



INSTITUT NATIONAL DE L'ENVIRONNEMENT INDUSTRIEL ET DES RISQUES

Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air

Fiche de synthèse

ARTEFACTS SUR LA MESURE D'OZONE

OCTOBRE 2001

ARTEFACTS SUR LA MESURE D'OZONE

Position du problème : les AASQA¹ sont régulièrement confrontées, et souvent (mais pas uniquement) hors de la période estivale, à des concentrations d'ozone mesurées par les analyseurs en continu très élevées : typiquement de 150 à plus de 600 µg/m³, pendant des durées brèves, de ¼ heure à une heure. Ces fortes concentrations demandent un traitement car il convient de vérifier si ces phénomènes doivent être pris en compte dans les moyennes journalières et annuelles, ce qui a des implications au niveau de la stratégie de réduction des émissions et de la gestion de la qualité de l'air. Même pour le cas où il ne s'agit pas d'ozone, les AASQA sont soucieuses de caractériser le polluant qui est à l'origine du phénomène. Le fonctionnement de l'analyseur ne peut généralement pas être mis en cause, car ces pics apparaissent sur des appareils régulièrement entretenus et suivis, et de plus ils se présentent souvent sur plusieurs appareils : soit plusieurs analyseurs d'ozone répartis sur la zone géographique, soit des analyseurs différents de la même station de mesure.

Devant la récurrence de ce phénomène de « pics » inexplicables, nous avons entrepris une étude qui vise à caractériser ces épisodes, et à donner des pistes permettant d'attribuer les données dont l'origine reste à déterminer. La recherche entreprise sur deux ans se divise en trois points :

- l'étude d'une bibliographie abondante : documents de l'agence américaine EPA² et articles sur les fortes concentrations d'ozone et les problèmes de mesure des analyseurs,
- l'étude de plusieurs cas récents indiqués par les AASQA, avec un essai d'attribution de ces cas aux hypothèses dégagées par la bibliographie,
- la mise en œuvre au laboratoire de l'INERIS d'essais complémentaires pour quantifier la réponse des analyseurs à certains phénomènes d'interférence, en complément des données publiées par la littérature.

L'étude se poursuivra sur l'année 2002 : plus nombreux sont les cas réels étudiés, plus les bases permettant l'attribution aux différents phénomènes seront développées. Ces phénomènes sont identifiés et se répartissent en deux groupes principaux, qui eux-mêmes se répartissent en sous-groupes :

[I] Il s'agit bien d'ozone. Plusieurs cas sont possibles :

- 1) Intrusion d'ozone stratosphérique, au niveau d'un repli de la tropopause : ce cas est délicat à caractériser, d'autant qu'il peut se produire loin de l'analyseur en cause. Il a pu être mis en évidence par des mesures particulières (de type LIDAR³, radiosondes, mesures du profil vertical de vents ...) qui avaient justement lieu au moment où le phénomène s'est produit. Il demanderait des données météo très complètes pour être affirmé avec certitude. Néanmoins, les caractéristiques de ce phénomène sont qu'il se produit souvent tôt dans l'année (en fin d'hiver, ou au début du printemps), et que la masse d'air associée doit être très sèche, au moins tant qu'elle est faiblement diluée par l'air troposphérique. Ce phénomène a peu de chances d'être à l'origine de mesures

¹ AASQA : associations agréées de surveillance de la qualité de l'air

² EPA : Environment Protection Agency

³ LIDAR : Light detection and ranging

correspondant à de fortes humidités relatives, au contraire d'un des cas cités au paragraphe II. Les gradients de vents associés, tant horizontaux que verticaux, sont également très particuliers. L'étude des cas décrits dans la littérature devrait permettre d'énoncer les phénomènes météorologiques principaux qui peuvent faire penser à cette origine. Un cas probable d'intrusion à Montpellier en avril 1996 nous a été fourni par Air Languedoc Roussillon.

- 2) Ozone formé par photochimie, sous le vent d'une zone d'émission de précurseurs (comme une zone industrielle). L'origine peut ainsi être très éloignée, puisqu'il faut un certain temps (au minimum 4 heures) pour que les précurseurs donnent naissance à l'ozone. Si de plus le phénomène se produit en fin de nuit (heure correspondant généralement aux concentrations minimum), un calcul relativement simple du trajet parcouru par la masse d'air arrivant au niveau de l'analyseur devrait renseigner sur l'origine –la zone- du phénomène. Pour ce cas, les rétro-trajectoires de masses d'air peuvent apporter des informations précieuses. De plus, les concentrations simultanées de précurseurs –NOx et COV⁴- sont nécessairement faibles (même si elles peuvent avoir été élevées juste avant, ce qui correspondrait à la bordure de la zone où la photochimie a eu lieu). Un événement qui s'est produit en août 2001 à Henin Beaumont pourrait correspondre à ce cas (association AREMARTOIS).

