

32-660-276-1

32-660-276-1

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

**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA
FACULTE DES SCIENCES DE L'INGENIEUR
DEPARTEMENT DE CHIMIE INDUSTRIELLE**

MEMOIRE DE MAGISTER

Présenté par Mme : EL SAIDI TAHANI
En vue l'obtention du diplôme de Magister en
chimie industrielle
Option : Génie des procédés

THEME

**CONTRIBUTION A L'ETUDE DE
L'OZONE TROPOSPHERIQUE
DANS L'AGGLOMERATION
D'ALGER**

Soutenu le : 31 / Mai / 2004

Devant le jury :

Président :

M^r H.KHALAF

Professeur à l'université de Blida

Examineurs :

M^r M.MOULAI

Professeur à l'université de Médéa

M^r M.NACEUR

Maître de conférences à l'université de Blida

M^r H.LOUNICI

Maître de conférences à l'université de Tizi-Ouzou

Rapporteur :

M^r F.HANNAN

Professeur à l'université de Blida

M^{me} Z.SAHRAOUI

Professeur à l'université de Blida

Dédicace



Je dédie ce modeste travail,

A la mémoire du mon chère père ; A ma chère mère, En témoignage de mon affection et de ma reconnaissance.

A mon chère oncle Khader, que je lui dois beaucoup pour son sacrifice, sa patience et son dévouement, A mon très chère Mari Zaher que je le remercie pour sa compréhension et son soutien moral et matériel, mes enfants Donia et Zahra.

A toute ma famille, particulièrement mes sœurs et mes frères, A ma belle famille.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au réseau de surveillance de la qualité de l'air d'Alger sous la direction de madame le professeur Z.SAHRAOUI .Qu'il me soit permis de lui témoigner ma plus profonde reconnaissance et mes remerciements, pour avoir cru en moi, pour son aide précieuse, la confiance et l'ouverture d'esprit qu'elle m'a manifestées, tout au long de ce travail.

Je suis très heureuse de témoigner ma sincère gratitude à monsieur HANNANE.F Maître de conférence à l'université de Blida, pour l'intérêt qu'il a porté au développement de ces travaux de recherche, pour ces précieux conseils.

Je suis très sensible à l'honneur que me fait Monsieur H.KALEF Professeur à l'université de Blida ,en acceptant de présider le jury de cette thèse.

J'adresse mes respectueux remerciements à Monsieur M.MOULAY Professeur à l'université de Blida pour l'intérêt qu'il a manifesté pour mon travail et d'accepter de le juger.

Je tiens à remercier très chaleureusement Monsieur M.W NACEUR Maître de conférence à l'université de Blida qu'il me fait d'examiner ce document et de faire partie de ce jury..

Je remercie vivement Monsieur H.LOUNICI Maître de conférence à l'université de Tizi-ouzou pour l'honneur qu'il me fait en acceptant de venir participer à ce jury.

J'exprime mes profonds remerciements à mon cher oncle KHADER ,d'être à mes cotés dans les moments les plus difficiles,le long de cette thèse,pour ses constants encouragements,son soutien Morale et matériel.

C'est un devoir bien agréable que de remercier Monsieur CHERIF RAHMANI le Ministre de l'aménagement du territoire et de l'environnement pour sa collaboration, son aide précieuse, qu'il trouve ici ma sincère gratitude.

Que Monsieur A. BOUKADOUM responsable de réseau de surveillance de la qualité de l'air à Alger, trouve ici l'expression de ma sincère gratitude et mes remerciements les plus

chaleureux, de m'avoir accueillie dans le réseau de surveillance de la qualité de l'air d'Alger pour les conseils constructifs et les critiques pertinentes qu'il m'a prodigués tout au long de cette thèse.

Mes remerciements vont également à M^{elle} W. BENRAOUANE Professeur Ingénieur à l'université de Blida pour ces judicieux Conseils et les discussions fructueuses qu'elle m'a apporté pour ce travail.

Je remercie vivement Monsieur A. HENNI secrétaire générale du Ministère de formation professionnelle, qu'il trouve ici mes profonds respects.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à Monsieur BOUZIANE consultant au réseau de surveillance de la qualité de l'air à Annaba pour sa collaboration et son aide précieux.

Que Monsieur Z. YUBI EX Ministre des P.T.T, trouve ici l'expression de mes sincères gratitudes et mes chaleureux remerciements m'avoir accueillie à l'université de Blida

Je tiens à remercier Monsieur AOUDIA consultant au réseau de surveillance de la qualité de l'air à Alger pour ces conseils.

RESUME :

Ce travail de Magister s'articule autour de la contribution des principaux polluants atmosphériques et paramètres météorologiques qui conditionnent la production d'ozone troposphérique. L'ozone O_3 se forme dans la troposphère par un mécanisme qui repose sur l'oxydation d'une grande variété de molécules organiques catalysée par les oxydes d'azote et sous l'effet de l'irradiation solaire. Par ailleurs, elle résulte systématiquement de situation météorologiques propices à ce phénomène : anticyclone, ensoleillement intense, température élevée, vents faibles, inversion de température et elle demeure sous l'influence des transports atmosphériques à longue distance. Les mesures des teneurs des polluants (ozone, oxydes d'azote, monoxyde de carbone et composés organiques volatils) et les paramètres météorologiques sont fournies par le réseau de surveillance d'Alger qui est sous le contrôle du Ministère de l'Environnement.

Les sites concernés sont Ben Aknou, El hamma, Place du 1er mai BabEl Oued. Dans une première partie, est établi le profil journalier du niveau d'ozone, pour la période avril 2002 avril 2003 et a permis de suivre l'évolution de l'ozone par rapport aux paramètres chimiques et climatiques. Le comportement des oxydes d'azote ($NO_x = NO + NO_2$) et du monoxyde de carbone (CO) vis à vis de l'ensemble "O₃-NO₂ » est menée ensuite, afin de distinguer les différentes masses d'air et la part des différentes émissions sur le niveaux d'ozone.

Un modèle basé sur l'analyse des composantes (ACP) a permis de mieux cerner la part de chaque polluant et les phénomènes et mécanismes mis en jeu, dans ce type de pollution. Appliquée aux pics des jours, Cette analyse montre que les NO_x au site de Ben Aknoun influent favorablement la formation d'ozone durant la période estivale. En automne cette influence est inversée notamment au mois d'octobre. EL HAMMA présente une variation d'ozone allant dans le même sens sur NO_x et l'humidité en été. En hiver et dans les autres sites étudiés, les NO_x n'ont pas d'influence. Les résultats obtenus à partir des pics des nuits, montrent qu'à la station de Ben Aknoun les émissions des NO_x favorisent la formation d'ozone durant le mois d'août.

Les mécanismes complexes de la pollution photochimique induisent des réponses non linéaires des concentrations en espèces chimiques secondaires (O₃) aux variations de teneurs de précurseurs (NO_x, COV)

Table des Matières

1	Introduction	5
2	La pollution atmosphérique	7
2.1	Généralités	7
2.1.1	Définition et composition de l'atmosphère	7
2.2	Principaux polluants	11
2.2.1	Dioxyde de soufre (SO_2)	11
2.2.2	Oxyde d'azote (NO, NO_2)	11
2.2.3	Particules en suspension (PM_{10})	11
2.2.4	Monoxyde de carbone (CO)	11
2.2.5	Composés organiques volatils (COV) dont le benzène	11
2.2.6	Ozone (O_3)	12
2.3	Les effets de la pollution	12
2.3.1	Généralités	12
2.3.2	Impact sur la santé	12
2.3.3	Impact sur l'environnement	13
2.3.4	Paramètres influençant la pollution	13
2.3.5	Conditions météorologiques	14
2.4	Pollution atmosphérique en Algérie	15
2.5	L'OZONE	18
2.5.1	La Pollution photochimique	18

2.5.2	Processus de formation, de transport, et de destruction de l'ozone troposphérique	20
2.5.3	Formation de l'ozone troposphérique	20
2.5.4	Déposition de l'ozone	24
2.5.5	Décomposition chimique de l'O ₃ dans l'air en phase homogène	26
2.5.6	Mélange vertical de l'ozone	26
2.5.7	Transport horizontal de l'ozone	28
2.5.8	L'ozone dans la troposphère libre	29
2.5.9	Charge naturelle en ozone	29
2.5.10	Les effets de l'ozone	30
2.5.11	L'ozone dans le monde	34
2.5.12	Réglementation	34
3	Partie expérimentale	36
3.1	Reseau de surveillance de la qualité de l'air	36
3.1.1	Descriptif de l'étude	36
3.1.2	Méthodologie de réalisation des campagnes de mesure	38
3.1.3	Périodes et durées des mesures	39
3.1.4	Critères généraux pour l'implantation de l'appareil	39
3.1.5	Fiche d'identification de la station de BENAKNOUN	40
3.1.6	Principe de mesure de l'ozone	40
3.1.7	Technique de mesure du monoxyde de carbone (CO)	43
3.1.8	Technique de mesure des oxydes d'azote NO _x	44
3.2	Profil moyen journalier	45
3.2.1	Résultats et discussion, Station de Ben-Aknoun,	45
3.3	Variation des polluants de nature oxydante en fonction des Nox et du CO	52
3.3.1	Variation des oxydants en fonction des Nox	52
3.3.2	Variation des oxydants en fonction du CO	55
3.3.3	Variation des oxydants en fonction de l'humidité	55

4	L'Analyse en Composantes Principales	57
4.1	Le tableau des données-Quelques concepts fondamentaux	58
4.1.1	Le tableau des données	58
4.1.2	Réduction des données d'un caractère	61
4.1.3	Liaison entre deux caractères	62
4.2	Objet de l'analyse	63
4.3	Présentation de la méthode	64
4.4	Géométrie des caractères et des individus	66
4.4.1	Résumés numériques	66
4.5	L'espace des individus	68
4.5.1	Importance de la métrique	69
4.5.2	Comment calculer les coordonnées des individus sur un nouvel axe	70
4.6	L'espace des caractères	71
4.6.1	La métrique	71
4.6.2	Caractères engendrés par le tableau des données	72
4.7	Recherche des axes facteurs principaux et des composantes principales	73
4.8	Les résultats et leur interprétation	75
4.8.1	Valeurs propres, facteurs et composantes principales	75
4.8.2	Représentation des individus dans le plan principal	77
4.8.3	L'interprétation des composantes principales et des axes principaux	79
4.8.4	Le cercle des corrélations	79
4.9	Resultats et discussion	81
4.9.1	Pics de la journée	81
4.9.2	Pics de la nuit	84
5	Plan d'expériences conventionnels et non conventionnel. Application à l'ozone	87
5.1	Plans conventionnels	90
5.1.1	Calculs selon la méthode classique	91
5.1.2	Calculs avec la méthode matricielle	93
5.2	Points décalés, points expérimentaux situés à l'intérieur du domaine d'étude	94
5.3	Plan d'expériences non conventionnel-Application à l'ozone	97

6 Conclusion

105

Bibliographie

108

Annexes

111

Chapitre 1

Introduction

Les activités humaines provoquent l'émission dans l'atmosphère de grandes quantités de gaz, d'aérosols et de poussières qui peuvent nuire à l'homme et à son environnement. Sous l'effet des vents, ces polluants sont transportés plus ou moins loin de la source et peuvent donc affecter de grandes étendues.

Les composés émis par l'homme (ou par les végétaux) sont qualifiés de primaires. Il s'agit notamment du dioxyde de soufre (SO_2), du monoxyde d'azote (NO), du monoxyde de carbone (CO) ou de composés organiques volatiles (COV). Ils réagissent plus ou moins rapidement dans l'atmosphère pour former de nouveaux composés dits secondaires dont les compositions et les effets sur l'environnement peuvent être très différents. Ces polluants comme l'ozone (O_3), les peroxyacétylnitrates (PAN) ou le dioxyde d'azote (NO_2) sont formés dans la troposphère par l'action du soleil et d'une chaîne de réactions chimiques sur les oxydes d'azote (NO , NO_2 , N_2O_5 , NO_3 , regroupés sous le terme de NO_x), et les COV (émis par exemple par l'utilisation de combustibles fossiles, par les industries ou dus aux émissions des végétaux). Dans la troposphère, les masses d'air sont fortement mélangées, ce qui augmente les contacts entre les différentes espèces chimiques et favorise donc la formation de polluants secondaires.

L'ozone est la principale composante du smog photochimique estival (composé aussi d'acides organiques, peroxydes, PAN , etc.). Les réactions de formation d'ozone sont induites par le rayonnement solaire. Les plus fortes concentrations apparaissent donc en été, lorsque l'insolation est maximale. La synthèse de l'ozone est particulièrement forte dans le panache des grandes

agglomérations à cause de la présence d'un mélange très réactif de précurseurs (NO_x et COV émis par les activités humaines). Les concentrations respectives des polluants primaires dans le panache de la ville sont optimales pour la synthèse de l'ozone. C'est pourquoi on trouve les plus fortes concentrations d'ozone dans les campagnes environnantes.

Les interactions de toutes les composantes (naturelles ou anthropiques) qui régissent la formation de smog photochimique ne peuvent être décrites de façon simple. Les relations entre les concentrations de polluants primaires et secondaires sont fortement non linéaires.

En Algérie, La qualité de l'air continue d'être affectée majoritairement par le trafic automobile. Les concentrations maximales horaires d'ozone enregistrées ont dépassé à de nombreuses reprises le seuil d'information ($180 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et même le seuil d'alerte de $360 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cette situation met en évidence, l'occurrence d'une pollution photochimique au niveau de l'agglomération d'Alger. Les maximas peuvent atteindre des niveaux relativement élevés avec des impacts probables sur la santé des sujets sensibles.

Notre travail concerne la pollution photochimique due principalement à l'ozone.

Dans le premier chapitre nous rappellerons l'origine des principaux polluants atmosphérique et leur impact sur l'environnement et sur la santé humaine d'une façon générale et plus particulièrement l'ozone.

Dans le seconde chapitre nous décrirons le réseau de surveillance de la qualité de l'air à Alger et les principes de mesures des polluants. Nous donnerons également:

- les profils moyens journaliers d'une année, relevés sur le réseau
- Les variations des polluants oxydants (OX) en fonction des NO_x , CO et l'humidité

Le chapitre trois sera consacré à l'Analyse en Composante Principales, qui est une méthode statistique permettant de faire ressortir les traits essentiels contenus dans un tableau de données numériques et qui sont dans notre cas les relevés des mesures des différents polluants atmosphériques dont le principal est l'ozone. Cette analyse du tableau aboutit à deux représentations graphiques.

Enfin dans la chapitre quatre nous donnerons un modèle représentant les relevés des mesures de l'ozone en fonction des autres facteurs qui sont principalement les précurseur NO et NO_2 et leur interactions. Pour cela nous avons utilisé la méthode des Plans d'Expériences.

Chapitre 2

La pollution atmosphérique

2.1 Généralités

2.1.1 Définition et composition de l'atmosphère

L'atmosphère terrestre est une enveloppe externe gazeuse de notre planète, animée de mouvements qui dépendent essentiellement de phénomènes physiques :

- l'inégale répartition de l'énergie solaire à la surface de cet astre.
- les forces de CORIOLIS

Ces deux paramètres déterminent la structure horizontale de la planète avec les cellules de Hadley, les zones anticycloniques etc..

L'atmosphère n'est pas homogène sur toute son épaisseur, on peut la découper en strates qui sont déterminées par plusieurs propriétés physiques telles que : la pression, la température, la densité, et la présence de divers gaz ou plasma.[1]



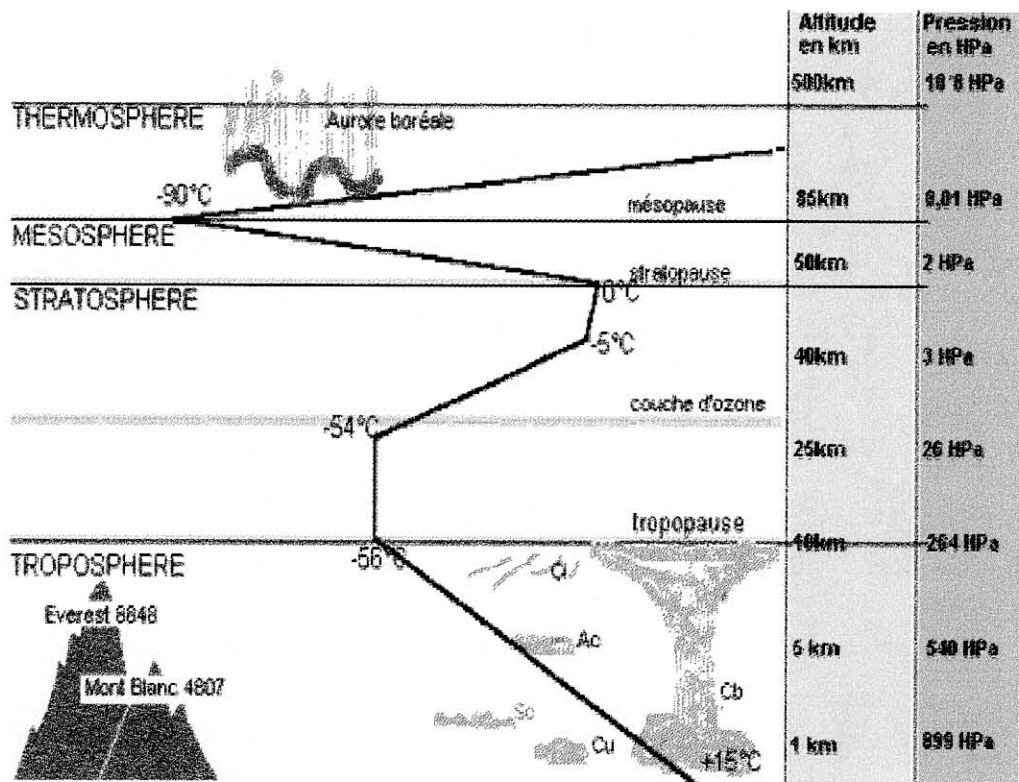


Figure 2-1:

La troposphère

C'est la couche la plus voisine de la terre dont l'épaisseur augmente du pôle (5 km) à l'équateur (18 km) . Sa température décroît pour atteindre environ $-60^{\circ}C$ à $15Km$. C'est dans cette couche qu'ont lieu la plupart des phénomènes météorologiques. Elle contient les neufs dixièmes de la totalité de la masse d'air et pratiquement toute la vapeur d'eau, donc les nuages. C'est dans la basse couche de la troposphère ou couche limitée planétaire, entre 0 et $3Km$ d'altitude, que s'effectue principalement la dispersion des polluants.[2]

La stratosphère

A partir de $15Km$, la température augmente pour atteindre $0^{\circ}C$ à $50Km$ d'altitude. C'est dans cette couche, entre 25 à 30 Km d'altitude, que se trouve la concentration maximale d'ozone.[2]

La mésosphère

Elle se situe entre 50 et 85 Km d'altitude environ. A partir de $50Km$, la température décroît de nouveau pour atteindre $-100^{\circ}C$ à $85Km$. [2]

La thermosphère

A partir de 85 Km d'altitude, la couche de température croît en permanence pour atteindre $1400^{\circ}C$ vers $1000Km$ d'altitude.[2]

La composition chimique de l'air

L'atmosphère est essentiellement formée de gaz, en pourcentages variés selon l'altitude et de diverses particules. **Tableau 2.1**

Nature du gaz	Quantité %
N ₂	78 %
O ₂	20.9 %
CO ₂	0.03 %
CO	8.10 ⁻⁶ %
H ₂ O	Variable
Ar	0.9 %
Ne	1.8.10 ⁻³ %
He	5.2.10 ⁻⁴ %
Kr	1.1.10 ⁻⁴ %
Xe	9.10 ⁻⁶ %
CH ₄	1.4.10 ⁻⁴ %
NH ₃	2.5.10 ⁻⁵ %
N ₂ O	2.5.10 ⁻⁵ %
NO	2.10 ⁻⁷ %
NO ₂	4.10 ⁻⁷ %
HNO ₃	2.10 ⁻⁶ %
O ₃	2.5.10 ⁻⁶ %
SO ₂	5.10 ⁻⁵ %
PAN (Péroxy- Acétyl Nitrate)	6.10 ⁻⁷ %

On entend par **pollution de l'atmosphère**, l'émission dans l'atmosphère de gaz ,de fumées ou de particules solides ou liquides , corrosifs, toxiques ou odorantes de nature à incommoder la population, à compromettre la santé ou la sécurité publique ou à nuire aux végétations, à la production agricole et aux produits agro-alimentaires, à la conservation des constructions et monuments ou au caractère des sites .[3]

2.2 Principaux polluants

2.2.1 Dioxyde de soufre (SO_2)

Ce gaz provient essentiellement de la combinaison du soufre, contenu dans les combustibles fossiles (charbon, fuel, gazole), avec l'oxygène de l'air lors de leur combustion. Les industries et les installations de chauffage sont les principaux émetteurs.

2.2.2 Oxyde d'azote (NO, NO_2)

Ils résultent de la réaction de l'azote et de l'oxygène de l'air qui a lieu à haute température dans les moteurs et les installations de combustion. Les véhicules émettent la majeure partie de cette pollution; viennent ensuite les installations de chauffage.

2.2.3 Particules en suspension (PM_{10})

Ce sont les poussières dont le diamètre est inférieur à $10\mu m$ et qui restent en suspension dans l'air. Elles résultent de la combustion, de l'usure des véhicules sur la chaussée et de l'érosion. Ces poussières peuvent également véhiculer d'autres polluants comme les métaux lourds et les hydrocarbures. Les principaux émetteurs sont les véhicules diesels, les incinérateurs, les cimenteries et certaines industries.

2.2.4 Monoxyde de carbone (CO)

Il résulte de la combustion incomplète des combustibles et carburants. Dans l'air ambiant, on le rencontre essentiellement à proximité des voies de circulation routière.

2.2.5 Composés organiques volatils (COV) dont le benzène

Ils sont multiples ; il s'agit principalement d'hydrocarbures dont l'origine est soit naturelle, soit liée à l'activité humaine : le transport routier, l'utilisation industrielle ou domestique de solvants, l'évaporation des stockages pétroliers et des réservoirs automobiles, et la combustion.

2.2.6 Ozone (O_3)

Ce gaz est le produit de la réaction photochimique de certains polluants, notamment les oxydes d'azote (NO_x) et les composés organiques volatils (COV), sous l'effet des rayonnements solaires. Ce polluant a la particularité de ne pas être émis directement par une source; c'est un polluant secondaire. On le retrouve principalement en été, en périphérie des agglomérations.

2.3 Les effets de la pollution

2.3.1 Généralités

De tous les milieux avec lesquels l'homme est en contact, l'air est le seul auquel il ne peut pas se soustraire : il faut en effet respirer pour vivre. L'air constitue le premier des éléments nécessaires à la vie . Pour chaque individu, environ 14 kg d'air transitent tous les jours par les voies respiratoires.

Les effets de la pollution atmosphérique dépendent de la quantité de polluant avec lequel l'organisme est en contact; on parle de "dose". Cette dose varie en fonction de 3 facteurs :

- La concentration des polluants dans l'atmosphère,
- La durée de l'exposition,
- L'intensité de l'activité physique,

Les troubles se manifestent principalement chez les personnes sensibles que sont :

Les enfants,

Les personnes âgées,

Les asthmatiques, les insuffisants respiratoires, les cardiaques, les bronchitiques chroniques

Les fumeurs,

Les femmes enceintes,

Les professionnels en contact avec des produits chimiques (garagistes, métiers du bâtiment, agents de l'industrie).

2.3.2 Impact sur la santé

Suivant la nature des polluants, les conséquences pour la santé sont différentes, même si les différents constituants nocifs agissent souvent en synergie:

altération pulmonaire, manque d'oxygénation du système nerveux et des vaisseaux sanguins, diminution de la capacité respiratoire et des effets mutagènes et cancérigènes.

2.3.3 Impact sur l'environnement

A long terme les effets sur l'environnement peuvent avoir lieu avec des concentrations plus faibles que celles nocives pour l'homme. Les conséquences les plus visibles sont souvent le noircissement des bâtiments et des monuments, dont le coût de la restauration est souvent très lourd. Les oxydes d'azote et le dioxyde de soufre contribuent fortement au phénomène des pluies acides qui détruisent le milieu naturel ainsi que les matériaux de construction. Les polluants les plus oxydants (ozone) réduisent l'activité de photosynthèse des plantes, ce qui se traduit de manière visible par l'apparition de tâches (nécroses) sur la surface des feuilles des plantes les plus sensibles. Cela entraîne des ralentissements de croissance chez les végétaux. Des réductions de rendement agricole ont même été observées.[1]

2.3.4 Paramètres influençant la pollution

L'existence d'un polluant dans l'atmosphère est rythmée par cinq étapes :

- Son émission dans l'atmosphère
- Sa dispersion et son transport par le vent
- Ses interactions avec d'autre substance ou radiation et éventuelles transformations, avec production d'une pollution secondaire
- Son interaction avec d'autres milieux, par dépôt ou émission
- Ses effets sur les milieux récepteurs

Il en résulte que les niveaux de pollution sont surtout fonction du volume des émissions et des conditions météorologiques. Les variations d'émissions ne sont pas le facteur prépondérant pour les niveaux de pollution mais plutôt les variations des conditions météorologiques.

2.3.5 Conditions météorologiques

La pression atmosphérique

Les situations dépressionnaires (basses pressions) correspondant généralement à une turbulence de l'air assez forte et donc bonnes conditions de dispersion. En revanche, des situations anti-cycloniques (hautes pressions) où la stabilité de l'air ne permet pas la dispersion des polluants entraînent des épisodes de pollution.[2]

Le vent

C'est un facteur essentiel expliquant la dispersion des émissions polluantes. Le vent intervient tant par sa direction pour orienter les panaches de fumée que sa vitesse pour diluer et entraîner les émissions.

La dispersion des polluants augmente avec la vitesse et la turbulence du vent. En revanche, lorsque les vents sont faibles, le poids de l'influence du relief local est fort et des brises apparaissent au gré des contrastes thermiques.[2]

La température

Elle agit sur la chimie des polluants : le froid diminue la volatilité de certains gaz tandis que la chaleur estivale est nécessaire à la formation photochimique de l'ozone.[2]

Précipitations, Humidité et Nuage

Precipitations: elles jouent un rôle important dans l'autopurification de l'air. Elles permettent un lessivage des polluants atmosphériques par entraînement. Comme les polluants majoritaires ont un caractère acide, la pluie acquiert ce caractère acide ce qui peut avoir des conséquences catastrophiques sur les écosystèmes.

L'humidité de l'atmosphère joue un rôle défavorable de l'atmosphère parce que la présence de vapeur d'eau freine la dispersion des impuretés et que celle-ci peuvent réagir avec l'eau pour former des substances très agressives. Une forte humidité de l'air peut jouer un rôle positif lors d'épisodes de pollution photochimique. En effet, les molécules d'eau sont capables d'absorber une partie d'un rayonnement ultraviolet du soleil et diminuer les phénomènes photochimiques.

L'existence d'un plafond compact et stagnant de nuages à une altitude faible crée un espace fermé dans lequel la dilution des polluants ne se produit plus dans ces conditions satisfaisantes.

2.4 Pollution atmosphérique en Algérie

La qualité de l'air en milieu urbain continue d'être affectée majoritairement par le trafic automobile. Au 31 Décembre 2001, l'Office National des Statistiques (ONS) a évalué le parc automobile national à 2.843.282 véhicules. L'essentiel du parc automobile national est réparti sur les Wilayates du nord du pays avec près d'un tiers concentré sur la capitale et ses environs (Alger, Blida, Boumèdes, Tipaza). Dans l'absolu, l'accroissement du parc devrait entraîner une augmentation des quantités de carburants consommés.

En effet, la consommation totale en carburants (essences + gasoil + GPL) qui est la source principale d'émissions de polluants automobiles est passée au niveau national de 5.056.797 à 5.789.048 Tonnes entre le 31/12/1995 et le 31/12/2001 soit près de 2,4% d'accroissement par an [4]. Ce taux est le résultat d'un accroissement sensible du parc automobile particulièrement depuis l'installation des différents concessionnaires dans le pays. Les polluants automobiles considérés sont principalement : les oxydes d'azote (NO_x), l'oxyde de carbone (CO), les composés organiques volatils (COV), les matières particulaires (MP) et le plomb (Pb). Ces polluants sont issus de la combustion des carburants et sont constitués par les gaz d'échappement des véhicules.

Tab 22 Evolution des consommations en carburants et des charges de pollution automobiles (tonnes) entre 1995 et 2001 sur l'ensemble du pays.

	1995	2001	Taux de variation
Essences (normale+super+sans plomb)	2.022.983	1.864.496	- 7,8 %
Gasoil	2.963.481	3.907.285	+ 31,8 %
GPL	70.333	217.267	+ 209 %

Charge de pollution

Charge de pollution			
Oxydes d'azote (<i>NOx</i>)	123.629	201.700	+ 63%
Oxyde de carbone (<i>CO</i>)	996.900	904.200	- 9,2%
Composés organiques volatils (<i>COV</i>)	249.600	135.000	- 46%
Matières particules(<i>MP</i>)	8710	15.788	+ 81,2%
Plomb(<i>Pb</i>)	1043	734	- 30%

Au-delà des émissions dues au trafic automobile, l'atmosphère urbaine continue d'être affectée par la présence de certaines industries éparpillées au sein du tissu urbain ainsi que par la combustion à l'air libre de déchets municipaux dans des décharges non contrôlées. Cette situation affecte de nombreuses villes du pays et constitue une cause majeure de dégradation de la qualité de l'air, particulièrement au voisinage de ces sources de rejet. C'est le cas à Alger des usines : SNTA (tabacs et allumettes), de la centrale électrique du Hamma, de la cimenterie de Rais Hamidou, de la décharge de Oued Smar etc. C'est également le cas à Annaba où les complexes sidérurgiques d'El Hadjar et d'engrais d'ASMIDAL ont constitué des sources importantes de pollution par le passé. Une restructuration des activités de ces complexes a cependant abouti à un meilleur contrôle des rejets de certaines unités.

La pratique de combustion des déchets à l'air libre persiste encore sur l'ensemble du territoire en raison de l'accroissement des quantités de déchets générés qui continuent de s'accumuler sur des décharges sauvages et dont une partie est éliminée par auto-combustion sur le site même des décharges. Jusqu'à une date récente, les niveaux de pollution dans les principales zones urbaines du pays ne sont pas connus à l'exception de quelques mesures ponctuelles effectuées dans le cadre de projets de recherches au niveau de l'agglomération d'Alger. En fait, il n'y avait pas de systèmes organisés de surveillance de la qualité de l'air.[5]

Pour combler ce manque d'informations dans des zones qui de surcroît sont caractérisées par une forte densité d'habitat, il a été jugé nécessaire de mettre en place des réseaux pour mesurer en continu les concentrations de certains polluants. Depuis Mai 2002, deux réseaux ont été implantés respectivement dans les villes d'Alger et de Annaba. Les données recueillies au niveau de ces réseaux permettent précisément de connaître l'état de la qualité de l'air et de déduire l'impact éventuel des sources de pollution urbaine sur la santé des populations dans ces deux grandes agglomérations. Les polluants urbains qui nécessitent un suivi régulier en raison

de leurs impacts sur la santé sont essentiellement les oxydes d'azote, le dioxyde de soufre, l'ozone et enfin les poussières fines.

Concernant l'ozone, les niveaux les plus élevés sont observés en été où la formation de ce polluant est favorisée en raison de l'ensoleillement important qui caractérise cette période. En effet, quand les conditions de formation d'ozone sont réunies (principalement en présence de précurseurs tels que les oxydes d'azote, d'un ensoleillement important et d'un vent faible), les pics de concentration dépassent souvent le seuil limite de recommandation de $180\mu\text{g}/\text{m}^3$. Durant certaines journées, même le seuil d'alerte de $360\mu\text{g}/\text{m}^3$ est dépassé.

Comparée au début des années 1990 où les concentrations maximales d'ozone dépassaient rarement le seuil de $100\mu\text{g}/\text{m}^3$, la situation s'est nettement dégradée actuellement en raison d'une plus grande présence dans l'atmosphère urbaine de précurseurs provenant du trafic automobile (oxydes d'azote, hydrocarbures). Par ailleurs, la formation d'ozone étant un phénomène qui couvre généralement de vastes espaces, il n'est pas exclu également que l'agglomération d'Alger soit affectée par de l'ozone ramené par le vent à partir de régions lointaines.[5]

Valeurs maximales d'ozone observées à Annaba durant la période du 26/07/2002 au 02/08/2002 **Tableau 2.3**

Maximums observés ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Date d'occurrence
224	26/07/2002
530	27/07/2002
451	28/07/2002
405	29/07/2002
340	30/07/2002
274	31/07/2002
361	01/08/2002
422	02/08/2002

A l'instar des agglomérations d'Alger et de Annaba où une pollution par l'ozone est souvent observée en été, les autres grandes villes du pays sont probablement affectées par le même phénomène en raison de l'importance de l'ensoleillement et de la présence en quantité suffisante de précurseurs provenant du trafic automobile [5].

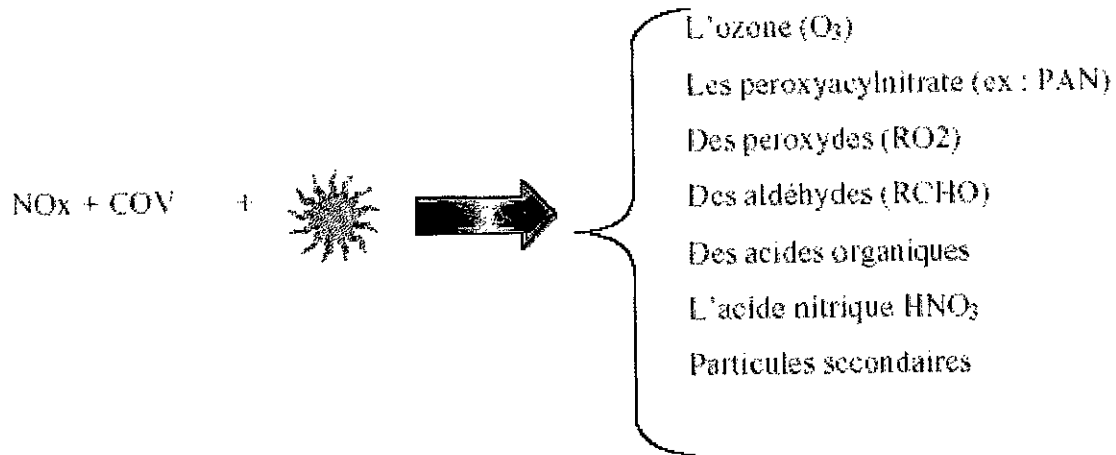


Figure 2-2:

2.5 L'OZONE

2.5.1 La Pollution photochimique

La présence de polluants dit " photochimiques " fut détectée pour la première fois à Los Angeles en 1960. C'est une baisse de la production des récoltes qui inquiéta les scientifiques. L'équipe de Haage-Smit découvrit alors que le smog qui régnait à Los Angeles était bien différent de celui de Londres. Le soleil avait un rôle important.

A Londres, les problèmes étaient principalement dûs au soufre alors qu'en Californie la pollution était principalement due à certains gaz : les polluants photochimiques.

Ces gaz se forment à partir des oxydes d'azote (NO_x) et des composés organiques volatils (COV) sous l'effet du rayonnement solaire ultraviolet ou visible. Ils sont regroupés sous le nom de " photooxydants ". Leur formation s'opère selon le schéma suivant (figure 2-1)[6]:

Ces polluants ne sont donc pas émis directement par les voitures ou les industries, ils sont issus d'un processus de transformation chimique qui ne peut avoir lieu qu'en présence d'un rayonnement solaire suffisant. Ils font donc partie de la famille des polluants secondaires. Par

opposition, des polluants tels que SO_2 , NO ou CO sont appelés polluants primaires car ils sont émis directement par les sources anthropogéniques. Pour obtenir des polluants photochimiques, il faut donc être en présence de NO_x , de COV et de soleil.

Les NO_x proviennent à 60% du trafic (ce pourcentage peut varier un peu suivant la région considérée) et pour le reste, des installations de combustion.

Les COV (tels que éthylène, benzol, formaldéhyde,...) ont des provenances plus diverses. Ils peuvent avoir soit une origine naturelle (émission de composés organiques par les forêts, prairies et cultures) soit une origine anthropogénique. Les sources de COV due à l'homme sont principalement de trois types :

- Les composés organiques provenant de procédés industriels et de la combustion incomplète de combustibles

- Les hydrocarbures émis par l'évaporation des bacs de stockage pétroliers ou lors de remplissage des réservoirs d'automobiles

- Les solvants utilisés pour les peintures, l'encre ou lors du nettoyage de surfaces métalliques et de vêtements

Il existe de nombreux composés chimiques qui font partie de la famille des photooxydants :

- La famille des aldéhydes, dans laquelle on retrouve le formaldéhyde ($HCHO$) et l'acétaldéhyde CH_3CHO .

- La famille des peroxydes, dans laquelle il y a le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) qui est l'oxydant dominant dans les nuages, le brouillard ou la pluie.

- Les peroxyacyl nitrate dont le membre le plus connu est le peroxyacétyl nitrate PAN , qui est un gaz irritant et qui stocke les NO_x .

- Les particules secondaires qui sont formées par des réactions chimiques de gaz (oxydes d'azote (NO_x), dioxyde de soufre (SO_2), composés organiques volatils (COV) et ammoniac (NH_3). Remarque : les particules primaires sont émises directement dans l'atmosphère sous forme de poussières du sol et autres, embruns salins, pollens et spores

- L'acide nitrique HNO_3 qui contribue au pluies acides

- L'ozone (O_3) qui fait l'objet de ce chapitre[6]

2.5.2 Processus de formation, de transport, et de destruction de l'ozone troposphérique

Afin de clarifier la situation, précisons tout d'abord, la différence qui existe entre l'ozone présent dans les basses couches de l'atmosphère (O_3 troposphérique) et l'ozone situé entre 15 et 50 kilomètres d'altitude (O_3 stratosphérique) qui est généralement appelé "couche d'ozone". Cette couche d'ozone est capitale pour la vie sur terre car c'est elle qui nous protège contre le rayonnement ultraviolet nocif du soleil. Par contre, l'ozone présent dans la basse atmosphère, n'est pas du tout utile, il est même nocif pour la santé humaine. L'ozone troposphérique est donc un polluant.

La quantité d'ozone que l'on mesure dans l'air résulte de plusieurs processus physiques et chimiques. D'une manière générale, il y a 5 processus importants qui déterminent la charge en ozone :

- La formation photochimique de l' O_3
- La déposition de l' O_3
- La décomposition chimique de l' O_3 dans l'air en phase homogène
- Le mélange vertical de l' O_3
- Le transport horizontal de l' O_3

Afin d'être plus complet, nous aborderons également les thèmes suivants :

- Réduction des NO_x en ville = diminution de l' O_3
- L'ozone dans la troposphère libre
- La charge naturelle en ozone
- L'effet de l'ozone sur la végétation
- L'effet de l'ozone sur la santé

2.5.3 Formation de l'ozone troposphérique

L'ozone se forme lorsque les conditions suivantes sont respectées : présence de NO_x et de COV et conditions météorologiques favorables (insolation prolongée et vent plutôt faible). Sa durée de vie est de l'ordre de quelques heures à quelques jours.

Une autre partie de l'ozone troposphérique est due au transport de l'ozone stratosphérique à travers la tropopause (très faible).

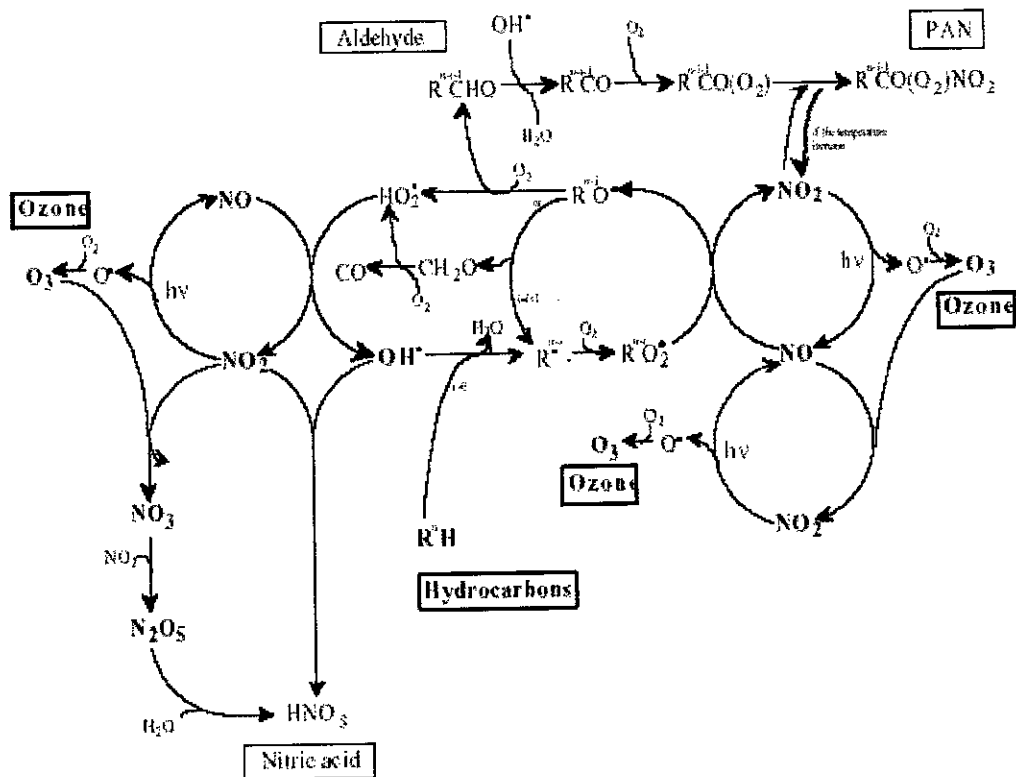
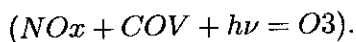


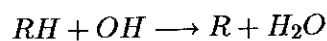
Figure n°1 : formation chimique de l'O₃ troposphérique

Figure 2-3:

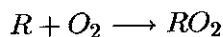
Malheureusement, les processus de production d'O₃ ne se résument pas à une simple équation chimique



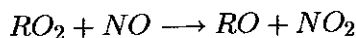
Il faut tenir compte d'une multitude de réactions. Le schéma ci-dessous (figure2-2) explique de manière plus détaillée l'ensemble des réactions chimiques conduisant à la formation de l'ozone. La formation de l'ozone est donc régie par de nombreux facteurs. Tentons d'expliquer les processus les plus importants en regardant tout d'abord les entrées et les sorties des différents polluants. On constate que les hydrocarbures jouent le rôle de carburant dans la production de l'ozone. En effet, leur décomposition par le radical OH permet la régénération du NO en NO₂. Décrivons cette décomposition des hydrocarbures :



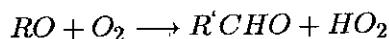
Premièrement, ils se transforment en un radical alkyl par la réaction, Puis en un radical peroxy alkyl :



A cet instant, le peroxy alkyl est utilisé pour régénérer le NO en NO_2 et se transforme en alkoxy :



Les hydrocarbures sont donc décomposés une première fois pour la régénération du NO_2 . Ensuite, l'alkoxy peut réagir directement avec O_2 par la réaction suivante :



Le $RCHO$ créé peut ensuite continuer sa transformation et dans un certain cas de figure, déboucher sur la formation de PAN .

