO3
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.36E-15 ; E/R(K)= 2112.0

114 DCB + O3 -> 0.21 HO + 0.29 HO2 + 0.66 CO + 0.50 GLY + 0.62 MGLY + 0.28 ACO3 + 0.16 ALD + 0.11 PAA + 0.11 ORA1 + 0.21 ORA2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.00E-18 ; E/R(K)= 0.0

115 TPAN + O3 -> 0.70 HCHO + 0.30 PAN + 0.70 NO2 + 0.13 CO + 0.04 H2 + 0.11 ORA1 + 0.08 HO2 + .036 HO + 0.70 ACO3
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.46E-15 ; E/R(K)= 1700.0

116 PHO + NO2 -> 0.10 CSL + ONIT
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.00E-11 ; E/R(K)= 0.0

117 PHO + HO2 -> CSL
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.00E-11 ; E/R(K)= 0.0

118 ADDT + NO2 -> CSL + HONO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.60E-11 ; E/R(K)= 0.0

119 ADDT + O2 -> 0.98 TOLP + 0.02 CSL + 0.02 HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.66E-17 ; E/R(K)= -1044.0

120 ADDT + O3 -> CSL + HO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 5.00E-11 ; E/R(K)= 0.0

121 ADDX + NO2 -> CSL + HONO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.60E-11 ; E/R(K)= 0.0

122 ADDX + O2 -> 0.98 XYLP + 0.02 CSL + 0.02 HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.66E-17 ; E/R(K)= -1044.0

123 ADDX + O3 -> CSL + HO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.00E-11 ; E/R(K)= 0.0

124 ADDC + NO2 -> CSL + HONO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.60E-11 ; E/R(K)= 0.0

125 ADDC + O2 -> 0.98 CSLP + 0.02 CSL + 0.02 HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.66E-17 ; E/R(K)= -1044.0

126 ADDC + O3 -> CSL + HO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 5.00E-11 ; E/R(K)= 0.0

127 ACO3 + NO2 -> PAN
TROE KO 9.70E-29 N 5.6 KINF 9.30E-12 M 1.5

128 PAN -> ACO3 + NO2
TROE-EQUIL KO 9.70E-29 N 5.6 KINF 9.30E-12 M 1.5
A-FACT 8.60E-29 B 13954.

129 TCO3 NO2 -> TPAN
TROE KO 9.70E-29 N 5.6 KINF 9.30E-12 M 1.5

130 TPAN -> TCO3 NO2
TROE-EQUIL KO 9.70E-29 N 5.6 KINF 9.30E-12 M 1.5
A-FACT 8.60E-29 B 13954.

131 MO2 + NO -> HCHO + HO2 + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.20E-12 ; E/R(K)= -180.0

132 ETHP + NO -> ALD + HO2 + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 8.70E-12 ; E/R(K)= 0.0

133 HC3P + NO -> .047 HCHO + .233 ALD + .623 KET+ .063 GLY + .742 HO2+ .150 MO2+ .048 ETHP + .048 XO2 + .059 ONIT + .941 NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

134 HC5P + NO -> .021 HCHO + .211 ALD + .722 KET + .599 HO2 + .031 MO2 + .245 ETHP+ .334 XO2 + .124 ONIT+ .876 NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

135 HC8P + NO -> .150 ALD + .642 KET+ .133 ETHP+.261ONIT+ .739NO2+ .606HO2+.416 XO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

136 ETEP + NO -> 1.6 HCHO + HO2 + NO2 + 0.2 ALD
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 9.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

137 OLTP + NO -> 0.94 ALD + HCHO + HO2 + NO2 + 0.06 KET
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

138 OLIP + NO -> HO2 + 1.71 ALD + 0.29 KET + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

139 ISOP + NO -> .446 MACR + .354 OLT + .847 HO2+ .847 NO2 + .153 ONIT + .606 HCHO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

140 APIP + NO -> 0.80 HO2 + 0.80 ALD + 0.80 NO2 + 0.80 KET + 0.20 ONIT
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

141 LIMP + NO -> 0.65 HO2 + 0.40 MACR + 0.25 OLI+ 0.25 HCHO + 0.65 NO2 + 0.35 ONIT
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

142 TOLP + NO -> 0.95 NO2 + 0.95 HO2 + 1.20 GLY+ 0.50 DCB + 0.05 ONIT+ 0.65 MGLY
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

143 XYLP+ NO -> 0.95 NO2 + 0.95 HO2 + 0.35 GLY+ 0.95 DCB+ 0.05 ONIT + 0.60 MGLY
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