Pour ces cas où l'on est bien en présence d'ozone, les caractéristiques générales sont que la masse d'air doit être stable (ne pas se mélanger), même si elle est en déplacement : l'ozone peut dans ces conditions avoir des durées de vie de plusieurs jours. Le phénomène est donc généralement plus large que l'échelle locale. De plus, il doit nécessairement être détecté par plusieurs analyseurs d'ozone de la même zone géographique, avec éventuellement un décalage dans le temps correspondant au temps de parcours de la masse d'air entre les stations de mesure.

[II] Il ne s'agit pas d'ozone : le phénomène est alors dû à un interférent.

Pour caractériser l'interférence, il faut se baser sur le fonctionnement des analyseurs. Les appareils équipant les stations de mesure sont très généralement du type photomètre UV à lampe à mercure ($\lambda=254$ nm) avec scrubber d'ozone non chauffé. L'oxyde de manganèse qui constitue le scrubber élimine l'ozone de façon cyclique, ce qui permet de faire le zéro de l'analyseur. Pour qu'un composé soit un interférent, il faut que, à la fois, il absorbe de façon significative dans l'UV autour de 254 nm, et qu'il soit retenu ou détruit par le scrubber.

Parmi les composés qui présentent ces deux caractéristiques, on trouve :

- le mercure . L'interférence est forte : $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ donne une réponse de 50 à $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur l'analyseur. Air Normand a pu caractériser un rejet accidentel de mercure donnant des concentrations dans l'air de l'ordre de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ correspondant à des valeurs en ozone excédant le niveau normal, d'environ $80 \mu\text{g}/\text{m}^3$,
- le benzène et le toluène (interférence faible),
- le styrène, le 2,5-dimethylstyrène, le naphthalène, le 2-nitrotoluène, le 2-methyl-4-nitrophénol... (interférence forte),
- des solvants divers. Ainsi, en janvier 2001, le réseau Qualit'Air 06 à Nice a mis en évidence une pollution apportée lors du nettoyage de graffiti muraux près d'une station de

⁴ COV : composés organiques volatils

mesure : la concentration indiquée par l'analyseur correspondait à plus de 600 µg/m³ d'ozone, en deux pics inférieurs à la demi-heure. A l'arrêt du nettoyage le niveau est retombé près de zéro. Le solvant n'a pas encore été identifié.

- une forte humidité, lorsqu'elle donne lieu à condensation dans la chambre de mesure, peut également donner un faux signal d'ozone : ce cas se produit lors de violents orages d'été, lorsque la température extérieure est largement supérieure à celle de la station de mesure climatisée : un exemple a été rencontré par Qualit'Air 06,
- la désorption d'un polluant interférent piégé sur la tête ou la ligne de prélèvement a également été cité par Air Languedoc Roussillon.

Le phénomène est généralement très localisé et ne se produit donc que sur un seul analyseur d'ozone, ou sur une station : de fortes concentrations d'autres polluants peuvent être relevées simultanément, sur les analyseurs de poussières ou de SO₂. Dans le premier cas, l'interférence peut provenir de :

- des poussières fines qui passent à travers le filtre à l'entrée de l'analyseur d'ozone,
- un composé organique volatil absorbant dans l'UV, adsorbé sur les poussières et qui est libéré dans la chambre de mesure, ou qui peut se trouver en même temps présent dans l'air sous forme gazeuse et particulaire (comme les HAP⁵).

Dans le cas d'un pic simultané de « dioxyde de soufre », il s'agit probablement d'un composé organique volatil, qui est interférent à la fois des analyseurs d'ozone et des analyseurs de SO₂, comme les solvants des peintures.

En conclusion, on voit que les causes possibles d'artefacts sur la mesure de l'ozone sont nombreuses et complexes, et que l'attribution des valeurs relevées à l'un ou l'autre des différents phénomènes nécessite d'avoir des informations détaillées, tant en ce qui concerne la météorologie (direction et vitesse du vent, ensoleillement, températures, humidité relative, pluies) que les autres polluants, sur un laps de temps assez long avant le phénomène : au moins les 24 heures précédentes, mais également de connaître les éventuelles implantations de zones industrielles, habitées, ou à forte densité végétale (qui toutes sont génératrices de précurseurs, au moins pour les COV), sur le trajet de la masse d'air vue par l'analyseur. Le dépouillement des nombreux cas fournis par les AASQA, ainsi que la poursuite de l'étude documentaire, fourniront les bases d'un guide qui détaillera les pistes permettant l'attribution de ces pics.

Isabelle ZDANEVITCH

INERIS
Direction des Risques Chroniques
Unité Qualité de l'Air
BP 2
60550 VERNEUIL EN HALATTE
e-mail : Isabelle.Zdanevitch@ineris.fr

⁵ HAP : hydrocarbures aromatiques polycycliques