Le HO_2 permet alors une nouvelle transformation de NO en NO_2 et la création d'un nouveau radical OH qui permettra de poursuivre la décomposition du même ou d'un autre hydrocarbure.

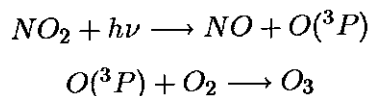


L'hydrocarbure RO peut également se décomposer en :



Et ainsi poursuivre sa décomposition en recommençant un nouveau cycle.

Si on s'intéresse aux NOx , on remarque qu'ils jouent le rôle de catalyseur dans la production d' O_3 . En effet, ce n'est pas leur décomposition qui entretient le cycle de formation, mais leur concentration. A la fin d'un cycle, le nombre de NOx reste le même. Ils servent à produire l' O_3 de la manière suivante :



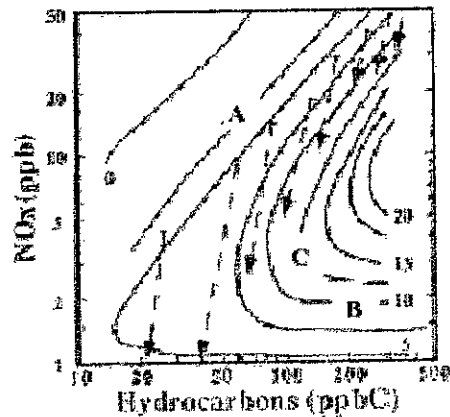


Figure 2-4:

Le radical OH joue également le rôle de catalyseur. Ce radical très réactif permet l'oxydation des hydrocarbures et donc la formation de l' O_3 . Sa faible concentration peut varier énormément. Dans une région fortement polluée (zone urbaine) les émissions de NOx sont élevées, le radical OH se transforme en HNO_3 , l'espèce réservoir pour OH et NO (P moins d' O_3 créé). Par contre, dans une région où les émissions de NOx sont faibles en présence d'hydrocarbures (zone rurale), ce sont les réactions de combinaisons des radicaux de type peroxy et HO_2 formant des acides organiques, des alcools ou des hydroperoxydes qui prennent le dessus (P plus d' O_3 créé). La concentration d'hydrocarbures par rapport à celle de NOx est donc un facteur important pour la production d' O_3 . [6]

Analyse de la relation qui lie la production d'ozone avec le rapport NOx/COV .

La formation de l' O_3 est un phénomène non linéaire:

La (figure 2-3) permet pour une production d' O_3 choisie (ex : 10 ppb/h) de représenter la relation graphique entre les concentrations d'hydrocarbures (COV) (en abscisse) et celles de NOx (en ordonnée) nécessaires pour atteindre cette production d' O_3 fixée. On crée ainsi par cette façon de procéder un tracé que l'on appelle " isoplète ". Les isoplètes de production d' O_3 obtenues dans notre figure sont des courbes qui s'apparentent à une branche d'hyperbole. On se rend donc bien compte du comportement non linéaire de cette production. Trois points A,

B et C ont été placés sur les isoplètes de production d' O_3 , pour mieux comprendre comment il est produit :

Cas du point A

Une réduction de la concentration des NOx entraîne une augmentation de la production d' O_3 . La concentration des NOx est trop " haute " pour une grande production d' O_3 . Il faudrait plutôt diminuer les COV pour diminuer O_3 . On est dans une situation où les COV sont le facteur limitant pour faire baisser la production d' O_3 .

Cas du point B

Une réduction de la concentration des NOx entraîne une diminution de la production d' O_3 alors qu'une diminution des COV fait empirer la situation. On se trouve alors dans une situation où les NOx sont le facteur limitant pour faire baisser la production d' O_3 .

Cas du point C

La rapport NOx/COV est équilibré. Une diminution de l'un ou de l'autre n'entraîne pas de changement important dans la production d' O_3 . Pour diminuer O_3 il faut faire baisser la concentration des 2 polluants.

Pour mieux comprendre cette non-linéarité régissant la formation d' O_3 , étudions deux graphes " types " (figure 2-4) obtenus dans la région de Los Angeles. Ils permettent de répondre à la question : " Est ce que l'on est en régime dépendant des COV ou des NOx à l'endroit étudié ? ".

Pour cela, on étudie la formation d' O_3 lorsque l'on diminue d'un certain pourcentage les émissions de NOx ou de COV . Les axes X et Y représentent cette diminution en % par rapport à l'émission effective. Ainsi, pour une diminution de 0% des NOx et des COV , on obtient pour le premier emplacement considéré (1er graphe) une concentration d' O_3 d'environ 170 ppb et si l'on diminue de 50% les deux polluants primaires, on formera alors environ 130 ppb d' O_3 .

2.5.4 Déposition de l'ozone

L' O_3 est retiré de l'atmosphère essentiellement par des processus de déposition sèche. Il se décompose sur la surface terrestre par des réactions chimiques au contact de matériaux et de plantes. Les plantes peuvent décomposer par jour 10 à 20% de l' O_3 présent. La vitesse de

On constate pour le premier graphe que si on veut diminuer la production d'O₃, il faut faire baisser la concentration des NOx sans avoir besoin de réduire les COV. En diminuant de 20 % l'émission des NOx on se retrouve avec une concentration d'O₃ abaissée de 20 ppb. On se trouve dans une situation limitée par les NOx.

Pour le 2ème emplacement (2^{ème} graphe), c'est le contraire. C'est sur les COV qu'il faut intervenir. Une diminution de 20% d'émission de COV fait baisser le niveau d'O₃ d'environ 5 ppb. On se trouve dans une situation limitée par les COV.

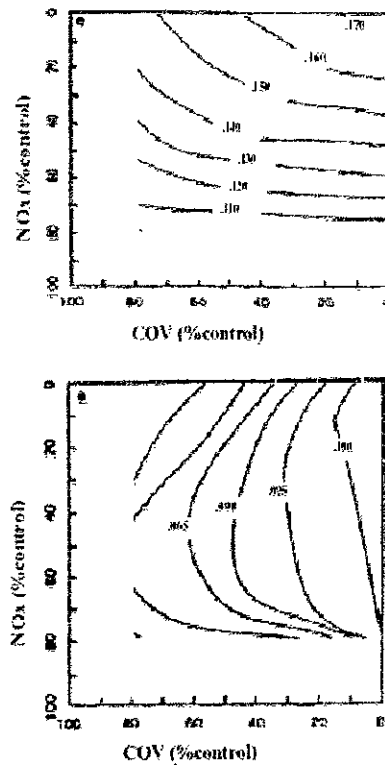


Figure 2-5:

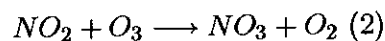
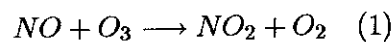
déposition au-dessus des surfaces recouvertes de végétation est plus grande de jour que de nuit, car pendant la nuit, les stomates des plantes se referment.

Au printemps, la plupart des plantes ne possèdent pas encore de feuilles ce qui réduit également la vitesse de dépôt. Ceci peut être une raison qui explique des concentrations parfois relativement élevées en O_3 au printemps.

L' O_3 étant peu soluble dans l'eau, sa concentration se maintient plus longtemps au-dessus des surfaces aquatiques qu'au dessus des surfaces terrestres.

2.5.5 Décomposition chimique de l' O_3 dans l'air en phase homogène

L' O_3 se décompose principalement par les réactions chimiques suivantes :



La réaction (1) s'effectue dans un laps de temps de l'ordre d'une minute, ce qui est rapide. Les endroits où l'émission de NO est forte (ex : routes, villes) ont donc une charge en O_3 réduite, car le NO décompose immédiatement l' O_3 pour former du NO_2 et de l'oxygène.

Toutefois, il faut préciser que cette réaction n'équivaut pas à une diminution réelle si la radiation solaire est forte. En effet, le NO_2 formé accélère la formation d' O_3 par dissociation due au rayonnement solaire .

La réaction (2) n'est importante que durant la nuit car durant la journée le NO_3 créé est immédiatement photolysé. Le NO_3 peut ensuite s'associer avec du NO_2 pour former du N_2O_5 , qui lui-même par l'intermédiaire d' H_2O peut créer de l' HNO_3 (composé très stable).[6]

2.5.6 Mélange vertical de l'ozone

Pour comprendre les mouvements verticaux subis par une molécule d' O_3 , il faut étudier la variation de la concentration en fonction de l'altitude, sur une période de deux jours où la météo est propice à sa formation. La figure suivante représente une telle situation :

Durant le premier jour (figure A), la couche d'inversion est assez haute (1500 m), ce qui permet une grande dispersion des polluants dans toute la couche limite planétaire. La concentration de l' O_3 n'est alors pas très élevée.

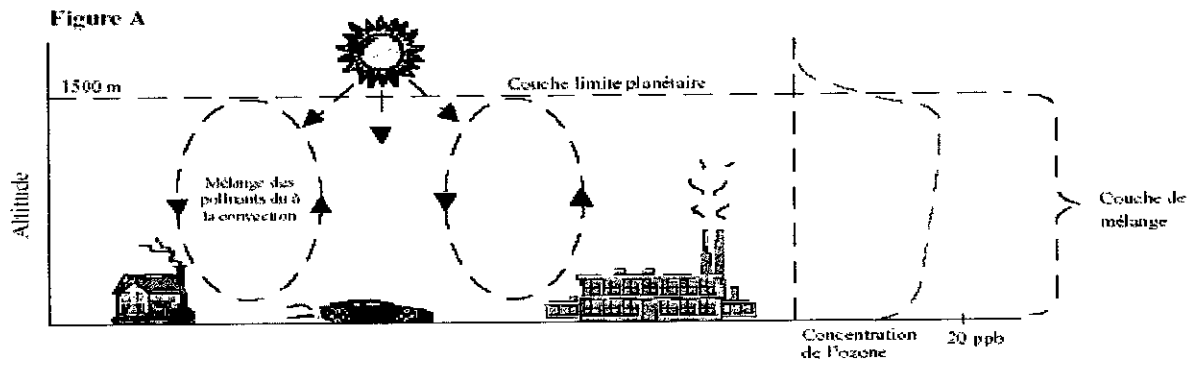


Figure 2-6:

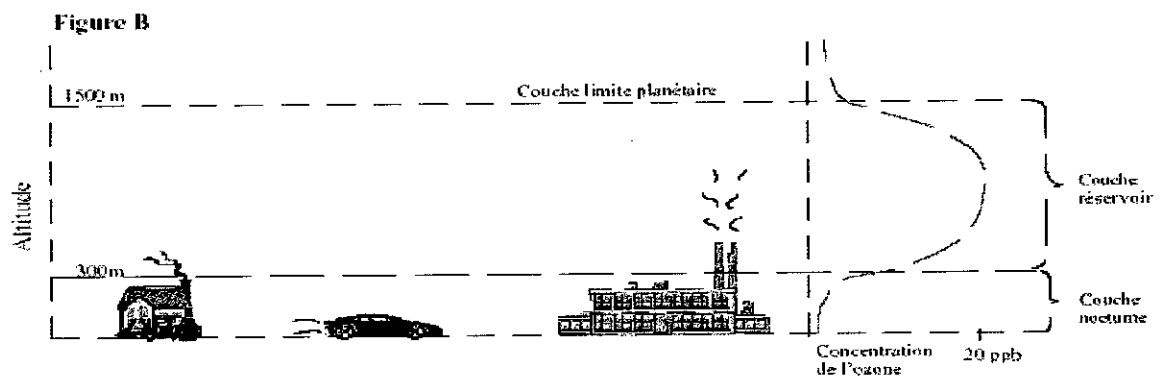


Figure 2-7:

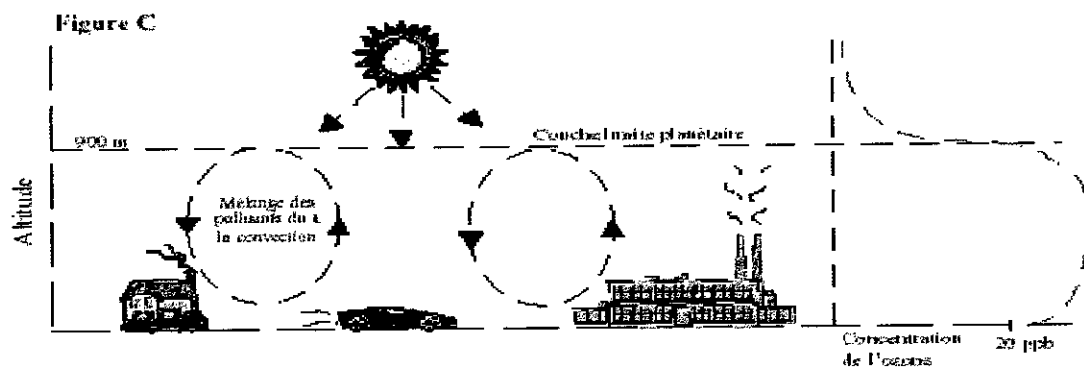


Figure 2-8:

Pendant la nuit (figure B), le refroidissement du sol crée une autre couche d'inversion beaucoup plus basse (0-300m) appelée couche nocturne. Rapport de campagne de Grenoble 1998. La concentration d' O_3 prise dans cette couche diminue, car l' O_3 est transformé chimiquement (réaction avec NO) ou se dépose sur le sol. Par contre, l' O_3 qui se trouve entre les deux altitudes où il y a des inversions de température (~300-1500m) est piégé et reste ainsi toute la nuit. On parle alors de couche réservoir.

Le 2ème jour (figure C), les mouvements de convection recommencent. L' O_3 est de nouveau présent à des altitudes inférieures. De plus, le soleil catalyse de nouvelles réactions chimiques et ainsi la production d' O_3 recommence. Si par malheur, la couche d'inversion diurne s'est abaissée, la dispersion diminue, augmentant alors la concentration des polluants. Ces phénomènes peuvent amener dans certains cas météorologiques à de fortes concentrations d' O_3 .

Remarque : ceci est un exemple. Les hauteurs de couche d'inversion peuvent varier suivant la météo et la topographie

2.5.7 Transport horizontal de l'ozone

L' O_3 a une durée de vie moyenne de quelques jours (3 à 4 jours). En été, ce temps de vie est plus long que celui des polluants primaires. Ainsi l' O_3 produit peut se déplacer sur de longues distances (plusieurs centaines de kilomètres) avant d'être détruit soit par un processus chimique, soit par déposition. Ce long transport a un impact sur la charge de fond en O_3 et sur le remplissage de la couche réservoir (env. 500 - 1500 m au-dessus du sol).

La concentration maximale d' O_3 n'apparaît qu'à une certaine distance du lieu d'émission des polluants précurseurs, car l' O_3 n'est alors plus consommé par les NO_x . Les distances typiques entre le lieu des émissions des NO_x et des COV (agglomérations urbaines) et le lieu de concentration maximum d' O_3 sont de l'ordre de 10 à 50 kilomètres. Cette distance est d'autant plus grande, que la concentration des polluants précurseurs est élevée à la source. Si, par des mesures de réduction, on arrive à faire diminuer la charge en polluants primaires, par exemple en limitant la vitesse des voitures, le lieu où l'on trouvera le maximum d' O_3 se rapprochera du lieu des émissions.

Une réduction des NO_x en ville entraîne-t-elle une diminution de l'ozone ?

Lorsque l'on diminue les émissions des NO_x (ex : en ville lors de pics de pollution) ceci

conduit à une diminution des NO en ville. Ainsi, la réaction de décomposition de l' O_3 par le NO est moins efficace. Les concentrations d' O_3 peuvent donc augmenter fortement en ville dans un premier temps jusqu'à atteindre des valeurs identiques à celles mesurées à la périphérie des villes. Par contre, les charges en NO_2 diminuent également ce qui réduit la formation d' O_3 .

Les mesures de réduction des NO_x provoquent donc d'abord une augmentation de l' O_3 , mais ce n'est qu'après un certain laps de temps que les émissions des NO_x se trouvent fortement réduites et qu'il s'ensuit une diminution de la quantité d' O_3 .

Pour résumer les chap. 2.1.2 à 2.1.6 :

” L' O_3 a une durée de vie moyenne de quelques jours

” Pendant la nuit l' O_3 est stocké dans la couche réservoir. Il se disperse dans toute la couche limite planétaire durant le jour.

” L' O_3 se retire de l'air par déposition sèche

” Il se décompose principalement par la réaction : $NO + O_3 \implies NO_2 + O_2$ et la réaction de nuit : $NO_2 + O_3 \implies NO_3 + O_2$

” La réduction des NO_x en ville peut entraîner d'abord une augmentation de l' O_3 puis ensuite une diminution de celui-ci.

2.5.8 L'ozone dans la troposphère libre

La troposphère libre se situe entre 2 000 et 10 000 m d'altitude. Elle est située en-dessus de la couche limite planétaire avec laquelle elle n'a que peu d'échange. Son contenu en polluant est donc normalement très faible. L' O_3 y fait exception. Sa concentration annuelle moyenne mesurée dans une station Suisse à 3500 m d'altitude est de 49 ppb ce qui est loin d'être négligeable. L'échange d' O_3 entre la troposphère libre et la couche limite planétaire est déterminée par l'intensité des mouvements verticaux de l'atmosphère. Ceux-ci dépendent des saisons. Au printemps et en été, ils sont plus élevés alors qu'en hiver et en automne, ils diminuent. L'influence de la troposphère libre est donc plus grande en été qu'en hiver.

2.5.9 Charge naturelle en ozone

Pour estimer la concentration de l' O_3 naturel proche du sol, on se réfère aux premières mesures de l' O_3 effectuées au début du siècle. On suppose qu'à cette époque les émissions primaires

anthropiques étaient faibles et donc qu'elles n'influençaient pas la quantité d' O_3 . Ces valeurs étaient les suivantes :

” 10 à 15 ppb au niveau du sol

” 20 à 30 ppb entre 1 et 2 Km d'altitude.

Les sources naturelles d' O_3 sont dues soit aux échanges de la stratosphère avec la troposphère, soit à cause de la formation photochimique due à la présence naturelle des NO_x et de COV . Les phénomènes de dépôts étant toujours présents, il devait donc exister un profil vertical d' O_3 avec de plus faibles valeurs au niveau du sol.

2.5.10 Les effets de l'ozone

Les effets de l'exposition à l'ozone chez l'homme

Une centaine d'expérimentations humaines contrôlées ont été effectuées au cours des vingt dernières années. Ces études consistaient à soumettre à une atmosphère plus ou moins riche en ozone (O_3) des individus choisis en fonction de critères précis, et à évaluer les effets sanitaires d'une telle exposition, notamment le degré d'atteinte de leur fonction pulmonaire, par comparaison aux réponses observées après inhalation d'air filtré. Nous examinerons successivement les effets pulmonaires d'une exposition unique à O_3 , chez le sujet sain adulte et dans des populations particulières, puis les effets d'expositions répétées.[7]

Effets d'une exposition unique à l'ozone chez le sujet sain adulte

Effets sur la morbidité ressentie L'exposition à O_3 entraîne une augmentation significative de l'incidence de plusieurs symptômes et de leurs scores de sévérité. Les plus fréquemment ressentis sont la toux non productive et la gêne respiratoire, persistant quelque temps après l'exposition, exacerbées lors des manoeuvres d'expiration forcée ainsi que la douleur à l'inspiration profonde.

Trois autres manifestations sont également relevées, mais de façon moins constante : l'essoufflement, l'irritation nasale et l'irritation de la gorge. Aucun de ces signes ne persiste plusieurs jours. Aucun autre symptôme, pas même l'irritation oculaire, n'est significativement associé à l'exposition à O_3 . Ces symptômes apparaissent quel que soit le niveau d'exposition, mais l'amplitude des effets sur la toux et la douleur à l'inspiration profonde après inhalation de 0,08, 0,10 et 0,12

ppm d' O_3 (160, 200 et 240 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) pendant 4 à 8 heures demeure faible. Toutefois, quand la concentration d' O_3 augmente, les symptômes surviennent plus tôt, leur nombre ainsi que l'effectif des sujets les déclarant augmentent.[7]

Effets sur la mécanique respiratoire

Pour des concentrations d' O_3 supérieures à 0,3 ppm (600 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) généralement administrées pendant 2 heures chez des adultes soumis à un exercice intermittent et modéré à l'origine d'un débit ventilatoire de 30 à 50 l/min, tous les auteurs relèvent des diminutions significatives de la fonction ventilatoire dont l'intensité varie en fonction du niveau d'exercice.[7]

Effets cellulaires et biochimiques

Ils sont dominés par la réaction inflammatoire qui se développe dans les voies respiratoires inférieures et supérieures. L'inflammation au niveau des poumons est constatée aussi bien lors d'expositions aiguës à 0,2, 0,3, 0,4 ou 0,6 ppm d' O_3 (400, 600, 800 ou 1 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), qu'après inhalation d' O_3 à des concentrations de l'ordre de 0,08 à 0,10 ppm (160 à 200 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) pendant six heures.[7]

Effets d'expositions répétées à l'ozone

Reproductibilité La reproductibilité de la réponse individuelle à O_3 s'avère excellente pour les variables spirométriques, un peu moins bonne pour la résistance pulmonaire et la morbidité ressentie. Toutefois, les individus âgés ne répondent pas toujours de la même façon aux expositions à O_3 .

Hypersensibilité Toutes les études comportant deux expositions réalisées à 24 heures d'intervalle mettent en évidence le même phénomène : les variations des fonctions pulmonaires observées lors du deuxième jour d'exposition sont toujours plus importantes que celles rapportées après le premier jour. Cette hypersensibilité est transitoire : elle est observable 12 heures après la première exposition, mais pas 72 heures après. Par ailleurs, il semble exister une dose seuil au-dessous de laquelle ce phénomène ne se produirait pas. Cette dose seuil paraît être supérieure à celle nécessaire à l'obtention de diminutions significatives des variables spirométriques.

Plusieurs études montrent l'existence d'un phénomène d'adaptation qui se produit après que l'organisme ait été pré-exposé à O_3 de manière répétitive, et qui se traduirait par une diminution, voire une absence, des effets aigus normalement observés après une exposition unique à certaines concentrations d' O_3 . Ainsi, des expositions de deux ou trois heures à des concentrations comprises entre 0,2 et 0,5 ppm (400 et 1 000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), répétées de façon quotidienne, entraînent l'apparition d'un état d'adaptation en trois à cinq jours. Il en va de même pour une exposition à 0,12 ppm d' O_3 , pendant 6,5 heures. Cette adaptation se manifeste sur les symptômes, et les variables spirométriques : on constate l'atténuation de la réponse le 3e jour, puis la disparition des changements significatifs les 4e et 5e jours. La performance physique des sportifs, diminuée par l'exposition à O_3 , peut être presque totalement retrouvée après quatre jours d'exposition à 0,35 ppm (700 $\mu\text{g}/\text{m}^3$). L'atténuation de la réactivité bronchique surviendrait plus lentement et serait plus faible que celle des symptômes et de la spirométrie. Quant à la réponse de type " inflammation des voies aériennes ", elle semble diminuer, mais moins complètement que la spirométrie.

Cette adaptation persiste plus ou moins partiellement pendant quatre à sept jours, puis elle disparaît totalement lorsqu'une période de deux semaines s'est écoulée entre la fin des expositions quotidiennes et la réexposition. L'adaptation serait due soit à une augmentation de la protection vis-à-vis de la toxicité de O_3 , soit à une incapacité de l'organisme à mettre en place des réactions de défense contre l'agression.[7]

L'effet de l'ozone sur la végétation

Les effets possibles de ce polluant sur la végétation se traduisent par l'apparition de petites taches de nécroses réparties sur la face supérieure des feuilles et une perturbation de la photosynthèse, qui entraîne une dégénérescence et une diminution de la croissance. On peut classer la sensibilité de la végétation à l' O_3 en trois catégories :

" Les espèces sensibles : Avoine, azalée, blé, épinard, haricot, lilas, mélèze, melon, merisier, noyer, oignon, orge, pin, pomme de terre, radis, sarrasin, seigle, soja, sorbier des oiseleurs, sycomore, tabac, tomate, trèfle, troène, tulipier.

" Les espèces moyennement sensible : Carotte, chêne, chou, concombre, endive, érable, forsythia, millepertuis, pois, persil, rhododendron, sorgho.

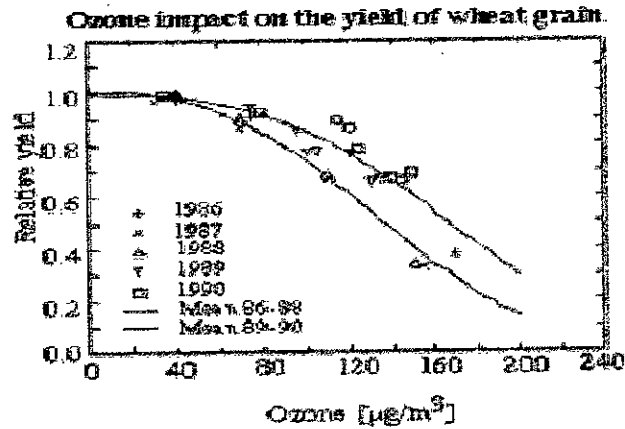


Figure 2-9:

” Les espèces peu sensibles : Abricotier, acacia, betterave, bouleau, buis, épicéa, fraisier, fusain, genévrier, hêtre, houx, laitue, menthe, pêcher, poirier, sapin, tilleul.

Les plantes sont plus ou moins sensibles à l' O_3 pour plusieurs raisons :

” La plante est robuste aux attaques ou non.

” La vitesse de fermeture de ses canaux de communications (stomate) est importante, car c'est grâce à cette fermeture que la plante peut se protéger des polluants.

” La présence de polluants favorise l'implantation de parasites ou de maladies sur la plante.

” La pluie ou une forte rosée à la surface de la plante améliore le contact et l'absorption du polluant.

Le graphique suivant (figure 2-5) présente l'impact de l' O_3 sur la production de blé (wheat). La production, lorsque l' O_3 n'est pas présent, a été normalisée et atteint la valeur 1.0 (rendement à 100%). On voit que la production est déjà perturbée pour une concentration de 80 [g/m^3] (40 [ppb]), et qu'elle décroît de plus de 50 % lorsque l'on atteint les 160 [g/m^3]. [6]

Effets sur les matériaux

Un nombre de matériaux sont sensibles à l'ozone comme les plastiques, caoutchoucs, textiles, pigments et peintures. Des concentrations de 0-2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ sont par exemple recommandées pour les archives et musées.

Autres effets

L'ozone et, d'une manière plus générale, le smog photochimique, forment des brumes brunâtres limitant la visibilité dans les centres urbains. D'autre part, l'ozone est un des gaz contribuant à l'effet de serre.

2.5.11 L'ozone dans le monde

Tenant compte de sa caractéristique transfrontière, la gestion de l'ozone fait l'objet de nombreuses recommandations et prescriptions internationales. Ainsi, l'Organisation mondiale de la Santé recommande des valeurs guides.

Les Nations unies abordent l'ozone parmi les polluants transfrontières dans l'Action 21 et sa Commission économique pour l'Europe a élaboré des conventions et protocoles internationaux. L'Union européenne est dotée de réglementations multiples et complémentaires relatives aux options d'orientations générales, à la qualité de l'air, aux normes d'émissions des installations fixes, aux normes d'émissions des sources mobiles, et à la qualité des produits. Enfin, les Pays du Nord-Ouest de l'Europe se sont engagés à collaborer pour lutter contre l'ozone.[8]

Pays	Norme
UK L'OMS	8 heures 50 ppb ($100\mu\text{g}/\text{m}^3$) 1 heure 150 à $200\mu\text{g}/\text{m}^3$ 8 heures 100 à $120\mu\text{g}/\text{m}^3$
USA	1 heure 0.12 ppm ($235\mu\text{g}/\text{m}^3$) 8 heures 0.08 ppm ($157\mu\text{g}/\text{m}^3$)
Afrique du sud Union européenne la directive 92/72/CEE6	8 heures 50 ppb ($100\mu\text{g}/\text{m}^3$) 1 heure $180\mu\text{g}/\text{m}^3$ 1 heure $180\mu\text{g}/\text{m}^3$

ppb = parts par billion; ppm = parts par million

2.5.12 Réglementation

Circulaire A1 du 20 Août 2003 fixant le dispositif d'information et d'alerte du public ainsi que les moyens de lutte à mettre en œuvre en cas d'épisode de pollution atmosphérique. La

procédure d'information et d'alerte du public comporte deux niveaux de réaction:

Le niveau d'information et de recommandation : regroupe des actions d'information des citoyens, des recommandations sanitaires aux catégories de la population particulièrement sensibles. [9]

	NO_2	SO_2	O_3
Seuils d'information	$400 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$350 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$180 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Le niveau d'alerte : regroupe autre les actions prévues au niveau d'information et de recommandation, des mesures de restriction ou de suspension des activités concourant à l'élévation du niveau de concentration de la substance polluante considérée, et de réduction des émissions des sources fixes et mobiles. [9]

	NO_2	SO_2	O_3
Seuils d'alerte	$600 \mu\text{g}/\text{m}^3$	$600 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (moyenne horaire dépassée pendant 3 heures consécutives)	$360 \mu\text{g}/\text{m}^3$

Chapitre 3

Partie expérimentale

3.1 Réseau de surveillance de la qualité de l'air

3.1.1 Descriptif de l'étude

Description générique du réseau automatique

Le réseau de surveillance de la qualité de l'air à Alger SAMASAFIA est chargé de mesurer les teneurs de polluants dans l'air. L'analyse de ces mesures est faite de manière continue tout au long de l'année et elle permet de vérifier si les taux de pollution sont inférieures aux valeurs réglementaires.

A l'heure actuelle, ce réseau est constitué de 4 stations fixes de mesures chimiques et météorologiques réparties

sur l'agglomération d'Alger; BEN AKNOUN, BAB EL OUED, 1er Mai et EL HAMMA. (fig 3-1)

Les différentes catégories de typologie des stations sont les suivantes :

Stations urbaines, trafic, industrielles

Les stations urbaines, mesurent la pollution dans une ambiance de fond.

Les stations trafic et industrielles mesurent la pollution de proximité respectivement au trafic automobile et à une source ponctuelle.

La stratégie d'implantation du réseau de surveillance impose le respect des critères par typologie pour chaque station. Elle préconise également davantage de stations de fond dans les

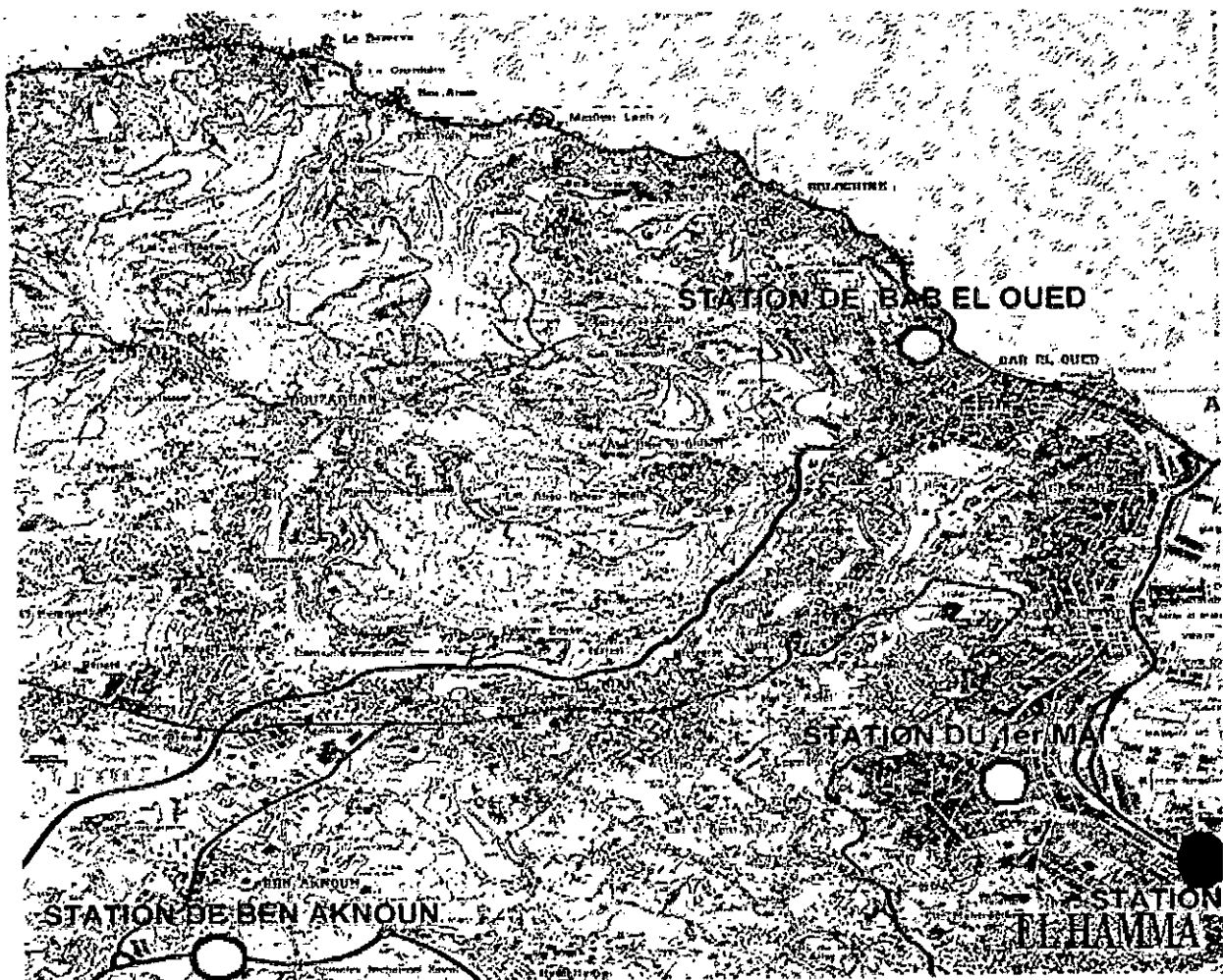


Figure 3-1:

zones où la densité de population est la plus importante, c'est à dire au centre de l'agglomération. Le nombre de stations décroît au fur et à mesure que l'on s'éloigne vers les zones rurales.

Une de ces stations mesure la concentration de O_3 en permanence; la station du BENA-KNOUN a été équipée d'un moniteur d' O_3 exceptionnellement pour la campagne.

Cette station est dotée de plusieurs analyseurs ponctuels chimiques et météorologiques:

Analyseurs chimiques :

- Le monoxyde d'azote (NO) et le dioxyde d'azote (NO_2)
- L'ozone (O_3)
- Le dioxyde de soufre (SO_2)
- Les particules fines de type. PM_{10} (particules de diamètre aérodynamique moyen inférieur à 10 micromètres)
- Le monoxyde de carbone (CO)
- Les hydrocarbures aromatiques monocycliques (HAM) dont les BTX , mesurant Benzène, Toluène et Xylène

Analyseurs météorologiques :

- Vitesse et direction du vent
- Humidité relative
- Température

La mesure (sortie analogique) est transmise par ligne téléphonique au poste central de SAMASAFIA, où elle est intégrée et mise en forme par l'ordinateur central. Les mesures sont ainsi agrégées sous forme de moyennes quart-horaires, horaires ou journalières.

3.1.2 Méthodologie de réalisation des campagnes de mesure

L'objectif de l'étude étant d'étudier la pollution photochimique moyenne, le site a été choisi en conséquence.

La présente étude s'est donné deux objectifs distincts: d'une part l'étude doit permettre de caractériser les concentrations moyennes en situation de fond,

d'autre part, elle doit répondre à la caractérisation des niveaux en proximité immédiate à des sources identifiées (routes, tunnels, stations services, parkings et gares routières,), ou en zones habitées proches d'installations industrielles émettrices des composés mesurés.

Chaque site ainsi choisi a fait l'objet d'une documentation importante et précise : localisation exacte de chaque point de mesure (coordonnées Lambert), hauteur de prélèvement, distance aux sources de pollution (axes routiers) description de l'environnement immédiat du point de mesure (dégagement, présence, distance et hauteur des obstacles). L'ensemble de ces renseignements a permis de caractériser chaque lieu de mesure. Tous les sites ont ainsi été classés, dans deux grandes classes : les sites de fond et les autres sites.

3.1.3 Périodes et durées des mesures

Pour des raisons de coût et de logistique évidentes, la campagne a dû se limiter à une année de mesures dans l'année. Cette durée doit cependant être suffisante pour tenter de rapprocher statistiquement ensuite les résultats obtenus sur la période avec ceux qui seraient mesurés sur une année, période de référence traditionnelle des objectifs de qualité de l'air.

La pollution présente naturellement des cycles saisonniers, plus ou moins marqués selon l'indicateur concerné. L'ozone, comme tout indicateur secondaire lié à la pollution photochimique, connaît un cycle saisonnier assez marqué, avec des concentrations plus fortes qu'en été, en raison d'émissions globalement plus importantes et de conditions de stabilité de l'atmosphère plus fortes. En final, l'étude a commencé le mois d'avril 2002 jusqu'à mai 2003. La durée des campagnes a ainsi permis d'approcher au mieux l'exposition annuelle des populations. Au total, douze milles mois ont fait l'objet de mesures, soit un peu moins de 70% du temps de l'année 2002.

3.1.4 Critères généraux pour l'implantation de l'appareil

Au delà des critères de choix des sites, l'appareil est installé à l'intérieur d'une cabine reliée à une canne d'échantillonnage dégagée de tout obstacle, afin de permettre une libre circulation de l'air autour du point d'échantillonnage. La hauteur de mesure des sites de fond a été choisie de manière à caractériser le plus possible l'exposition des personnes au sol. Les sites de typologie particulière ont été instrumentés le plus près possible de la hauteur de respiration d'un piéton, soit proche de 1m70. Des précautions contre le vandalisme ont souvent contraint à une installation plus haute. Les hauteurs de mesures en site trafic sont, comme l'indique le critère, inférieures à 3m.

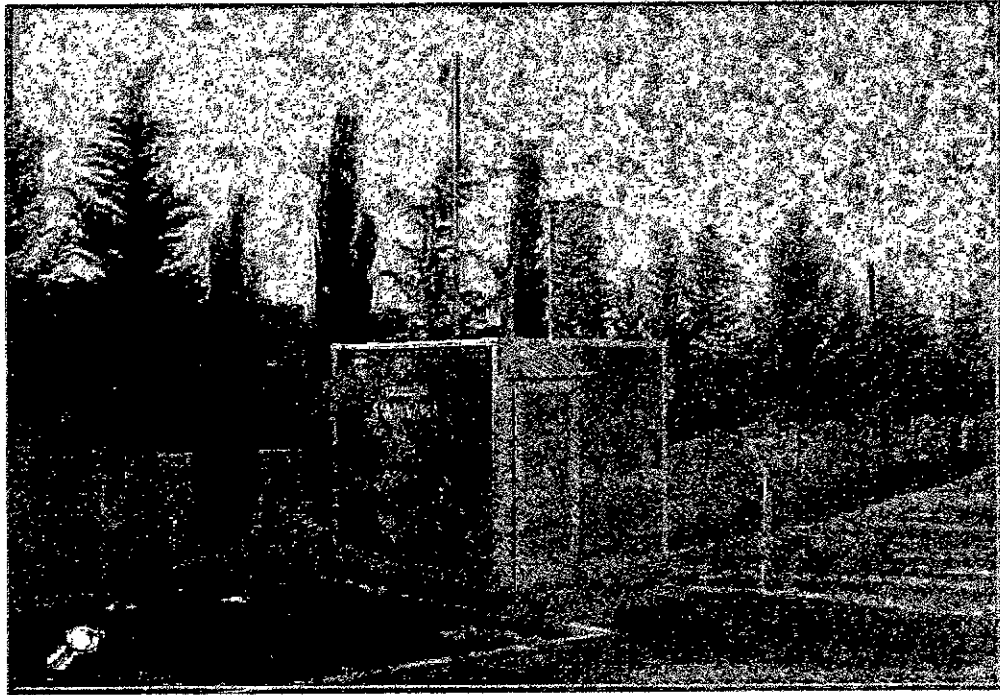


Figure 3-2:

3.1.5 Fiche d'identification de la station de BENAKNOUN

- Adresse : Laboratoire de l'environnement parc zoologique Benaknoun 16000 Alger (figure 3-2)
- Date de mise en service : 19 avril 2002
- Localisation :
 - Longitude $36^{\circ}45'00''$
 - Latitude $49^{\circ}29'39''$
 - Altitude 220m
- Hauteur prélèvement : 3 m
- Polluants mesurés : *PS, NO, CO, NO2, O3, BTX, COV*

3.1.6 Principe de mesure de l'ozone

l'absorption de la lumière par l'ozone suit la loi de Beer-Lambert. L'air à analyser est donc amené dans une cuve de mesure de longueur constante dans la quelle on fait passer un rayonnement ultra-violet dont la longueur d'onde est située dans la bande à 254 nm.

Un catalyseur qui détruit spécifiquement l'ozone est introduit cycliquement dans le circuit échantillon; le signal alors mesuré sert de référence. Cette mesure permet de s'affranchir des interférences éventuelles dues à la poussière, au vieillissement de la source ou à un gaz parasite.

Si l'on mesure la température et la pression, on pourra alors calculer en valeur absolue la concentration en ozone de l'air analysé. Le coefficient d'extinction moléculaire introduit dans la loi de Beer-Lambert étant une constante physique connue, cette méthode ne nécessite pas d'étalonnage. Le microprocesseur gère ces divers paramètres et délivre un signal proportionnel à la concentration d'ozone dans l'air analysé. Le même phénomène d'absorption est utilisé pour créer de l'ozone. On utilise la même lampe UV, mais l'enveloppe de verre est différente afin de laisser passer une intensité à 185nm. Quand l'oxygène est irradié à 185nm, cela produit un nombre constant de molécules d'ozone par Watt/seconde de la puissance absorbée. La concentration d'ozone est déterminée par le débit d'air à travers le générateur d'ozone, de l'alimentation de la lampe et les dimensions de la chambre du générateur d'ozone.

Méthode de mesure

L'intensité UV est d'abord mesurée sans ozone dans l'échantillon, ce qui détermine une intensité de référence I_0 .

L'intensité UV est ensuite mesurée en présence d'ozone dans l'échantillon, ce qui détermine une intensité après absorption I .

La concentration de l'ozone est ensuite donnée par l'équation de Beer-Lambert.