144 CSLP +NO -> GLY + MGLY + NO2 + HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

145 ACO3+ NO -> MO2 + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.00E-11 ; E/R(K)= 0.0

146 TCO3 +NO -> NO2 + ACO3 + HCHO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.00E-11 ; E/R(K)= 0.0

147 KETP + NO -> 0.54 MGLY + 0.46 ALD + 0.23 ACO3 + 0.77 HO2 + 0.16 XO2 + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

148 OLNN + NO -> ONIT + NO2 + HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

149 OLND + NO -> .287 HCHO + 1.24 ALD + .464 KET + 2.00 NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

150 MO2 + HO2 -> OP1
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.80E-13 ; E/R(K)= -800.0

151 ETHP + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 7.50E-13 ; E/R(K)= -700.0

152 HC3P + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.66E-13 ; E/R(K)= -1300.0

153 HC5P + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.66E-13 ; E/R(K)= -1300.0

154 HC8P + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.66E-13 ; E/R(K)= -1300.0

155 ETEP + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.90E-13 ; E/R(K)= -1300.0

156 OLTP + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.66E-13 ; E/R(K)= -1300.0

157 OLIP + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.66E-13 ; E/R(K)= -1300.0

158 ISOP + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.28E-13 ; E/R(K)= -1300.0

159 APIP + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.50E-11 ; E/R(K)= 0.0

160 LIMP + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.50E-11 ; E/R(K)= 0.0

161 TOLP + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.75E-13 ; E/R(K)= -980.0

162 XYLP + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.75E-13 ; E/R(K)= -980.0

163 CSLP + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.75E-13 ; E/R(K)= -980.0

164 ACO3 + HO2 -> PAA
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.15E-12 ; E/R(K)= -550.0

165 ACO3 + HO2 -> ORA2 + O3
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.86E-16 ; E/R(K)= -2640.0

166 TCO3 + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.15E-12 ; E/R(K)= -550.0

167 TCO3 + HO2 -> ORA2 + O3
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.86E-16 ; E/R(K)= -2640.0

168 KETP + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.15E-13 ; E/R(K)= -1300.0

169 OLNN + HO2 -> ONIT
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.66E-13 ; E/R(K)= -1300.0

170 OLND + HO2 -> ONIT
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.66E-13 ; E/R(K)= -1300.0

171 MO2 + MO2 -> 1.33 HCHO + 0.66 HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 9.10E-14 ; E/R(K)= -416.0

172 ETHP + MO2 -> 0.75 HCHO + HO2 + 0.75 ALD
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.18E-13 ; E/R(K)= -158.0

173 HC3P + MO2 -> .810 HCHO + .992 HO2 + .580 ALD+ .018 KET+ .007 MO2 + .005 MGLY+ .085 XO2 + .119 GLY
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 9.46E-14 ; E/R(K)= -431.0

174 HC5P + MO2 -> .829 HCHO + .946 HO2 + .523 ALD+.240 KET+ .014 ETHP+.245 XO2+ .049MO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.00E-13 ; E/R(K)= -467.0

175 HC8P + MO2 -> .753 HCHO + .993 HO2 + .411 ALD + .419 KET+ .322 XO2 + .013 ETHP
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.34E-14 ; E/R(K)= -633.

176 ETEP + MO2 -> 1.55 HCHO + HO2 + 0.35 ALD
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.71E-13 ; E/R(K)= -708.0

177 OLTP + MO2 -> 1.25 HCHO + HO2 + .669 ALD + .081 KET
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.46E-13 ; E/R(K)= -708.0

178 OLIP + MO2 -> .755 HCHO + HO2 + .932 ALD + .313 KET
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 9.18E-14 ; E/R(K)= -708.0

179 ISOP + MO2 -> .550 MACR + .370 OLT + HO2+ .080 OLI + 1.09 HCHO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.36E-13 ; E/R(K)= -708.0

180 APIP + MO2 -> 2.00 HO2 + ALD + HCHO + KET
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.56E-14 ; E/R(K)= -708.0

181 LIMP + MO2 -> 2.00 HO2 + 0.60 MACR + 0.40 OLI + 1.40 HCHO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.56E-14 ; E/R(K)= -708.0

182 TOLP + MO2 -> HCHO + HO2 + 0.65 GLY + DCB + 0.35 MGLY
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.56E-14 ; E/R(K)= -708.0

183 XYLP + MO2 -> HCHO + HO2 + 0.37 GLY + DCB + 0.63 MGLY
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.56E-14 ; E/R(K)= -708.0

