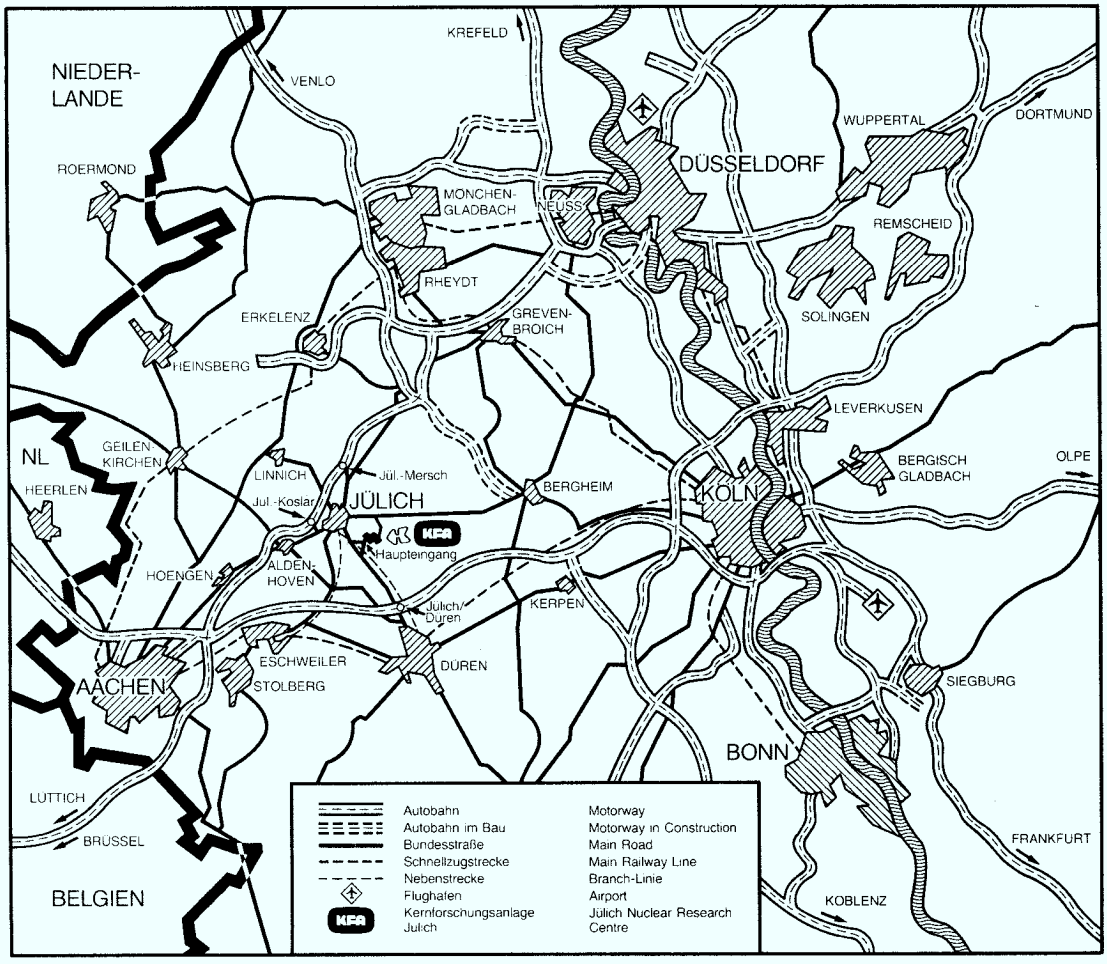
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH GmbH
Institut für Chemie 2: Chemie der Belasteten Atmosphäre

mise au point et réalisation d'une méthode de dosage du rapport N-15/N-14 dans les nitrates des glaces polaires

fev. 1989 – sept. 1989

de
P. Bordat

Jül-2314
octobre 1989
ISSN 0366-0885



Als Manuskript gedruckt

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 2314
Institut für Chemie 2: Chemie der Belasteten Atmosphäre Jül-2314

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich GmbH
Postfach 1913 · D-5170 Jülich (Bundesrepublik Deutschland)
Telefon: 02461/610 · Telex: 833556-0 kf d

mise au point et réalisation d'une méthode de dosage du rapport N-15/N-14 dans les nitrates des glaces polaires

fev. 1989 – sept. 1989

de

P. Bordat

SOMMAIRE

AVANT–PROPOS 1

CHAPTER 1: INTRODUCTION 2

CHAPITRE 2: LES CYCLES CHIMIQUES ET BIOCHIMIQUES DE L'AZOTE 6

1) Introduction 6
2) Les cycles biochimiques de l'azote 6
   21) Introduction 6
   22) La fixation de l'azote 8
   23) Minéralisation et immobilisation de l'azote 8
   24) Nitrification 8
   25) Dénitrification et assimilation de l'azote 10
3) Chimie des oxydes d'azote 10
4) L'acide nitrique 14
   41) Obtention de l'acide nitrique 14
   42) Variations du taux d'acide nitrique 14
   43) Répartition et concentration 16
5) Sources et puits d'oxydes d'azote dans la troposphère 16