La séquence d'analyse est la suivante:

- l'électrovanne principale est commutée sur le piège à O_3 (SCRUBBER)
- après 6 secondes nécessaires au nettoyage de la chambre de mesure, 4 mesures de l'intensité de la lampe sont effectuées
- la moyenne des 4 mesures est effectuée et stockée en mémoire comme I_0
- l'électrovanne est commutée sur l'échantillon
- 4 lectures de la pression et de la température sont effectuées
- après 6 secondes nécessaires au nettoyage de la chambre de mesure, 4 mesures de l'intensité de la lampe sont effectuées,
- la moyenne des 4 mesures est effectuée et stockée en mémoire comme I ,

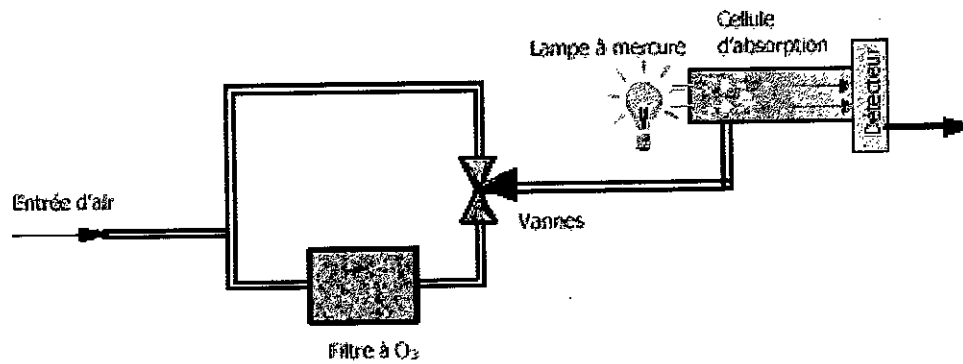


Figure 3-3:

- l'électrovanne est à nouveau commutée sur le piège à O_3 et la séquence du I_0 est de nouveau effectuée, donc un second I_0 est mis en mémoire,
- la moyenne des 2 I_0 , I corrigée par la température et la pression permet de calculer la concentration d'ozone par la loi de Beer-Lambert.

$$c = (1 \div \alpha L) \ln(I_0 \div I) \times (T \div T_0) \times (P \div P_0)$$

$$T_0 = 273^\circ K$$

$$P_0 = 1013 mb$$

$$\alpha = 308 cm^{-1}$$

$$L = 27,5 cm$$

Le schéma général du système est le suivant (figure 3-3):

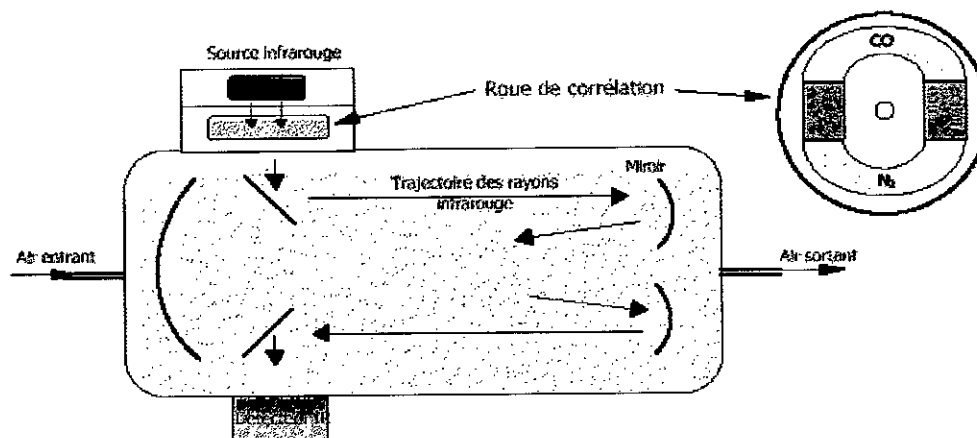


Figure 3-4:

3.1.7 Technique de mesure du monoxyde de carbone (CO)

Le monoxyde de carbone absorbe le rayonnement IR aux environs de 4,6 m. Lors de la traversée d'une cellule de longueur l contenant du CO avec une concentration c . L'intensité I_0 du rayonnement IR diminue selon la loi de Beer-Lambert :

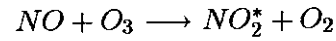
$$I = I_0 * e^{-\alpha l / c}$$

On mesure I par détection et ainsi on peut trouver la concentration c du CO .

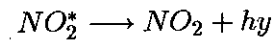
Pour une meilleure précision de la mesure, il est nécessaire d'avoir un signal de référence. Ceci est rendu possible grâce à la roue de corrélation. Cette roue contient plusieurs compartiments différents. Ces compartiments vont passer successivement, dans le chemin optique lors de la rotation de la roue. La première cellule qui contient de l'azote N_2 n'absorbe pas ce type de rayonnement IR. C'est lors du passage de cette cellule que l'on obtient le faisceau de mesure. La deuxième cellule est saturée en CO pur. Elle va donc absorber tout le rayonnement à 4,6 m, avant son entrée dans la chambre qui contient l'air à analyser. Le détecteur reçoit alors le faisceau de référence. La troisième cellule est une zone opaque au rayonnement IR qui permet d'obtenir le zéro électrique. Le schéma général du système est le suivant (figure 3-4) :

3.1.8 Technique de mesure des oxydes d'azote NO_x

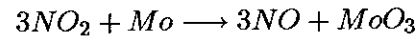
Le principe de mesure est basé sur la chimiluminescence. Les molécules de monoxyde d'azote NO sont oxydées en molécules de dioxyde d'azote NO_2 à l'état excité par des molécules d'ozone selon la réaction suivante:



Lors du retour à son état fondamental, la molécule de dioxyde d'azote NO_2 émet un rayonnement lumineux (spectre de 600 et 1200 nanomètres).



La mesure de l'intensité du rayonnement lumineux émis permet de déterminer la concentration de monoxyde d'azote de l'échantillon analysé. L'ozone nécessaire à la réaction de chimiluminescence est généré par un ozoneur à décharge. Pour être mesuré par chimiluminescence, le dioxyde d'azote NO_2 présent dans l'air doit préalablement être transformé en monoxyde d'azote NO dans un four molybdène, selon la réaction suivante :



Le schéma général du système est le suivant (figure 3-5) :

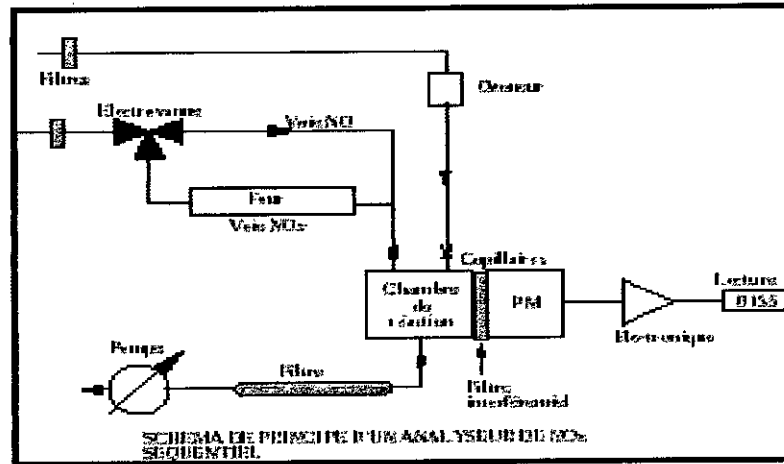


Figure 3-5:

3.2 Profil moyen journalier

3.2.1 Résultats et discussion, Station de Ben-Aknoun,

Profil journalier des polluants : O_3 , NO_x et CO et des paramètres météorologiques tels que l'humidité, la vitesse du vent et la température.(Annexes)

Période : avril 2002-mai2003.

Les mesures des polluants sont obtenues toutes les 15 minutes. Nous nous sommes proposé de tracer le profil journalier des polluants O_3 , NO_x et CO pour chaque mois étudié. La teneur exprimée en $\mu g m^{-3}$ est représentée en fonction de chaque heure du jour (1H-24H) et elle est obtenue, à partir de la moyenne des concentrations mesurées à la même heure, pour tous les jours du mois. Nous avons choisi de commenter ce profil pour chaque mois séparément.

Mois d'avril 2002 :

Le profil se dessine en quatre tranches horaires. Entre 1H et 5H du matin, nous remarquons une absence totale des polluants. Entre 5H et 11H, nous observons une augmentation des NO_x jusqu'au niveau de $110 \mu g m^{-3}$ et un pic du CO à 9 H et de valeur $560 \mu g m^{-3}$.

Le niveau du gaz carbonique CO diminue et s'annule à 11H. Dans la tranche 11H-19H, le niveau d'ozone augmente et atteint une valeur de $50 g.m^{-3}$ alors que la teneur des NO_x diminue jusqu'à la valeur de $50 \mu g m^{-3}$. Le CO présente encore un pic de $180 \mu g m^{-3}$ à 18 H et s'annule à 19 H. Dans la dernière tranche 19H-24H, l'ozone diminue puis disparaît, les NO_x maintiennent

un niveau égal à 50 g.m^{-3} et le CO montre un pic de $350 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 20 H et devient égal à $150 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 24 H.

Les paramètres météorologiques évoluent en deux temps. Entre 1 H et 9 H du matin, l'humidité augmente très légèrement de 73 à 78 %, la vitesse du vent est égale à 1 m/s , et la température s'élève de 15 à 19°C . Dans l'intervalle de temps : 9 H-24 H, l'humidité diminue à 50%, la vitesse du vent est multipliée par 2 et la température reste égale à 19°C .

Mai 2002 :

Ce mois se divise en trois tranches. Dans l'intervalle 1 H-5 H, les niveaux d' O_3 ($10 \mu\text{g.m}^{-3}$) et de NO_x ($35 \mu\text{g.m}^{-3}$) ne sont pas nuls comme au mois d'avril tandis que la teneur du CO est toujours égale à 0. Dans la tranche 5 H-14 H, la concentration d'ozone passe par un minimum ($5 \mu\text{g.m}^{-3}$) à 8 H du matin et augmente à $30 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 14H. En revanche les NO_x augmentent et forment un pic de $60 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 8H avant de décroître pour atteindre une valeur de $35 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 14 H. Le CO évolue selon deux pics, à 9 H ($300 \mu\text{g.m}^{-3}$) et à 12H ($200 \mu\text{g.m}^{-3}$) et les minimums se situent à 11 H ($100 \mu\text{g.m}^{-3}$) et à 14 H ($0 \mu\text{g.m}^{-3}$). Dans la zone 14 H-24 H, l' O_3 décroît jusqu'à $12 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 24 H alors que les NO_x et le CO croissent respectivement jusqu'à 50 et $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ à la fin du jour.

Les variations climatiques se font comme précédemment en deux tranches de temps. Dans la zone 1 H-9 H, les paramètres météorologiques sont proches du mois précédent. Entre 1 H et 24 H, l'humidité diminue à 9 H (50) pour réaugmenter ensuite à 24 H (68). La vitesse du vent ne varie pas et la température est légèrement plus élevée.

Juillet 2002 :

Le profil des polluants durant ce mois, évolue selon quatre étapes. Entre 1 H et 5 H, l'ozone est déjà élevé ($70 \mu\text{g.m}^{-3}$), les NO_x passent de 25 à $12 \mu\text{g.m}^{-3}$ et le CO est absent. Dans la tranche 5H-11H diminue jusqu'à $42 \mu\text{g.m}^{-3}$, puis augmente pour atteindre la valeur de $65 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 11H. Les NO_x présentent un pic à 8H du matin ($109 \mu\text{g.m}^{-3}$) et descendent à $48 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 11 H tandis que le CO possède un pic à 9 H de $560 \mu\text{g.m}^{-3}$ et devient nul à la fin de la tranche. Entre 11H et 20H, l' O_3 montre un maximum de $80 \mu\text{g.m}^{-3}$ puis décroît à 19H ($43 \mu\text{g.m}^{-3}$), les NO_x sont quasiment constants et oscillent entre 30 et $50 \mu\text{g.m}^{-3}$, pendant que le CO monte de 0 à $340 \mu\text{g.m}^{-3}$ à 20 H. Dans la dernière étape du jour, l' O_3 descend à $40 \mu\text{g.m}^{-3}$, les NO_x et le CO s'élèvent à $55 \mu\text{g.m}^{-3}$ et $100 \mu\text{g.m}^{-3}$ respectivement.

La météorologie évolue encore en deux temps : 1 H-9 H et 9 H-24 H. L'humidité oscille au début du jours vers 80 o/o, avant de décroître à 58 o/o, dans le milieu de la journée et reprend ensuite son niveau initial à 24 H.

Dans le deuxième temps, la vitesse du vent est doublée et la température passe de 20 à 25°C pour redescendre à 21 à la fin du jour.

Août 2002 :

Les polluants, au mois d'août évoluent en quatre étapes de temps. La première correspond toujours à 1 H-5 H et durant cette période, l' O_3 est déjà de l'ordre de $60 \mu gm^{-3}$, proche de celui du mois de juillet, les NOx sont proches de $40 \mu gm^{-3}$, valeur plus élevée que celle de juillet à la même heure et le CO est égal à 0.

Entre 5 H et 11 H, l' O_3 diminue à $54 \mu gm^{-3}$, quand les NOx et le CO croissent respectivement jusqu'à $110 \mu gm^{-3}$ et $550 \mu gm^{-3}$. Durant la période 11 H-15 H, l' O_3 monte à $80 \mu gm^{-3}$ (13 H, le mois de juillet), les NOx descendent à $40 \mu gm^{-3}$ (13 H en juillet) et le CO est nul. Dans la tranche 15 H-24 H, l' O_3 diminue jusqu'à $40 \mu gm^{-3}$ (valeur identique à celle de juillet), pendant que les NOx s'élèvent à $50 \mu gm^{-3}$ ($55 \mu gm^{-3}$ en juillet) et le CO à $350 \mu gm^{-3}$.

Entre 1 H et 10 H, l'humidité baisse de 80 à 65 %, la vitesse du vent est égale à 1 m/s, et la température est de 25°C. Dans la tranche 10 H-24 H, l'humidité monte à 75 o/o, la vitesse du vent et la température reste inchangées.

Septembre 2002 :

Ce mois s'illustre en trois étapes de temps. Dans la première étape 1H-5H, les niveaux d' O_3 , de NOx et de CO sont respectivement de 100, 10 et 0 μgm^{-3} . Entre 5H et 11H, l' O_3 diminue à 50 μgm^{-3} , les NOx augmentent à $40 \mu gm^{-3}$ et le CO à $450 \mu gm^{-3}$. Entre 11H et 24H, l' O_3 remonte à $80 \mu gm^{-3}$, les NOx diminuent à $20 \mu gm^{-3}$ et le CO à $10 \mu gm^{-3}$.

Entre 9H et 19H l'humidité varie, elle baisse de 75 à 47 o/o, puis remonte à 68 o/o, la vitesse du vent est doublée et la température augmente de 4°C.

De 19H du soir à 9H du matin, la météorologie reste la même.

Octobre 2002 :

Comme le mois de septembre, le mois d'octobre montre trois zones de temps. Dans la première zone qui est toujours 1H-5H, l' O_3 a un niveau de $40 \mu gm^{-3}$, les NOx de $25 \mu gm^{-3}$ et le CO est absent. Entre 5H et 13H, l' O_3 diminue à $10 \mu gm^{-3}$, quand les NOx s'élèvent à 110

μgm^{-3} et le CO à $900 \mu\text{gm}^{-3}$. Dans la tranche 13H-24H, l' O_3 présente un pic à $50 \mu\text{gm}^{-3}$, puis baisse à $20 \mu\text{gm}^{-3}$, pendant que les NO_x passe par un minimum à $50 \mu\text{gm}^{-3}$ pour monter ensuite à $90 \mu\text{gm}^{-3}$. Le CO suit la même variation que les NO_x , il diminue jusqu'à $40 \mu\text{gm}^{-3}$ pour augmenter après à $500 \mu\text{gm}^{-3}$.

Le mois d'octobre est marqué par une humidité qui diminue le jour (elle passe de 76% à 52%) et augmente la nuit, une vitesse du vent constante et une température qui s'élève de 5°C dans la journée.

Novembre 2002 :

Durant ce mois qui se partage en trois temps, la première tranche horaire se situe entre 1H et 7h où l' O_3 est de $60 \mu\text{gm}^{-3}$, les NO_x de $40 \mu\text{gm}^{-3}$ et le CO est nul. Entre 7H et 13H, l'ozone diminue à $50 \mu\text{gm}^{-3}$, les NO_x montent à $65 \mu\text{gm}^{-3}$ et le CO à $500 \mu\text{gm}^{-3}$. Entre 13H et 24H, l' O_3 est maintenu à $50 \mu\text{gm}^{-3}$, les NO_x descendent à $40 \mu\text{gm}^{-3}$ puis remontent à $60 \mu\text{gm}^{-3}$, alors que le CO baisse jusqu'à une valeur nulle, puis remonte à $300 \mu\text{gm}^{-3}$ à la fin du jour.

Décembre 2002 :

Ce mois se partage comme le précédent, en trois temps. Entre 1H et 7H, l' O_3 a un niveau de $100 \mu\text{gm}^{-3}$, les NO_x de $50 \mu\text{gm}^{-3}$ et le CO est égal à 0. Dans l'intervalle 7H-13H, l' O_3 diminue à $60 \mu\text{gm}^{-3}$, les NO_x présente un pic à $130 \mu\text{gm}^{-3}$, puis baissent jusqu'à $50 \mu\text{gm}^{-3}$, pendant que CO augmentent jusqu'à $700 \mu\text{gm}^{-3}$ pour descendre ensuite à 0. Les paramètres climatologiques ne varient pas durant ce mois.

Janvier 2003 :

Ce mois se distingue aussi par 3 tranches d'horaires. Dans l'intervalle 1 H-7 H, l' O_3 se trouve à un niveau de $100 \mu\text{gm}^{-3}$, les NO_x à $20 \mu\text{gm}^{-3}$ et le CO est nul. Dans la tranche 7 H-13 H, l' O_3 baisse à 50, quand les NO_x s'élèvent à 110 et le CO à 350. La zone de temps 13 H-24 H, voit l' O_3 augmenter jusqu'à une valeur de $100 \mu\text{gm}^{-3}$, les NO_x diminuent à un taux de $50 \mu\text{gm}^{-3}$ et le CO devient nul.

Mars 2003 :

Comme précédemment, le mois de mars se divise en trois temps. Dans la zone 1 H-7 H, l' O_3 μgm^{-3} se situe à $40 \mu\text{gm}^{-3}$, les NO_x à $25 \mu\text{gm}^{-3}$ et le CO est nul. Entre 7 H et 13 H, l' O_3 diminue et passe par un minimum égal à $20 \mu\text{gm}^{-3}$, pour réaugmenter à $50 \mu\text{gm}^{-3}$ à 13 H. Dans le même temps, les NO_x s'élève et $100 \mu\text{gm}^{-3}$ (maximum) pour baisser ensuite à un taux de 30

μgm^{-3} . Le *CO* adopte une variation similaire à celle des *NOx* en s'élevant à un maximum de $400 \mu\text{gm}^{-3}$ et devient égal à 0 à 13 H. La dernière zone de temps se révèle par un niveau d' O_3 qui baisse jusqu'à $30 \mu\text{gm}^{-3}$, des *NOx* qui croient jusqu'à $90 \mu\text{gm}^{-3}$, pour décroître ensuite à $60 \mu\text{gm}^{-3}$ à la fin du jour, et un *CO* qui adopte une variation irrégulière avec une augmentation à 1H ($300 \mu\text{gm}^{-3}$) et à 21 H ($1100 \mu\text{gm}^{-3}$) et une teneur de $200 \mu\text{gm}^{-3}$ à 19 H et 23 H. Ce mois est marqué par une instabilité du climat. En effet l'humidité diminue entre 1 H et 9 H du matin, pour augmenter dans la journée et rediminuer ensuite. Le vent triple entre 9 H et 17 H et la température varie très peu dans la journée.

Mai 2003 :

Ce mois peut être divisé en trois étapes de temps. Entre 1 H et 5 H, il se distingue par un niveau d' O_3 de $35 \mu\text{gm}^{-3}$ et des niveaux nuls pour *NOx* et *CO*. La tranche 5 H-11 H, voit l' O_3 baisser à 10 à 8H du matin, pour remonter à $46 \mu\text{gm}^{-3}$ à 11 H, tandis que dans le même temps les *NOx* augmentent à $60 \mu\text{gm}^{-3}$ entre 7 H et 9 H pour diminuer ensuite à $47 \mu\text{gm}^{-3}$ à 11 H. Le *CO* comme les *NOx* croit à $230 \mu\text{gm}^{-3}$ à 9 H puis décroît à 11 H à une valeur de $100 \mu\text{gm}^{-3}$. La zone 11H-24H montre un pic d' O_3 d'une valeur de 60 à 14H et une baisse du niveau de ce polluant à 24 à 23H. Dans le même temps les *NOx* sont de l'ordre de $40 \mu\text{gm}^{-3}$ et montent à $60 \mu\text{gm}^{-3}$ aux heures de pointe. Le *CO* suit à peu près la même évolution que les *NOx* avec une élévation à $100 \mu\text{gm}^{-3}$ aux heures de grande circulation et une baisse à $40 \mu\text{gm}^{-3}$ à 22H.

Entre 9 H et 19 H l'humidité et la température varient : dans la journée, l'air est moins humide et plus chaud.

Conclusion

En considérant, la moyenne mensuelle calculée à chaque heure de la journée, les pics d'ozone interviennent entre 13 H et 14 H de l'après midi, sauf pour les mois de septembre, novembre, décembre 2002 et janvier 2003. Pour ces derniers, les maximums d'ozone apparaissent dans la nuit, soit au lever du jour, entre 23 H et 6 H du matin. Suite à ces observations, nous pouvons dire que les pics d'ozone se situent en début d'après-midi au printemps et en été, et se manifestent la nuit pour les mois d'hiver.

En période printanière et estivale, la teneur maximum est relevée le mois d'août, alors que c'est le mois de mai qui enregistre la concentration minimum.

En hiver, cette valeur maximum est la moitié de celle du mois d'août et elle correspond aux mois de décembre-janvier.

D'une façon générale, le printemps et l'automne accusent un niveau de pollution moindre, alors que les mois d'hiver et d'été présentent les pics les plus élevés.

Les pics réels d'ozone sont évidemment plus élevés et plus importants en été, avec un niveau très haut le mois d'août et des valeurs plus basses en automne.

Les niveaux des polluants CO et NOx , ainsi que les valeurs des paramètres météorologiques semblent varier indifféremment des pics d'ozone, bien que la teneur du CO est aussi importante durant le mois d'août.

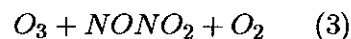
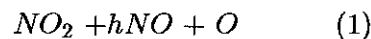
D'après les travaux antérieurs, l'ozone se forme dans la troposphère par un mécanisme qui repose sur l'oxydation d'une grande variété de molécules organiques (COV , CO et CH_4), catalysée par les oxydes d'azote (NOx) et sous l'effet de l'irradiation solaire (h).

Les distributions spatiale et temporelle de l'ozone dans la troposphère sont contrôlées par quatre principaux processus :

- la production photochimique
- la destruction photochimique
- les échanges de masse d'air entre la stratosphère et la troposphère
- la déposition à la surface terrestre et sur les plantes.

Les précurseurs de la pollution photochimique sont les COV , le CH_4 et le CO .

La formation d'ozone dans la troposphère est un processus naturel. Ce cycle est induit par la photolyse du NO_2 à des longueurs d'onde inférieures à 420 nm :



M , tierce molécule qui absorbe l'excès d'énergie sous forme de chaleur et stabilise ainsi la molécule d' O_3 formée.

En l'absence d'autres composés intervenant dans le cycle représenté par les réactions 1, 2 et 3, il s'établit un état photostationnaire entre NO_2 , NO et O_3 , dans lequel les teneurs en O_3 sont données par :



$$[O_3] = (J_{NO_2} / k_3) * [NO_2] / [NO]$$

J_{NO_2} constante de photolyse de NO_2 dans la réaction 1 et k_3 constante de vitesse de la réaction 3 entre NO et O_3 . Ce seul mécanisme n'est pas suffisant pour expliquer l'accumulation d'ozone dans la troposphère car NO et O_3 sont produits en quantité égales. Il faut donc adjoindre un mécanisme reconvertissant NO en NO_2 qui ne consomme pas d' O_3 . C'est précisément la fonction tenue par les COV dans les cycles de pollution photooxydante.

Conformément à la littérature, le pic d'ozone relevé au mois d'août pourrait être relié à plusieurs facteurs tels que :

- la teneur en COV
- la concentration en NO_x
- le taux d'humidité
- le rayonnement

En effet la forte valeur du CO (200) est relié à celle des COV qui combinaient à une humidité et un rayonnement plus intenses entraînent une pollution plus importante en ozone.

La circulation automobile étant, en principe, plus dense à la rentrée, les émissions des NO_x qu'elle engendre pourraient baisser les niveaux d'ozone à la fin de l'été et en début d'automne. Il faut noter que les niveaux moyens sont plus élevés qu'eux ceux des mois de juin-juillet, ce qui montre encore une fois que le trafic routier est plus intense durant cette période. Cependant les pics réels présentent des niveaux plus élevés dus probablement à un rayonnement très présent.

L'apparition des pics nocturnes semblerait être attribuée à une couche de mélange moins haute la nuit par inversion de température, d'où l'obtention de concentration plus élevée.

Tous ces phénomènes ne sont pas aussi simples du fait de la complexité des processus photochimiques qui dépendent des polluants COV , NO_x , de l'humidité et des paramètres météorologiques.

L'ozone enregistré à BenAknoun pourrait être produit localement ou transporté et sa présence dépend fortement des NO_x qui peuvent réagir pour favoriser sa production ou sa destruction, selon leur teneur et leur lieu d'émission. L'humidité et les conditions météorologiques aidant en cette période pourrait aussi favoriser un niveau plus élevé la nuit.

Cette première étude sera complétée dans le prochain chapitre par l'analyse des composantes principales qui aidera à mieux comprendre le rôle des paramètres chimiques et météorologiques

dans la formation d'ozone.

3.3 Variation des polluants de nature oxydante en fonction des Nox et du CO

3.3.1 Variation des oxydants en fonction des Nox

Les polluants oxydants (OX) concernent (ozone et oxydes d'azote) dépendent, bien évidemment des émissions en NO_x et la formation d'ozone est liée aussi principalement au rayonnement, aux COV et à l'humidité.

Les niveaux élevés d'ozone sont enregistrés dans la tranche juin 2002-novembre 2002 et donc, nous avons choisi d'étudier les variations des oxydants durant cette période et à partir des quatre sites de mesures.

Les figures 1a (juin), 1b (juillet), 1c(aout), 1d (septembre), 1e (octobre), 1f (novembre) représentent les variations des OX en fonction des NO_x pour la station de Ben Aknoun. (Annexes)

Station de Ben Aknoun

A l'exception du mois d'août qui accuse une pollution par l'ozone, la plus élevée de l'année, le comportement des O_x en fonction des NO_x est pratiquement similaire pendant toute la période étudiée.

Le niveau des O_x oscille autour de $100 \mu g/m^3$ quand les NO_x varient de 0 à $30 \mu g/m^3$ pour le mois le plus chaud (juillet), entre 0 et $40 \mu g/m^3$ pour le mois de juin et entre 0 et $50 \mu g/m^3$ pour le mois de septembre.

Les mois d'octobre et de novembre représentent un taux des O_x inférieur à $100 \mu g/m^3$ pour des variations de NO_x comprises entre 1 et $20-25 \mu g/m^3$. Ce niveau reste quasiment stable pour le mois d'octobre et devient irrégulier pendant le mois de novembre.

Les différences notées durant les mois les plus chauds (juin, juillet et septembre) dépendent en partie du rayonnement et du taux d'émissions.

La formation d'ozone augmente avec le rayonnement et diminue avec les émissions en NO_x

En effet le mois de septembre est caractérisé par une pollution plus élevée (mois de la rentrée) et un ensoleillement moins intense. Ce double effet se manifeste par des émissions en

NO_x plus élevées (50 au lieu de 30 ou 40 $\mu g/m^3$) et une formation d'ozone plus faible (stable à 100 $\mu g/m^3$ jusqu'à une valeur de 50 $\mu g/m^3$ en NO_x), celle-ci augmentant avec le rayonnement et diminuant avec les NO_x .

Le même phénomène est observé entre les mois de juin et juillet où nous pensons que les émissions sont identiques alors que le rayonnement est plus intense en juillet. Pour ce dernier mois le taux d'ozone atteint presque les 200 $\mu g/m^3$ après une teneur en NO_x supérieure à 30 $\mu g/m^3$.

Le mois d'août montre un niveau plus élevé et un comportement irrégulier des oxydants. En effet la teneur varie autour de 300 $\mu g/m^3$ jusqu'à une valeur de l'ordre de 25 $\mu g/m^3$ en NO_x , puis de 25 à 50 $\mu g/m^3$, elle augmente à 400 $\mu g/m^3$ et à 600 $\mu g/m^3$ d'une façon très dispersée.

En principe, le mois d'août se manifeste par une chaleur plus élevée et des émissions de polluants moins abondants du fait de la baisse d'activités durant cette période.

Cet état se caractérise par une concentration d'ozone plus grande, sa formation augmente quand les NO_x diminuent et pour une température et un rayonnement plus intenses.

La dispersion des points après des émissions en NO_x de l'ordre de 25 $\mu g/m^3$ peut s'expliquer par diverses causes, comme une augmentation des NO_x et une diminution de l'ozone simultanément ou comme un ozone transporté plus important en raison du faible taux d'émission.

D'une façon générale, durant toute la période étudiée, le niveau des oxydants est élevé, même en absence des NO_x (environ 100 $\mu g/m^3$), puis le maintien de ce niveau jusqu'à une valeur de 25 $\mu g/m^3$ environ en NO_x , montre que la teneur en ozone diminue, puis n'augmente qu'à partir de 30 $\mu g/m^3$ en NO_x ou plus. Ce phénomène pourrait se justifier, par la présence à Ben Aknoun, d'un ozone transporté du centre ville, puis détruit en partie par les NO_x émis localement, puis ces derniers augmentant avec les émissions font que les oxydants deviennent légèrement plus élevés.

A Ben Aknoun, l'ozone est présent, même à de très faibles concentrations en NO_x , puis il est détruit localement du fait que ce site accuse une très forte circulation automobile, source principale des NO_x .

Station d'El Hamma

A la station d'El Hamma, un comportement similaire est observé : la variation de l'ozone en fonction des NO_x suit la même allure quelque soit l'origine de ces polluants, Ben Aknoun ou El Hamma. Ce phénomène laisse penser que les émissions en NO_x sont du même ordre de grandeur dans les deux sites, ce qui pourrait se traduire par un trafic automobile identique.

Station de Bab- El-Oued

Le site de Bab-El-Oued révèle une allure semblable à celui d'EL-Hamma : les oxydants se stabilisent d'une façon générale à un niveau de $100 \mu g/m^3$ pour une tranche de NO_x variant de 20 à $25 \mu g/m^3$. Le mois d'août montre une variation plus irrégulière : augmentation, puis diminution suivie d'une réaugmentation plus élevée des oxydants. Il est probable que l'ozone transporté soit la cause de cette élévation, détruit partiellement par les NO_x de Ben -Aknoun.

En octobre, le niveau des oxydants est plus faible (60 au lieu de $100 \mu g/m^3$), observation pouvant être reliée à un transport moins dense d'ozone ou à une destruction plus favorable de ce polluant. Ce même comportement est observé pour le mois de novembre jusqu'à une valeur de $15 \mu g/m^3$ en NO_x , puis au delà de cette valeur le niveau des oxydants s'élève à presque $300 \mu g/m^3$, ce qui pourrait se justifier par un courant d'ozone plus intense.

Station du 1er mai

La place du 1er mai montre un comportement légèrement différent, particulièrement les mois de juin et de novembre. En effet, au mois de juin, la teneur des oxydants augmente entre 13 et $18 \mu g/m^3$ en NO_x , jusqu'à une valeur de $300 \mu g/m^3$, puis retourne au niveau de $100 \mu g/m^3$. Pour le mois de novembre, cette élévation intervient à $21 \mu g/m^3$ en NO_x . Le mois d'octobre connaît un niveau d'oxydants moins élevé ($50-100 g.m - 3$). Ce site semble être plus pollué les mois de juin et de novembre, puisque l'ozone enregistré à Ben- Aknoun est plus élevé ($300 \mu g/m^3$ pour une valeur de NO_x se situant aux environs de $20 g.m - 3$). Après cette valeur, la concentration des oxydants revient au niveau 100, l'ozone étant détruit par les NO_x de Ben Aknoun. Par sa position, ce site pourrait être le siège de pollution vieille et récente, d'où une plus grande proportion d'ozone transportée. Le niveau du mois d'octobre pourrait aussi s'expliquer par un transport plus faible de l'ozone, dû probablement aux phénomènes météorologiques ou à des

émissions plus grandes en NO_X .

Globalement, la variation des oxydants en fonction des NO_x est similaire pour tous les sites étudiés. A l'exception du mois d'août, le niveau des oxydants se stabilise autour de $100 \mu g/m^3$ et s'élève très légèrement dans la tranche $20-30 \mu g/m^3$ en NO_x . Les teneurs en NO_x semblent influencer de la même manière quelque soit leur origine, Ben Aknoun ou autre site du centre ville. Le site de Ben- Aknoun accuse une pollution aussi intense que les autres sites mais semble être le siège de deux types d'ozone produit localement et transporté. Le mois d'août connaît un niveau d'oxydant plus élevé contrairement au mois d'octobre où ce niveau est plus faible, ce phénomène pouvant être mis en relation avec une météorologie et un trafic automobile différents.

3.3.2 Variation des oxydants en fonction du CO

Station de Ben- Aknoun

Mis à part le mois d'août, le niveau des oxydants se situe aux environs de $100 \mu g/m^3$, quelque soit la valeur de la teneur en CO enregistrée. Ce comportement laisse supposer que la pollution par le CO n'a pas d'impact sur le niveau d'ozone. Cette observation pourrait trouver sa justification dans l'origine de l'ozone relevé à Ben -Aknoun qui est plutôt transporté que formé localement. Le niveau d'ozone est beaucoup plus grand durant le mois d'août et sa variation est très aléatoire et irrégulière en fonction du CO . Une forte teneur en CO laisse penser à une vieille pollution puisque ce polluant se détruit beaucoup moins vite que les NO_X ; sa concentration étant faible, ce site accuse plutôt une pollution récente qui se manifeste par une élévation des NO_X , et un ozone présent malgré l'absence de toute pollution (NO_X et CO).

3.3.3 Variation des oxydants en fonction de l'humidité

Station d'El-Hamma

La variation observée est identique à la précédente, à savoir que le niveau des oxydants se situe autour de $100 \mu g/m^3$ pour tous les mois et quelque soit la valeur de l'humidité. De la même façon la variation du mois d'août est différente et se manifeste par un comportement irrégulier et des valeurs plus importantes.

En principe, l'humidité fait baisser le rayonnement, d'où une valeur plus faible des oxydants au niveau du site étudié, en l'occurrence El-Hamma. Leur maintien à $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ laisse supposer que l'ozone de Ben Aknoun est indépendant de l'humidité de l'air du centre ville. Cependant les mécanismes sont beaucoup plus complexes et nous nous contentons d'apporter les observations nécessaires sans rentrer dans des explications qui exigent des études plus profondes.

Chapitre 4

L'Analyse en Composantes Principales

On peut ranger les techniques d'Analyse des Données, ou **méthodes statistiques descriptives multidimensionnelles**, en deux grandes familles complémentaires: **les méthodes factorielles et les méthodes de classification**. L'Analyse en Composantes Principales fait partie de la première famille.

C'est Hotelling H. qui dans les années 30 posait les premiers fondements de l'Analyse en Composantes Principales [11] en développant les travaux de Spearman C. et de Pearson K.[10] qui dataient du début du siècle. Les données se présentent généralement sous forme de grands tableaux et les méthodes d'Analyse des Données permettent leur étude globale en utilisant généralement des représentations graphiques suggestives. Jusqu'aux années 60 ces méthodes étaient perfectionnées et s'enrichissaient de variantes, mais toutes restaient inabordables pour les praticiens car elles nécessitaient une masse considérable de calculs. C'est l'apparition, puis l'extraordinaire développement des ordinateurs qui permirent la vulgarisation des techniques statistiques d'Analyse des Données.

L'Analyse en Composantes Principales (en abrégé **ACP**) est utilisée lorsqu'il s'agit de décrire de **grands tableaux de valeurs numériques** du type "**Individus-Caractères**". Sur une population de **n individus**, on observe **p caractères** quantitatifs. Le but est de faire ressortir les **informations essentielles** et les **traits caractéristiques** contenus dans ce

tableau et relatifs aux individus et aux caractères. En pratique les difficultés de cette analyse viennent des grandes dimensions de ce tableau ainsi que des valeurs numériques qu'il contient et qui à première vue ne signifient pas grand chose. La technique de la méthode consiste donc, d'abord à transformer ces données en nombres sans dimensions afin de s'affranchir des unités de mesure des caractères puis à obtenir des représentations graphiques permettant l'interprétation.

L'**originalité de la démarche** tient à ce que le principal **rôle** assigné à la méthode est celui d'**instrument d'observation**. On peut le comparer, pour fixer les idées, à un appareil radiographique qui fournit également des images à partir d'une réalité inobservable. L'opacité des tissus, obstacle à la vision directe du squelette ou des organes étant alors l'analogie du caractère multidimensionnel des données, obstacle à leur assimilation. L'usage d'un tel appareil en vue d'un dépistage ou d'un diagnostic suppose une certaine préparation du malade (notre tableau) qui doit, par exemple, absorber des produits opacifiant. Il s'agira pour nous de procéder à un éventuel recodage des données ou de transformer éventuellement celles-ci. L'opérateur doit avoir une certaine formation technique, mais l'obtention de clichés, comme celle des listages de résultats, ne constitue pas la phase la plus délicate. L'interprétation des résultats est liée d'une part à la connaissance des principes de fonctionnement de l'appareil: l'opacité aux rayons x dépend de la densité, du volume, de la composition chimique des organes (Pour nous, il s'agit des principes géométriques des opérations effectuées sur les données), d'autre part à l'expérience clinique du médecin qui est irremplaçable.

4.1 Le tableau des données-Quelques concepts fondamentaux

4.1.1 Le tableau des données

- Le tableau des données X se présente comme une matrice ayant **n lignes** représentant les individus notés $e_1, e_2, \dots, e_i, \dots, e_n$ et **p colonnes** représentant les caractères (ou **variables** ou **paramètres**) observés sur ces individus notés $x^1, x^2, \dots, x^j, \dots, x^p$. Nous écrivons:

$$X = (x_{ij}) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad j = 1, 2, \dots, p$$

où x_{ij} est le terme général de la matrice se trouvant à l'intersection de ligne i et de la colonne j

$$X = \begin{array}{c|cccccc} & \mathbf{x}^1 & \dots & \mathbf{x}^j & \dots & \mathbf{x}^p \\ \hline \mathbf{e}_1 & x_{11} & \dots & x_{1j} & \dots & x_{1p} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mathbf{e}_i & x_{i1} & \dots & x_{ij} & \dots & x_{ip} \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \mathbf{e}_n & x_{n1} & \dots & x_{nj} & \dots & x_{np} \end{array}$$

Dans notre cas les individus sont représentés par les 27 *Pics* d'ozone $\mathbf{P}_1, \mathbf{P}_2, \dots, \mathbf{P}_{27}$ relevés au cours du mois d'août 2002, les variables étant les mesures des paramètres chimiques et météorologiques correspondants suivants:

- l'ozone (O_3) en microgrammes par mètre cube d'air ($\mu g/m^3$)
- le monoxyde d'azote (NO) en microgrammes par mètre cube d'air ($\mu g/m^3$)
- le dioxyde d'azote (NO_2) en microgrammes par mètre cube d'air ($\mu g/m^3$)
- les (NO_x)
- la température T en degrés Celcius ($^{\circ}C$)
- la vitesse du vent V en mètres par seconde (m/s)

la direction du vent DV en degrés d'angles ($^{\circ}$)

(Tableau 4.1)

	NO	NO ₂	NO _x	T	V	DV	O ₃
	µg/m ³	µg/m ³	µg/m ³	°C	m/s	degré	µg/m ³
P ₁	30	80	24	28.5	3.2	60	222
P ₂	6	24	22	24.5	1.7	40	234
P ₃	4	28	22	24.4	1.1	180	227
P ₄	4	21	18	29.4	0.7	280	304
P ₅	2	22	16	24.6	1.3	260	308
P ₆	24	45	54	24.5	2.6	100	559
P ₇	6	30	25	29.2	0.9	340	340
P ₈	6	21	20	25.2	2.4	40	287
P ₉	4	28	22	25.8	0.9	20	326
P ₁₀	1	9	7	22.1	0.8	0	278
P ₁₁	8	40	34	26.9	1.7	100	245
P ₁₂	1	3	3	21.5	2.8	100	252
P ₁₃	1	4	4	21.2	2.6	80	298
P ₁₄	4	18	16	25.2	0.4	80	257
P ₁₅	2	4	5	21.8	1.6	60	316
P ₁₆	1	11	9	21.8	2	60	325
P ₁₇	1	25	17	22.9	0.8	260	738
P ₁₈	26	62	66	23.6	1.5	100	466
P ₁₉	21	48	52	23.6	1.6	100	571
P ₂₀	8	27	26	22.7	1.4	60	694
P ₂₁	6	38	32	21.9	1.2	20	355
P ₂₂	2	16	13	21.1	1.4	20	334
P ₂₃	11	36	34	21.2	0.6	260	477
P ₂₄	8	43	37	25.2	2.1	80	896
P ₂₅	2	14	10	21.2	0.7	20	544
P ₂₆	1	12	9	20.8	1.4	60	148
P ₂₇	11	61	51	23.4	1.3	120	371

Avant de définir l'objet de l'Analyse en Composantes Principales et d'aborder la description de la méthode, il est indispensable de préciser les points suivants:

- Comment représenter d'une façon synthétique un caractère quantitatif unique?
- Comment mesurer la dépendance entre deux caractères quantitatifs?

4.1.2 Réduction des données d'un caractère

Lorsque le caractère observé est quantitatif, il est habituel d'en tracer un **histogramme** afin de **visualiser les observations recueillies**. On peut également calculer sa valeur **moyenne** afin de **synthétiser les informations** qu'il représente. Formellement, si le caractère x prend les valeurs $x_1, \dots, x_i, \dots, x_n$ on calcule sa moyenne \bar{x} par:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum x_i$$

Caractériser un ensemble de nombres par sa moyenne est insuffisant. Pour qualifier la **dispersion des valeurs autour de leur moyenne** ou centre de gravité, on utilise la **variance**:

$$s^2 = \frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^2$$

L'**écart-type** s est égal à la racine carrée de la variance. Il est exprimé dans la **même unité** que le caractère.

$$s = \sqrt{\frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

La moyenne, la variance et l'écart-type constituent trois nombres qui nous renseignent en quelque sorte sur la **position du nuage** de points des valeurs tracées sur un axe (pour la moyenne) et la dispersion ou inertie de ce nuage autour de son centre de gravité (pour la variance ou l'écart-type). Ces trois nombres permettent donc de quantifier ou de mesurer cette position et cette dispersion. La variance et l'écart type sont d'autant plus forts que les valeurs de x sont plus dispersés autour de la moyenne.

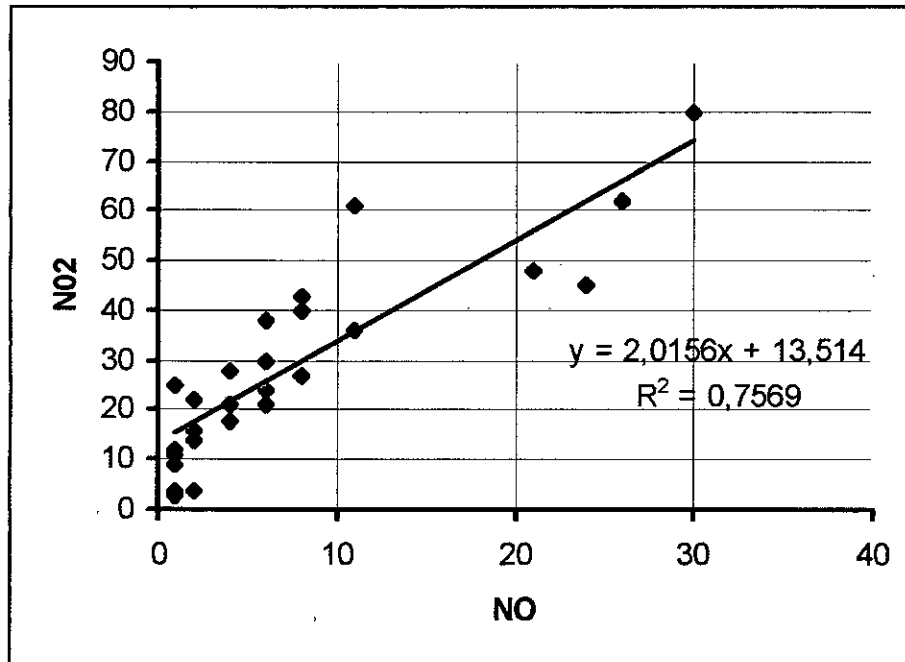


Figure 4-1: Liaison entre les concentrations de NO et NO_2

4.1.3 Liaison entre deux caractères

La plupart des méthodes d'Analyse des Données reposent sur l'analyse de la dépendance linéaire entre les caractères observés. Pour préciser cette notion de dépendance, nous allons introduire le **coefficient de corrélation linéaire r** qui mesure l'intensité de la liaison entre deux caractères quantitatifs en raisonnant sur les résultats de mesures du tableau 1 concernant le monxyde NO et le dioxyde de carbone NO_2 .