184 CSLP + MO2 -> GLY + MGLY + 2.00 HO2 + HCHO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.56E-14 ; E/R(K)= -708.0

185 ACO3 + MO2 -> HCHO + HO2 + MO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.21E-11 ; E/R(K)= 440.0

186 ACO3 + MO2 -> HCHO + ORA2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.68E-16 ; E/R(K)= -2510.0

187 TCO3 + MO2 -> ACO3 + 2.00 HCHO + HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.21E-11 ; E/R(K)= 440.0

188 TCO3 +MO2 -> HCHO + ORA2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.68E-16 ; E/R(K)= -2510.0

189 KETP + MO2 -> 0.40 MGLY + 0.30 ALD + 0.30 HKET + 0.88 HO2 + 0.08 XO2 +

0.12ACO3+0.75 HCHO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 6.91E-13 ; E/R(K)= -508.0

190 OLNN + MO2 -> 0.75 HCHO + HO2 + ONIT
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.60E-13 ; E/R(K)= -708.0

191 OLND + MO2 -> .960 HCHO + .500 HO2 + .640 ALD + .149 KET+ .500 NO2 + .500 ONIT
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 9.68E-14 ; E/R(K)= -708.0

192 ETHP + ACO3 -> ALD + .500 HO2 + 0.5 MO2 + 0.5 ORA2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.03E-12 ; E/R(K)= -211.0

193 HC3P + ACO3 -> .724 ALD + .127 KET + .488 HO2+ .508 MO2 + .499 ORA2+
.091 HCHO + .006 ETHP + .071 XO2 + .004 MGLY + .100 GLY

194 HC5P + ACO3 -> .677 ALD+ .330 KET + .438 HO2 +.554 MO2 + .495 ORA2 + .076 HCHO +
.018 ETHP + .237 XO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 5.59E-13 ; E/R(K)= -522.0

195 HC8P + ACO3 -> .497 ALD + .581 KET + .489 HO2 + .507 MO2 + .495 ORA2 +
.015 ETHP + .318 XO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.47E-13 ; E/R(K)= -683.

196 ETEP + ACO3 -> 0.8 HCHO + 0.6 ALD + 0.5 HO2 +0.5 MO2 + 0.5 ORA2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 9.48E-13 ; E/R(K)= -765.0

197 OLTP + ACO3 -> .859 ALD + .501 HCHO + .501 HO2 + .501 MO2 + .499 ORA2 + .141 KET
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 8.11E-13 ; E/R(K)= -765.0

198 OLIP + ACO3 -> .941 ALD + .510 HO2 + .510 MO2 + .569 KET + .490 ORA2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 5.09E-13 ; E/R(K)= -765.0

199 ISOP + ACO3 -> .771 MACR + .229 OLT +.506 HO2 + .494 ORA2 + .340 HCHO + .506 MO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 7.60E-13 ; E/R(K)= -765.0

200 APIP + ACO3 -> HO2 + ALD + MO2 + KET
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 7.40E-13 ; E/R(K)= -765.0

201 LIMP + ACO3 -> HO2 + 0.60 MACR + 0.40 OLI + 0.40 HCHO + MO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 7.40E-13 ; E/R(K)= -765.0

202 TOLP + ACO3 -> MO2 + HO2 + DCB + 0.65 GLY + 0.35 MGLY
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 7.40E-13 ; E/R(K)= -765.0

203 XYLP + ACO3 -> MO2 + HO2 + DCB + 0.37 GLY + 0.63 MGLY
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 7.40E-13 ; E/R(K)= -765.0

204 CSLP + ACO3 -> GLY + MGLY + HO2 + MO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 7.40E-13 ; E/R(K)= -765.0

205 ACO3 + ACO3 -> 2.0 MO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.80E-12 ; E/R(K)= -530.0

206 TCO3 + ACO3 -> MO2 + ACO3 + HCHO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.80E-12 ; E/R(K)= -530.0

207 KETP + ACO3 -> 0.54 MGLY + 0.35 ALD + 0.11 KET + 0.12 ACO3 + 0.38 HO2 +
0.08 XO2 + 0.50 MO2 + 0.50 ORA2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 7.51E-13 ; E/R(K)= -565.0

208 OLNN +ACO3 -> ONIT + 0.50 MO2 + 0.50 ORA2 + 0.50 HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 8.85E-13 ; E/R(K)= -765.0