Chaque *Pic* d'ozone est caractérisé par deux coordonnées suivant l'axe NO des abscisses et l'axe NO_2 des ordonnées (figure4-1).

Le nuage des 27 *Pics* semble effilé lelong d'une droite et il paraît raisonnable, si l'on veut prévoir la concentration du dioxyde d'azote NO_2 en fonction de celle du moxyde d'azote NO , de poser une formule $y = ax + b + u$ où u est une variable d'erreur. Les coefficients a et b sont obtenus par la méthode des moindres carrés, c'est à dire choisis de façon à rendre minimale la somme $\sum(u_i)^2$. La droite des moindres carrés est définie par l'équation:

$$y = 2,0158 + 13,514$$

Elle passe par le point "centre de gravité" de coordonnées:

$$\bar{x} = 7,4 \quad \text{et} \quad \bar{y} = 28,5$$

On définit la covariance entre les caractères x et y par:

$$s_{xy} = \frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

On montre alors que le **coefficient de corrélation linéaire** r entre les deux caractères s'obtient par la formule:

$$r_{xy} = \frac{s_{xy}}{s_x s_y}$$

où s_x , et s_y sont respectivement les écart-types des caractères x et y . Ce coefficient est un nombre compris entre -1 et +1 ($-1 \leq r \leq +1$). Il mesure en quelque sorte la dispersion du nuage de points autour de la droite de régression: plus sa valeur absolue est proche de 1 et plus les points sont "proches" de la droite. A la limite s'il est égal exactement à -1 ou +1, tous les points sont sur la droite. On dit alors que les deux caractères sont bien corrélés. Si on connaît la valeur d'un caractère, on pourra prévoir la valeur de l'autre à l'aide de l'équation de la droite de régression. S'il est voisin de 0, les points seront disposés de façon aléatoire autour de la droite et le nuage de points n'aura pas la forme oblongue qu'il aurait s'il était voisin de 1. Ce nombre mesure en quelque sorte le "degré de dépendance" entre les deux caractères. Quant au signe de r , s'il est positif, la droite de régression est croissante, c'est à dire que si l'un des caractères croît, l'autre croît. S'il est négatif la droite est décroissante et les deux caractères varient en sens contraire.

Dans notre cas la covariance entre les concentrations en monoxyde et dioxyde d'azote est de $s_{xy} =$ et le coefficient de corrélation $r =$. Les deux concentrations sont assez bien corrélés.

4.2 Objet de l'analyse

Les données peuvent être analysées selon **plusieurs points de vue**. La recherche des **ressemblances** ou des **différences** entre **individus** peut être un des objets de l'analyse: on considère

que deux individus se ressemblent lorsque leurs profils selon les différents caractères sont voisins. Il est possible à l'aide d'une méthode factorielle de représenter ces **proximités** entre individus sur un **graphique**. Les méthodes de classification permettent de les regrouper en **catégories homogènes**. On pourrait aussi regrouper entre eux les pics d'ozone de la journée d'une part et les pics d'ozone de la nuit d'autre part. La description des **relations entre caractères** peut être un autre objet de l'analyse. Deux caractères sont considérés comme **liés** ou **corrélés** s'ils varient de la même façon sur les différents individus. On peut par exemple **privilégier** un ou plusieurs caractères et chercher à expliquer ses variations en fonction de celle des autres. Lorsque tous les caractères jouent un rôle identique on cherche uniquement à mettre en évidence les **groupes de caractères** soit corrélés, soit indépendants.

Pour cela, on plonge les individus et les variables dans des **espaces géométriques** et on transforme les données pour les visualiser dans un plan ou les classer en groupes homogènes et ceci tout en perdant le minimum d'information. Cette approche multidimensionnelle a connu depuis son apparition opérationnelle une multitude d'applications dans tous les domaines où l'observation de phénomènes complexes est nécessaire. L'Analyse en Composantes Principales nous paraît donc bien adaptée à l'étude de grands tableaux de données et plus particulièrement en pollution atmosphérique où les réseaux de surveillance fournissent des quantités impressionnantes de mesures et où les phénomènes et réactions chimiques sont si complexes

4.3 Présentation de la méthode

L'Analyse en Composantes Principales a donc pour objet la **description des données** contenues dans un tableau **individus-caractères**: p caractères sont mesurés sur n individus (Tableau 1). La méthode nous permettra d'introduire les importantes notions d'**espace des individus** et d'**espace des caractères**.

Lorsqu'il n'y a que **deux caractères** x^1 et x^2 (ici NO et NO_2 respectivement), il est facile de représenter, sur un **graphique plan**, l'ensemble des données: chaque individu e_i (ou Pic d'ozone P_i) est alors un point ayant deux coordonnées x_{i1} et x_{i2} et le simple examen visuel de l'allure du nuage permet d'étudier l'**intensité de la liaison** entre les deux caractères x^1 et x^2 et de repérer les individus ou groupes d'individus présentant des caractéristiques voisines.

S'il ya trois caractères, l'étude visuelle est encore possible en faisant de la géométrie dans l'espace. Mais dès que le nombre p de caractères devient supérieur ou égal à 4, cela devient impossible. Ainsi dans le tableau 1, chaque *Pic* représente un individu décrit par 7 caractères. Les 27 *Pics* forment un nuage "peu visible" dans un espace à 7 dimensions, puisqu'il y a 7 coordonnées.

Supposons que l'on veuille quand même représenter nos 27 individus sur un graphique plan. Ce que l'on verra sur le dessin sera une représentation déformée de la configuration exacte: les distances entre les 27 individus sur le plan ne peuvent pas être toutes égales aux distances entre les 27 individus dans l'espace complet à 7 dimensions. Il y aura forcément des distorsions que l'on cherchera à rendre minimum.

Pour déterminer ce plan que l'on appelle **plan principal**, il suffit de trouver deux droites Δ_1 et Δ_2 . La **méthode** consiste alors à chercher tout d'abord Δ_1 telle que la dispersion des projections du nuage de points sur cet axe soit la plus grande possible autour du centre de gravité g (On montre que l'axe Δ_1 passe toujours par le centre de gravité g du nuage de points). Ceci équivaut à chercher l'axe Δ_1 passant le plus "près" possible des points ou encore que la variance des projections du nuage soit la plus grande possible. On cherchera ensuite un deuxième axe Δ_2 perpendiculaire à Δ_1 et tel que la variance des projections du nuage de points soit également la plus grande possible. On peut continuer en dehors du plan et on trouvera $\Delta_3, \Delta_4, \dots, \Delta_p$ perpendiculaires entre eux: les Δ_i sont les **axes principaux**.

En projetant e_i qui avait pour coordonnées initiales $(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip})$ sur les axes principaux, on obtient de nouvelles coordonnées $(c_{i1}, c_{i2}, \dots, c_{ip})$. On construit ainsi de nouveaux caractères (c^1, c^2, \dots, c^p) que l'on appelle **composantes principales**. Chaque composante c^k , qui n'est autre que la liste des coordonnées des 27 individus sur l'axe Δ_k , est une **combinaison linéaire** des caractères initiaux:

$$c^k = u_{1k} \cdot x^1 + u_{2k} \cdot x^2 + \dots + u_{pk} \cdot x^p$$

Les coefficients $(u_{1k}, u_{2k}, \dots, u_{pk})$ forment le k -ième **facteur principal** u^k . L'**Analyse en composantes principales** est donc une **méthode factorielle** car elle permet la construction de **nouveaux caractères synthétiques** obtenus en combinant les caractères initiaux au moyen de **facteurs**. C'est une méthode linéaire car il s'agit de combinaisons linéaires.

L'utilisation des notions de combinaisons linéaires, de distance, de projection conduit alors à raisonner selon le modèle suivant: on considère que les **individus** et les **caractères** sont des **éléments de deux espaces vectoriels euclidiens à p et n dimensions** respectivement. Les outils mathématiques utilisés seront donc ceux de l'algèbre linéaire et du calcul matriciel.

Comment calculer la **distance entre deux individus**, entre **deux variables**? Comment **résumer les caractéristiques du tableau de données**? Telles sont les préoccupations du paragraphe suivant.

4.4 Géométrie des caractères et des individus

4.4.1 Résumés numériques

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, on résume séparément chacun des p caractères numériques x^j par sa moyenne \bar{x}^1 et son écart type s_j . L'individu, en général fictif, dont les caractéristiques auraient pour valeurs leur moyennes respectives, s'appelle le **centre de gravité du nuage g**

$$g = (\bar{x}^1, \bar{x}^2, \dots, \bar{x}^p)$$

Dans notre exemple du tableau 1, g serait un *Pic* d'ozone moyen correspondants aux concentrations mesurées: $NO =$, $NO_2 =$, $NO_x =$, $V =$, $DV =$, $O_3 =$. Les poids des différents *Pics* sont tous égaux à $\frac{1}{7}$. Les écarts types des 7 caractères sont ici: $s_1 =$, $s_2 =$, $s_3 =$, $s_4 =$, $s_5 =$, $s_6 =$, $s_7 =$

Les **liaisons** entre les p caractères pris deux à deux sont résumés par leur **covariances** s_{jk} ou plutôt par leur **coefficients de corrélation** r_{jk} , soit en tout $\frac{p(p-1)}{2}$ coefficients à calculer.

L'ensemble des variances et des covariances est regroupé dans un tableau V appelé **matrice de variance des p caractères** où le terme situé à l'intersection de la j -ième ligne et de la k -ième colonne est la covariance s_{jk} . Les termes diagonaux sont alors les variances s_j^2 des p caractères.

$$V = \begin{bmatrix} s_{11} & s_{12} & \dots & s_{1p} \\ & s_{22} & \dots & \dots \\ & & \dots & \dots \\ & & & s_{pp} \end{bmatrix}$$

De même l'ensemble des coefficients de corrélation est regroupé dans une matrice de corrélation R dont les termes diagonaux valent 1 puisque $r(x^j, x^j) = 1$

$$R = \begin{bmatrix} 1 & r_{12} & \dots & r_{1p} \\ & 1 & \dots & \dots \\ & & \dots & \dots \\ & & & 1 \end{bmatrix}$$

R et V sont des matrices carrées, d'ordre p , symétriques car $s_{jk} = s_{kj}$ et $r_{jk} = r_{kj}$. On pourra donc se contenter d'écrire seulement la moitié des termes de ces matrices. Si on note $D_{\frac{1}{s}}$ la matrice diagonale suivante:

$$D_{\frac{1}{s}} = \begin{bmatrix} \frac{1}{s_1} & & & 0 \\ & \frac{1}{s_2} & & \\ & & \dots & \\ 0 & & & \frac{1}{s_p} \end{bmatrix}$$

On a la relation matricielle suivante:

$$R = D_{\frac{1}{s}} V D_{\frac{1}{s}}$$

Ainsi la matrice de corrélation des 7 caractères de notre exemple est:

$$R = \begin{array}{c} \begin{matrix} NO \\ NO_2 \\ NO_x \\ T \\ V \\ DV \\ O_3 \end{matrix} \end{array} \begin{bmatrix} NO & NO_2 & NO_x & T & V & DV & O_3 \\ \begin{matrix} 1 & 0.87 & 0.7782 & 0.3312 & 0.3871 & -0.0216 & 0.2034 \\ 0.87 & 1 & 0.8169 & 0.4395 & 0.2010 & 0.0886 & 0.2414 \\ 0.7782 & 0.8169 & 1 & 0.2404 & 0.0417 & 0.1127 & 0.4060 \\ 0.3312 & 0.4395 & 0.2404 & 1 & 0.0263 & 0.4128 & -0.1064 \\ 0.3871 & 0.2010 & 0.0417 & 0.0263 & 1 & -0.3184 & -0.0702 \\ -0.0216 & 0.0886 & 0.1127 & 0.4128 & -0.3184 & 1 & 0.1108 \\ 0.2034 & 0.2414 & 0.4060 & -0.1064 & -0.0702 & 0.1108 & 1 \end{matrix} \end{bmatrix}$$

On peut déjà tirer certains renseignements. Ainsi on voit que le coefficient de corrélation entre le dioxyde d'azote NO_2 et le monoxyde d'azote NO est de 0.87. Cette forte valeur positive signifie que durant le mois d'août ces deux concentrations ont varié dans le même sens (quand l'une baisse l'autre baisse, quand l'une croît, l'autre croît) et que la relation entre les deux est presque linéaire. Nous avons tracé plus haut le nuage de points correspondant à ces deux caractères, ce qui confirme ces conclusions. De même NO_x et NO_2 d'une part ainsi que NO_x et NO d'autre part sont assez bien corrélés (respectivement 0.8169 et 0.7782). Comme il y a ici $\frac{p(p-1)}{2} = 21$ coefficients de corrélation différents à considérer, l'étude complète des liaisons deux à deux est un travail de longue haleine. Nous verrons par la suite comment l'Analyse en Composantes Principales nous aidera à simplifier considérablement cette tâche.

On peut exprimer directement de manière simple la matrice de variances V à partir du tableau des données à condition que tous les caractères aient une moyenne nulle. S'il n'en est pas ainsi on transformera chaque caractère x^j en un caractère centré en lui retirant sa moyenne $x^j - \bar{x}^j$. Ceci revient à placer l'origine des axes du nuage des individus au centre de gravité g .

Les coordonnées centrées du *Pic* d'ozone *P27* sont: 3.56 ; 32.48 ; 27 ; -0.46 ; -0.21 ; 12.59 ; -13.15

Si X est le tableau à $n = 27$ lignes et $p = 7$ colonnes des données centrées, on a la relation matricielle:

$$V = X^t D X$$

où X^t est la matrice transposée de X et D la matrice (d'ordre n) diagonale des poids :

$$D = \begin{bmatrix} \frac{1}{n} & & & 0 \\ & \frac{1}{n} & & \\ & & \dots & \\ 0 & & & \frac{1}{n} \end{bmatrix}$$

Nous supposons pour toute la suite que les caractères sont centrés.

4.5 L'espace des individus

Chaque individu étant un point défini par p coordonnées est considéré comme un vecteur d'un espace vectoriel R^p à p dimensions appelé **espace des individus**: on identifie l'individu e_i et le

vecteur e_i de composantes $(x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{ip})$.

4.5.1 Importance de la métrique

Comment mesurer la distance entre deux individus? Cette question primordiale doit être résolue avant toute étude statistique car les résultats obtenus en dépendent dans une large mesure.

En physique, la distance entre deux points de l'espace se calcule facilement par la formule de Pythagore. Il n'en est pas de même en statistique où chaque dimension correspond à un caractère qui s'exprime avec son unité particulière: comment calculer la distance entre deux individus décrits par les trois caractères: $\mu g/m^3$, $^\circ C$, m/s , degrés d'angles? La formule de Pythagore est alors aussi arbitraire qu'une autre. On montre que sous sa forme la plus générale la distance d entre deux individus peut s'écrire:

$$d^2(e_1, e_2) = \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^p m_{kj} (x_{1k} - x_{2k})(x_{1j} - x_{2j})$$

soit en notant M la matrice d'élément m_{kj} :

$$d^2(e_1, e_2) = (e_1 - e_2)^t M (e_1 - e_2)$$

M peut être n'importe quelle matrice symétrique, définie, positive. La formule de Pythagore revient à choisir pour M la matrice unité I . Ceci revient à définir le produit scalaire de deux vecteurs e_1 et e_2 de l'espace des individus par:

$$\langle e_1, e_2 \rangle_M = e_1^t M e_2$$

on dit que l'on a muni l'espace des individus d'une structure euclidienne, la matrice M s'appelle alors la métrique de l'espace. Le produit scalaire de e_1 par lui-même est noté $\|e_1\|_M^2$ et $\|e_1\|_M$ qui est l'analogie de la longueur du vecteur e_1 , s'appelle la M -norme de e_1 .

Les métriques les plus utilisées en ACP sont les métriques diagonales qui reviennent à pondérer les caractères: en particulier on utilise très fréquemment la métrique:

$$M = D \frac{1}{s^2} = \begin{bmatrix} \frac{1}{s_1^2} & & 0 \\ & \frac{1}{s_2^2} & \\ & & \dots \\ 0 & & & \frac{1}{s_p^2} \end{bmatrix}$$

ce qui revient à diviser chaque caractère par son écart type: entre autre avantage, la distance entre deux individus ne dépend plus des unités de mesure puisque les nombres $\frac{x^j}{s_j}$ sont sans dimension. Surtout, cette métrique donne à chaque caractère la même importance quelle que soit sa dispersion: ainsi pour les mesures effectuées du tableau 1, où on constate de grandes différences entre les écarts types, de 0,7169 pour la vitesse du vent à 175,2481 pour le caractère "Ozone", l'utilisation de $M = I$ conduirait à privilégier les valeurs du caractère "Ozone", puisque c'est celui pour lequel les différences entre individus sont les plus fortes, et à négliger les différences entre les autres caractères. La métrique $D_{\frac{1}{s^2}}$ rétablit alors l'équilibre entre les caractères en donnant à tous la variance 1.

En caractères centrés réduits le premier *Pic* d'ozone est représenté par le point de coordonnées: (2,8 ; 2,8 ; 0 ; 1,9 ; 2,4 ; -0,5 ; -0,9)

4.5.2 Comment calculer les coordonnées des individus sur un nouvel axe

Considérons le système d'axes orthonormés représentant les caractères initiaux x^1, x^2, \dots, x^p . En projetant les individus sur une droite quelconque Δ on crée un nouveau caractère c dont les valeurs c_1, c_2, \dots, c_n sont les mesures algébriques des projections des points e_i sur cette droite.

figure

Soit a le vecteur unitaire de Δ , de M -norme 1. La mesure algébrique c_1 de la projection de l'individu e_1 est alors égale au produit scalaire de e_1 par a :

$$c_1 = e_1^t M a = (Ma)^t e_1$$

car M est symétrique. En posant $u = Ma$ on peut écrire que la composante c_1 de e_1 sur Δ vaut $u^t e_1$ soit

$$c_1 = \sum_{j=1}^p u_j x_{1j}$$

Le caractère c dont les valeurs sont les n coordonnées c_1, c_2, \dots, c_n s'obtient alors directement par la formule:

$$c = Xu$$

c est donc une combinaison linéaire des p caractères initiaux au moyen des facteurs u . Si $M = I$ il y a égalité entre le facteur u et le vecteur unitaire a . Puisque l'axe Δ passe par le centre de gravité g du nuage, le caractère c est un caractère centré.

On appelle inertie totale du nuage de points la moyenne des carrés des distances des n points au centre de gravité, c'est à dire à l'origine: Inertie

$$S = \sum_i p_i \|e_i\|_M^2 = \sum_i p_i {}^t e_i M e_i$$

Cette quantité caractéristique du nuage mesure d'une certaine manière l'éloignement des points par rapport à leur centre de gravité, c'est à dire la dispersion globale du nuage. Une inertie nulle ou voisine de zéro signifie que tous les individus sont identiques ou presque et sont confondus avec leur centre de gravité g .

4.6 L'espace des caractères

Chaque caractère x^j est en fait une liste de n valeurs numériques: on le considèrera comme un vecteur x^j d'un espace à n dimensions appelé **espace des caractères** et noté R^n (dans notre cas il s'agit de R^{27}).

4.6.1 La métrique

Pour étudier la proximité des caractères entre eux il faut munir cet espace d'une métrique, c'est à dire trouver une matrice d'ordre n définie positive symétrique. Ici il n'y a pas d'hésitation comme pour l'espace des individus et le choix se porte sur la matrice diagonale des poids D pour les raisons suivantes:

Le produit scalaire de deux caractères x^j et x^k n'est autre que la covariance s_{jk} car les caractères sont centrés:

$$s_{jk} = \langle x^j, x^k \rangle_D = {}^t x^j D x^k = \sum_{i=1}^n p_i x_{ik} x_{ij}$$

La norme d'un caractère $\|x^j\|_D$ est alors:

$$s_j^2 = \|x^j\|_D^2$$

en d'autres termes la longueur d'un caractère est égale à son écart type.

Dans un espace euclidien on définit l'angle θ entre deux facteurs par son cosinus qui est égal au quotient du produit scalaire par le produit des normes des deux vecteurs:

$$\cos \theta_{jk} = \frac{\langle x^j, x^k \rangle}{\|x^j\| \|x^k\|} = \frac{s_{jk}}{s_j s_k}$$

Le cosinus de l'angle entre deux caractères centrés n'est donc autre que le coefficient de corrélation linéaire.

Si dans l'espace des individus on s'intéresse aux distances entre points, dans l'espace des caractères on s'intéresse plutôt aux angles en raison de la propriété précédente.

4.6.2 Caractères engendrés par le tableau des données

Si x^1, x^2, \dots, x^p sont les caractères mesurés sur les n individus, on peut en déduire de nouveaux caractères par combinaison linéaire du type:

$$c = u_1 x^1 + u_2 x^2 + \dots + u_p x^p$$

Nous avons vu précédemment que ceci revient à choisir un nouvel axe dans l'espace des individus.

L'ensemble de tous les caractères que l'on peut fabriquer par un tel procédé forme un sous espace vectoriel W de l'espace des caractères. S'il n'existe aucune relation linéaire entre les caractères x^j , ce sous espace est de dimension p , si non il est de dimension inférieure. Dans notre exemple $\dim W = 7$.

Nous avons vu que tout caractère c , combinaison linéaire des caractères de départ, peut s'obtenir par la formule $c = Xu$, u est le facteur associé à c .

Il est alors facile d'en déduire sa variance:

$$s_c^2 = {}^t c D c = {}^t u {}^t X D X u$$

$$s_c^2 = {}^t u V u$$

4.7 Recherche des axes facteurs principaux et des composantes principales

Le premier axe principal Δ_1 a pour propriété de rendre maximale la moyenne des carrés des distances entre les projections des points du nuage.

figure

Ceci équivaut à rendre maximale l'inertie des projections qui vaut $\sum p_i c_i^2$, où les c_i sont les mesures algébriques des projections des e_i sur Δ . Δ_1 est l'axe d'allongement principal du nuage en ce sens que, sur cet axe, les c_i sont le plus dispersés possible: en d'autres termes c est combinaison linéaire des x^j de variance maximale. Nous pouvons considérer deux cas: le cas général où la métrique M est quelconque et le cas où M est égale à la métrique $D_{\frac{1}{s^2}}$.

1) Cas général: M quelconque

Pour trouver l'axe principal, il faut rechercher son vecteur a tel que la variance $s_c^2 = {}^t u V u$ soit maximale avec la contrainte que a soit unitaire c'est à dire $\|a\|^2 = \langle a, a \rangle = {}^t a M a = 1$. Pour cela on définit le Lagrangien $L(a)$ par la relation:

$$L(a) = {}^t u V u - \lambda ({}^t a M a - 1) = {}^t a^t M V M a - \lambda ({}^t a M a - 1)$$

La solution cherchée est obtenue en résolvant le système des deux équations à l'inconnue a suivant:

$$\frac{dL(a)}{da} = 0$$

$${}^t a M a - 1 = 0$$

où $\lambda \in R$ est un nombre réel. Soit:

$$2(MVM)a - 2\lambda Ma = 0$$

$$MV(Ma) = \lambda(Ma)$$

$$MVu = \lambda u$$

Cette dernière formule montre que les **facteurs principaux** u sont les vecteurs propres de la **matrice** MV correspondant aux valeurs propres λ et que leur nombre est $p = 7$ puisque la matrice MV est d'ordre p . Si on multiplie à gauche l'avant dernière relation par ${}^t a$, on trouve:

$$a^t M V M a = \lambda ({}^t a M a)$$

Or ${}^t a M a = 1$, d'où:

$$\lambda = a^t M V M a = s_c^2$$

Les valeurs propres λ sont donc les variances ou les inerties des axes principaux correspondants et sont toutes positives. On les classera par ordre d'importance décroissante. Puisque $u = M a$, la relation $M V u = \lambda u$ s'écrit: $M V M u = \lambda M a$. Or M est inversible et donc nous pouvons simplifier par M :

$$V M a = \lambda a$$

Les axes principaux ont pour vecteurs directeurs les vecteurs a . Ces derniers sont donc, les vecteurs propres de la matrice $V M$. Quant aux composantes principales nous pouvons écrire: $M V = M ({}^t X D X)$ et $M ({}^t X D X) u = \lambda u$, soit en multipliant à gauche par X , on voit que c est vecteur propre de la matrice $X M^t X D$.

$$(X M^t X D) c = \lambda c$$

2) Cas où $M = D_{\frac{1}{s^2}}$

On démontre que pour toute matrice symétrique définie positive M il existe une matrice unique T , triangulaire supérieure telle que $M = {}^t T T$. Le produit scalaire des deux vecteurs e_1 et e_2 s'écrit:

$$\langle e_1, e_2 \rangle_M = {}^t e_1 M e_2 = {}^t e_1^t T T e_2 = ({}^t T e_1) (T e_2) = \langle T e_1, T e_2 \rangle_I$$

Tout se passe donc comme si on avait transformé les données par la matrice T et utilisé ensuite le produit scalaire ordinaire. Ceci revient à remplacer le tableau de données X par $Y = X^t T$ et à prendre comme métrique la matrice unité I .

Si on choisit pour métrique $M = D_{\frac{1}{s^2}}$, alors $D_{\frac{1}{s^2}} = D_{\frac{1}{s}} D_{\frac{1}{s}}$ et donc ${}^t T = D_{\frac{1}{s}} = T$

La matrice Y s'obtient en divisant chacun des caractères de la matrice centrée X par son écart type. Elle est appelée la matrice centrée réduite. On notera V_y sa matrice de variance-covariances. Nous avons alors:

$$V_y = {}^t Y D Y = (X {}^t T) D (X {}^t T) = {}^t T V T = D_{\frac{1}{s}} V D_{\frac{1}{s}} = R$$

où R est la matrice des corrélations. Les axes principaux sont donc les vecteurs propres de la matrice R . Lorsqu'on choisit de diagonaliser la matrice des corrélations R , on dit qu'on effectue une ACP normée contrairement où M est quelconque (ACP non normée).

La somme des valeurs propres $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_p$ est une constante égale à la trace de V_y et de MV : c'est l'inertie totale \mathfrak{S} . Le quotient $\frac{\lambda_k}{\mathfrak{S}}$ est appelé part d'inertie (ou de variance) expliquée par l'axe $n^\circ k$. La quantité $\frac{(\lambda_1 + \lambda_2)}{\mathfrak{S}}$ ou part d'inertie cumulée des deux premiers axes, mesure l'aplatissement du nuage sur le plan principal. Plus cette part est grande, et meilleure est la représentation du nuage sur ce plan.

Le nombre de valeurs propres non nulles donne la dimension de l'espace dans lequel sont réellement les observations. Avec $M = D_{\frac{1}{s^2}}$, les composantes principales sont les caractères les plus liés aux x^j au sens où $\sum_{j=1}^p r^2(c, x^j)$ est maximal.

4.8 Les résultats et leur interprétation

Les phases de calcul sont effectuées automatiquement par le programme de IACP []. Nous avons choisi pour analyser le tableau des données la métrique $D_{\frac{1}{s^2}}$, ce qui revient à centrer et réduire les 7 caractères (ACP normée). Les facteurs principaux s'obtiennent donc en diagonalisant la matrice des corrélations R .

4.8.1 Valeurs propres, facteurs et composantes principales

On trouve au moyen du programme d'ACP []:

val. propres	inertie %	inertie cumulée %
3,00	42,90	42,90
1,51	21,58	64,49
1,20	17,10	81,58
0,64	9,14	90,72
0,40	5,78	96,50
0,14	2,04	98,54
0,10	1,46	100,00

La somme des valeurs propres est égale au nombre de caractères puisque $M = D_1/s^2$, soit ici 7. Les deux premières valeurs propres représentent environ 64% de l'inertie, nous résumerons les données par les deux premières composantes principales. Si R ne contient que des termes peu différents de zéro, il ne faut pas s'attendre à trouver des valeurs propres très élevées/ on ne peut réduire efficacement le nombre de caractères que si ceux-ci étaient très corrélés. En fait, seul l'examen de la signification des composantes principales, et surtout l'expérience, permettant de savoir quelles sont les composantes à conserver.

Les deux premiers vecteurs propres v_1 et v_2 de R sont ici les suivants:

v_1	v_2
-0,5326	-0,1895
-0,5467	-0,0239
-0,5141	0,0237
-0,2797	0,3813
-0,1501	-0,5747
-0,0927	0,6932
-0,2092	0,0820

La somme des carrés de leurs composantes vaut 1 et on peut vérifier que:

$$Rv_i = \lambda_i v_i$$

Pour obtenir les composantes principales c_1 et c_2 on applique la formule

$$c = Y v$$

Ainsi pour le premier *Pic* d'ozone, dont on avait calculé plus haut les valeurs des coordonnées centrées réduites, il suffit de multiplier chaque coordonnée par la composante du premier vecteur propre et en faire la somme, pour obtenir la valeur de c_1 , soit ici -3,6335.

On peut vérifier que c_1 et c_2 sont de moyenne nulle et ont pour variance respectives 65,2099 et 350,0274.

4.8.2 Représentation des individus dans le plan principal

	c_1	c_2		c_1	c_2
P_1	3.6335	1.6675	P_{15}	-2.0223	0.6555
P_2	-0.4252	0.6012	P_{16}	-1.6625	0.9515
P_3	-0.4431	-0.9680	P_{17}	-0.4294	-1.8901
P_4	-0.0945	-2.8655	P_{18}	3.5916	0.4692
P_5	-0.6976	-1.5311	P_{19}	2.5556	0.3855
P_6	3.0267	1.1165	P_{20}	0.2226	0.3179
P_7	0.6452	-3.0992	P_{21}	0.0238	0.7032
P_8	-0.2866	1.0279	P_{22}	-1.5591	0.9034
P_9	-0.37	-0.1748	P_{23}	0.5430	-1.4403
P_{10}	-2.1184	0.4218	P_{24}	1.7315	0.2483
P_{11}	0.9021	-0.1835	P_{25}	-1.5970	0.2303
P_{12}	-1.9995	1.3678	P_{26}	-2.0841	0.71
P_{13}	-1.9801	-1.3846	P_{27}	1.9402	-0.0991
P_{14}	-1.0466	-0.9106			

Les composantes c_1 et c_2 donnent les coordonnées des individus sur le plan principal et on obtient la configuration suivante.(figure 4-2)

La figure obtenue étant une projection il ne faut pas confondre proximités sur le plan principal et proximités dans l'espace, une erreur de perspective est toujours possible comme le montre la figure 4-3.

Pics d'ozone (mois d'août 2002)

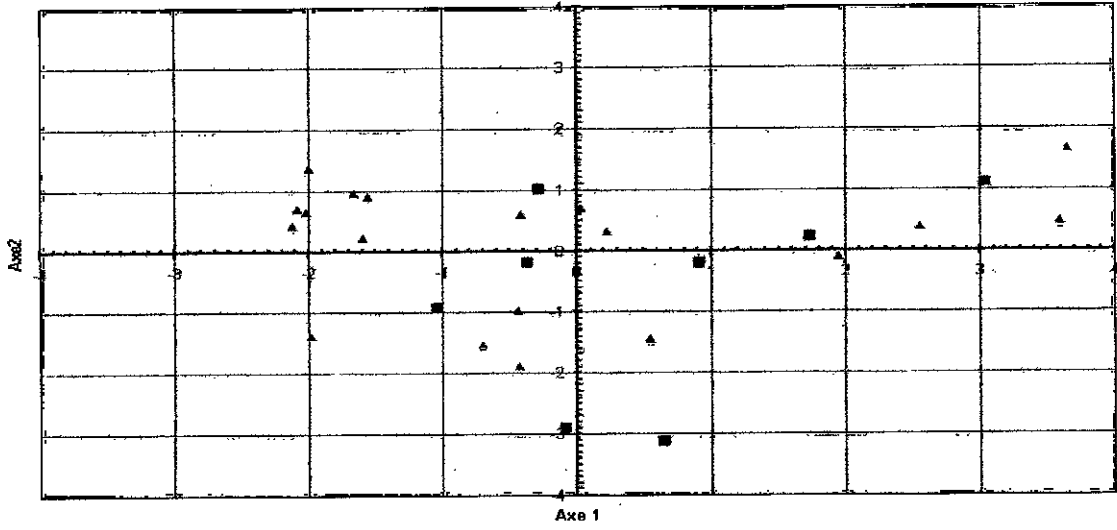


Figure 4-2: ■-Pics de la journée ▲-Pics de la nuit

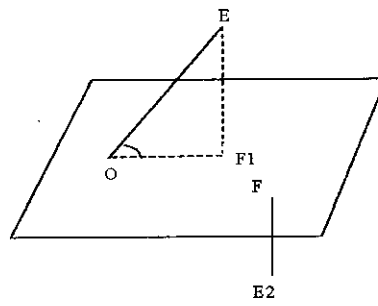


Figure 4-3:

Il faut donc examiner la qualité de la représentation de chaque point : ceci se fait en considérant l'angle θ entre le vecteur e_i et sa projection f_i . Le critère de qualité communément utilisé est carré du cosinus de l'angle avec le plan: un cosinus égal à 1 indique que e_i et f_i sont confondus; un cosinus voisin de zéro doit mettre en garde l'utilisation contre toute conclusion hâtive, sauf si e_i est à une distance faible du centre de gravité.

Dans notre exemple on trouve les valeurs suivantes.

P	P_1	P_2	P_3	P_4	P_5	P_6	P_7	P_8	P_9
$\cos^2 \theta$	0.748	0.548	0.828	0.973	0.865	0.941	0.953	0.618	0.349
P	P_{10}	P_{11}	P_{12}	P_{13}	P_{14}	P_{15}	P_{16}	P_{17}	P_{18}
$\cos^2 \theta$	0.855	0.495	0.763	0.831	0.732	0.973	0.944	0.581	0.959
P	P_{19}	P_{20}	P_{21}	P_{22}	P_{23}	P_{24}	P_{25}	P_{26}	P_{27}
$\cos^2 \theta$	0.953	0.485	0.407	0.949	0.767	0.546	0.625	0.887	0.850

Dans l'ensemble presque tous les points sont bien représentés sauf peut être les pics P_9 et P_{21} (un cosinus carré de 0.3 correspond à un angle de 57°)

Lorsque de nombreux points sont mal représentés c'est en général parceque l'inertie du plan principales suivantes et regarder les plan principaux définis par les axes .

4.8.3 L'interprétation des composantes principales et des axes principaux

Quelle signification concrète donner à des caractères qui sont des combinaisons linéaires des caractères de départ? C'est sans doute un des points les plus délicats de l' Analyses de Données. Deux approches doivent généralement être utilisées: on considère, d'une part, les corrélations avec les caractères initiaux et, d'autre part, des individus typiques.

4.8.4 Le cercle des corrélations

Le calcul des corrélations entre les composantes principales et les caractères initiaux est très simple à effectuer, dans le cas de la métrique $D_{\frac{1}{s^2}}$: on montre que le coefficient de corrélation linéaire entre x^j et c^k est égal à la j-ème composante du k-ième vecteur propre v_k multipliée par $\sqrt{\lambda_k}$. On en déduit que la somme des carrés des corrélation de c^k avec x^j vaut λ_k . On trouve ici.

	$r(c_1; x^j)$	$r(c_2; x^j)$
<i>NO</i>	-0.9230	-0.2329
<i>NO₂</i>	-0.9474	-0.0294
<i>NO_x</i>	-0.8910	0.0292
<i>T°</i>	-0.4847	0.4687
<i>V</i>	-0.2501	-0.7064
<i>DV</i>	-0.1607	0.8520
<i>O₃</i>	-0.3625	0.1008

Si on représente chaque caractère par un point dont les coordonnées sont ses corrélations avec c_1 et c_2 , les caractères initiaux s'inscrivent alors à l'intérieur d'un cercle de rayon 1 appelé cercle de corrélations car c_1 et c_2 étant non corrélées on montre que:

$$r^2(c_1; x^j) + r^2(c_2; x^j) \leq 1$$

L'examen de cette figure permet d'interpréter les coposantes principales et de repérer rapidement les groupes de caractères liés entre eux ou opposés, à condition toutefois que les points soient proches de la circonférence. Cette représentation joue pour les caractères le même rôle que le plan principal pour les individus: On montre en effet que l'on obtient exactement cette figure en projetant dans l'espace des caractères, les caractères centrés réduits sur le plan engendré par c_1 et c_2 .

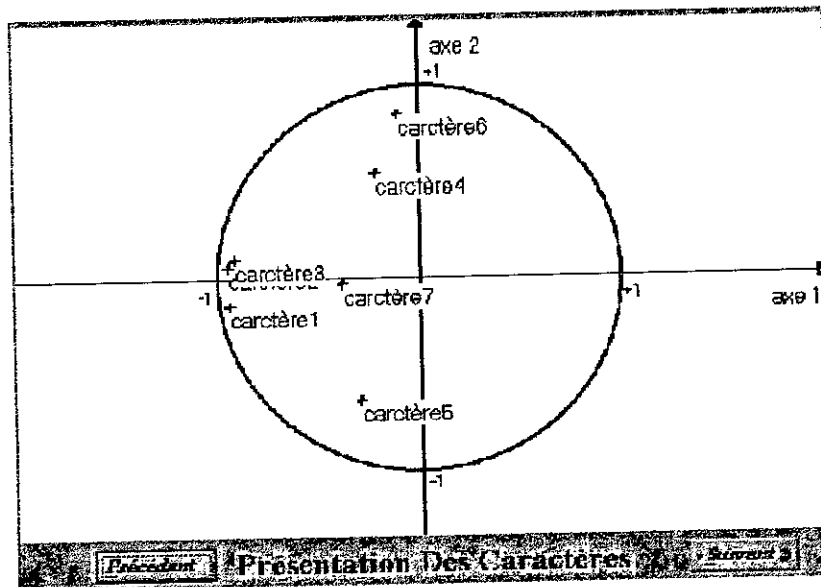


Figure 4-4:

4.9 Resultats et discussion

4.9.1 Pics de la journée

Résultats

corrélation entre le O_3 et les paramètres chimiques et météorologique à BEN-AKNOUN (Tableau 4-2)

Mois	NO_x	NO_2	NO	T°	VV	DV
juillet/2002	0.6390	0.6365	0.6227	0.1673	0.0307	0.4302
août/2002	0.5955	0.6617	0.3982	-0.3639	0.4983	-0.1469
septembre/2002	-0.2196	-0.3362	-0.3359	0.6489	-0.2726	-0.0944
octobre/2002	-0.6379	-0.6446	-0.5305	-0.0424	0.1870	-0.3110

corrélation entre le O_3 de BEN-AKNOUN et les NO_x de les autres stations (Tableau 4-3)

Mois	ELHAMMA	1 ^{er} MAI	BABELOUED
juillet/2002	-0.7943	-	-0.7301
août/2002	0.6343	-	0.1140
septembre/2002	0.2537	-0.1587	-0.2566

corrélation entre le O_3 de BEN-AKNOUN et l'humidité d'EL-HAMMA

Mois	HU
juillet/2002	0.5947
août/2002	-0.2237
septembre/2002	-0.3045

Discussion

Mois	Paramètres chimiques	Paramètres météorologiques
juillet 2002	NO_x bonne positive NO_2 bonne positive NO bonne positive	DV bonne positive
août 2002	NO_x bonne positive NO_2 bonne positive NO faible positive	VV bonne positive
septembre 2002	NO_2 faible négative NO faible négative	T° bonne positive
octobre 2002	NO_x bonne négative NO_2 bonne négative NO bonne négative	DV faible négative

corrélation entre le O_3 de BENAKNOUN et les NO_x de les autres stations et l'humidité d'ELHAMMA (Tableau 4-5)

Mois	ELHAMMA	1 ^{er} MAI	BABELOUED
juillet/2002	<i>HU</i> bonne positive <i>NO_x</i> tres bonne négative	–	<i>NO_x</i> tres bonne négative
août/2002	<i>NO_x</i> bonne positive	–	pas de corrélation
septembre/2002	pas de corrélation	pas de corrélation	pas de corrélation

Commentaires

A BEN-AKNOUN, les oxydes d'azote influent favorablement la formation d'ozone durant la période estivale. Nous assistons à une transformation de *NO* en *NO₂* dont l'effet a pour conséquence un accroissement du niveau d'ozone via d'autres paramètres physiques et chimiques.

En automne, la variation du niveau d'ozone subit une influence inverse de la part des *NO_x* notamment au mois d'octobre. Le taux des *NO* doit être tellement important en cette période de haut trafic automobile que les émissions des *NO_x* font baisser les teneurs d'ozone.

La direction du vent semble adopter un comportement similaire, autrement dit, en été elle évolue dans le même sens que l'ozone alors qu'en automne, elle a tendance à varier légèrement en sens inverse.

Pour le mois d'août, la vitesse du vent favorise la formation d'ozone, alors qu'au mois de septembre, celle ci dépend essentiellement de la température.

Si nous comparons les différentes stations, EL- HAMMA présente une variation d'ozone allant dans le même sens que les *NO_x* et l'humidité en été. En hiver et dans les autres sites étudiés, les *NO_x* n'ont pas d'influence sur la production d'ozone.

Il faut rappeler que l'ozone est mesuré à BEN-AKNOUN et il est fort probable que dans ces conditions, il est difficile d'établir une relation entre un taux d'ozone enregistré à Ben Aknoun et une teneur des *NO_x* mesurée au niveau d'un autre site.

El Hamma, du fait de sa situation géographique et présentant une humidité plus saine (brise de mer) révèle un comportement plus proche des hypothèses rencontrées dans la littérature.