209 OLND + ACO3 -> .207 HCHO + .650 ALD + .167 KET +.516 MO2 + .484 ORA2 +
.484 ONIT + .516 NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 5.37E-13 ; E/R(K)= -765.0

210 OLNN + OLNN -> 2.00 ONIT + HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 7.00E-14 ; E/R(K)= -1000.0

211 OLNN + OLND -> .202 HCHO+ .640 ALD + .149 KET + .500 HO2 + .500 NO2 + 1.50 ONIT
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.25E-14 ; E/R(K)= -1000.0

212 OLND + OLND -> .504 HCHO + 1.21 ALD + .285 KET + ONIT + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 2.96E-14 ; E/R(K)= -1000.0

213 MO2 + NO3 -> HCHO + HO2 + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

214 ETHP + NO3 -> ALD + HO2 + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

215 HC3P + NO3 -> .048 HCHO + .243 ALD + .670 KET + .063 GLY + .792 HO2 + .155 MO2+
.053 ETHP + .051 XO2 + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

216 HC5P +NO3 -> .021 HCHO + .239 ALD + .828 KET + .699 HO2 + .040 MO2 + .262 ETHP+
.391 XO2 + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

217 HC8P + NO3 -> .187 ALD + .880 KET + .155 ETHP + NO2 + .845 HO2 + .587 XO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

218 ETEP + NO3 -> 1.6 HCHO + HO2 + NO2 + 0.2 ALD
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

219 OLTP + NO3 -> 0.94 ALD + HCHO + HO2 + NO2 + 0.06 KET
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

220 OLIP + NO3 -> HO2 + 1.71 ALD + 0.29 KET + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

221 ISOP + NO3 -> .600 MACR + .400 OLT + HO2 + NO2 + .686 HCHO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

222 APIP + NO3 -> HO2 + ALD + NO2 + KET
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

223 LIMP + NO3 -> HO2 + 0.60 MACR+ 0.40 OLI + 0.40 HCHO + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

224 TOLP + NO3 -> NO2 + HO2 + 0.50 DCB + 1.30 GLY + 0.70 MGLY
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

225 XYLP + NO3 -> NO2 + HO2 + DCB+ 0.74 GLY + 1.26 MGLY
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

226 CSLP + NO3 -> GLY + MGLY + NO2 + HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

227 ACO3 + NO3 -> MO2 + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

228 TCO3 + NO3 -> NO2 + ACO3 + HCHO
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

229 KETP + NO3 -> 0.54 MGLY + 0.46 ALD + 0.23 ACO3+ 0.77 HO2 + 0.16 XO2 + NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

230 OLNN + NO3 -> ONIT + NO2 + HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

231 OLND + NO3 -> .280 HCHO + 1.24 ALD + .469 KET + 2.00 NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

232 XO2 + HO2 -> OP2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.66E-13 ; E/R(K)= -1300.0

233 XO2 + MO2 -> HCHO + HO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 5.99E-15 ; E/R(K)= -1510.0

234 XO2 + ACO3 -> MO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 3.40E-14 ; E/R(K)= -1560.0

235 XO2 + XO2 ->
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 7.13E-17 ; E/R(K)= -2950.0

236 XO2 + NO -> NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 4.00E-12 ; E/R(K)= 0.0

237 XO2 + NO3 -> NO2
THERMAL A-FACT(CM3.S-1)= 1.20E-12 ; E/R(K)= 0.0

ANNEXE 11 – Description du schéma de transport PPM modifié

Cette annexe complète le paragraphe '4.3.3 Schéma de transport : PPM modifié' du chapitre 4.

Résolution de l'algorithme d'advection dans deux directions et erreurs commises

L'équation d'advection dans 2 dimensions est définie par :

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial ua}{\partial x} + \frac{\partial va}{\partial y} = 0 \quad \text{(éq. 11.1)}$$

Une première méthode pour résoudre cette équation consiste à calculer la dérivée dans les 2 directions et d'ajouter 2 termes pour calculer la valeur du traceur au temps n+1.

Méthode 1 :

$$a_i^{n+1} = a_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x}\Delta(u\overline{a}^x) - \frac{\Delta t}{\Delta x}\Delta(v\overline{a}^y) \quad \text{(éq. 11.2)}$$

Une deuxième méthode consiste à calculer la première valeur pour le traceur en utilisant la dérivée dans une seule direction. Cette nouvelle valeur est alors utilisée pour calculer la dérivée dans la seconde direction.

Méthode 2 :

$$a_i^{'} = a_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x}\Delta(u\overline{a}^x)$$

$$a_i^{n+1} = a_i^{'} - \frac{\Delta t}{\Delta y}\Delta(v\overline{a'}^y) \quad \text{(éq. 11.3)}$$

Ces deux méthodes donnent des résultats différents et l'on peut déduire que la méthode 2 génère des termes supplémentaires qui corrigent partiellement la solution de la méthode 1 [Clappier, 1998]. Mais cette méthode introduit une erreur lorsque $\partial u / \partial x \neq 0$ où que $\partial v / \partial y \neq 0$, ce qui est généralement le cas. Le choix d'une méthode ou d'une autre est donc dépendant du flux.

Amélioration de l'algorithme et extension à 3 dimensions

Clapier introduit un facteur de correction à la vue des flux perdus lors de la résolution de l'équation d'advection en deux dimensions.
Un compromis est trouvé entre temps de calcul et précision des résultats :

$$a_i^{'} = a_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x}\Delta(u\overline{a}^x)$$

$$a_i^c = a_1^{'} - a_i^n \frac{\Delta t}{\Delta x}\Delta u \qquad \text{(éq. 11.4)}$$

$$a_i^{n+1} = a_i^{'} - \frac{\Delta t}{\Delta y}\Delta(v\overline{a^c}^y)$$

Le calcul 1D est d'abord effectué dans la direction X (½ pas de temps), puis dans la direction Y (½ pas de temps), puis un autre ½ pas de temps pour Y et finalement pour X. Ainsi, l'erreur ou au moins le biais directionnel est réduit.

Il est possible d'étendre cette solution à l'équation d'advection en 3 dimensions :

$$\frac{\partial a}{\partial t} + \frac{\partial ua}{\partial x} + \frac{\partial va}{\partial y} + \frac{\partial wa}{\partial z} = 0 \quad \text{(éq. 11.5)}$$

alors,

$$a_i^{'} = a_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta x}\Delta(u\overline{a}^x)$$

$$a_i^c = a_1^{'} - a_i^n \frac{\Delta t}{\Delta x}\Delta u$$

$$a_i^n = a_i^{'} - \frac{\Delta t}{\Delta y}\Delta(v\overline{a^c}^y) \qquad (11.6)$$

$$a_i^c = a_i^n - a_i^n \frac{\Delta t}{\Delta y}\Delta v$$

$$a_i^{n+1} = a_i^n - \frac{\Delta t}{\Delta z}\Delta(w\overline{a^c}^z)$$

La correction apportée à PPM n'a pas un impact significatif sur la durée du calcul.

ANNEXE 12 – Termes de résistance pour le dépôt sec du dioxyde de soufre et de l'ozone

Quatre classes de radiation sont ainsi définies pour SO_2 et O_3 :

n° de la classe	1	2	3	4
Radiation (W.m2)	> 400	> 200	> 1	0 (nuit)

	Solar radiation class	1	2	3	4
1	Highrise urban area (added)	5	5	5	5
2	Residential	5	5	5	5
3	Commercial and services	5	5	5	5
4	Industrial	5	5	5	5
5	Transport, commun. & util.	5	5	5	5
6	Indust. & commer. complexes	5	5	5	5
7	Mixed urban or built-up land	5	5	5	5
8	Other urban or built-up land	5	5	5	5
9	Cropland and pasture	0.7	1.2	2	4
10	Orchards, groves, vineyards	0.7	1.2	2	4
11	Confined feeding operations	0.7	1.2	2	4
12	Other agricultural land	0.7	1.2	2	4
13	Herbaceous rangeland	1	1.4	2	4
14	Shrub and brush rangeland	1	1.4	2	4
15	Mixed rangeland	1	1.4	2	4
16	Deciduous forest land	0.9	1.5	3	12
17	Evergreen forest land	1.5	2.4	4	12
18	Mixed forest land	0.7	1.4	3	10
19	Ocean (added category)	0	0	0	0
20	Streams and canals	0	0	0	0
21	Lakes	0	0	0	0
22	Reservoirs	0	0	0	0
23	Bays and estuaries	0	0	0	0
24	Forested Wetland	0.7	1.4	3	10
25	Non-forested Wetland	0.5	0.6	0.8	1
26	Dry Salt Flats	10	10	10	10
27	Beaches	10	10	10	10
28	Sandy areas other than beach	10	10	10	10
29	Bare exposed rock	1.5	3	4	5
30	Strip mines, quarries & gravel	10	10	10	10
31	Transitional areas	10	10	10	10
32	Mixed barren land	10	10	10	10