Les teneurs en *COVNM* (*COV* non méthaniques) sont plus élevées en atmosphères urbaine et industrielle et les radicaux *OH* les oxydent de manière variable selon leur réactivité, ce qui produit des intermédiaires très réactifs, de type *RO₂*, appelés radicaux peroxydes, qui court-

circuissent l'oxydation du NO par l' O_3 et permettent à l' O_3 de s'accumuler :



4.9.2 Pics de la nuit

Résultats

corrélation entre le O_3 et les paramètres chimiques et météorologiques à BEN-AKNOUN **Tableau 4-5**

Mois	NO_x	NO_2	NO	T°	VV	DV
juillet 2002	0.1096	0.0805	0.1397	0.3928	0.4256	-0.3794
août 2002	0.4375	0.1999	0.1270	-0.0633	-0.2926	0.0801
septembre/2002	0.0605	0.1142	0.083	0.3692	-0.2141	0.4621

Tableau 4-6 corrélation entre le O_3 de BEN-AKNOUN et les NO_x de les autres stations

Mois	ELHAMMA	1 ^{er} MAI	BABELOUED
juillet 2002	0.0805	-	0.4947
août 2002	-0.2787	-	-0.0397
septembre 2002	-0.1057	-0.0259	-0.1096

Tableau 4-7 corrélation entre le O_3 de BEN-AKNOUN et l'humidité d'EL-HAMMA

Mois	HU
juillet 2002	0.0172
août 2002	0.1357
septembre 2002	-0.0626

Discussion

Mois	Paramètres chimique	Paramètres météorologique
juillet 2002	pas de corrélation	T° bonne positive VV bonne positive
août 2002	NO_x bonne positive	pas de corrélation
septembre 2002	pas de corrélation	T° bonne positive DV bonne positive

corrélation entre le O_3 de BEN-AKNOUN et les NO_x de les autres stations et l'umidité d'EL-HAMMA

Mois	ELHAMMA	1 ^{er} MAI	BABELOUED
juillet 2002	pas de corrélation	–	NO_x bonne positive
août 2002	pas de corrélation	–	pas de corrélation
septembre 2002	pas de corrélation	pas de corrélation	pas de corrélation

Commentaire

A la station de BENAKNOUN, les émissions des NO_x favorisent la formation d'ozone durant le mois d'août.

Le vent et la température ont une influence positive en juin et en septembre.

En ce qui concerne les autres sites, il n'a été trouvé une corrélation positive qu'au niveau de BABELOUED, au mois de juillet.

Les différents processus photochimiques sont établis en présence de rayonnement, c'est à dire dans la période diurne et donc il en nocturne il est tout à fait concevable, qu'il est difficile d'établir une relation avec les paramètres physicochimiques

La formation d'ozone est induite par la photolyse de NO_2 et met en jeu des composants de la troposphère : $NO/NO_2/O_3$. Il pourrait s'établir un état photostationnaire entre ces trois oxydants sans intervention d'autres espèces chimiques.

L'accumulation d' O_3 s'explique par un mécanisme reconvertissant NO en NO_2 , sans consommer d' O_3 . Cette transformation est tenue par les radicaux peroxy (RO_2) résultant de l'oxydation des composés organiques.

Les réactions chimiques de la troposphère procèdent d'un mécanisme radicalaire. La destruction des radicaux conduit à une diminution de la capacité oxydante atmosphérique et à une réduction de l'intensité des mécanismes de formation d' O_3 . Ces réactions de terminaison sont des réactions de recombinaison avec NO_2 et les réactions de HO_2 et RO_2 entre eux.

Si les teneurs des NO_x dans la troposphère est inférieure à quelques 10ppt, nous assistons à un puits d'ozone et si celles-ci dépassent cette valeur tout en restant inférieures à quelques ppb, nous sommes en présence d'une source d'ozone.

Enfin, si les concentrations sont élevées (supérieures à quelques ppb), l' O_3 s'accumule moins vite quand NOx augmente.

Les corrélations des NOx rencontrées les mois de juillet et d'août, dans le site de BenAknoun trouvent leur justification dans ces réactions photochimiques et sont compatibles avec les teneurs des NOx relevées.

Les mois de septembre et d'octobre présentent des conditions climatiques différentes de celles des mois précédents, associées à une circulation automobile plus dense dans tous les sites étudiés. Les NOx augmentant d'une façon générale, tendent à baisser les niveaux d'ozone, d'où une corrélation négative.

Le même scénario se produit à El Hamma, au mois de juillet où l'humidité par ses radicaux OH favorisent les réactions-photooxydantes et l'accumulation d' O_3 .

La nuit, les paramètres météorologiques ont une influence positive sur la formation et le transport de l'ozone, à l'exception du mois d'août qui est le seul mois à présenter une corrélation positive vis à vis des NOx .

Chapitre 5

Plan d'expériences conventionnels et non conventionnel. Application à l'ozone

Dans le chapitre précédent nous avons essayé de faire apparaître les traits caractéristiques essentiels que l'on pouvait retirer d'un tableau de mesures fournies par un réseau de surveillance de la pollution atmosphérique notamment en ce qui concerne les corrélations entre les différents paramètres chimiques et météorologiques. Dans ce chapitre nous allons privilégier le caractère "ozone" et essayer d'expliquer ses variations en fonction de celle des autres, notamment en fonction des variations du monxyde et du dioxyde d'azote sans se préoccuper des phénomènes chimiques. Pour cela nous avons choisi la **méthode des plans d'expériences** et nous avons pris les résultats du mois d'octobre 2002 où ces trois paramètres sont assez bien corrélés (voir Résultats et discussion du chapitre précédent).

La méthode des plans d'expériences est une méthode relativement récente mais, surtout les scientifiques commencent à découvrir son efficacité pour l'étude de systèmes de type "**boîte noire**" où on ne s'intéresse qu'aux variables d'entrée ou **facteurs** et aux variables de sorties appelées **réponses**, sans se préoccuper des lois physiques ou chimiques qui régissent le comportement de ce système. Les facteurs prennent des valeurs appelées **niveaux**. Une combinaison de ces valeurs permet de réaliser une **expérience** (ou **essai**) sur le système et de

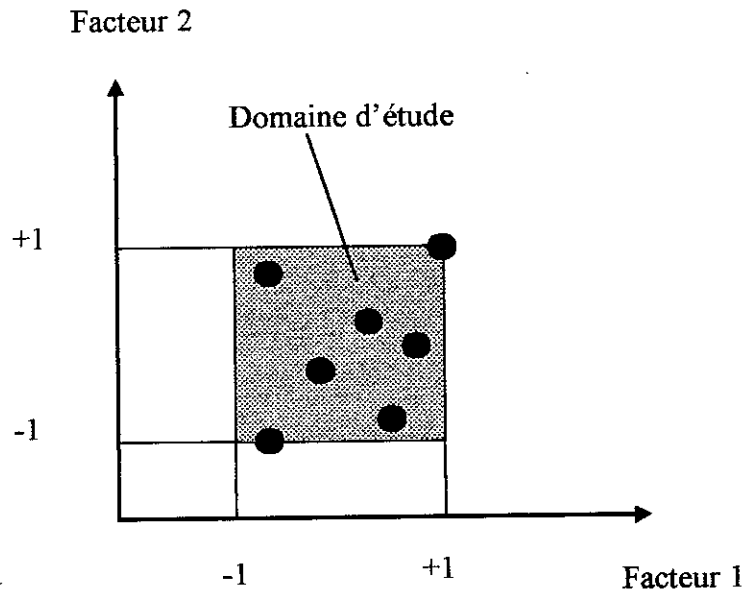


Figure 5-1:

déterminer la réponse correspondante. En général un facteur varie dans un domaine délimité par une borne inférieure ou **niveau bas** (noté -1) et une borne supérieure ou **niveau haut** (noté +1). Si nous avons k facteurs, la réunion des domaines de variation de chaque facteur définit le domaine d'étude. Ce domaine d'étude est la partie de l'**espace expérimental multidimensionnel** R^k que l'expérimentateur a retenu pour faire ses essais. Une étude, c'est à dire un ensemble d'expériences bien définies, est représentée par une série de points disposés dans le domaine d'étude. La figure 10 donne une représentation géométrique d'une expérimentation dans le cas où nous n'avons que deux facteurs (domaine d'étude et points expérimentaux). Si nous avons trois facteurs le domaine d'étude est un cube et si le nombre de facteurs k est supérieur à 3 nous aurons un hypercube.

L'objectif de la planification des expériences est d'une part d'**optimiser l'organisation** et le **nombre des essais** ainsi que leur enchaînement au cours d'une expérimentation, de **quantifier l'influence des facteurs** et de leur **interaction** sur la réponse. Dans une deuxième étape, elle permet de **rechercher le lien** existant entre la grandeur d'intérêt y et les facteurs qui peuvent modifier sa valeur, c'est à dire de trouver une relation de la forme:

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_k)$$

L'intérêt du **modèle** ainsi trouvé est de permettre de faire des **prévisions** du comportement du système en des points pris à l'intérieur du domaine d'étude.

Les manuels, les logiciels et la plupart des articles consacrés aux plans d'expériences présentent les plans comme des grilles qu'il faut respecter. Les niveaux des facteurs sont fixés par avance à des valeurs bien définies. Les expériences sont ensuite réalisées, le modèle établi et l'analyse effectuée. Malheureusement, dans la réalité de l'expérimentation, il arrive souvent que l'on ne puisse pas respecter le plan idéal. On ne peut pas, pour des raisons pratiques fixer les niveaux des facteurs aux valeurs préalablement définies. Il peut aussi arriver que l'on soit en possession d'une série de résultats expérimentaux ou de mesures qui n'ont pas été obtenus selon un plan d'expériences préétabli, les points expérimentaux étant disséminés de façon aléatoire à l'intérieur du domaine étudié. C'est précisément le cas qui se présente lorsque qu'un réseau de surveillance de la qualité de l'air dispose d'un ensemble mesures effectuées sur différents sites. Dans ce cas, il a été montré [12] que l'on peut utiliser quand même ces résultats, moyennant certaines précautions. On parle alors de **plans non conventionnels**. Nous donnerons ici une solution générale. Elle permet d'évaluer les effets et les interactions que l'on obtiendrait avec une disposition classique des points expérimentaux. Si la position des essais ne s'éloigne pas trop des plans classiques, les erreurs sur les coefficients du modèle sont faibles et les réponses prédites sont, dans la plupart des cas, tout à fait acceptables. Si la position des essais s'éloigne des plans classiques, les erreurs peuvent être importantes. Dans ce cas, il est essentiel de calculer les erreurs de chaque coefficient.

Pour étayer cette approche à l'aide des plans d'expériences, nous allons d'abord rappeler la méthode classique de calcul des effets et des interactions pour les plans conventionnels en nous appuyant sur un exemple simple ne comportant que deux facteurs et pris dans l'ouvrage de Goupy (J.) [13]. Puis nous traiterons le cas où les points expérimentaux sont décalés par rapport aux dispositions classiques. Nous montrerons alors que la méthode classique n'est plus applicable et que seule la méthode matricielle permet de retrouver les véritables coefficients du modèle. Enfin nous traiterons le cas général du plan non conventionnel qui nous intéresse pour l'ozone.

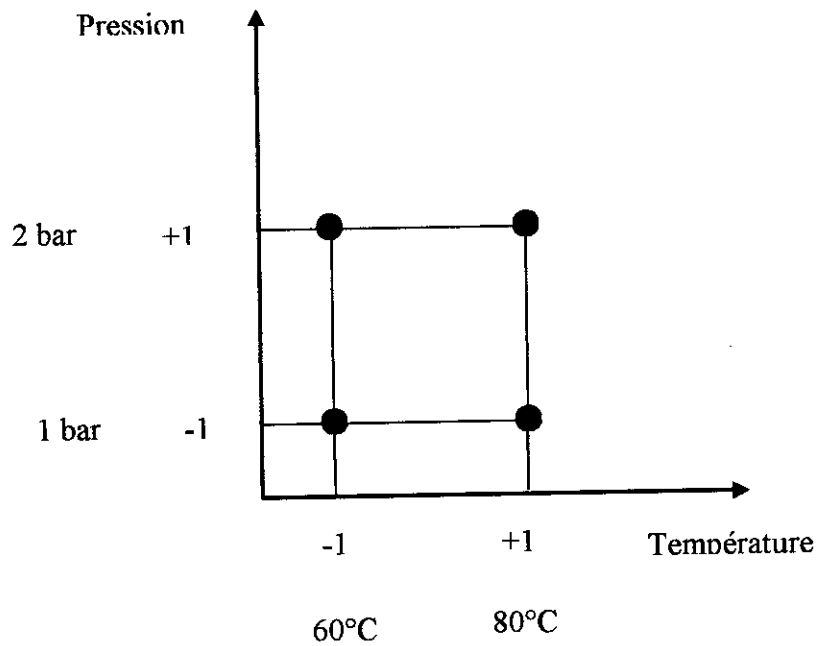


Figure 5-2:

5.1 Plans conventionnels

Exemple

Il s'agit de l'étude d'une réaction chimique catalysée pour laquelle l'expérimentateur cherche à connaître l'influence de la température et de la pression sur le rendement. Il ne réalise que quatre expériences, en ne donnant à chaque facteur que le niveau bas et le niveau haut. Il définit ainsi un domaine d'étude dans lequel les points expérimentaux A(60°C, 1 bar), B(80°C, 1 bar), C(60°C, 2 bar) et D(80°C, 2 bar) sont disposés aux sommets de ce domaine (figure 11)

L'expérimentateur en adoptant cette disposition des essais effectue ce qu'on appelle un **plan factoriel complet** à deux niveaux et deux facteurs noté 2^2 . Il aura à effectuer $2^2 = 4$ essais seulement, correspondant aux 4 combinaisons possibles de ces niveaux. Nous voyons déjà l'énorme avantage de pouvoir minimiser le nombre des essais lorsqu'on utilise la méthode des plans d'expériences alors qu'un expérimentateur ne disposant d'aucune stratégie est tenté de

réaliser un grand nombre d'expériences sans toutefois être sûr d'obtenir l'optimum recherché. Si nous avons 3 facteurs le domaine expérimental sera un cube et le nombre des essais à effectuer sera de $2^3 = 8$. Pour k facteurs le domaine expérimental sera un hypercube et le nombre d'essais à effectuer sera de 2^k .

5.1.1 Calculs selon la méthode classique

On peut donner une représentation matricielle de ces quatre essais (Tableau). On commence par transformer les coordonnées réelles des quatre points A, B, C et D en coordonnées centrées réduites en utilisant la formule:

$$x = \frac{z - z_0}{\Delta z}$$

dans laquelle $z_0 = \frac{z^{\max} + z^{\min}}{2}$ est la valeur centrale du domaine de variation du facteur et $\Delta z = \frac{z^{\max} - z^{\min}}{2}$ le pas. Par exemple pour le point A(60°C, 1 bar) nous avons: $x_1 = \frac{60-70}{10} = -1$ et $x_2 = \frac{1-1,5}{0,5} = -1$. En utilisant cette formule, on effectue deux opérations: on déplace l'origine au centre du domaine de variation et on change l'unité de mesure qui devient égale à Δz . Les coordonnées sont alors des nombres sans dimensions. Ceci permet de simplifier considérablement la théorie des plans d'expériences et de lui donner une grande généralité puisqu'on peut alors la présenter de la même manière quelque soient les unités de mesure des facteurs.

Le calcul classique des effets et des interactions s'effectue ainsi: on construit la matrice de calcul des effets en ajoutant deux colonnes à la matrice des expériences (les valeurs de la première sont des 1, celles de l'avant dernière sont les produits des termes correspondants des deux facteurs) (Tableau)

On montre [4] que le modèle mathématique donnant la réponse y en fonction des facteurs s'écrit:

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_{12}x_1x_2 \quad (1)$$

Essai n°	Température Facteur 1	Pression Facteur 2	Rendement (g) Réponse
1(A)	-1	-1	y ₁ = 60
2(B)	+1	-1	y ₂ = 70
3(C)	-1	+1	y ₃ = 80
4(D)	+1	+1	y ₄ = 95
Niveau (-)	60°C	1 bar	
Niveau (+)	80°C	2 bar	

Figure 5-3:

Essai n°	Moyenne	Température Facteur 1	Pression Facteur 2	Interaction	Rendement (g) Réponse
1	+1	-1	-1	+1	y ₁ = 60
2	+1	+1	-1	-1	y ₂ = 70
3	+1	-1	+1	-1	y ₃ = 80
4	+1	+1	+1	+1	y ₄ = 95

Figure 5-4:

où a_0 , a_1 , a_2 , a_{12} sont respectivement: la valeur de la réponse au centre du domaine d'étude, l'effet du facteur 1, l'effet du facteur 2 et l'interaction des deux facteurs, obtenus en faisant le produit scalaire de la colonne de la réponse de la matrice des effets par la colonne correspondante puis en divisant par le nombre des essais.

$$\begin{aligned} a_0 &= \frac{1}{4}(y_1 + y_2 + y_3 + y_4) = 76,25 \\ a_1 &= \frac{1}{4}(-y_1 + y_2 - y_3 + y_4) = 6,25 \\ a_2 &= \frac{1}{4}(-y_1 - y_2 + y_3 + y_4) = 11,25 \\ a_{12} &= \frac{1}{4}(y_1 - y_2 - y_3 + y_4) = 1,25 \end{aligned}$$

Le modèle, valable en tout point à l'intérieur du domaine d'étude s'écrit donc:

$$y = 76,25 + 6,25x_1 + 11,25x_2 + 1,25x_{12}$$

5.1.2 Calculs avec la méthode matricielle

Remplaçons dans l'expression (1) x_1 et x_2 par les coordonnées centrées réduites des 4 points expérimentaux. Nous obtenons le système des 4 équations suivantes:

$$\begin{aligned} y_1 &= a_0 - a_1 - a_2 + a_{12} \\ y_2 &= a_0 + a_1 - a_2 - a_{12} \\ y_3 &= a_0 - a_1 + a_2 - a_{12} \\ y_4 &= a_0 + a_1 + a_2 + a_{12} \end{aligned}$$

qu'on peut écrire sous forme matricielle:

$$\begin{pmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \\ y_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +1 & -1 & -1 & +1 \\ +1 & +1 & -1 & -1 \\ +1 & -1 & +1 & -1 \\ +1 & +1 & +1 & +1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_{12} \end{pmatrix}$$

soit

$$y = Xa$$

avec y , vecteur connu des réponses, X matrice de calcul qui est également connue. Seul le vecteur a des effets est inconnu. Si on sait calculer la matrice inverse de X (soit X^{-1} telle que $X^{-1}X = I$) nous pouvons en multipliant à gauche par X^{-1} :

$$a = X^{-1}y$$

Puisque X est une matrice d'Hadamard son inverse se calcule facilement puisque c'est une matrice orthogonale telle que $X^{-1} = \frac{1}{4}X^t$. Le calcul des coefficients du modèle s'effectue donc aisément selon la méthode matricielle, en calculant l'inverse de la matrice X puis en la multipliant par le vecteur colonne y des réponses:

$$a = X^{-1}y = \frac{1}{4} \begin{pmatrix} +1 & +1 & +1 & +1 \\ -1 & +1 & -1 & +1 \\ -1 & -1 & +1 & +1 \\ +1 & -1 & -1 & +1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 60 \\ 70 \\ 80 \\ 95 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 76,25 \\ 6,25 \\ 11,25 \\ 1,25 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_{12} \end{pmatrix}$$

Le modèle devient:

$$y = 76,25 + 6,25x_1 + 11,25x_2 + 1,25x_{12}$$

Sur la figure , nous avons représenté les isoréponses dans le domaine d'étude (Températures en abscisses et pressions en ordonnées) en utilisant le logiciel()

5.2 Points décalés, points expérimentaux situés à l'intérieur du domaine d'étude

Supposons maintenant que les quatre points ne soient plus disposés aux sommets du domaine d'étude mais qu'ils soient répartis à l'intérieur: A(60°C ; 1,25 bar) , B(78°C ; 1,10 bar) , C(65°C ; 1,95) et D(80°C ; 1,90 bar). En appliquant la formule() on obtient les coordonnées centrées réduites (figure) :

$$A(-1 ; -0,5) \quad B(0,8 ; -0,8) \quad C(-0,5 ; 0,9) \quad D(+1 ; 0,8)$$

Après avoir établi la matrice d'expériences, réalisé les essais et relevé les réponses, on établit la matrice des effets:

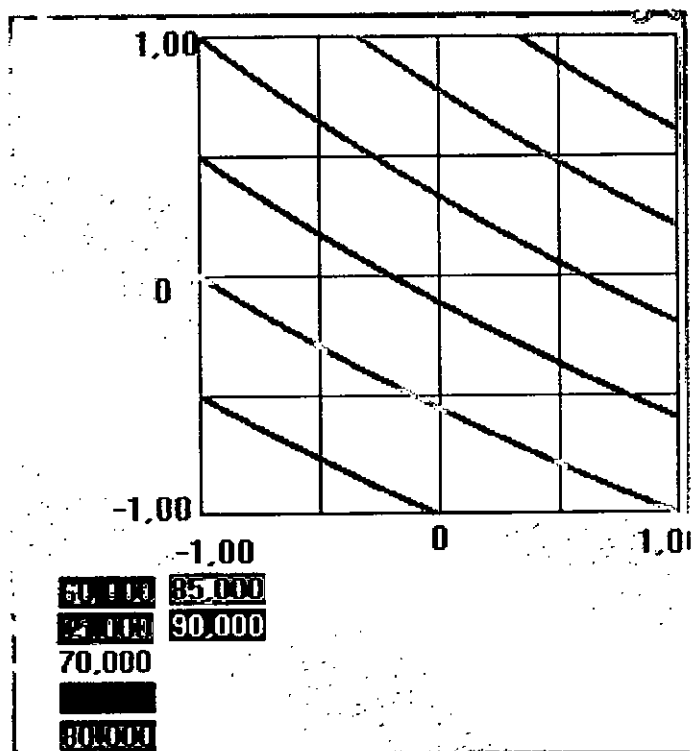


Figure 5-5:

Si on applique la méthode classique de calcul des coefficients du modèle et qui consiste à faire le produit scalaire de la colonne des réponses avec la colonne correspondante, on obtient des résultats erronés. La méthode classique n'est plus utilisable lorsque les points expérimentaux ne coïncident plus avec les sommets du domaine d'étude. Par contre, si on sait calculer l'inverse de la matrice de calcul X , on retrouve les bons résultats donnant la valeur des coefficients du modèle. En effet, le système d'équations donnant les coefficients du modèle

s'écrit sous forme matricielle:

$$y = \begin{pmatrix} 65 \\ 71,45 \\ 82,69 \\ 92,50 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} +1 & -1 & -0,5 & +0,5 \\ +1 & +0,8 & -0,8 & -0,64 \\ +1 & -0,5 & +0,9 & -0,45 \\ +1 & +1 & +0,8 & +0,8 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_{12} \end{pmatrix}$$

La matrice inverse se calcule aisément à l'aide d'un tableur ou d'un logiciel adapté:

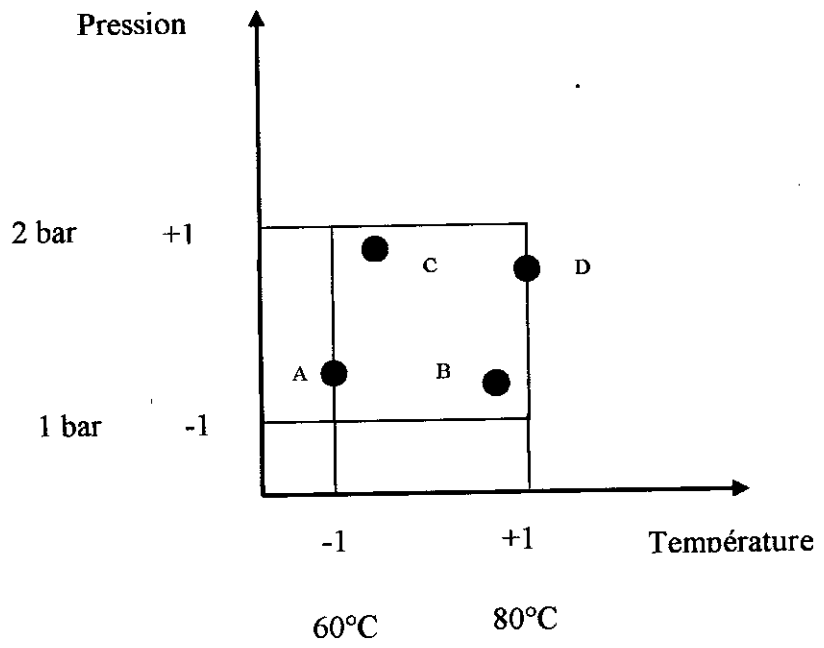


Figure 5-6:

$$X^{-1} = \begin{pmatrix} 0,2872 & 0,2821 & 0,2462 & 0,18456 \\ -0,3547 & 0,2738 & -0,2303 & 0,3112 \\ -0,3160 & -0,3391 & 0,4665 & 0,1886 \\ 0,4003 & -0,3557 & -0,4864 & 0,4417 \end{pmatrix}$$

La matrice des effets sera donc:

$$a = X^{-1}y = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_{12} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 76,25 \\ 6,25 \\ 11,25 \\ 1,25 \end{pmatrix}$$

Cet exemple simple nous montre de façon remarquable l'utilité et la **puissance du calcul matriciel** lorsqu'on ne respecte pas un plan conventionnel où la position des points expérimentaux est prédéfinie avant de réaliser les essais. Ce qu'on vient de montrer pour un plan factoriel complet à deux facteurs reste valable pour tous les plans factoriels à deux niveaux et k facteurs et même à tous les autres plans connus: plans de Doehlert, plans de BoxBehnken, plans de mozzo, plans en étoiles etc...Lorsque les points sont décalés à l'intérieur du domaine de façon aléatoire et ne respectent pas un plan classique et qu'on utilise le calcul matriciel, on dit qu'on réalise un **plan non conventionnel**. Ceci est dû aussi à la forme du modèle utilisé par la théorie des plans d'expériences où celui ci se présente sous la forme d'un développement en série de Taylor où il est linéaire par rapport aux coefficients qu'on recherche. Le calcul matriciel est alors particulièrement bien adapté.

5.3 Plan d'expériences non conventionnel-Application à l'ozone

les trois paramètres monoxyde d'azote NO , le dioxyde d'azote ainsi que l'ozone O_3 étant assez bien corrélés, nous allons privilégier le paramètre ozone et essayer d'expliquer ses variations en fonction des deux premiers. Nous utiliserons donc un plan d'expériences non conventionnel à l'aide du calcul matriciel.

Définition du plan d'expériences

Facteurs

-facteur 1: monoxyde d'azote NO

-facteur 2: dioxyde d'azote NO_2

Domaine d'étude

C'est l'espace du plan R^2 délimité par les valeurs maximales et minimales relevées pour NO et NO_2

Réponse

la réponse est la mesure en ozone

Plan d'étude

Il fut décidé de réaliser un plan d'optimisation du second degré à deux facteurs. Le Tableau nous donne les résultats du mois d'octobre 2002 en coordonnées centrées réduites.

$$X = \begin{pmatrix} M & x_1 & x_2 & x_1x_2 & x_1^2 & x_2^2 \\ 1 & -1 & -0.7358 & 0.7358 & 1 & 0.5414 \\ 1 & -0.5652 & -0.0188 & 0.0106 & 0.3195 & 0.0004 \\ 1 & 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -0.3043 & 0.0566 & -0.0172 & 0.0926 & 0.0032 \\ 1 & -0.913 & -0.9681 & 0.6374 & 0.8337 & 0.4873 \\ 1 & -0.2174 & 0.4339 & -0.0943 & 0.0473 & 0.1883 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & -0.913 & -0.5849 & 0.534 & 0.8336 & 0.3421 \\ 1 & -0.6522 & -0.0188 & 0.0123 & 0.4254 & 0.0004 \\ 1 & -0.2174 & 0.1321 & -0.0287 & 0.0473 & 0.0175 \\ 1 & -0.3913 & -0.0943 & 0.0369 & 0.153 & 0.0089 \\ 1 & -0.2174 & 0.283 & -0.0615 & 0.0473 & 0.0801 \\ 1 & -0.5652 & -0.0189 & 0.0107 & 0.3195 & 0.0004 \\ 1 & -0.5652 & -0.1321 & 0.0747 & 0.3195 & 0.0175 \\ 1 & -0.7391 & -0.0943 & 0.0697 & 0.5462 & 0.0089 \\ 1 & -0.7391 & -0.4339 & 0.3207 & 0.5462 & 0.1883 \\ 1 & -0.2174 & 1 & -0.2174 & 0.0473 & 1 \\ 1 & -0.3913 & 0.9245 & -0.3617 & 0.153 & 0.8547 \\ 1 & -0.5652 & 0.1698 & -0.0959 & 0.3195 & 0.0288 \end{pmatrix}$$

Calcul des effets

Les niveaux n'étant pas fixés à -1 ou +1, il faut employer la méthode du calcul matriciel et non plus la méthode classique de calcul des effets et des interactions . On connaît la matrice colonne y :

$$y = \begin{pmatrix} 62 \\ 64 \\ 41 \\ 64 \\ 75 \\ 50 \\ 57 \\ 58 \\ 58 \\ 53 \\ 53 \\ 54 \\ 61 \\ 49 \\ 55 \\ 46 \\ 41 \\ 46 \\ 42 \end{pmatrix}$$

La matrice X est établie en tenant compte de l'emplacement des points expérimentaux et du modèle mathématique associé aux plans d'expériences. On montre [5] que le vecteur a des coefficients du modèle est donné par la relation suivante (Méthode de Régression Multilinéaire *MLR*) :

$$a = (X^t X)^{-1} X^t y$$

où X est une matrice connue et y la matrice colonne des réponses également connue:

Matrice d'information $X^t X$

$$X^t X = \begin{pmatrix} 19 & -9.174 & 0.17 & 3.566 & 8.0509 & 5.768 \\ -9.1737 & 8.051 & 3.566 & -1.882 & -4.518 & -2.089 \\ 0.17 & 3.566 & 5.768 & -2.089 & -1.882 & 0.878 \\ 3.566 & -1.882 & -2.089 & 3.549 & 3.861 & 2.402 \\ 8.051 & -4.518 & -1.882 & 3.860 & 5.640 & 3.549 \\ 5.7682 & -2.089 & 0.878 & 2.402 & 3.549 & 4.457 \end{pmatrix}$$

La matrice $(X^t X)^{-1}$

$$(X^t X)^{-1} = \begin{pmatrix} 3.023 & 9.393 & -9.453 & -14.279 & 7.028 & 4.451 \\ 9.393 & 32.754 & -32.716 & -52.036 & 27.697 & 15.628 \\ -9.453 & -32.716 & 33.084 & 52.17 & -27.343 & -15.961 \\ -14.279 & -52.036 & 52.172 & 85.315 & -46.445 & -25.181 \\ 7.0276 & 27.697 & -27.343 & -46.445 & 26.888 & 12.893 \\ 4.451 & 15.628 & -15.961 & -25.181 & 12.893 & 8.237 \end{pmatrix}$$

$$X^t y = \begin{pmatrix} 1029 \\ -535.248 \\ -49.705 \\ 208.406 \\ 450.167 \\ 249.908 \end{pmatrix}$$

$$a = \begin{pmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \\ a_{12} \\ a_{11} \\ a_{22} \end{pmatrix} = (X^t X)^{-1} X^t y = \begin{pmatrix} 53.6516 \\ -7.2639 \\ -2.9181 \\ 12.009 \\ -7.7617 \\ -6.3894 \end{pmatrix}$$

Le modèle obtenu est le suivant:

$$\hat{y} = 53.652 - 7.264 x_1 - 2.918 x_2 + 12.01 x_1 x_2 - 7.762 x_1^2 - 6.389 x_2^2$$



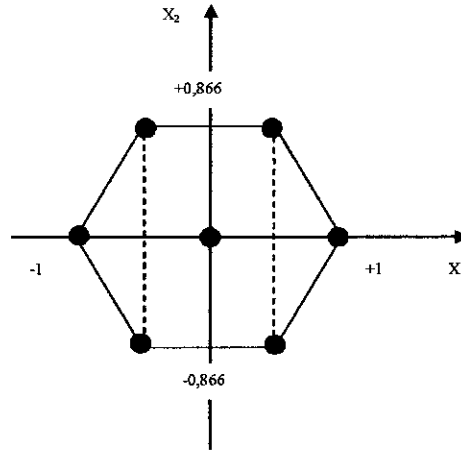


Figure 5-7:

On peut utiliser ce modèle mathématique pour recalculer les valeurs de la réponse aux sommets du domaine d'étude (Plan de Doehlert de la figure suivante). Puis nous ferons l'analyse à l'aide du logiciel () en traçant les courbes: Histogramme des coefficients, Analyse de la variance, Graphe des réponses observées et des réponses prédites, Les isoréponses et les courbes de niveaux de la fonction d'erreur.

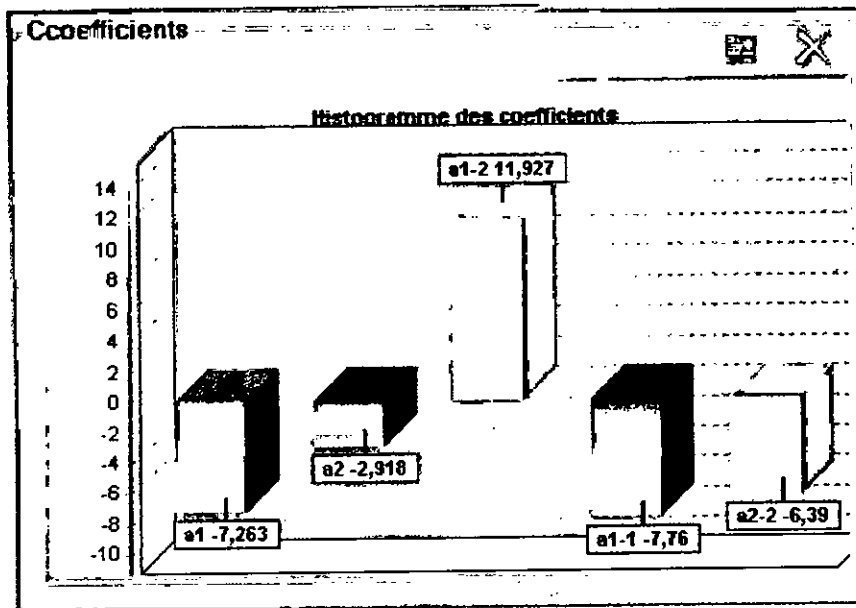


Figure 5-8:

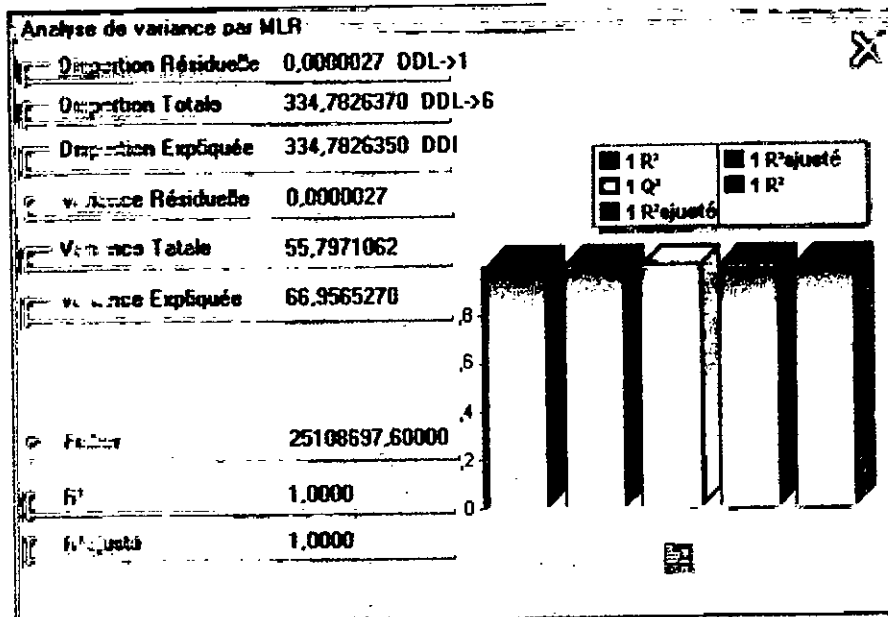


Figure 5-9:

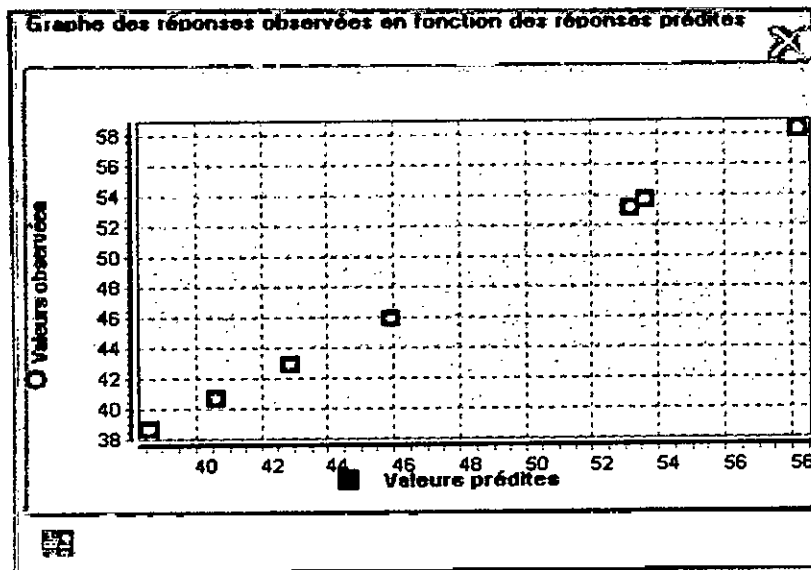


Figure 5-10:

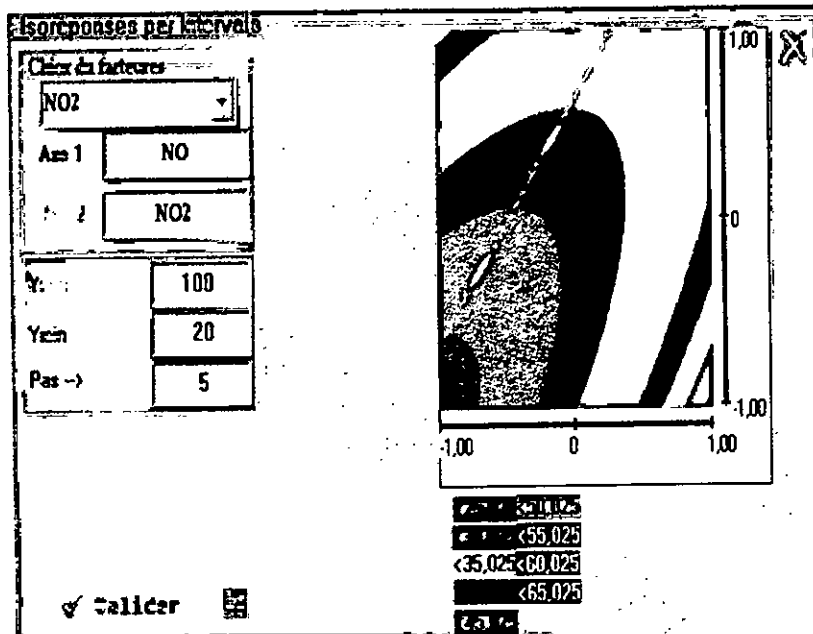


Figure 5-11:

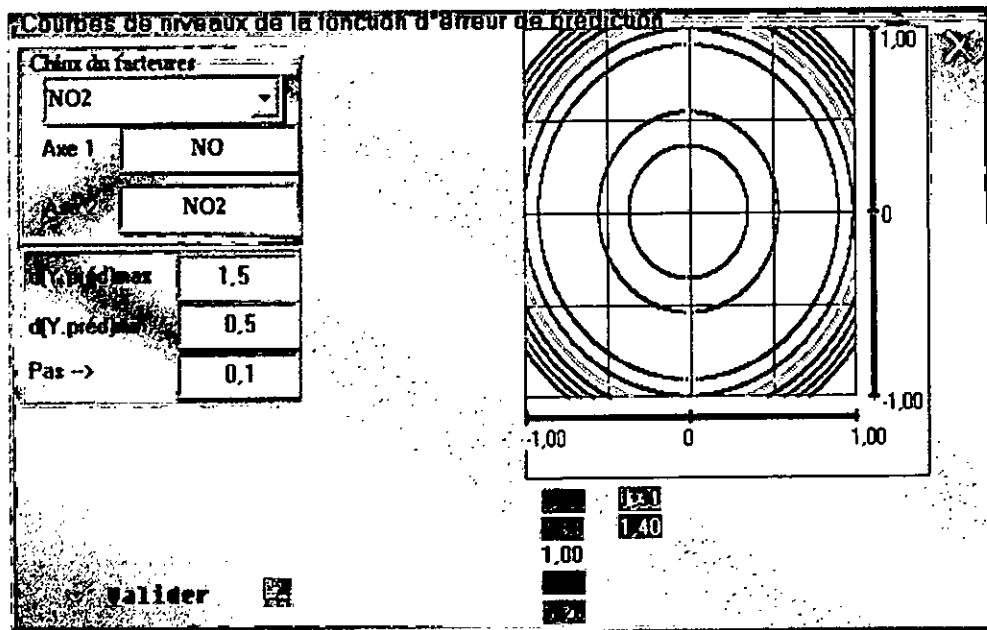


Figure 5-12:

Chapitre 6

Conclusion

L'ozone est aujourd'hui le polluant le plus étudié, en raison de son appartenance à la pollution anthropique et à son caractère de traceur de pollution photochimique ou photo oxydante.

Cette pollution par l'ozone se résume par les attributions ci-après :

Une contribution à l'effet de serre, à l'échelle globale

un impact écotoxicologique, principalement phytotoxique, à l'échelle régionale et un possible impact sanitaire, à l'échelle locale.

L'origine de cette pollution est due à un ensemble de réactions chimiques entre les oxydes d'azote, les composés organiques, l'humidité et l'oxygène de l'air, sous l'action du rayonnement solaire.

Par ailleurs, la pollution photochimique résulte systématiquement de situations météorologiques propices à ce phénomène : anticyclone, ensoleillement intense, température élevée, vents faibles, inversion de température et elle demeure sous l'influence des transports atmosphériques à longue distance.

Le profil journalier du niveau d'ozone, établi pour chaque mois et pour une période d'une année (comprise entre avril 2002 et avril 2003), a permis de mettre en évidence, l'apport des paramètres chimiques et météorologiques sur la pollution photochimique à Alger (Ben Aknoun), considéré comme un site urbain de fond.

Les pics d'ozone se situent en début d'après-midi au printemps et en été, et se manifestent la nuit pour les mois d'hiver.

La teneur maximum est relevée le mois d'août et en hiver, celle-ci est divisée par deux et

elle correspond aux mois de décembre-janvier.

D'une façon générale, le printemps et l'automne accusent un niveau de pollution moindre, alors que les mois d'hiver et d'été présentent les pics les plus élevés.

Les pics réels d'ozone sont évidemment plus élevés et plus importants en été, avec un niveau très haut le mois d'août et des valeurs plus basses en automne.

Les niveaux des polluants *CO* et *NO_x*, ainsi que les valeurs des paramètres météorologiques semblent varier indifféremment des pics d'ozone, bien que la teneur du *CO* est aussi importante durant le mois d'août.

En effet la forte valeur du *CO* (200) est reliée à celle des *COV* qui combinaient à une humidité et un rayonnement plus intenses entraînent une pollution plus importante en ozone.

La circulation automobile étant, en principe, plus dense à la rentrée, les émissions des *NO_x* qu'elle engendre pourraient baisser les niveaux d'ozone à la fin de l'été et en début d'automne. Il faut noter que les niveaux moyens sont plus élevés qu'eux ceux des mois de juin-juillet, ce qui montre encore une fois que le trafic routier est plus intense durant cette période.

L'apparition des pics nocturnes semblerait être attribuée à une couche de mélange moins haute la nuit par inversion de température, d'où l'obtention de concentration plus élevée.

Tous ces phénomènes ne sont pas aussi simples du fait de la complexité des processus photochimiques qui dépendent des polluants *COV*, *NO_x*, de l'humidité et des paramètres météorologiques.

L'ozone enregistré à BenAknoun pourrait être produit localement ou transporté et sa présence dépend fortement des *NO_x* qui peuvent réagir pour favoriser sa production ou sa destruction, selon leur teneur et leur lieu d'émission. L'humidité et les conditions météorologiques aidant en cette période pourrait aussi favoriser un niveau plus élevé la nuit.