Annexe 12.a – Terme de résistance pour le dépôt sec du SO_2 (s/cm), [Shieh, 1986]

	Solar radiation class	1	2	3	4
1	Highrise urban area	3	3	4	4
2	Residential	3	3	4	4
3	Commercial and services	3	3	4	4
4	Industrial	3	3	4	4
5	Transport, commun. & util.	3	3	4	4
6	Indust. & commer. complexes	3	3	4	4
7	Mixed urban or built-up land	3	3	4	4
8	Other urban or built-up land	3	3	4	4
9	Cropland and pasture	0.6	1	1.5	2.5
10	Orchards, groves, vineyards	0.6	1	1.5	2.5
11	Confined feeding operations	0.6	1	1.5	2.5
12	Other agricultural land	0.6	1	1.5	2.5
13	Herbaceous rangeland	0.9	1.2	1.5	3
14	Shrub and brush rangeland	0.9	1.2	1.5	3
15	Mixed rangeland	0.8	1.1	1.5	3
16	Deciduous forest land	0.8	1.3	1.7	12
17	Evergreen forest land	1.3	2	3.5	12
18	Mixed forest land	1	2	4	11
19	Ocean (added category)	20	20	20	20
20	Streams and canals	20	20	20	20
21	Lakes	20	20	20	20
22	Reservoirs	20	20	20	20
23	Bays and estuaries	20	20	20	20
24	Forested Wetland	1	2	4	11
25	Non-forested Wetland	1.5	2	3	10
26	Dry Salt Flats	3	3	4	4
27	Beaches	3	3	4	4
28	Sandy areas other than beach	3	3	4	4
29	Bare exposed rock	1.2	2	3	3
30	Strip mines, quarries & gravel	3	3	4	4
31	Transitional areas	3	3	4	4
32	Mixed barren land	3	3	4	4

Annexe 12.b – Terme de résistance pour le dépôt sec de l'ozone (s/cm), [Shieh, 1986]

ANNEXE 13 – Normes de qualité de l'air pour l'indice ATMO

	Norme	Paramètre	Valeur en µg/m3	Dépassements autorisés
SO2	Objectif de qualité	Moyenne annuelle	**50**	
	Valeur limite	Moyenne journalière	**125**	3 (P99,2)
		Moyenne horaire	**470 - 350****	24 (P99,7)
	Protection de la végétation	Moyenne annuelle	**20**	
	Seuil d'information	**Moyenne horaire**	**300**	
	Seuil d'alerte	**Moyenne horaire sur 3h**	**500**	
NO2	Objectif de qualité	Moyenne annuelle	**40**	
	Valeur limite	Moyenne annuelle	**58 - 40***	
		Moyenne horaire	**200**	175 (P98)
		Moyenne horaire	**290 - 200***	18 (P99,8)
	Protection de la végétation	Moyenne annuelle	**30**	
	Seuil d'information	**Moyenne horaire**	**200**	
	Seuil d'alerte	**Moyenne horaire**	**400**	
O3	Objectif de qualité	Moyenne glissante 8h	**110**	
	Protection de la végétation	Moyenne horaire	**200**	
	Protection de la végétation	Moyenne journalière	**65**	
	Seuil d'information	**Moyenne horaire**	**180**	
	Seuil d'alerte	**Moyenne horaire**	**360**	
PS	Objectif de qualité	Moyenne annuelle	**30**	
	Valeur limite	Moyenne journalière	**70 - 50****	35 (P90,4)
		Moyenne annuelle	**46 - 40****	
CO	Objectif de qualité	Moyenne glissante 8h	**10 000**	
Pb	Objectif de qualité	Moyenne annuelle	**0.25**	
	Valeur limite		**1,4 - 0,5***	
Benzène	Objectif de qualité	Moyenne annuelle	**2**	
	Valeur limite		**10 - 5***	

* Valeur 2001 et valeur 2010

** Valeur 2001 et valeur 2005

Liste des publications et communications

Liste arrêtée au 31 décembre 2004

PUBLICATIONS

Reviewed publications:

[1]: G. Brulfert, C. Chemel, E. Chaxel and J.P. Chollet: Modelling photochemistry in alpine valleys. Accepted for Atmospheric Chemistry and Physics Discussions.

[2]: G. Brulfert, J.P. Chollet, B. Jouve, H. Villard : Atmospheric emission inventory of Maurienne valley for atmospheric numerical model. Minor revisions for Science of the Total Environment.