D'après l'analyse des composantes principales appliquées aux pics des jours, les oxydes d'azote au site de Ben Aknoun influent favorablement la formation d'ozone durant la période estivale. Nous assistons à une transformation de *NO* en *NO₂* dont l'effet a pour conséquence un accroissement du niveau d'ozone via d'autres paramètres physiques et chimiques.

En automne, la variation du niveau d'ozone subit une influence inverse de la part des *NO_x* notamment au mois d'octobre. Le taux des *NO* doit être tellement important en cette période de haut trafic automobile que les émissions des *NO_x* font baisser les teneurs d'ozone.

La direction du vent semble adopter un comportement similaire.

Si nous comparons les différentes stations, EL HAMMA présente une variation d'ozone allant dans le même sens que les NO_x et l'humidité en été. En hiver et dans les autres sites étudiés, les NO_x n'ont pas d'influence sur la production d'ozone.

Il faut rappeler que l'ozone est mesuré à BenAknoun et il est fort probable que dans ces conditions, il est difficile d'établir une relation entre un taux d'ozone enregistré à Ben Aknoun et une teneur des NO_x mesurée au niveau d'un autre site.

PICS DE NUIT

Les résultats obtenus à partir des pics des nuits, montrent qu'à la station de Ben Anoun, les émissions des NO_x favorisent la formation d'ozone durant le mois d'août.

Le vent et la température ont une influence positive en juin et en septembre.

Les autres sites, ne présentent pas de corrélations à l'exception de celui de BabElOued qui, au pour le mois de juillet.

Les différents processus photochimiques sont établis en présence de rayonnement, c'est à dire dans la période diurne et donc en nocturne il est tout à fait concevable, qu'il est difficile d'établir une relation avec les paramètres physicochimiques.

Dans ce travail, il a été mis en exergue la complexité des mécanismes de la pollution photochimique qui induit des réponses non linéaires et hétérogènes dans le temps et l'espace, de la concentration des espèces photooxydantes (O_3) aux variations des espèces primaires (NO_x , COV et CO).

Néanmoins, nous avons pu dégager des corrélations entre les principales émissions qui sont riches en NO_x et l'ozone, et entre les conditions climatiques et l'ozone, pour les mois qui présentent une plus forte pollution et pour des sites représentatifs de l'agglomération d'Alger.

Il est important d'estimer les effets des modifications quantitatives et qualitatives des émissions sur les concentrations d'ozone, afin de choisir la stratégie de réduction des émissions.

Après cette étude, on aura pu constater la grande importance de l'analyse des données dans le travail de modélisation des systèmes multidimensionnels. En effet elle a permis de mettre en avant les données ayant le plus d'influence sur le taux d'ozone et ainsi de ne retenir que des entrées pertinentes pour les différents modèles

Bibliographie

- [1] la stratification verticale de l'atmosphère terrestre Météofrance.
- [2] Document réalisé par la commission «Communication-Information» de l'APPAA et le service hygiène-Santé de la ville de Besançon 1998 ISBN: 2-9511795-1-10
- [3] loi n°83-03 du 5 février 1983 relative à la protection de l'environnement ALGERIE
- [4] NAFTAL, Statistiques des quantités de carburants commercialisées, 1995/2002.
- [5] RAPPORT NATIONAL SUR L'ETAT ET L'AVENIR DE L'ENVIRONNEMENT VOLLET : POLLUTION ATMOSPHERIQUE M.T. AOUDIA 2003
- [6] O. Couach, C.Besson, J. Kuebler, A. Martilli, S. Perego, V. Sathya, F. Kirchner, G. Larchevêque, A. Clappier, B. Calpini & H. Van den Bergh Campagne de mesure 1998 de la pollution de l'air sur la région grenobloise Laboratoire de Pollution de l'Air
Ecole polytechnique fédérale de lausanne
- [7] Politiques publiques, pollution atmosphérique et santé Poursuivre la réduction des risques
Juillet 2002
Ministère de l'Emploi et de la Solidarité Paris.
- [8] Gestion de l'Ozone Rapport sur la gestion belge de l'ozone troposphérique Anne-France Woestyn 10/12/98
Haut Comité de la santé publique.
- [9] Circulaire A1 du 20 Août 2003 SAMASAFIA. Loi relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable
- [10] PEARSON K. (1901) On Lines and Planes of Closest Fit to Systems of Points in Space. Phil. Mag. vol. 2, n 11. pp. 559-572
- [11] HOTELLING H. (1933) Analysis of a complex of statistical Variables into Principal Components. J. Educ. Psy. vol. 24, PP. 417-441.
- [12] GOUPY (J.)-Plans d'expériences non conventionnels. Théorie et applications (ou comment sauver un plan raté). Analysis, 23, p.152-158, 1995.
- [13] GOUPY (J.)-Plans d'expériences pour surfaces de réponses, Dunod, 1999.
Charpin D., Peltre G., Vervloet D., Étude expérimentale de l'effet d'une exposition prolongée à l'ozone sur l'allergénicité de pollens de graminées. Colloque

bilan des actions de recherche, Paris, 10 et 11 décembre 1997.

[14] Desqueyroux H., Effet à court terme de la pollution atmosphérique urbaine sur l'aggravation de l'état de santé de patients asthmatiques et insuffisants respiratoires : étude de deux panels à Paris, Thèse de doctorat, Université René- Descartes-Paris V, 1999.

[15] ERPURS 1994, Impact de la pollution atmosphérique urbaine sur la santé en Île-de-France, Observatoire régional de santé d'Île-de-France.

[16] EXTRAPOL n°IXX, " Les effets d'une exposition prolongée à la pollution atmosphérique " (à paraître 2000).

[17] Katz I., Mc Clean P.-A., Molfino N.-A., Raizenne C., Silverman F., Slutsky A.-S., Szalai J.-P., Tarlo S., Wright S.-C., Zamel N., " Effects of low concentrations of ozone on inhaled allergen response in asthmatic subjects ", Lancet, 1991, 338 : 199-203.

[18] Directive européenne (2002/3/CE)

[19] L'ozone en Suisse " Cahiers de l'environnement n°101, OFEFP, Berne 1989

[20] Rapport sur l'ozone troposphérique en Belgique ", Woestyn A.-F., Administration fédérale de l'Environnement, août 1996

[21] Ozone in Belgium during summer 1998 ", Dumont G., IRCEL-CELINE report, novembre 1998

[22] Surmortalité associée à une vague de chaleur et à la pollution photochimique durant l'été 1994 en Belgique ", Sartor F., Snacken R., Demuth C., IHE & CELINE, avril 1995

[23] Olivier VOINOT ANALYSE ET MODELISATION DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE PAR LOZONE SUR L'AGGLOMERATION CAENNAISE DEA « Mesures, Capteurs, Images » Laboratoire d'Automatique des Procédés de IISMRA d'Avril 1999 à Septembre 1999

[24] Service scientifique de l'environnement GENEVE Dossier d'information sur le smog estival (saison 2003)

[25] Anne-France Woestyn Gestion de L'Ozone Rapport sur la gestion belge de lozone troposphérique 1998

[26] G. TOUPANCE(*) L'ozone dans la basse troposphère Théorie et pratique 1988

[27] ADEME : La qualité de l'air en France en 1995-96

[28] Arques P : La pollution de l'air, causes, conséquences, solutions. EDISUD 1998

- [29] ASCOPARG : Campagne estivale de mesure de lozone dans l'agglomération grenobloise. 1995
- [30] ASCOPARG : Qualité de l'air en 1997
- [31] Critère de qualité de l'air cadre d'application et de détermination. Direction du suivi de l'état de l'environnement. Service des avis et des expertises 2002 QUEBEC
- [32] Mc MURRYH and Gross JEAND.1985, Atmosphérique Environment, vol 19,9 1445-145
- [33] Kermin En and Il. Environment Science and Technology,vol.31, 1883-1889
- [34] Burtsher and all. Aerosols, Science, Industry, health and environment, 1992 Kyoto, Japon; 524-531
- [35] Masclet et Cahier H. Analysis Magazine, 1998,26n⁰⁹, 11
- [36] Pitts, J.N. Atmospheric Environment, 1987;vol21, 12, 2531-2547
- [37] Pitts, J.N. Atmospheric Environment, 1985;vol 19.5, 701-705
- [38] Mitchell. and all. 1994, SAE 942053 183761865
- [39] Khalili N.R and all. submitted to the atmospheric Environment
- [40] Venkataraman. and all journal of aerosol Science. vol. 30,6 759-770
- [41] Masclet all P et Analysis Magazine, 1998, 26n⁰⁹, M17
- [42] Brasseur. The Doctora, 1999, Université Paris7
- [43] Karine PAJOT, Thèse de Doctora, Université Paris, 17 juillet 2000
- [44] J.J SANTANA RODRIGUEZ and C. PADRON SANZ, analisis, 2000, 28, N⁰⁸
- [45] Eva LEOZ-GARZIANDA, Thèse de Doctora, 1998, Université Paris 7

Sites Web

<http://www.hcsp.ensp.fr>

www.environnement-suisse.ch

<http://perso.ksurf.net/pollution2002/index.htm>

<http://www.europarl.eu.int/dg7/forest/fr>

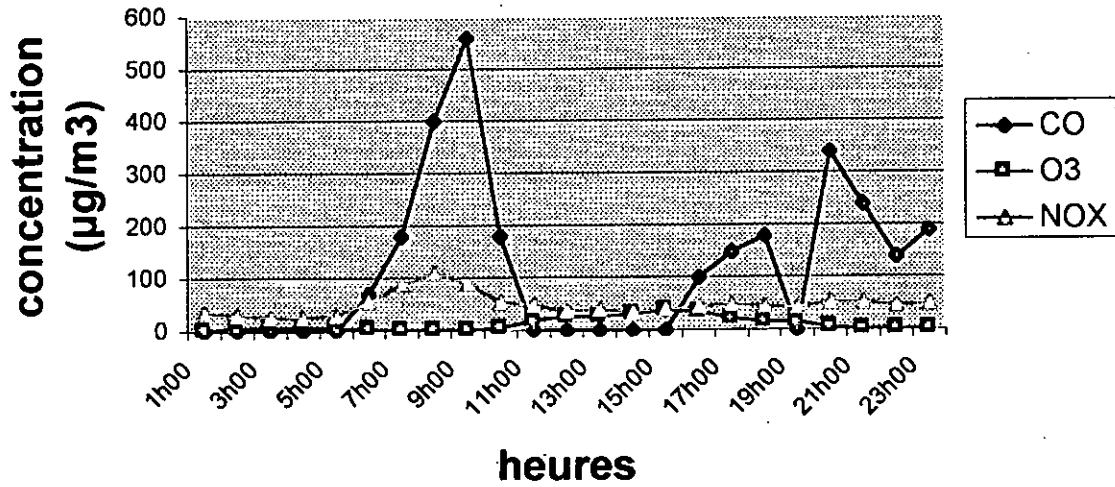
http://www.ec.gc.ca/smog/facts_f.htm

<http://www.ess.co.at/AIRWARE/>

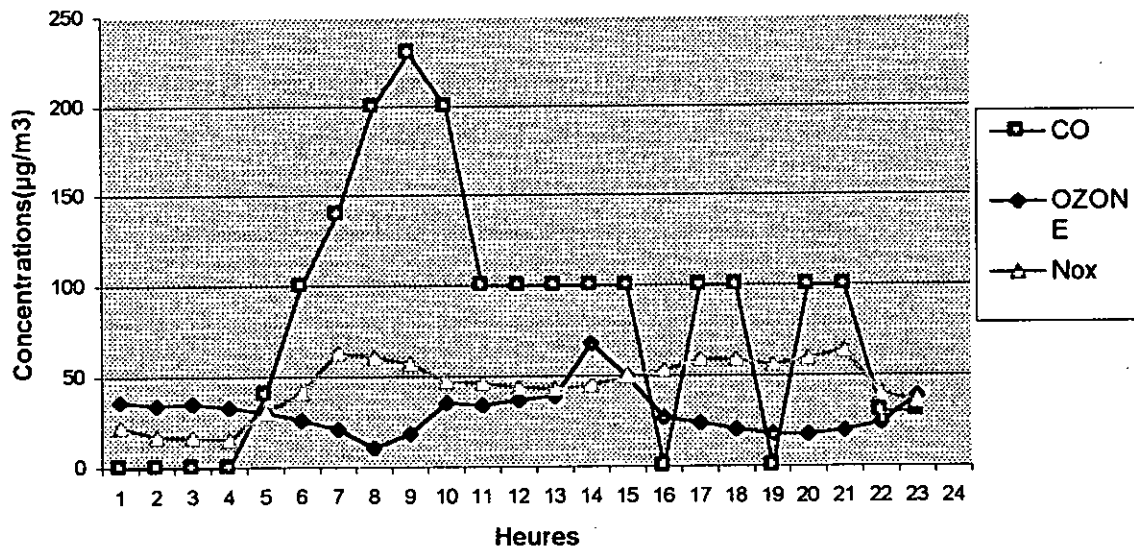
<http://www.admin.ch/buwal/f>

Annexe1

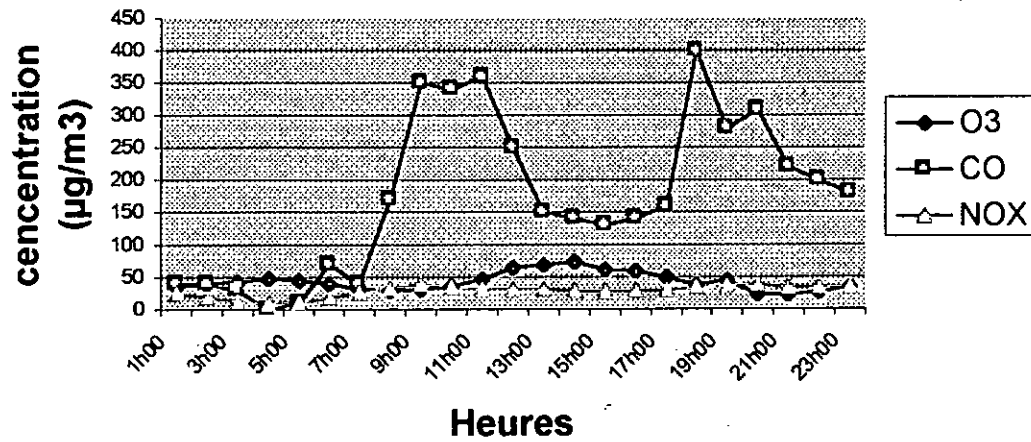
profil moyen journalier de l'ozone, monoxyde de carbone et l'oxyde d'azote pour l'ensemble du reseau durant le mois d'avril 2002



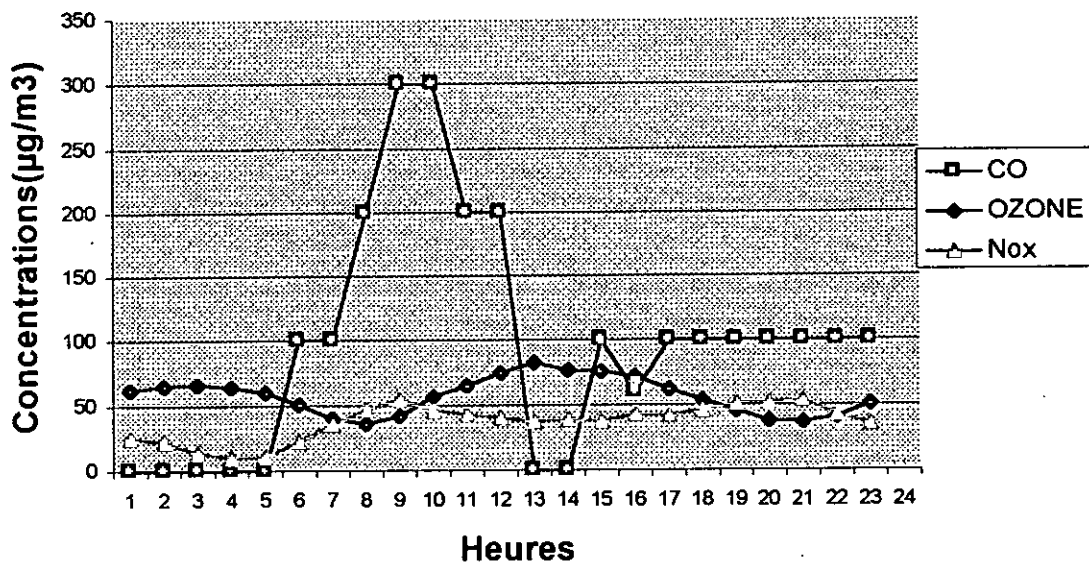
Profil moyen journalier des teneurs en monoxyde de carbone, ozone et oxydes d'azote pour l'ensemble du réseau durant le mois de mai 2003



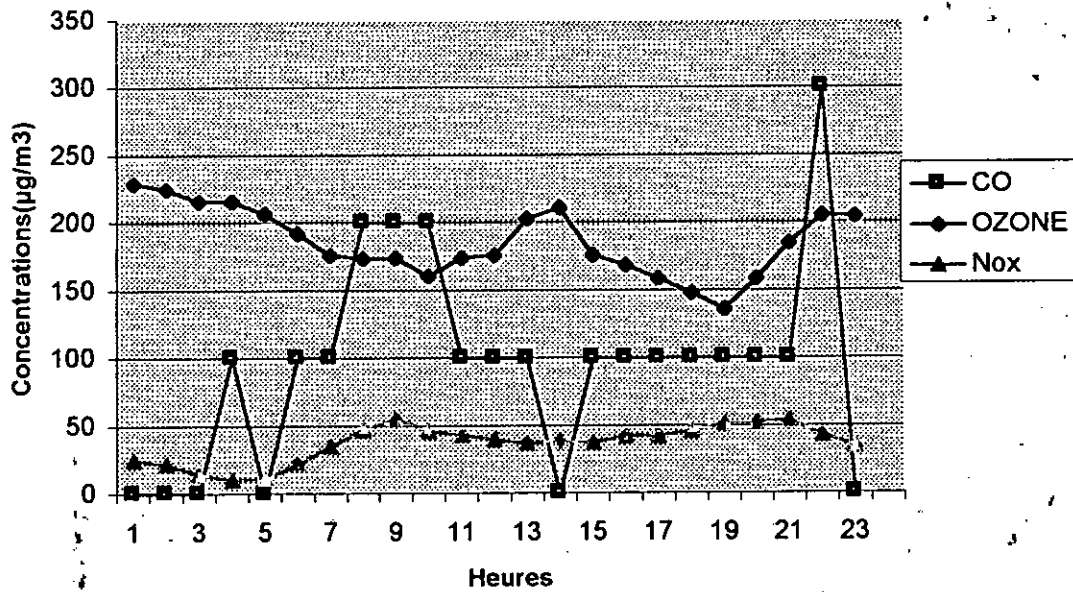
Profil moyen journalier des teneurs en ozone, monoxyde de carbone et oxyde d'azote pour l'ensemble du réseau durant le mois de juin 2002



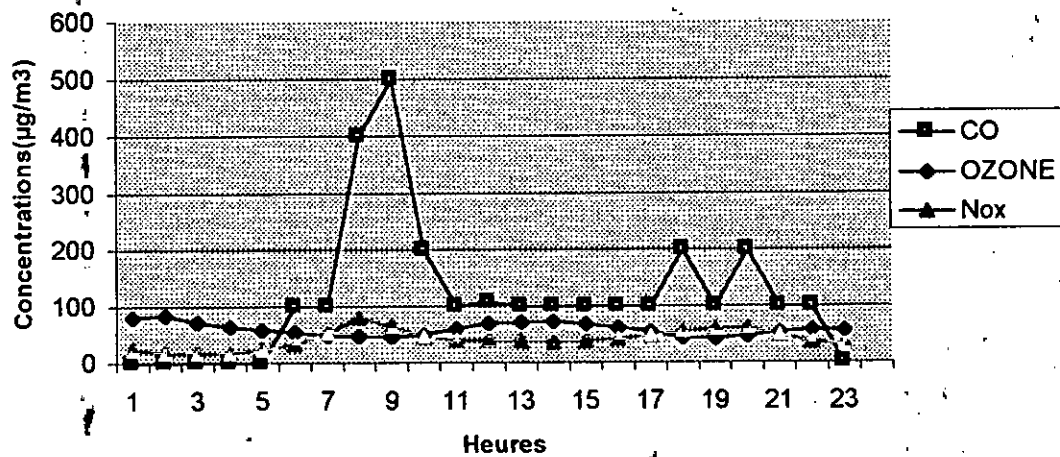
Profil moyen journalier des teneurs en monoxyde de carbone, ozone et oxydes d'azote pour l'ensemble du réseau durant le mois de juillet 2002



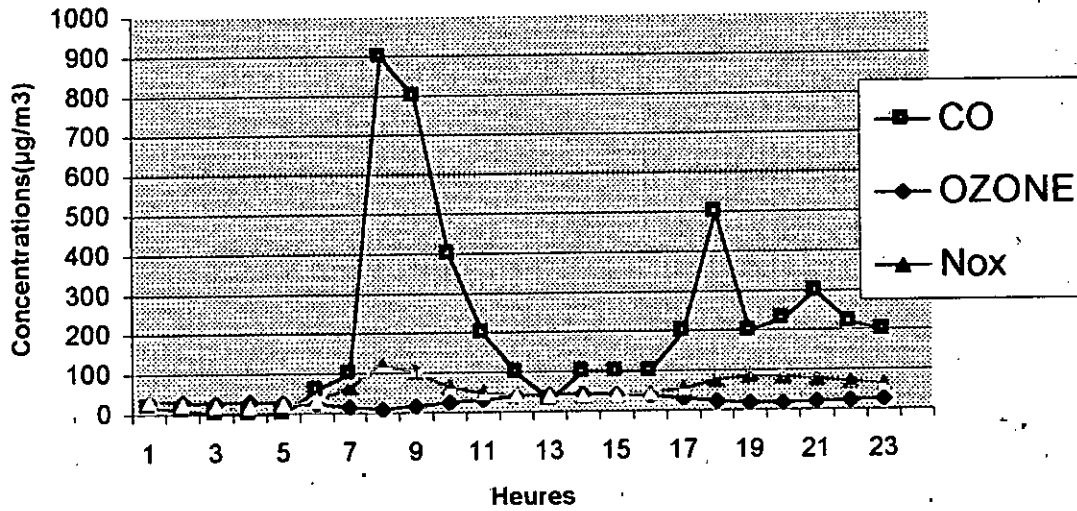
Profil moyen journalier des teneurs en monoxyde de carbone, ozone et oxydes d'azote pour l'ensemble du réseau durant le mois d'août 2002



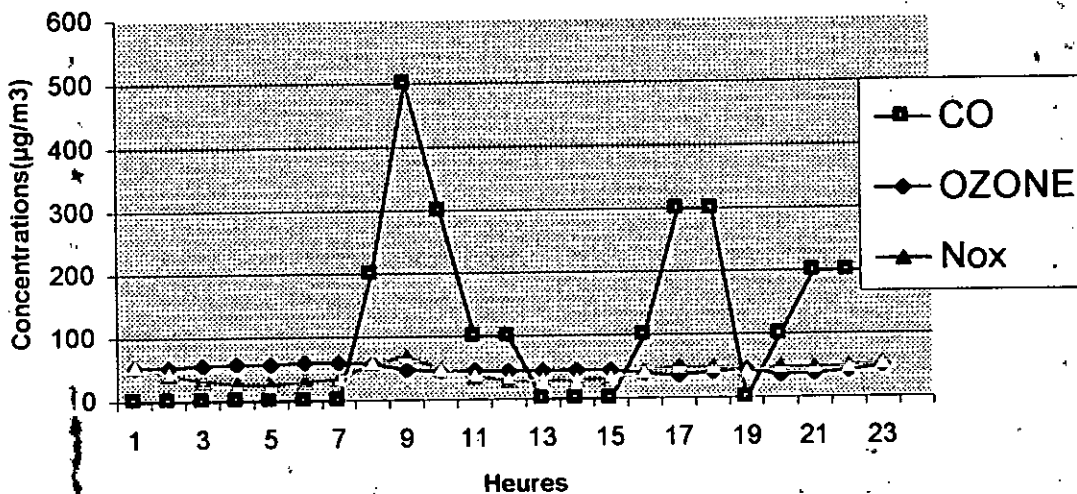
Profil moyen journalier des teneurs en monoxyde de carbone, ozone et oxydes d'azote pour l'ensemble du réseau durant le mois de septembre 2002



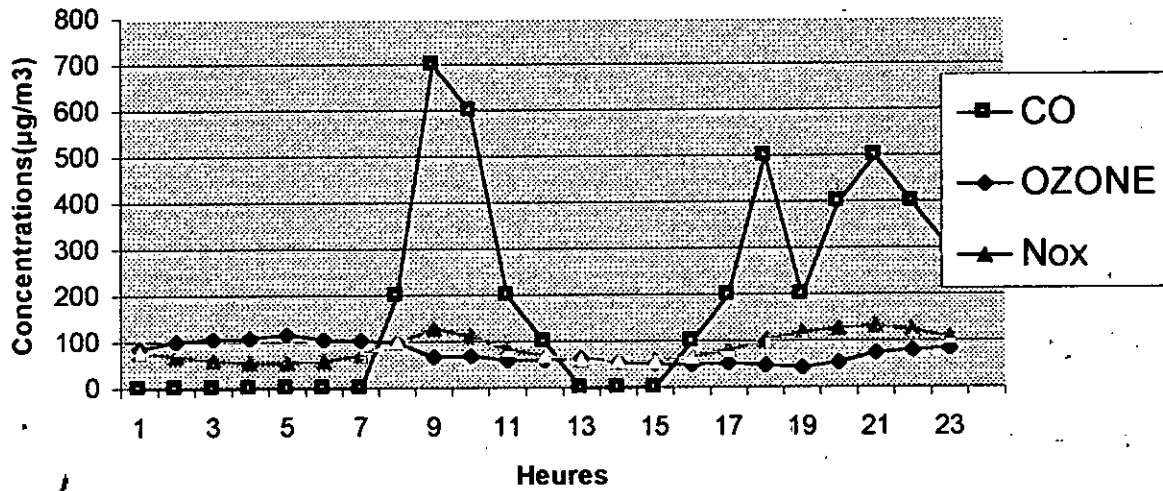
Profil moyen journalier des teneurs en monoxyde de carbone, ozone et oxydes d'azote pour l'ensemble du réseau durant le mois d'octobre 2002



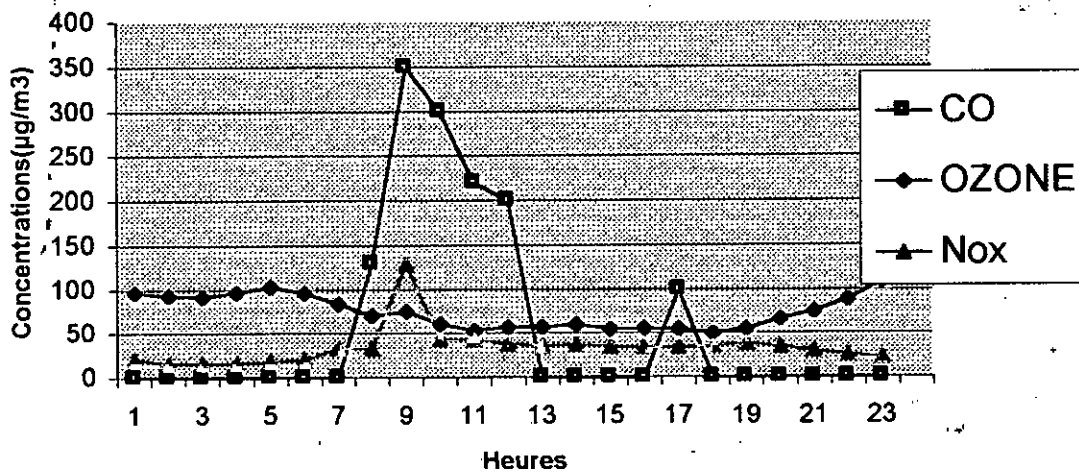
Profil moyen journalier des teneurs en monoxyde de carbone, ozone et oxydes d'azote pour l'ensemble du réseau durant le mois de novembre 2002



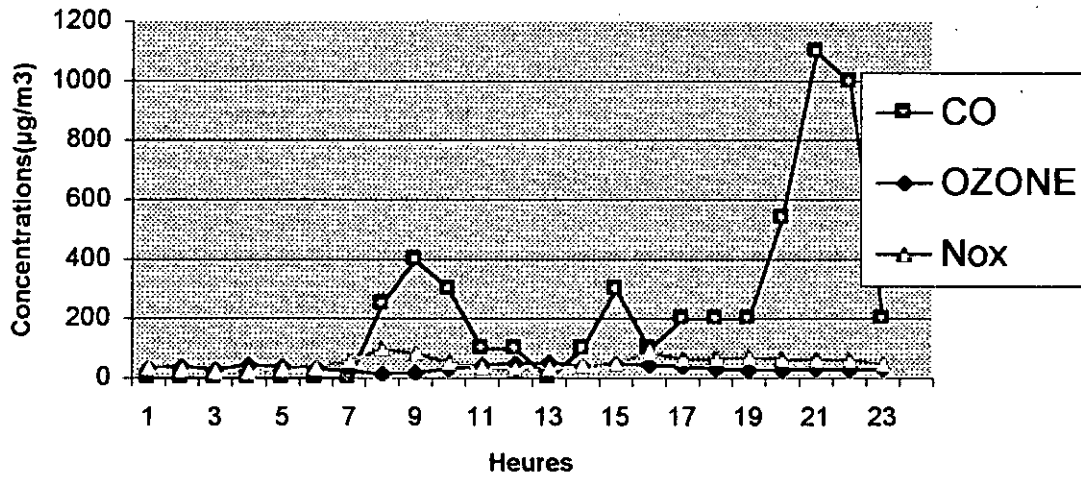
Profil moyen journalier des teneurs en monoxyde de carbone, ozone et oxydes d'azote pour l'ensemble du réseau durant le mois de décembre 2002



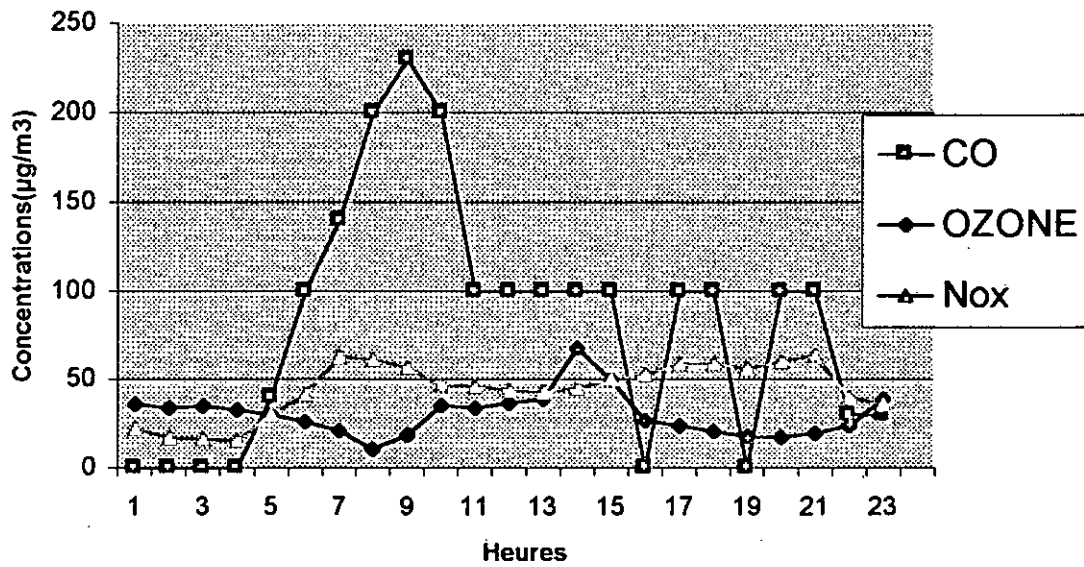
Profil moyen journalier des teneurs en monoxyde de carbone, ozone et oxydes d'azote pour l'ensemble du réseau durant le mois de janvier 2003



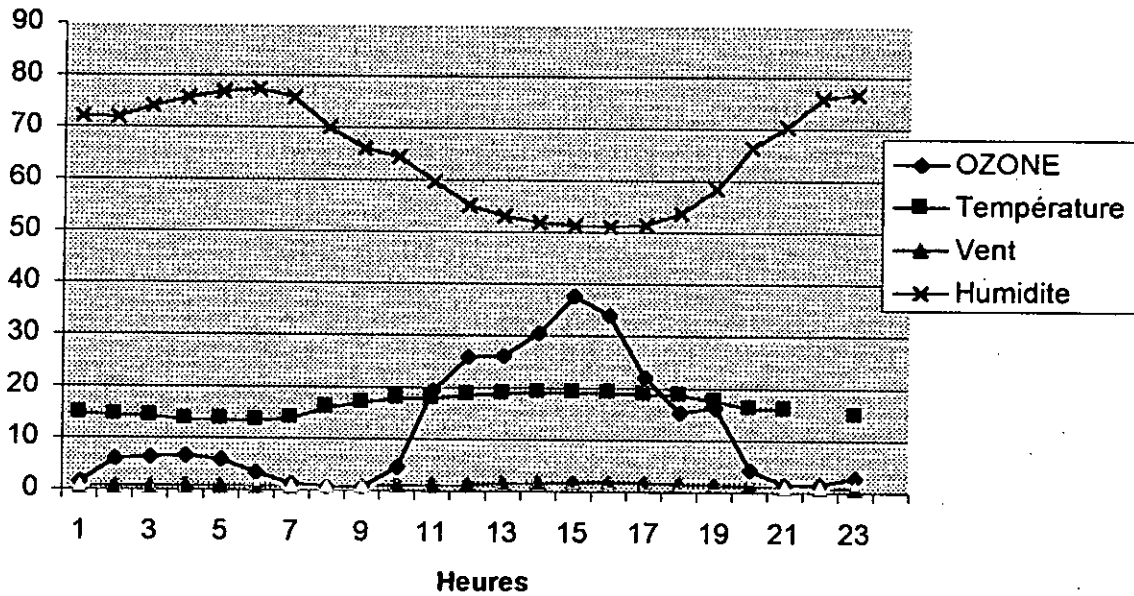
Profil moyen journalier des teneurs en monoxyde de carbone, ozone et oxydes d'azote pour l'ensemble du réseau durant le mois de mars 2003



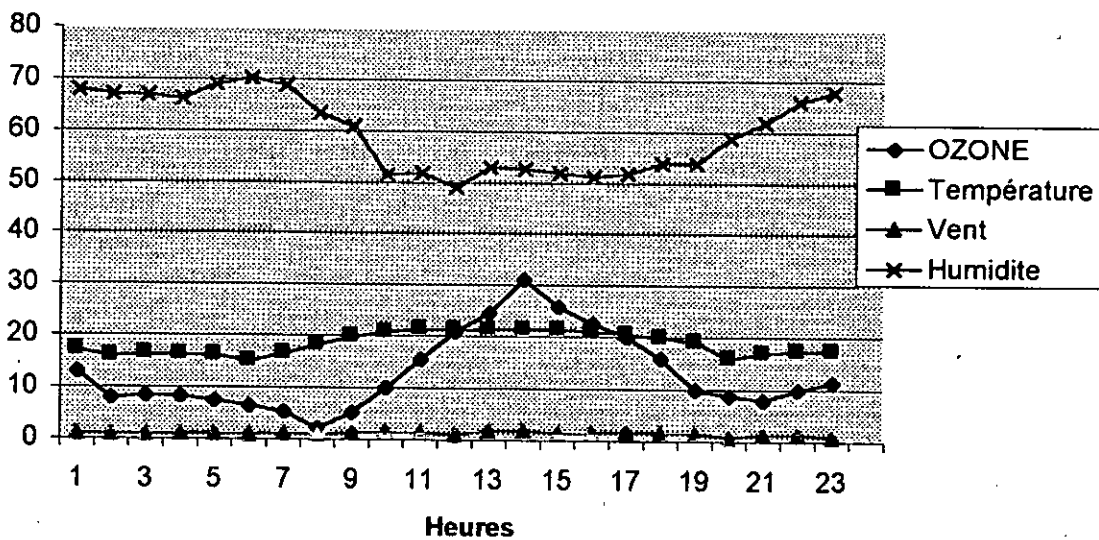
Profil moyen journalier des teneurs en monoxyde de carbone, ozone et oxydes d'azote et cov pour l'ensemble du réseau durant le mois de mai 2003



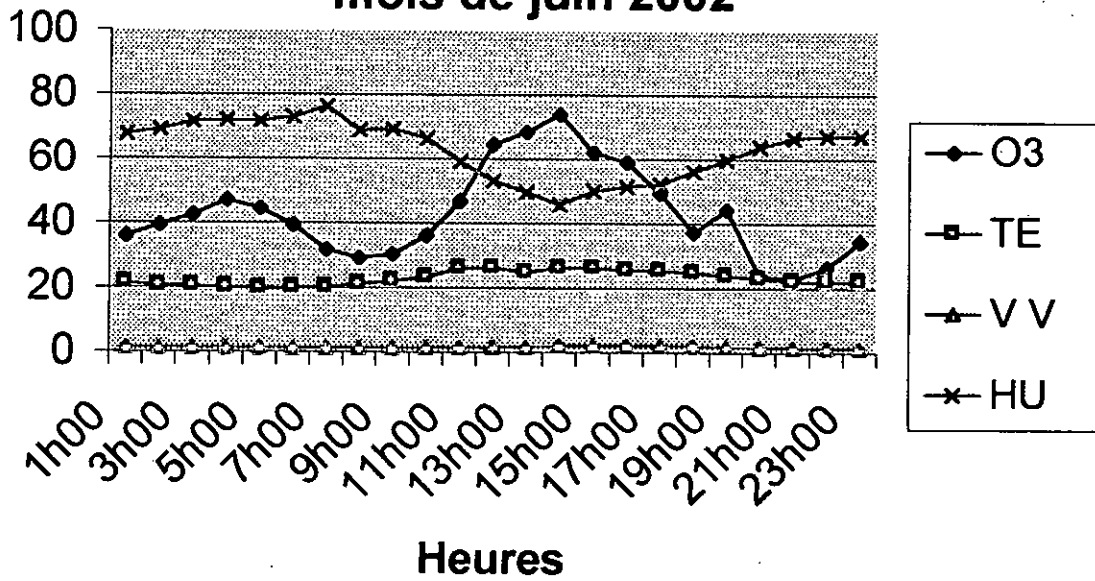
Profil moyen journalier des teneurs en ozone et température, vent et humidité pour l'ensemble du réseau durant le mois d'Avril 2002



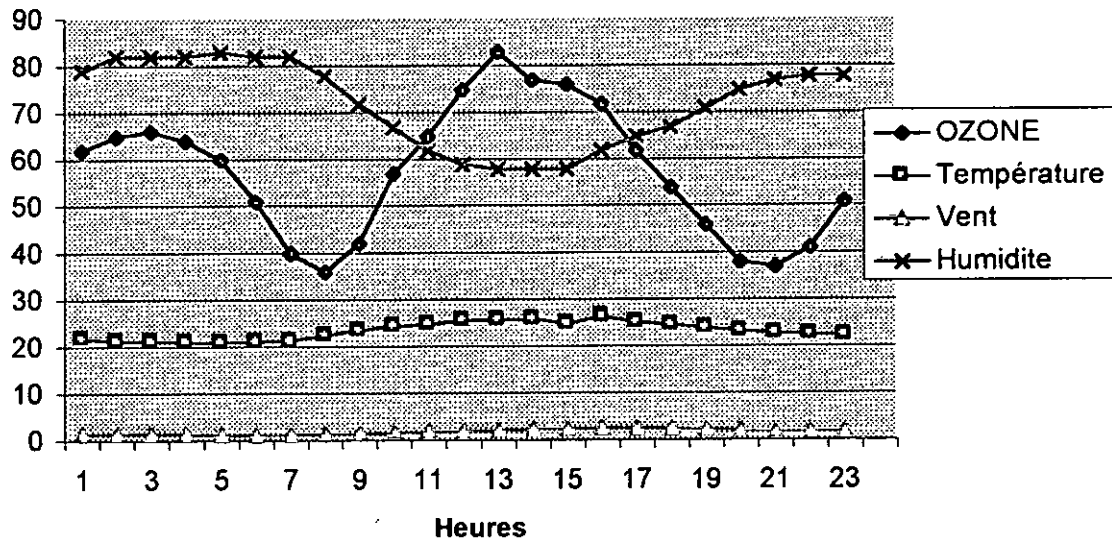
Profil moyen journalier des teneurs en ozone, température, vent et humidité pour l'ensemble du réseau durant le mois de mai 2002



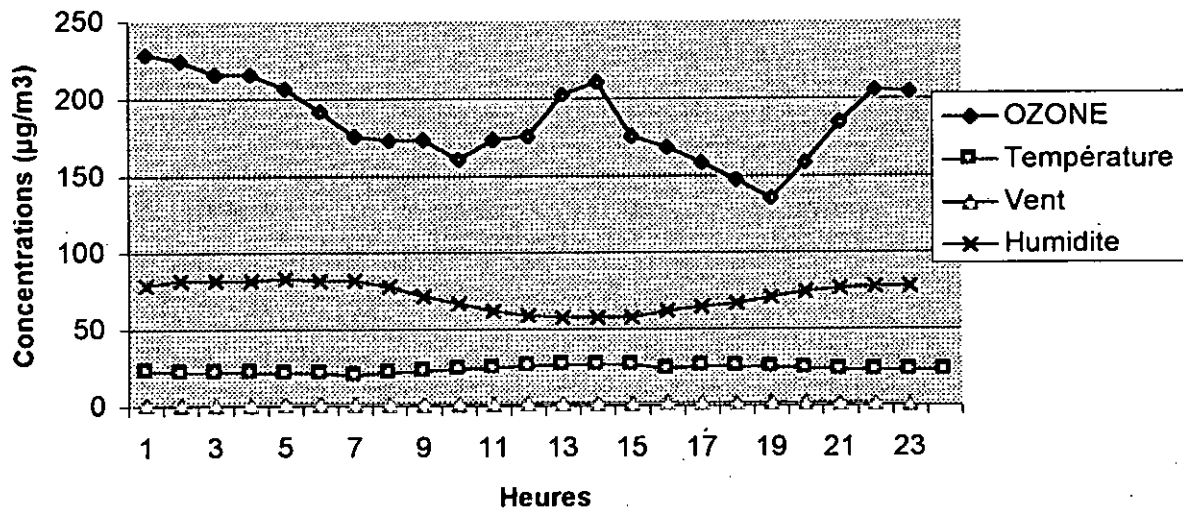
Profil moyen journalier des teneurs en ozone, température, vent et humidité pour l'ensemble du réseau durant le mois de juin 2002



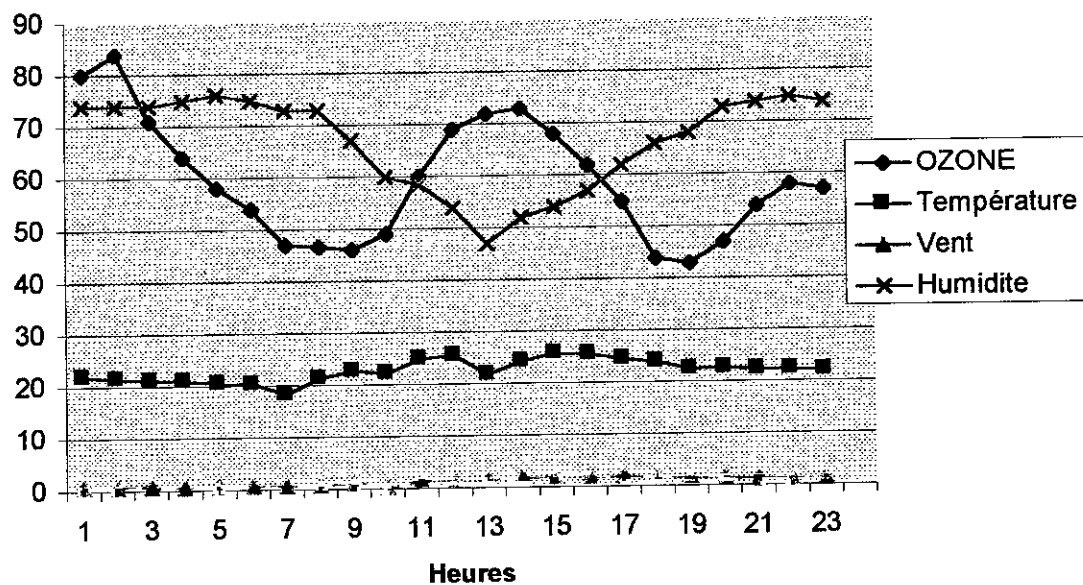
**Profil moyen journalier des teneurs en ozone,
température, vent et humidité pour l'ensemble du réseau
durant le mois de juillet 2002**



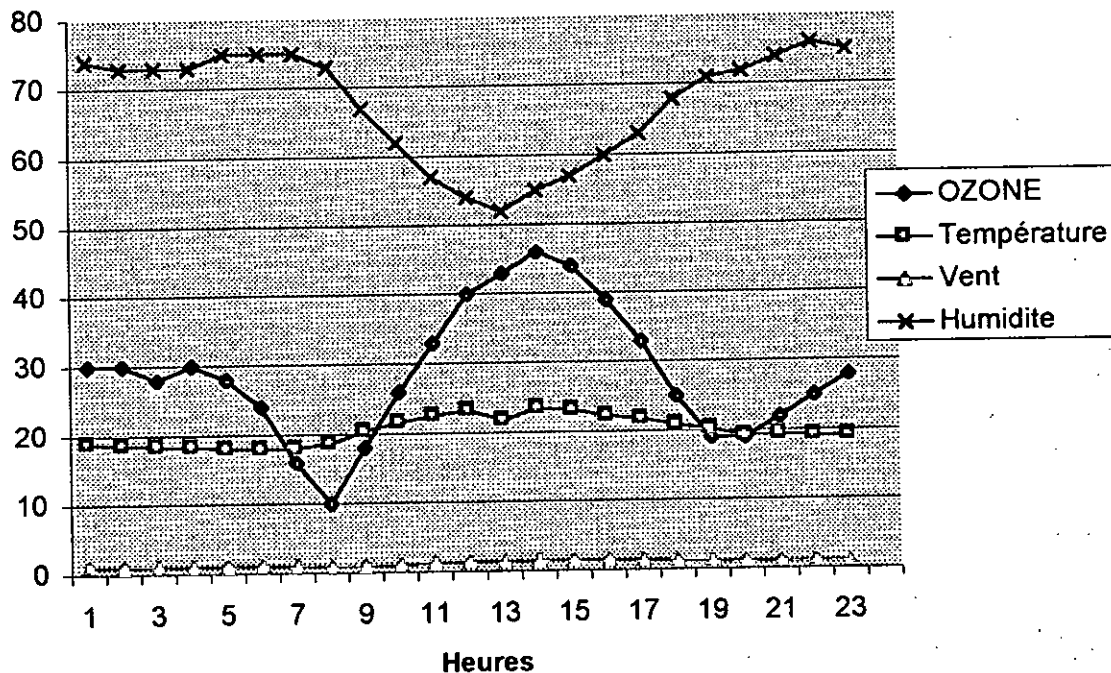
**Profil moyen journalier des teneurs en ozone et
température, vent et humidité pour l'ensemble du réseau
durant le mois d'août 2002**



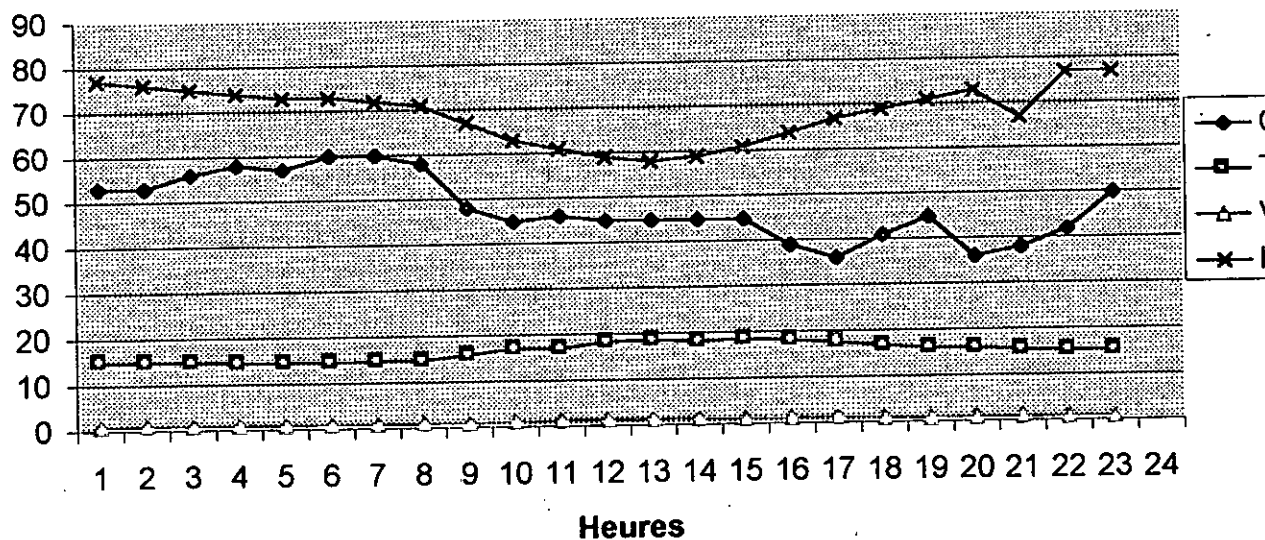
**Profil moyen journalier des teneurs en ozone,
température, vent et humidité pour l'ensemble du réseau
durant le mois de septembre 2002**



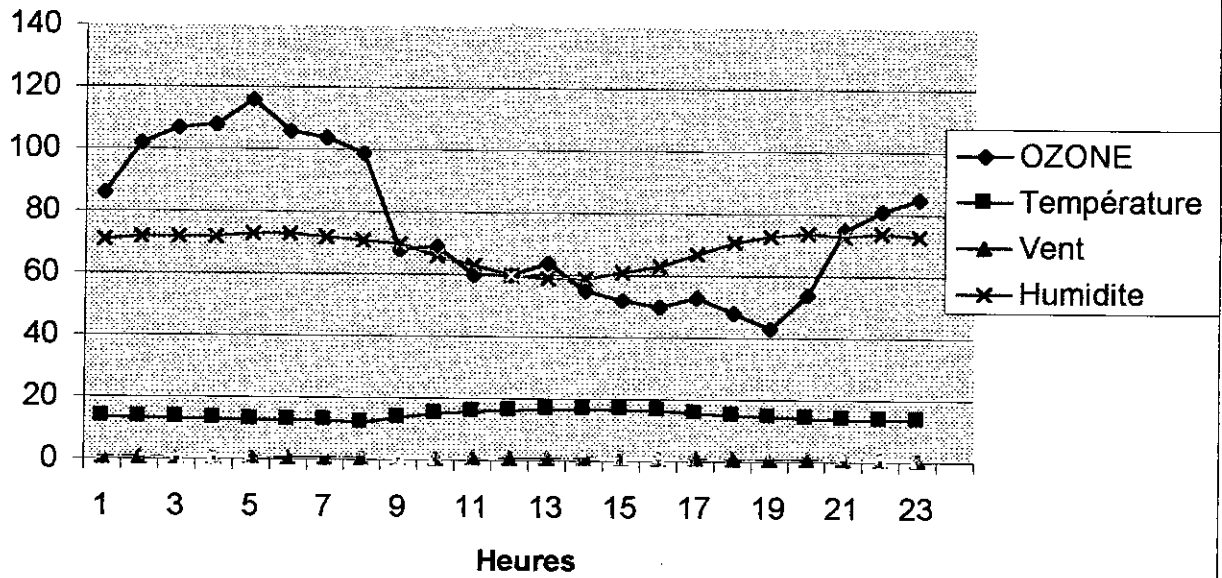
Profil moyen journalier des teneurs en ozone et température, vent et humidité pour l'ensemble du réseau durant le mois de octobre 2002



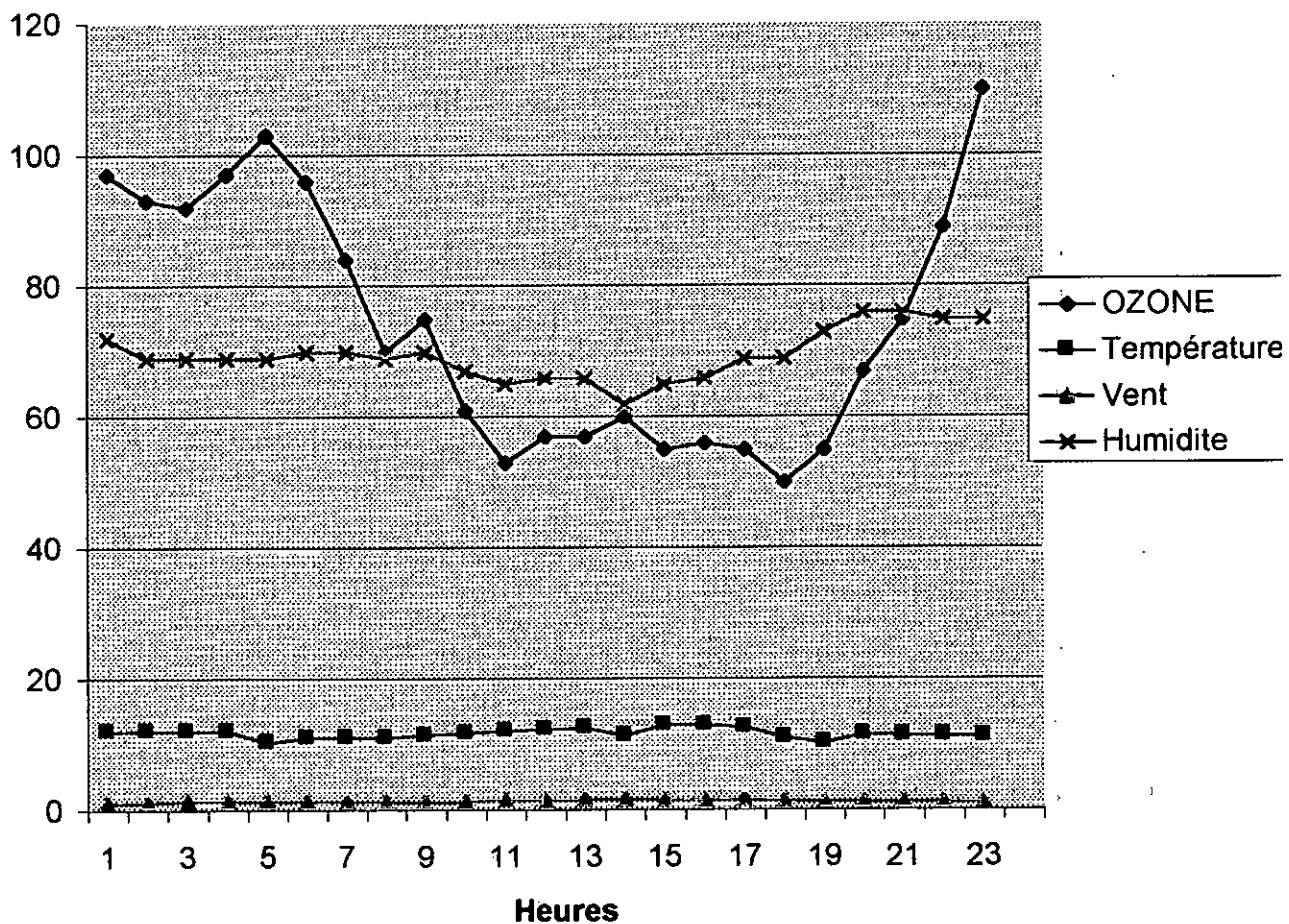
Profil moyen journalier des teneurs en ozone et température, vent et humidité pour l'ensemble du réseau durant le mois de novembre 2002



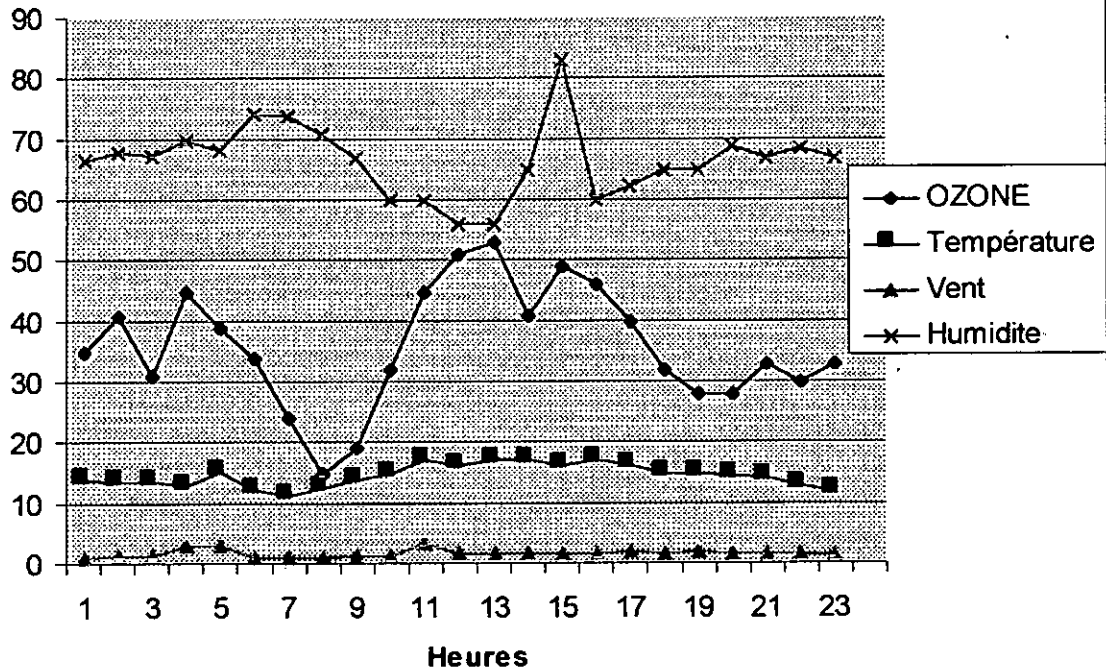
Profil moyen journalier des teneurs en ozone et température, vent et humidité pour l'ensemble du réseau durant le mois de décembre 2002



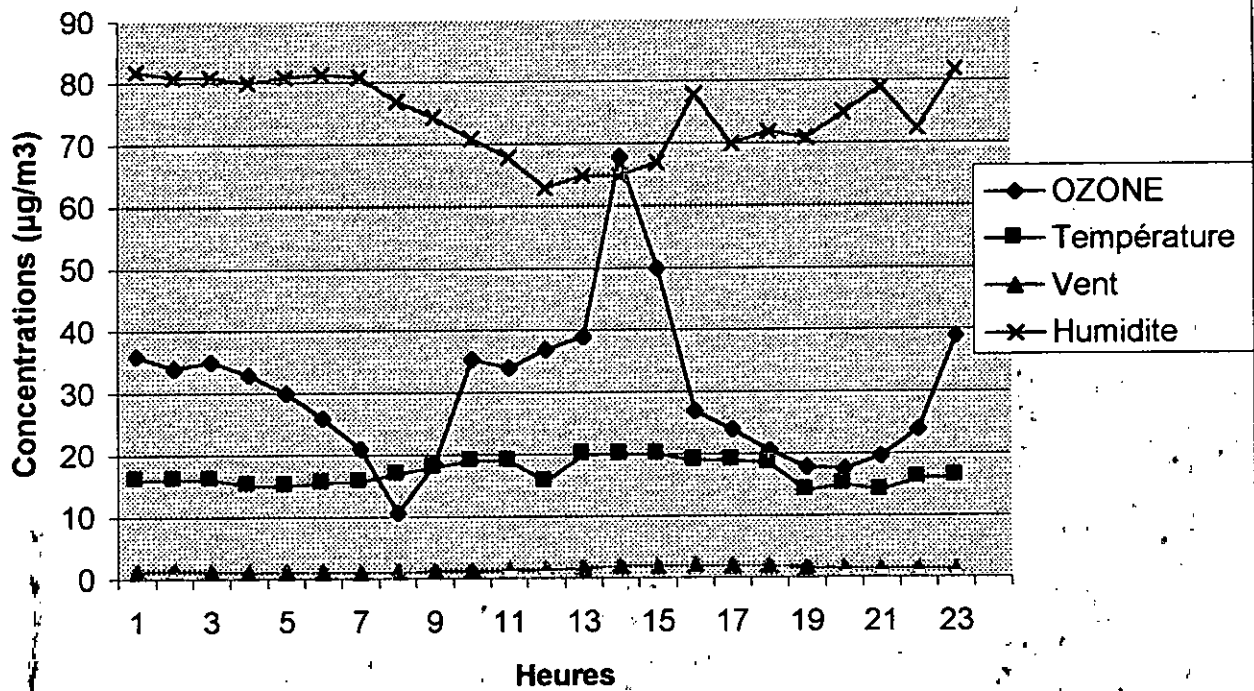
Profil moyen journalier des teneurs en ozone et température, vent et humidité pour l'ensemble du réseau durant le mois de janvier 2003



Profil moyen journalier des teneurs en ozone et température, vent et humidité pour l'ensemble du réseau durant le mois de mars 2003



Profil moyen journalier des teneurs en ozone et température, vent et humidité pour l'ensemble du réseau durant le mois de mai 2003



Annexe 3

fig 1a. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au station de Ben Aknoun pour le moi de juin 2002

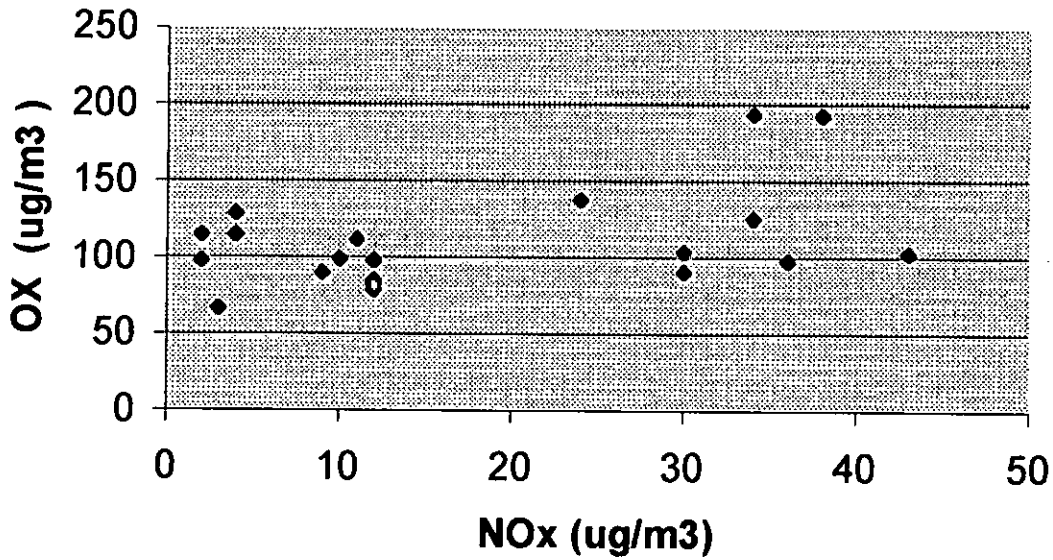


fig 1b. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au station de Ben Aknoun pour le moi de juillet 2002

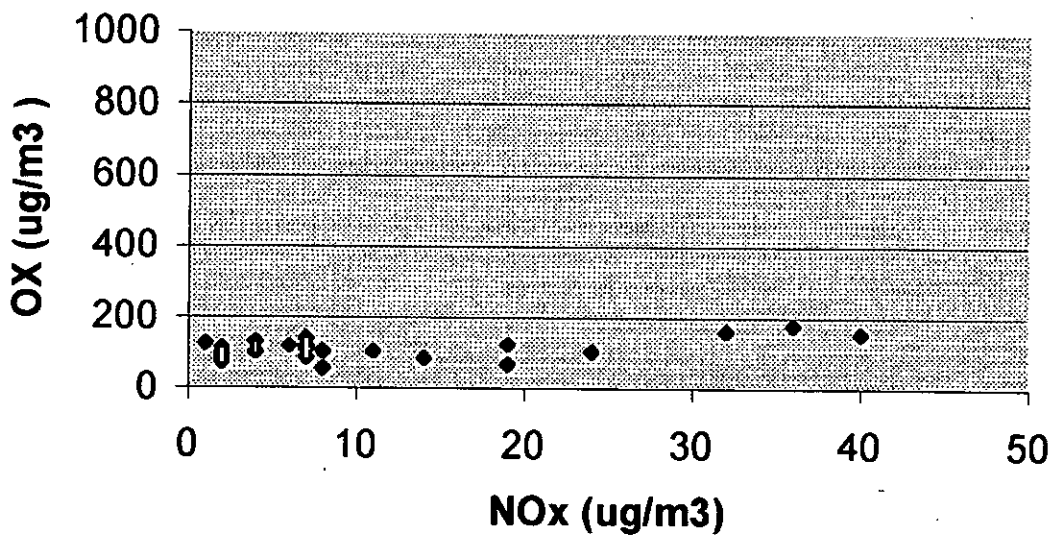


fig 1c. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au station de Ben Aknoun pour le moi de aout 2002

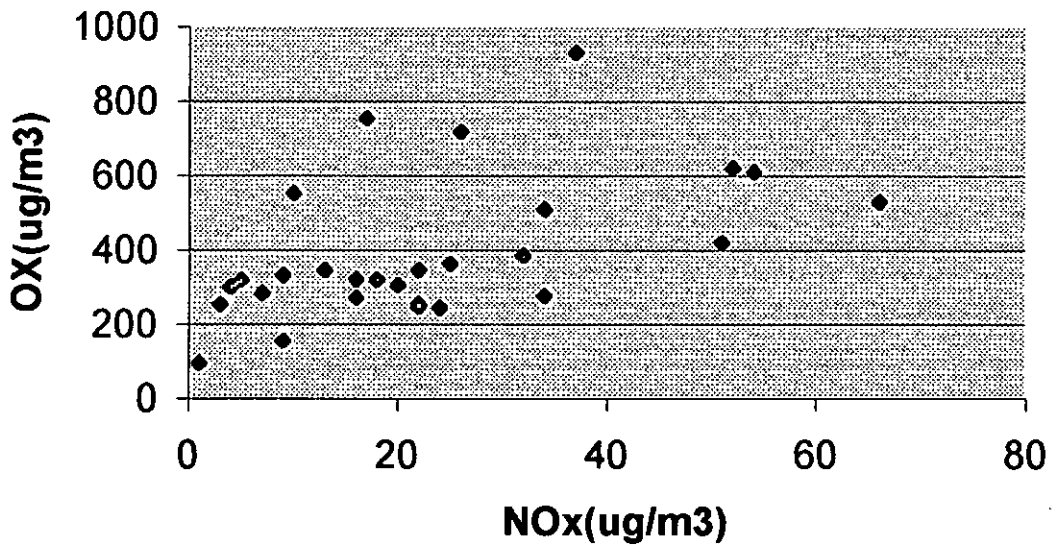


fig 1d. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au station de Ben Aknoun pour le moi de septembre 2002

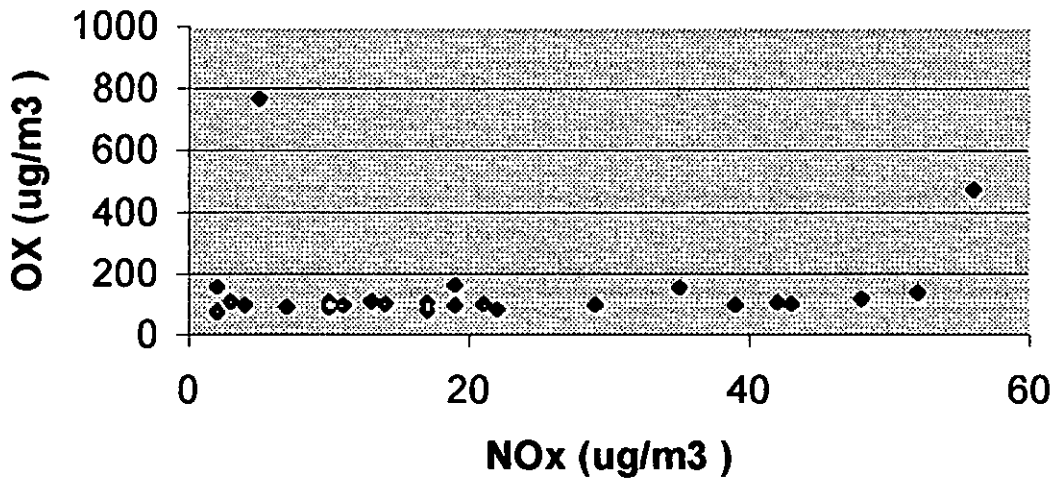


fig 1e. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au station de Ben Aknoun pour le moi de octobre 2002

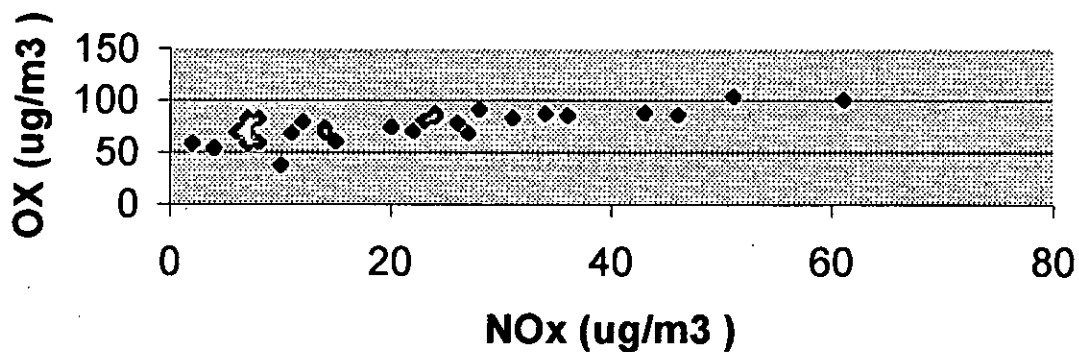
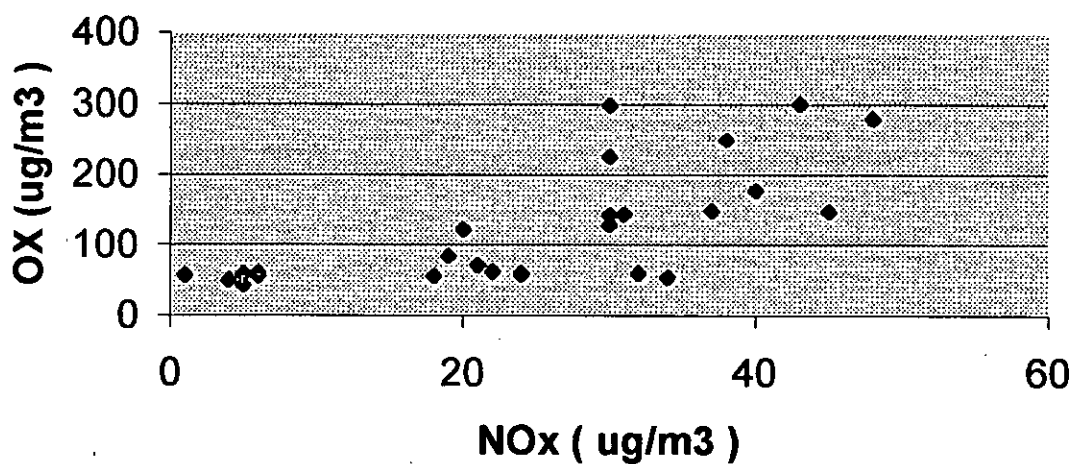
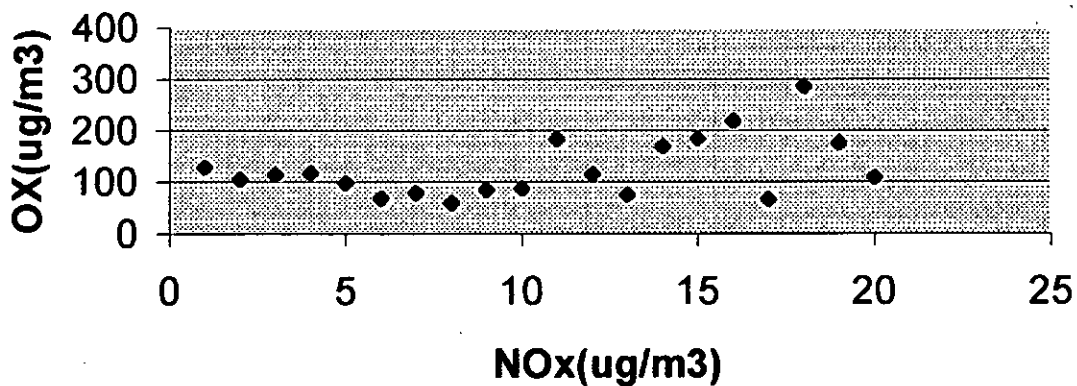


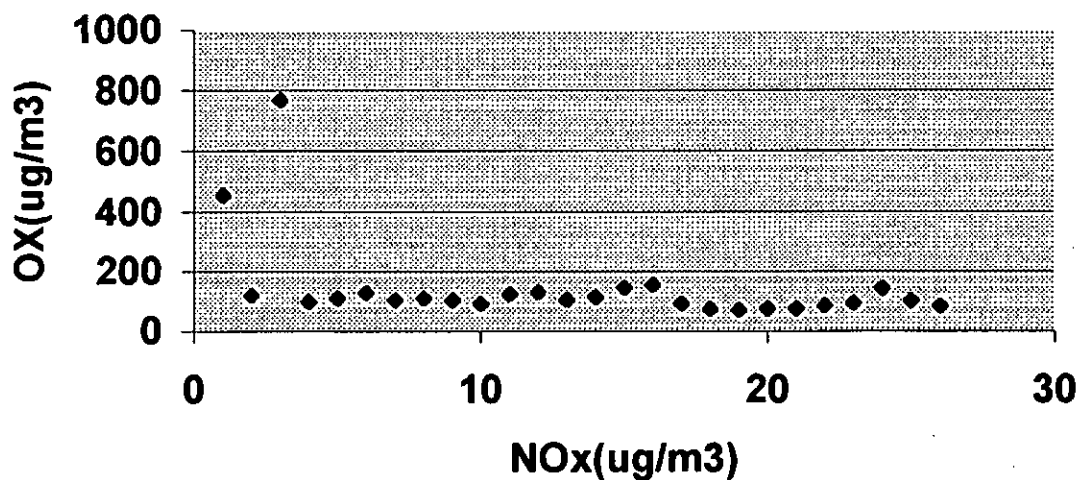
fig 1f. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au station de Ben Aknoun pour le moi de novembre 2002



**fig 2a. Variations des oxydants
(OX=O3 de BENAKNOUN+Nox de 1er
Mai)en fonction d'oxyde d'azote de
1er Mai pour juin 2002**



**fig 2b. Variations des oxydants en fonctions
d'oxyde d'azote à 1er Mai pour septembre
2002**



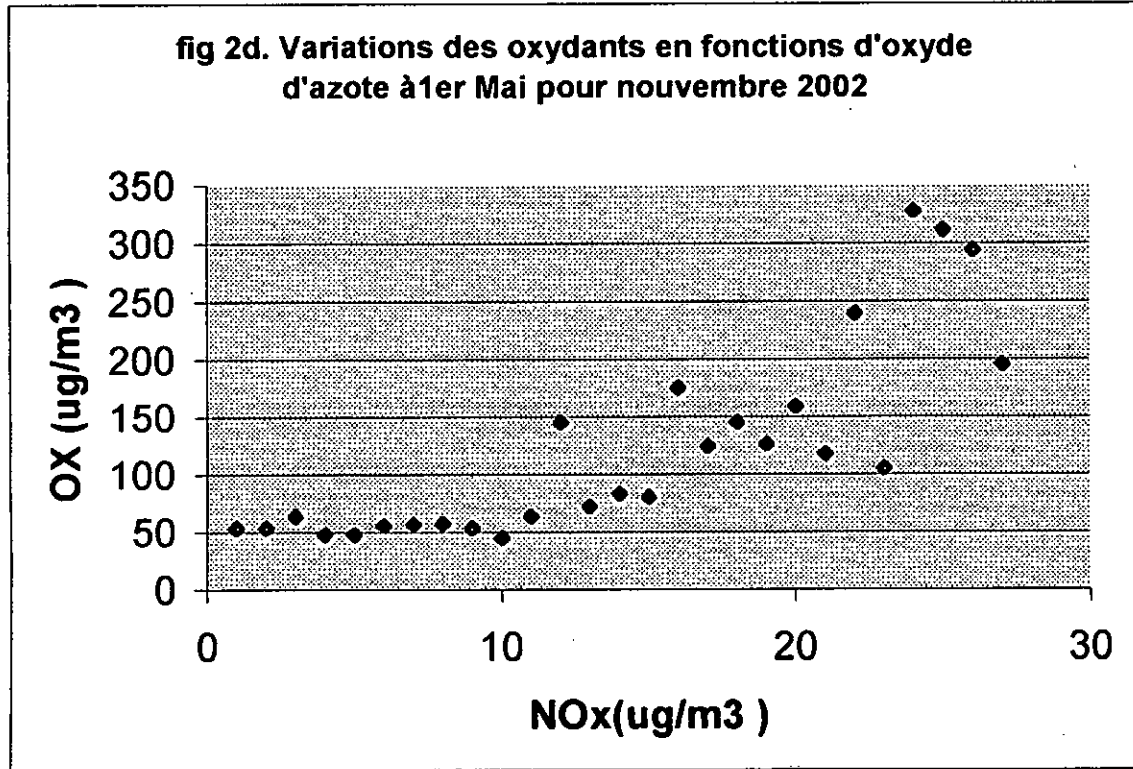
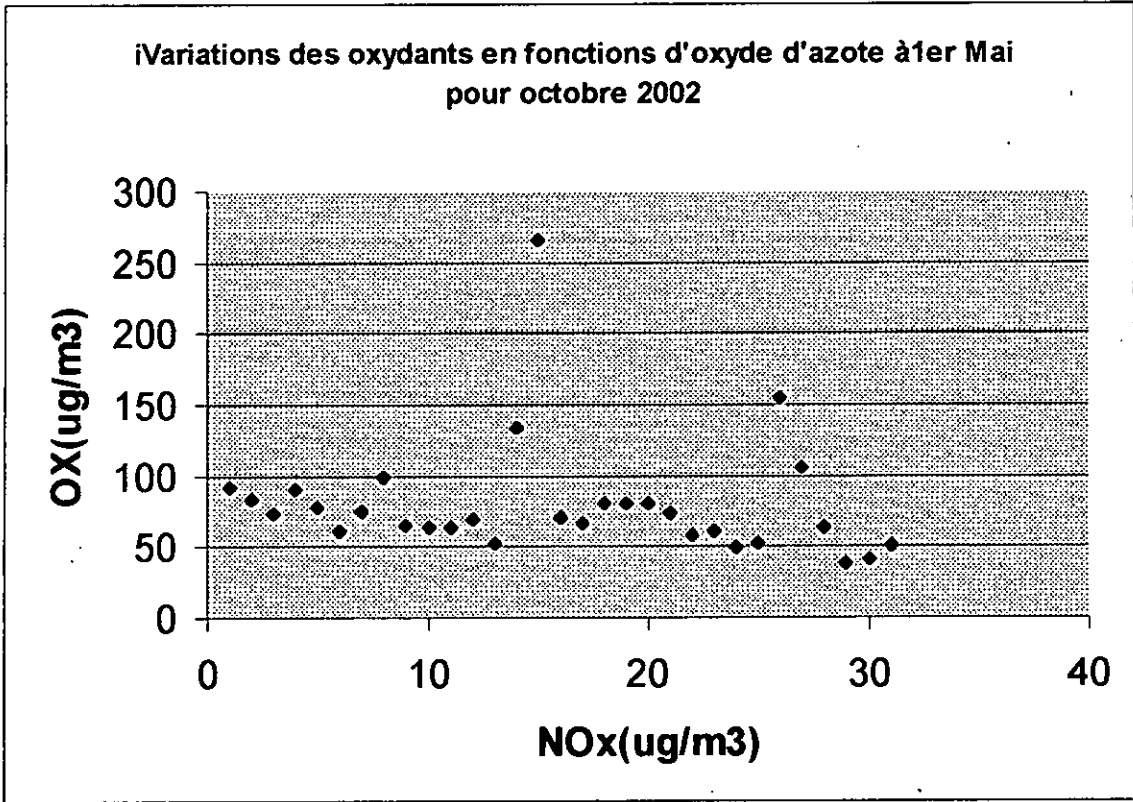


fig 3a. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote de El hamma pour le moi de juin 2002

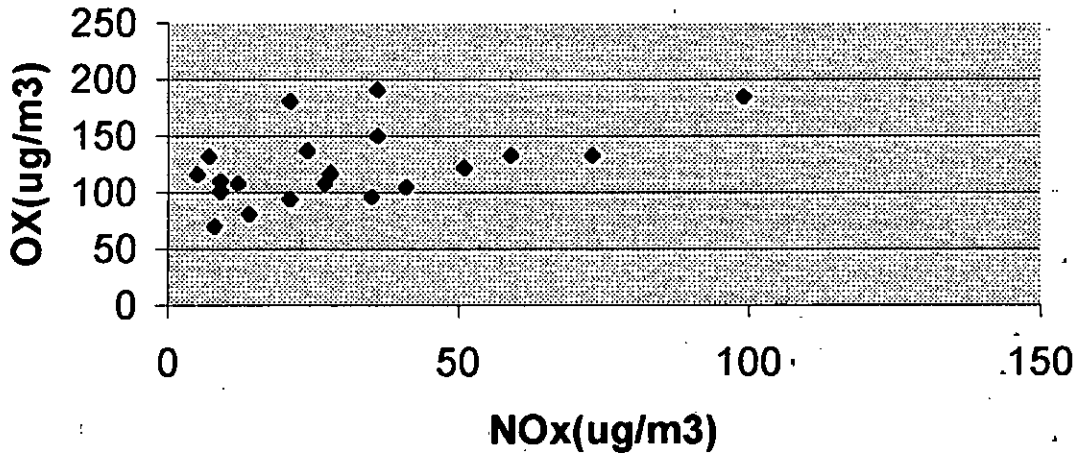


fig 3b. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au El hamma pour le moi de juillet 2002

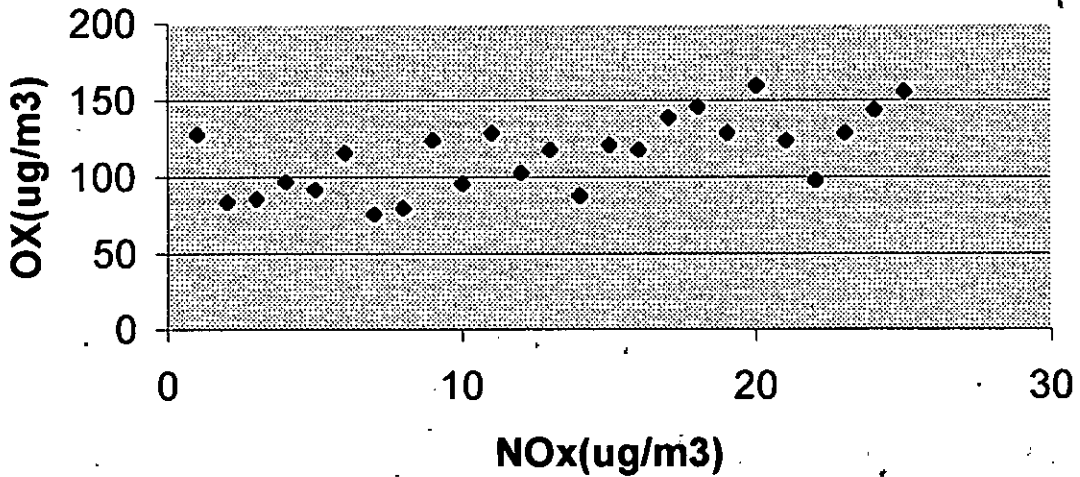


fig 3c. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au El hamma pour le moi de aout 2002

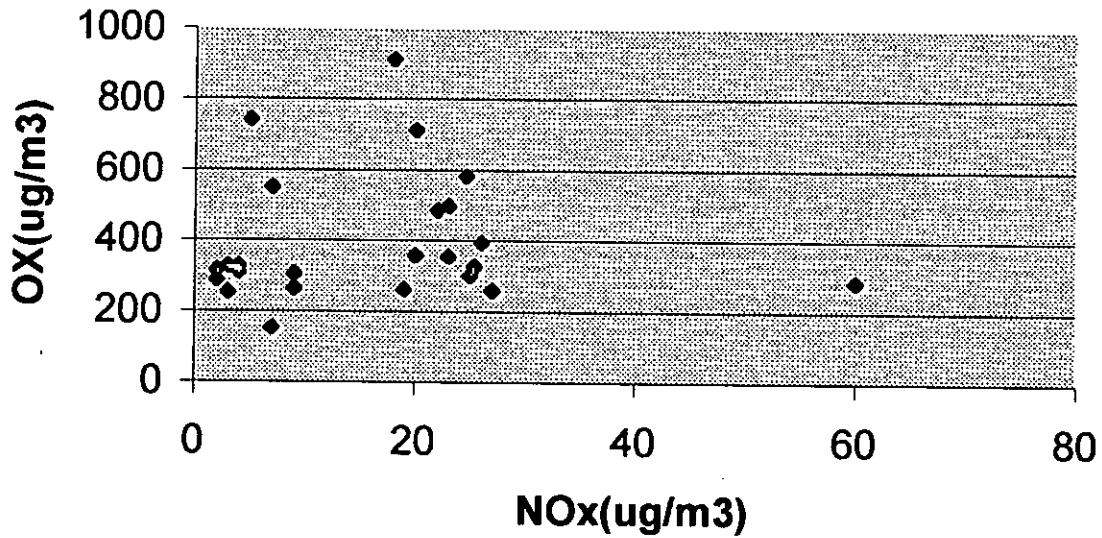


fig 3d. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au El hamma pour le moi de septembre 2002