[3]: G. Brulfert, C. Chemel, E. Chaxel and J.P. Chollet: High-resolution numerical simulation of air quality in Chamonix valley: indicators for ozone controlled regime. To be submitted to Atmospheric Environment.

[4]: A. Rouvière, **G. Brulfert**, C. Chemel, V. Jacob, P. Baussand and J.P. Chollet. Volatile organic compounds in the atmosphere of deep narrow alpine valleys: measurement and numerical modelling. In revision for Environmental Science and Pollution Research (May 2005).

[5]: C. Chemel, J.-P. Chollet, **G. Brulfert**, and E. Chaxel, 2004. Evolution of convective boundary layer in deep valleys for air quality modelling: Part I: Observations. To be submitted to Boundary-Layer Meteorology.

International congress with selection committee and proceedings:

[6]: A. Kerbiriou, **G. Brulfert** and C. Staquet: Atmospheric dynamics in narrow valleys. Advances in Turbulence IX, p 882. Edited by: I.P. CASTRO, P.E. Hancock and T.G. Thomas. Proceedings of the Ninth European Turbulence Conference. May 2002.

[7]: J.P. Chollet, **G. Brulfert**: Photochemistry in a convective layer and in valleys. 11th International Conference 'Transport and Air Pollution' 19/6-21/6 2002, Gratz (Austria). p 309-314. ISBN 3-901351-59-0

[8]: G. Brulfert, C. Chemel, J.P. Chollet: Numerical simulation of air quality in Chamonix valley, impact of road traffic16/6-18/6 2003, Avignon. Actes INRETS n°92- vol 2, pp 39-44.ISSN 769-0266, ISBN 2-85782-588-9.12th International Scientific Symposium Transport and Air Pollution (INRETS, TUG,NCAR). ***Best poster award.***

[9]: G. Brulfert, J.P. Chollet, C. Chemel, and M.A. Kerbiriou: Numerical simulation of photochemical episodes in alpine valleys.26th Air pollution modeling and its application XVI, Edited by Carlos Borego and Selahattin Incecik, Kluwer Academic / Plenum Publisher, New-York, 2004, pp 591-592, ISBN 0-306-48464-1. NATO/CCMS International Technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Application. 26/5-30/5 2003, Istanbul, Turkey.

[10]: G. Brulfert, E. Chaxel, C. Chemel and J.P. Chollet:Numerical simulation of air quality in Chamonix valley, use of different chemistry indicators. Assessment and policy at local, regional and global scales. pp 661-667. ISBN 953-6609-03-7. 14th IUAPPA International Conference Air quality ; Dubrovnik, Croatia, 6/10-10/10 2003.

[11]: J.P. Chollet, **G. Brulfert**, C. Chemel and E. Chaxel: Modelling photochemistry in alpine valleys. Geophysical Research Abstracts, Vol 6, 06355, 2004. European Geosciences Union. 25-30/04/2004, Nice.

[12]: E. Chaxel, **G. Brulfert**, C. Chemel, J.P. Chollet. Simulation of air quality in Chamonix valley (France): impact of the road traffic of the tunnel on ozone production. 9th international conference

Harmonisation within Atmospheric dispertion modeling for regulatory purposes. 1-4/06/2004 Garmisch-Partenkirchen, Germany, proceedings volume 2, pp 235-239, Editor Peter Suppan. ISBN: 3-923704-45-3.

[13]: C. Chemel, J.P. Chollet, **G. Brulfert** and E. Chaxel: Evolution of convective boundary layer in deep valley for air quality modeling. 11th Conference on Mountain Meteorology and the Annual Mesoscale Alpine Programm (MAP). 21-25/06/2004. Mount Washington Valley, NH. Paper is available on: http://ams.confex.com/ams/pdfpapers/77235.pdf

[14]: C. Chemel, J.P. Chollet, E. Chaxel, **G. Brulfert**. Numerical simulation of atmosphere in alpine valleys, scalar transport and mixing. 10th Euromech European Turbulence Conference, 29 June- 2 July 2004. Trondheim, Norway.

[15]: C. Chemel, J.P. Chollet, **G. Brulfert** and E. Chaxel. Evolution of the daytime atmospheric boundary layer structure in a deep Alpine valley. 16th Symposium on boundary layers and turbulence. 9-13/08/2004. Portland, ME. [Available on the Amer.~Meteor.~Soc. website]

[16]: G. Brulfert, J.P. Chollet, C. Chemel and E. Chaxel: High resolution air modelling in a deep valley: analyse of chemical indicators for management of road traffic. 13th World Clean Air and Environmental Protection Congress Exhibition. 22-17/08/2004, Londres. Full paper 223.

[17]: A. Rouvière, **G. Brulfert**, C. Chemel, V. Jacob, P. Baussand and J.P. Chollet. Volatile organic compounds in the atmosphere of deep narrow alpine valleys: measurement and numerical modelling. 9th FECS Conference on Chemistry and the Environment, 2nd SFC meeting on Environmental Chemistry. 29/08/04-01/09/04. Bordeaux. To be published in Environmental Science and Pollution Research (May 2005).

[18]: E. Chaxel **, G. Brulfert**, C. Chemel and J.P. Chollet. Evaluation of local ozone production of Chamonix valley (France) during a regional smog episode. 27th NATO/CCSM International Technical Meeting on Air Pollution Modelling and its Application. 25-29/10/2004, Banff, Canada.

International congress with selection committee:

[19]: G. Brulfert, J.P. Chollet: Simulation of photochemistry in a convective boundary layer and atmosphere in valleys. Poster for EUROTRAC-2 Symposium; Garmisch-Partenkirchen (Germany); 11/ 3-15/3 2002.

National congress with selection committee:

[20]: J.P. Chollet, **G. Brulfert**: Local scale photochemistry in a convective boundary layer. Workshop IPSL: Transport and mixing of passive and reactive scalars in the atmospheric boundary layer; CNRS-NSF; 4/7 2000

[21]: G.Brulfert, M.A. Kerbiriou, J.P. Chollet: Photochemistry in a convective layer and atmosphere dynamics in narrow valley. Workshop ERCOFTAC: Flow over complex terrain; Ecole Centrale de Lyon; 24/9-25/9 2001.

[22]: G. Brulfert, C. Chemel, J.P. Chollet : Modélisation du transport et de l'évolution de polluants dans la vallée de Chamonix. Atelier de Modélisation de l'Atmosphère 2002, p 167-170. Edited by the French National Centre of Meteorological Recherch.

[23]: G. Brulfert, J.P. Chollet, C. Chemel and E. Chaxel: Modélisation de la pollution atmosphérique dans les vallées alpines. 2ème Journée Interdisciplinaire sur la Qualité de l'Air. 29/01/2004, Villeneuve d'Ascq.

[24] : C.Chemel, J.P Chollet, E. Chaxel, **G. Brulfert** : Dynamique de l'atmosphère et qualité de l'air dans deux vallées alpines, validation et analyse des performances de la simulation numérique. Atelier de Modélisation de l'Atmosphère, p 180-183. 29-30/10/2004. Edited by the French National Centre of Meteorological Recherch.

[25] : C.Chemel, J.P Chollet, E. Chaxel, **G. Brulfert** : Dynamique de l'atmosphère et qualité de l'air dans deux vallées alpines, validation et analyse des performances de la simulation numérique.

Atelier de Modélisation de l'Atmosphère, p 180-183. 29-30/10/2004. Edited by the French National Centre of Meteorological Recherch.

Seminaries:

[26]: G. Brulfert: Modélisation des circulations atmosphériques pour l'étude de la pollution des vallées alpines. Laboratory of Glaciology and Environmental Geophysics (LGGE), Joseph Fourier university in France, 5/06/2003.

[27]: G. Brulfert: Modélisation à haute résolution de la qualité de l'air dans la vallée de Chamonix. Inter universities Laboratory of Atmospheric Systems (LISA), Paris 12 university. 14/06/2004.

[28]: G. Brulfert: High resolution air modelling in a deep valley. Institute for Environment and Sustainability, Joint Research Centre of the European Commission, Ispra, Italy. 30/06/2004.

[29]: G. Brulfert: Modelling atmospheric circulations for the study of alpine valleys pollution. Air and Soil Pollution Laboratory, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne, Suisse. 02/10/2004.

Reports:

Major contributions were made to the following reports:

[30]: Program PRIMEQUAL 2 / PREDIT report. Modélisation de la pollution atmosphérique dans les Vallées Alpines; 2003.

[31]: Program PRIMEQUAL 2 / PREDIT report. Réalisation des campagnes de mesures POVA ; 2003.

[32]: Second year report of POVA project for REGION RHONE-ALPES; 2002.

[33]: Study report of POVA project for transport ministry; 2003.

[34]: First year progress report of PhD for région Rhône-Alpes; 2002.

[35]: Second year progress report of PhD for région Rhône-Alpes; 2003.

[36]: Third year progress report of PhD for région Rhône-Alpes; 2004.