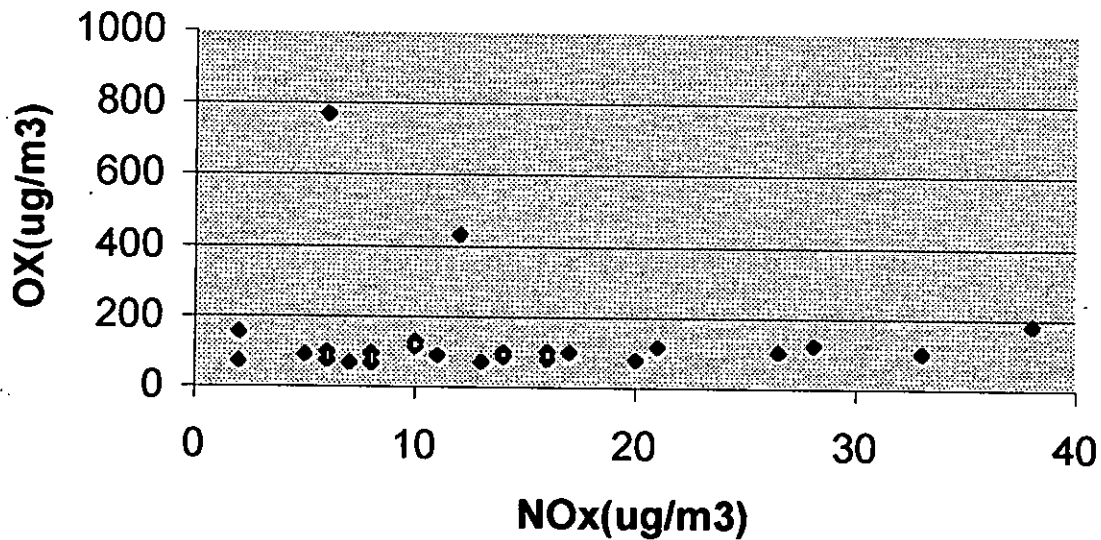


fig 3e. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au El hamma pour le moi de octobre 2002

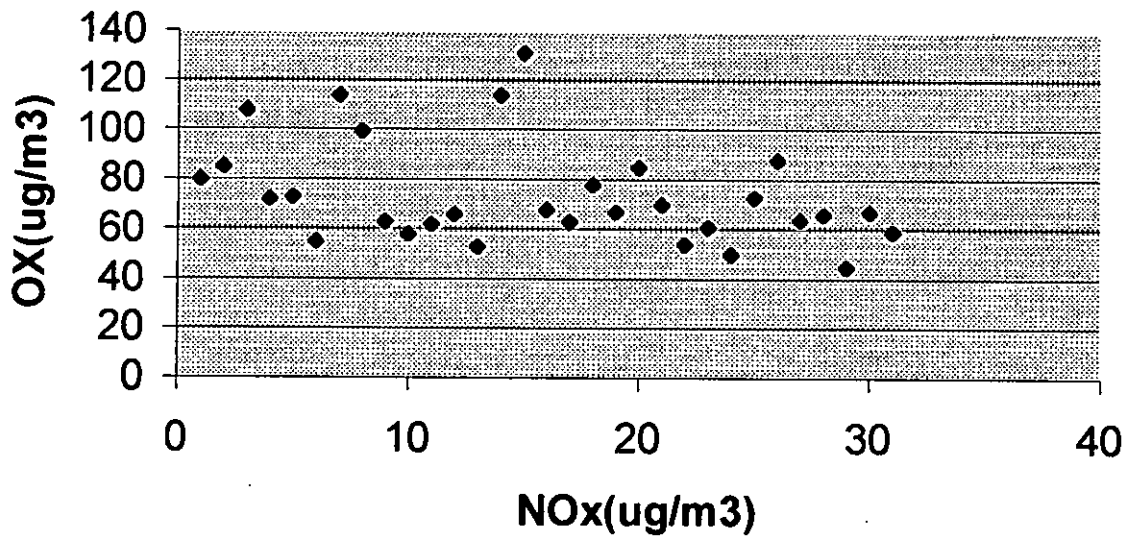


fig 4a. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au station de Bab Eloued pour juin 2002

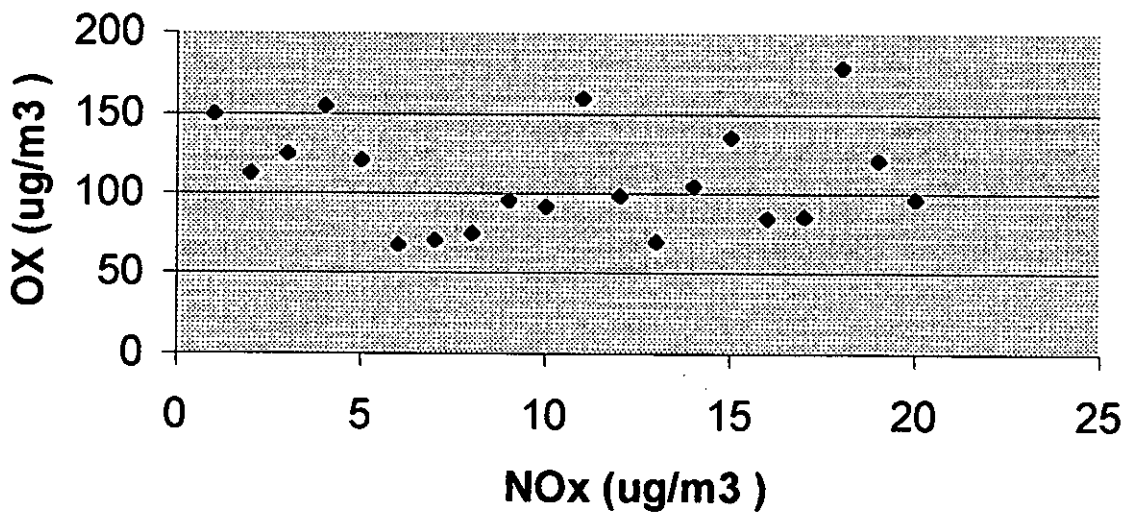


fig 4b. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au station de Bab Eloued pour juillet 2002

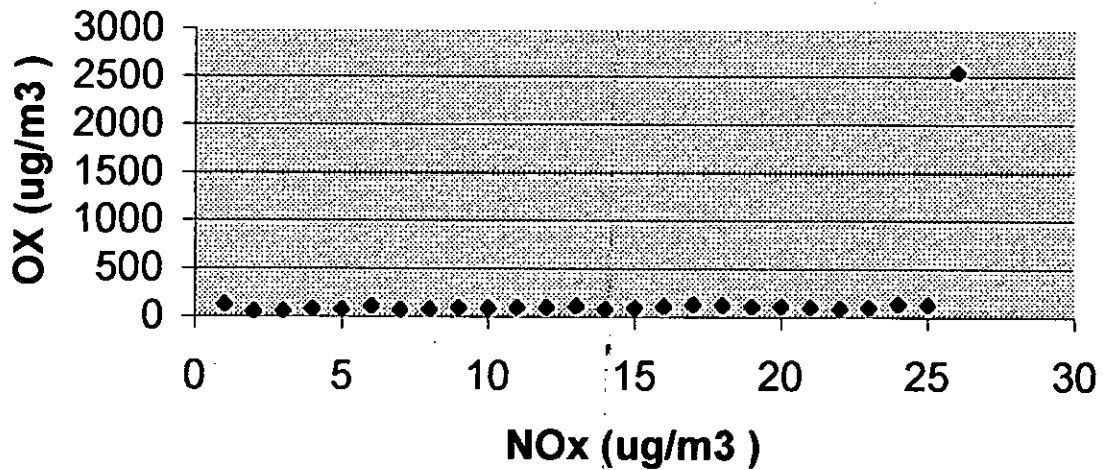


fig 4c. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au station de Bab Eloued pour aout 2002

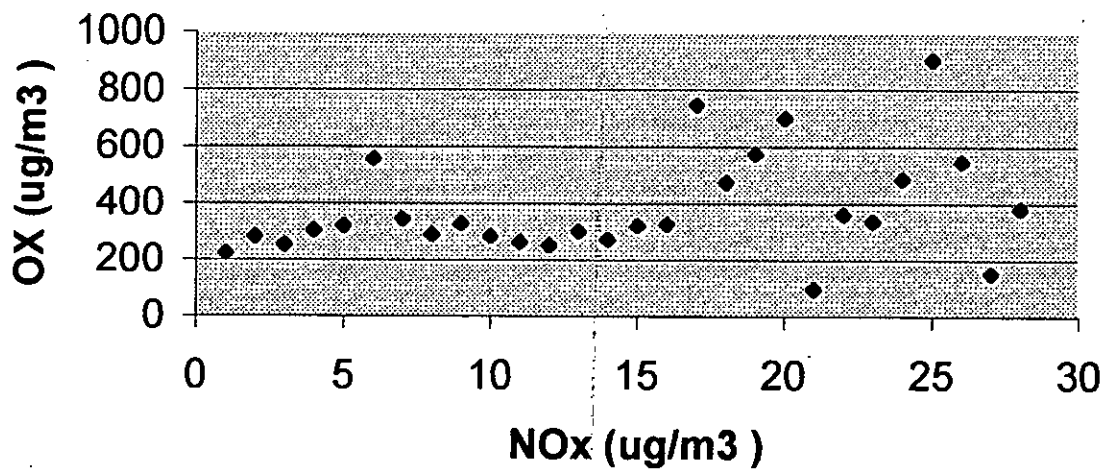
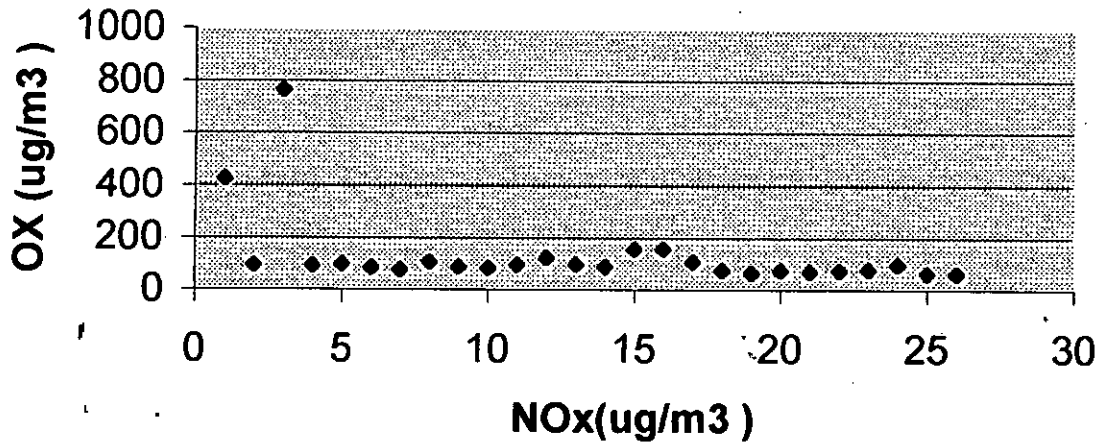


fig 4d. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au station de Bab Eloued pour septembre 2002



Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au station de Bab Eloued pour octobre 2002

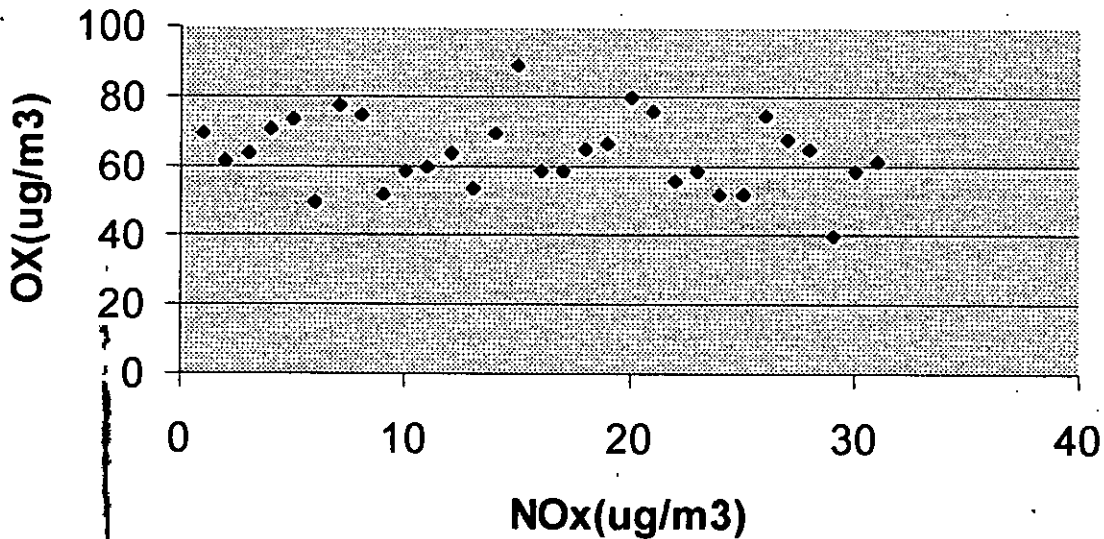


fig 4f. Variation des oxydants en fonction d'oxyde d'azote au station de Bab Eloued pour novembre 2002

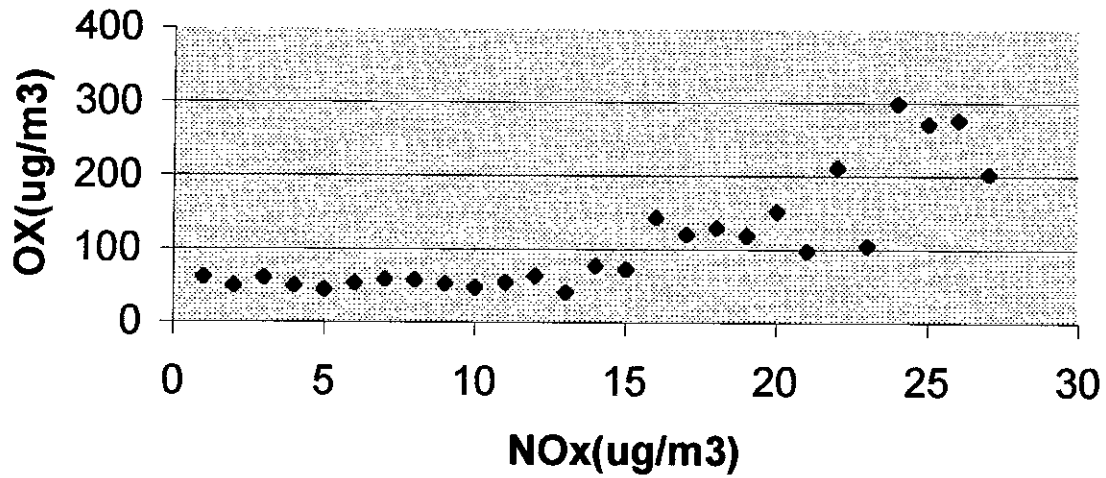


fig 5a. Variations des oxydants (OX=O3+NOX) en fonction de l'humidite à El Hamma pour le mois de juin 2002

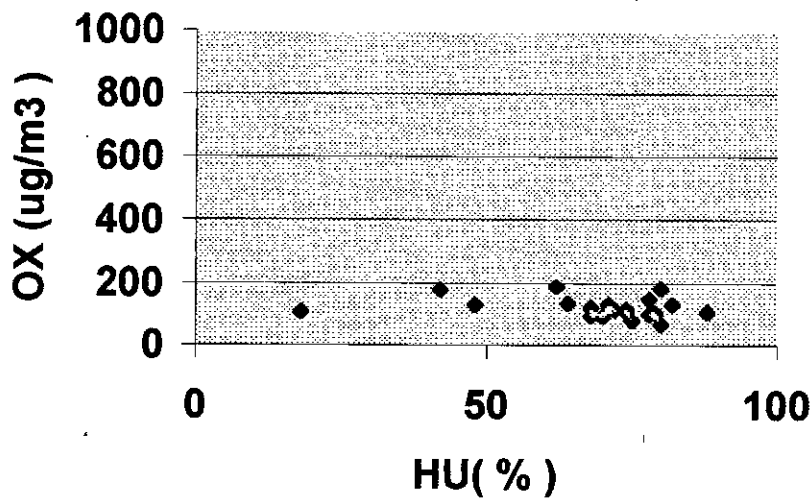


fig 5b .Variations des oxydants (OX=O3+NOX) en fonction de l'humidite à El Hamma pour le mois de juillet 2002

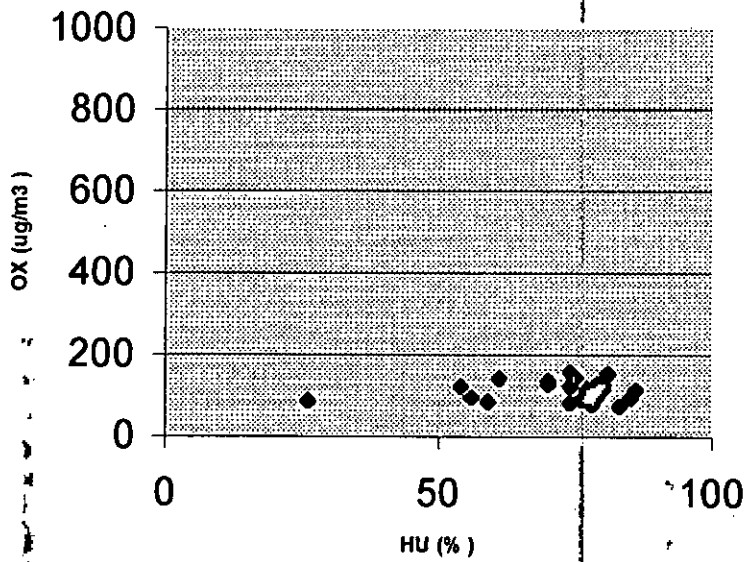
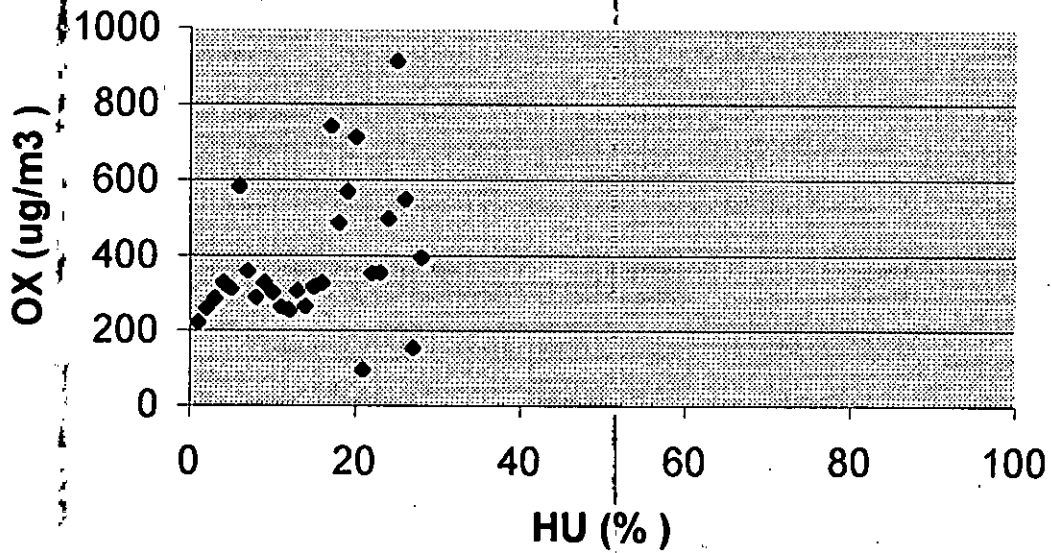
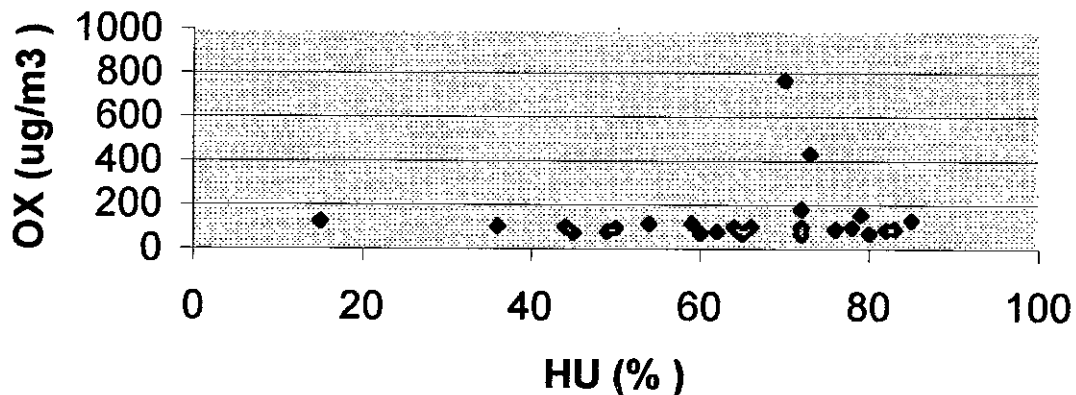


fig 5c. Variations des oxydants (OX=O3+NOX) en fonction de l'humidite à El Hamma pour le mois de aout 2002



**fig 5d. Variations des oxydants
(OX=O3+NOX) en fonction de
l'humidite à El Hamma pour le mois
de septembre 2002**



**fig 5e. Variations des oxydants
(OX=O3+NOX) en fonction de
l'humidite à El Hamma pour le mois
de octobre 2002**

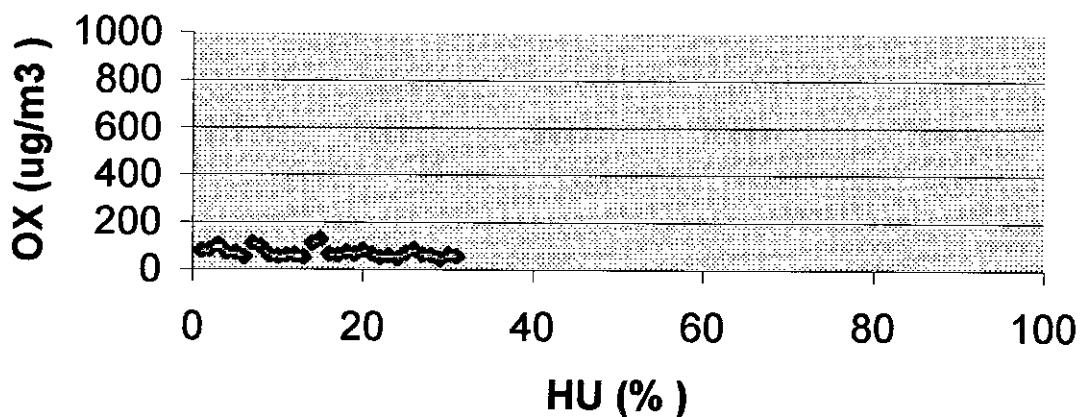


fig 6a. Variation des oxydants en fonction de monoxyde de carbone au station de Ben Aknoun pour le moi de juin 2002

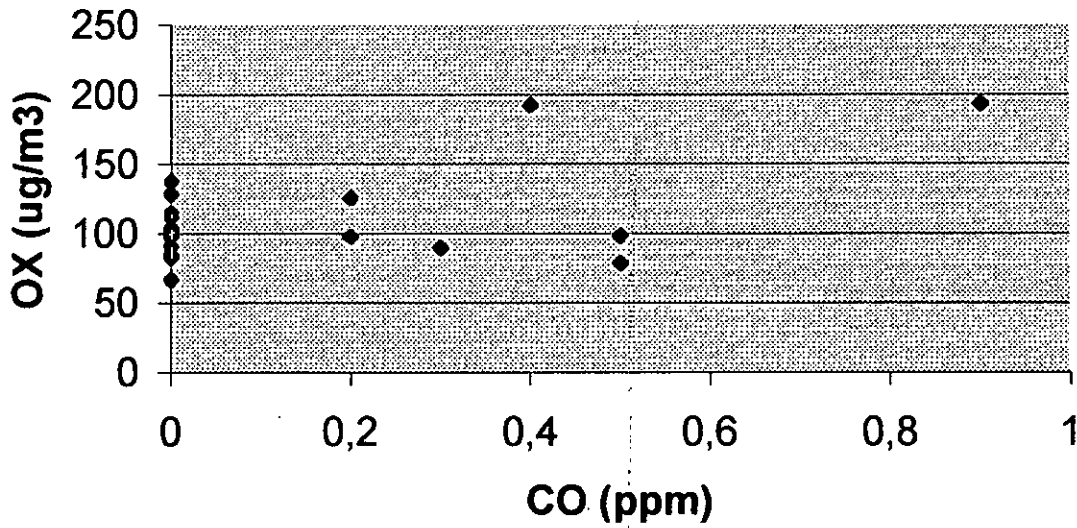


fig 6b. Variation de l'ozone en fonction de monoxyde de carbone pour le mois de juillet 2002

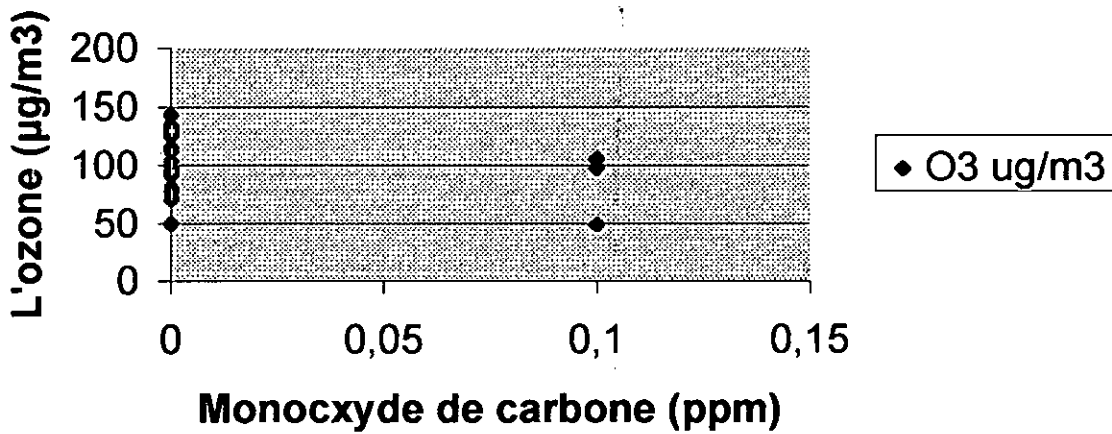


fig 6c. Variation de l'ozone en fonction de monoxyde de carbone pour le mois d'Août 2002

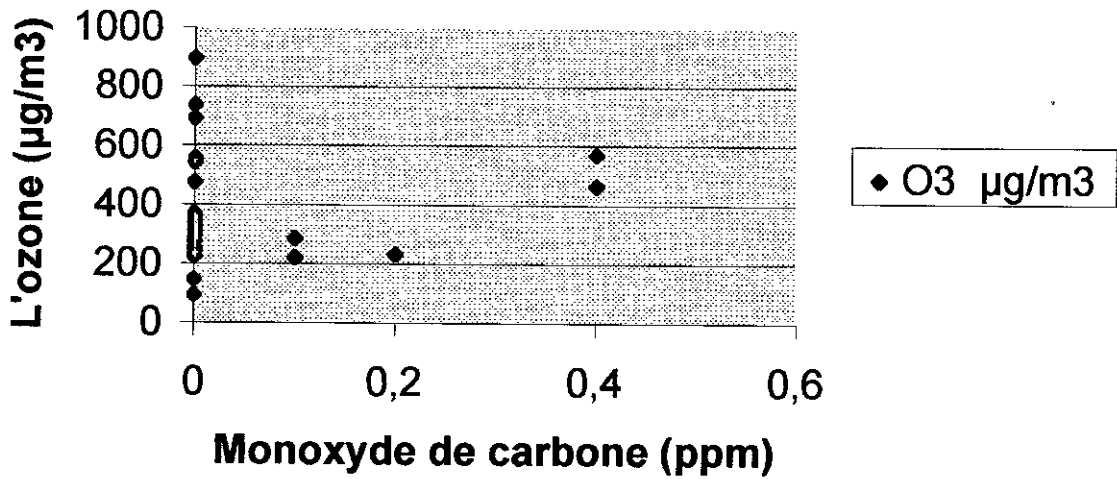


fig 6d. Variation de l'ozone en fonction de monoxyde de carbone pour le mois de septembre 2002

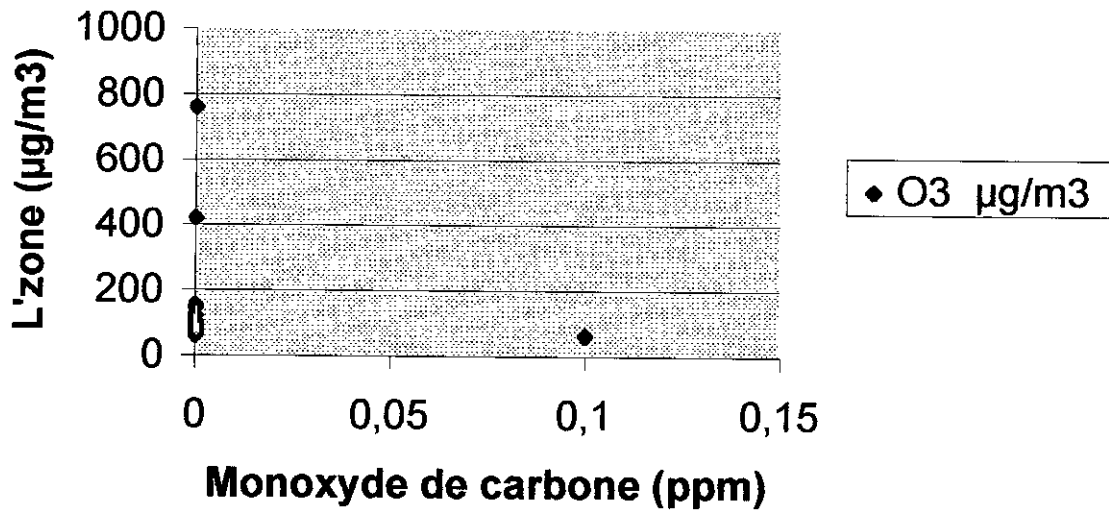
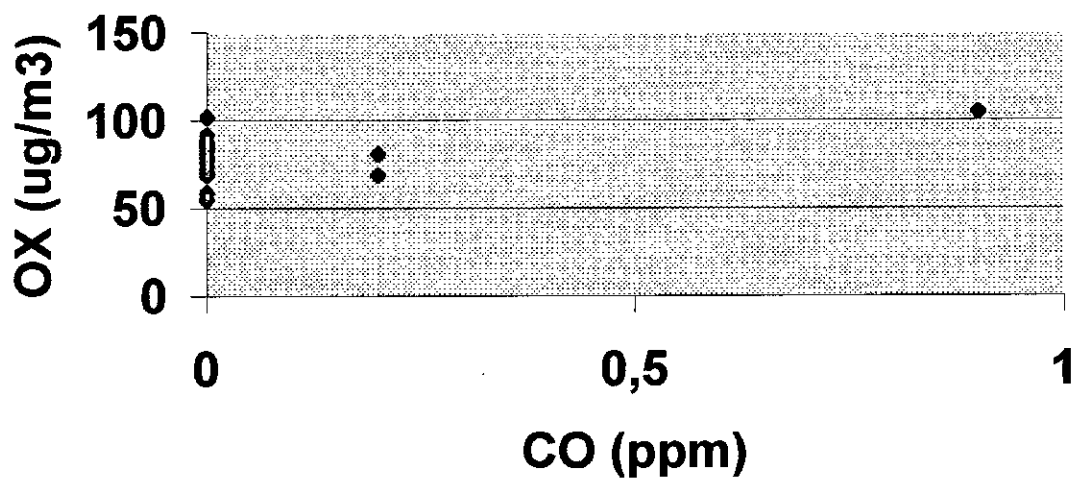
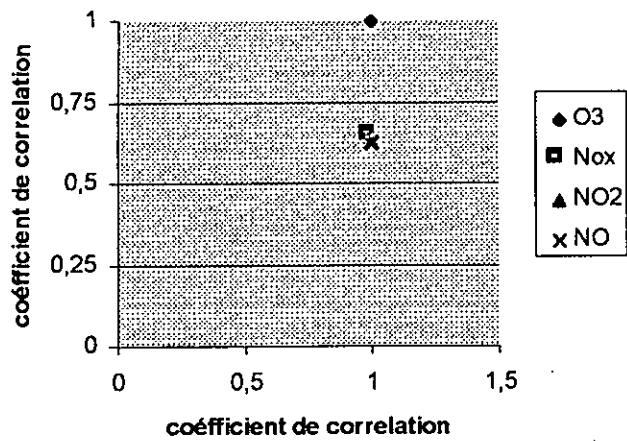


fig 6e. Variation des oxydants en fonction de monoxyde de carbone au station de Ben Aknoun pour le moi de novembre 2002

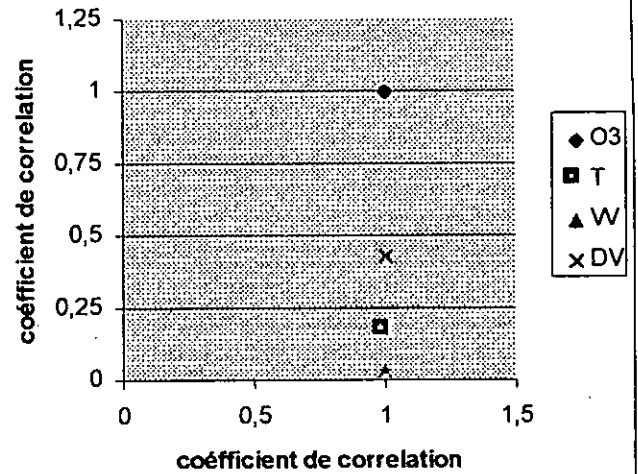


Annexe2

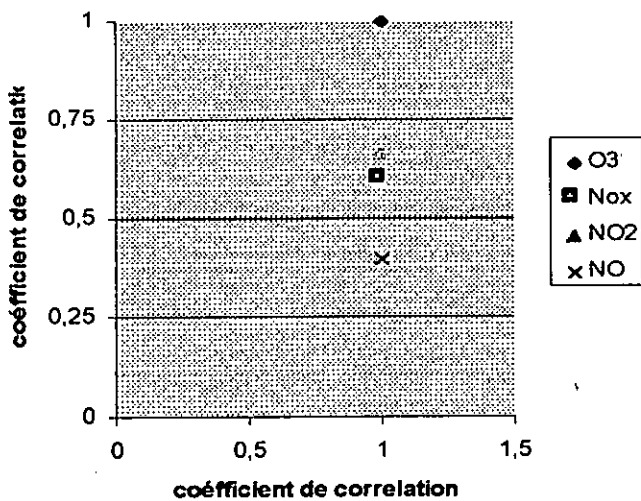
correlation entre le O3, NOx et NO le mois juillet 2002à BENAKNOUN pic de jour



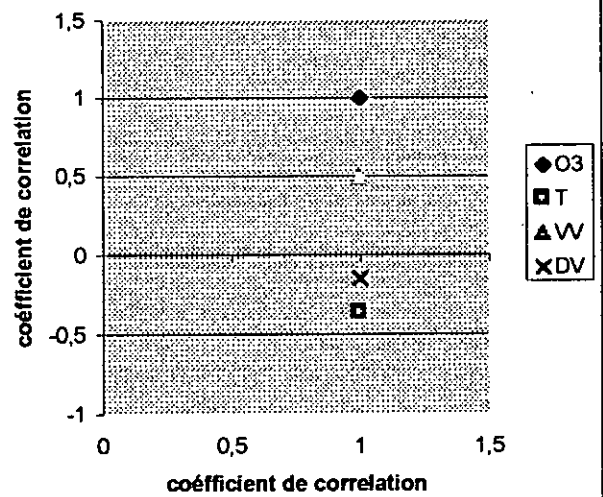
correlation entre le O3, T, VV,et DV le mois juillet 2002à BENAKNOUN pic de jour



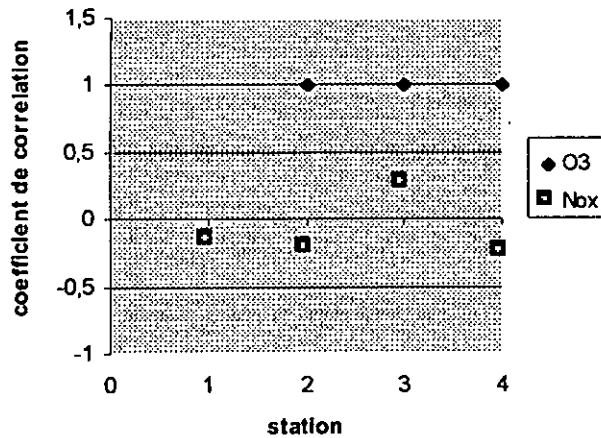
correlation entre le O3, NOx et NO le mois aout 2002à BENAKNOUN pic de jour



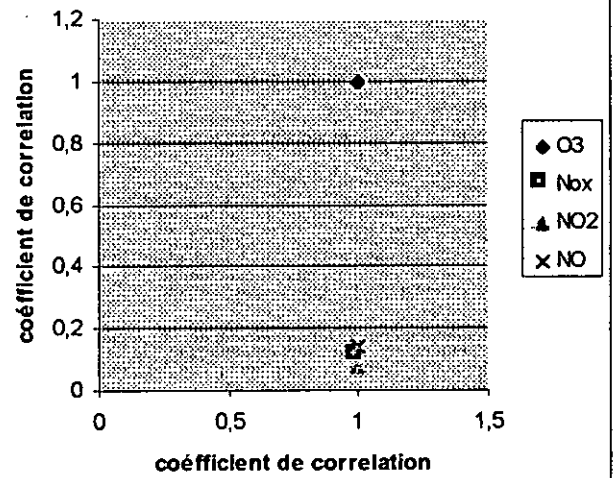
correlation entre le O3, T, VV,et DV le mois aout 2002à BENAKNOUN pic de jour



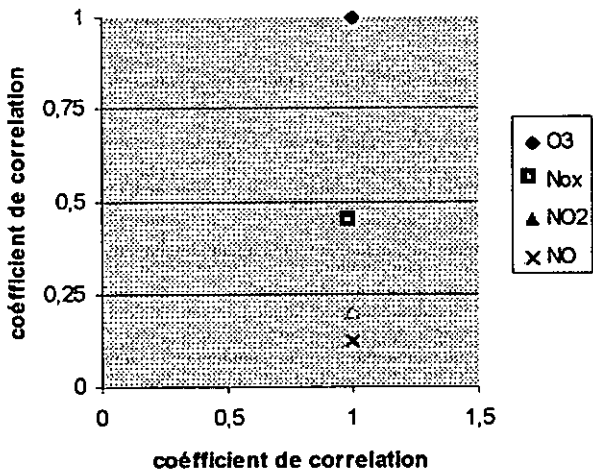
correlation entre l'ozone et l'oxyde d'azote pour chaque station moi de septembre 2002 pic de jour



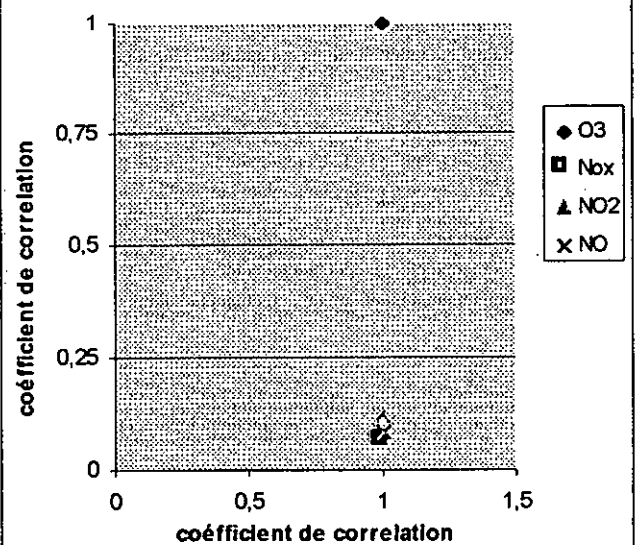
correlation entre le O3, NOx et NO le mois juillet 2002à BENAknOUN pic de nuit



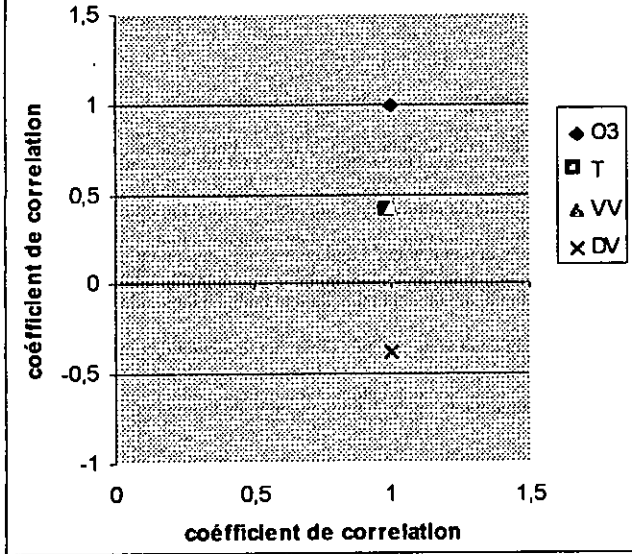
correlation entre le O3, NOx et NO le mois aout 2002à BENAknOUN pic de nuit



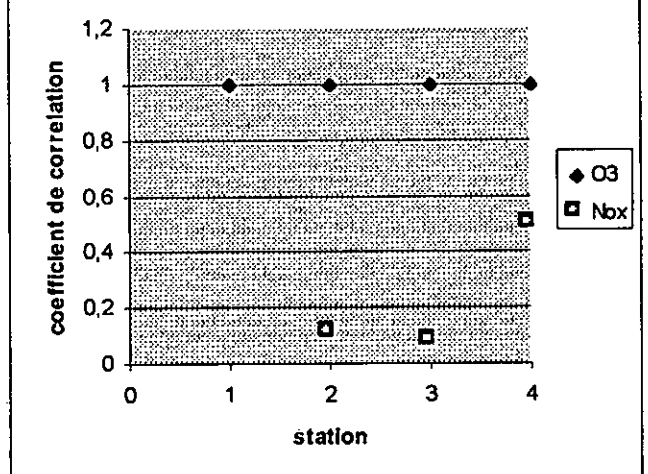
correlation entre le O3, NOx et NO le mois septembre 2002à BENAknOUN pic de nuit



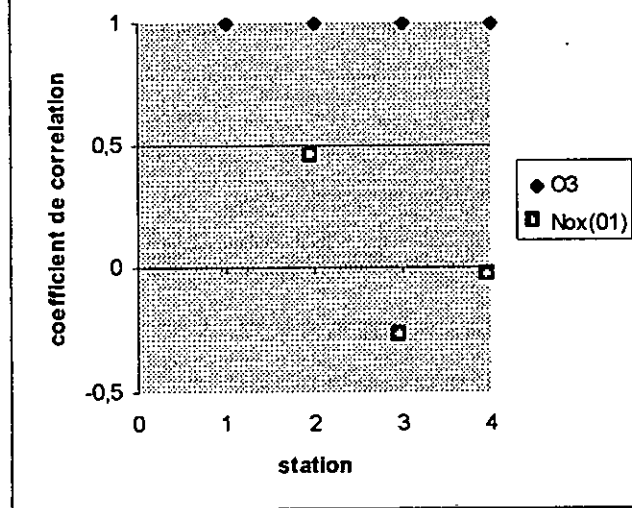
correlation entre le O3, T, VV et DV
le mois juillet 2002a BENAKNOUN
pic de nuit



correlation entre l'ozone et
l'oxyde d'azote pour chaque
station moi de juillet 2002 pic
denuit



correlation entre l'ozone et l'oxyde
d'azote pour chaque station moi
de août 2002 pic de nuit



correlation entre l'ozone et
l'oxyde d'azote pour chaque
station moi de septembre 2002 pic
de nuit