51) Sources d'oxydes d'azote dans la troposphère 16
511) Combustibles fossiles 16
512) Combustion de la biomasse 19
513) Activités des sols 19
514) Activités de l'océan 19
515) Les éclairs 19
516) Conclusion 20
52) Les puits d'oxydes d'azote dans la troposphère 23
521) Dépôts par voie humide 23
522) Dépôts par voie sèche 23
53) Conclusion 23

CHAPITRE 3: LA METHODE ANALYTIQUE 25

1) Introduction 25
2) La spectrométrie de masse 25
21) Rappel du principe 25
22) Appareillage 26
23) Calibration 26
3) La chromatographie ionique 26
31) Principe 26
32) Calibration 28
33) Schéma de fonctionnement 29
4) La méthode de Dumas 32
5) Déroulement complet d'une analyse 32
51) La préparation de l'échantillon 32
52) L'analyse et la concentration par chromatographie ionique 32
53) la méthode de Dumas 34
54) La mesure de la pression en azote 37
6) Schéma récapitulatif 37
7) Les sources d'erreur 38
71) Le problème des contaminations 38
72) Problèmes d'origine chimique 39
721) Au niveau de la chromatographie 39
722) Présence d'eau 39
723) Présence de CO_2 39

724) Le pH de la solution 40
73) Problèmes d'origine physique 40
731) Liés à l'utilisation du vide 40
732) Liés à l'utilisation du spectromètre de masse 40
8) Conclusions 41

CHAPITRE 4: LE COUT ECONOMIQUE DES REDUCTIONS D'EMISSIONS DE POLLUANTS 42

1) Introduction 42
2) Sources mobiles 44
21) Les techniques de lutte contre les émissions 44
22) Coûts et niveaux de réduction des émissions 45
23) Estimations du coût total 48
3) Sources fixes 48
31) Les techniques de lutte contre les émissions 50
311) Techniques de lutte en pré–combustion 50
312) Techniques de lutte en cours de combustion 50
313) Techniques en post–combustion 51
32) Coûts et niveaux des réductions 51
321) Cas de chaudières classiques de centrales 51
322) Cas des chaudières industrielles 53
4) Les approches globales: leur coût 53
5) Conclusions 55

ANNEXE 1: EXEMPLE DE CALCUL DE L'ABONDANCE ISOTOPIQUE 58
ANNEXE 2: LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX 60
ANNEXE 3: REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 63

AVANT–PROPOS

Le **Kernforschungsanlage Jülich**, développé à la fin des années 50 pour les besoins de l'industrie nucléaire, a vu ses activités se diversifier intensément dans les années 70. Le KFA a alors mis ses capacités d'analyse au service de domaines scientifiques nouveaux. Aujourd'hui, le KFA consacre notamment une grande partie de son budget aux recherches sur l'environnement.

Le laboratoire d'accueil de ce projet de recherche est l'Institut de Chimie de l'Atmosphère Polluée (Institut für Chimie der belasteten Atmosphäre **ICH–2**) dirigé par le Professeur D.KLEY. Les domaines d'activité de ce Laboratoire sont essentiellement l'ozone strato– et troposphérique ainsi que les cycles du dioxyde de carbone et des oxydes d'azote.

Ce travail est le fruit d'une collaboration active entre le Laboratoire de Glaciologie et de Géophysique de l'Environnement (**LGGE**) de Grenoble et l'Institut de Chimie Atmosphérique II du KFA.

A tous ceux qui ont permis la réalisation de ce travail, et en particulier au **Pr. D.KLEY** et au **Dr. H.D.FREYER** pour l'ICH–2, ainsi qu'aux **Drs. R.DELMAS** et **M.LEGRAND** pour le LGGE, nous exprimons nos plus sincères remerciements.

CHAPTER 1

INTRODUCTION

Before the industrial period, the phenomenon of pollution was already linked to human activity. Since the beginning of industrialisation, fog, smoke and gases have been identified in the big industrial cities in Western Europe and North America.

The phenomenon called "**Acid Rain**" had already described by the year 1852 in Manchester, but scientific studies of it began actually after the Second World War.

Public opinion was then on alert. A great number of ecological disasters since that time have surely played a big role in the emergence of ecological political parties. The governments of industrial countries have devoted budgets for environmental research. The first step, naturally, was the comprehension of the phenomenon. However, the determination of the atmospheric cycles of these different pollutants is yet not complete. Particulary, the understanding of the evolution of these different cycles as a function of time is still developing.

In tempered countries, the study of atmospheric acidity is playing a great role today in relation with that phenomenon. It is now well known that this acidity is essentially due to nitric and sulfuric acids.

Acid precipitation is a mixture of strong mineral acids – sulfuric, nitric and in somelocations hydrochloric acid– and it is found in both rain and snow. The pH (acidity) of distilled water in equilibrium with atmospheric carbon dioxide is approximately 5.6 . Acid precipitation is defined for precipitations having a pH under this value. We must recognize that acids are also deposited from the air by processes of dry deposition.

There may also be weak organic acids and carbonic acid present in rain and snow, but they are seldom important sources of protons when the pH is below 5.0 . This is why, in a

strict definition, acid precipitation refers only to the presence of nitrogen oxides and SO_2/SO_3, which have dissolved in cloud and rain to form respectively nitric and sulfuric acids (fig. 1).

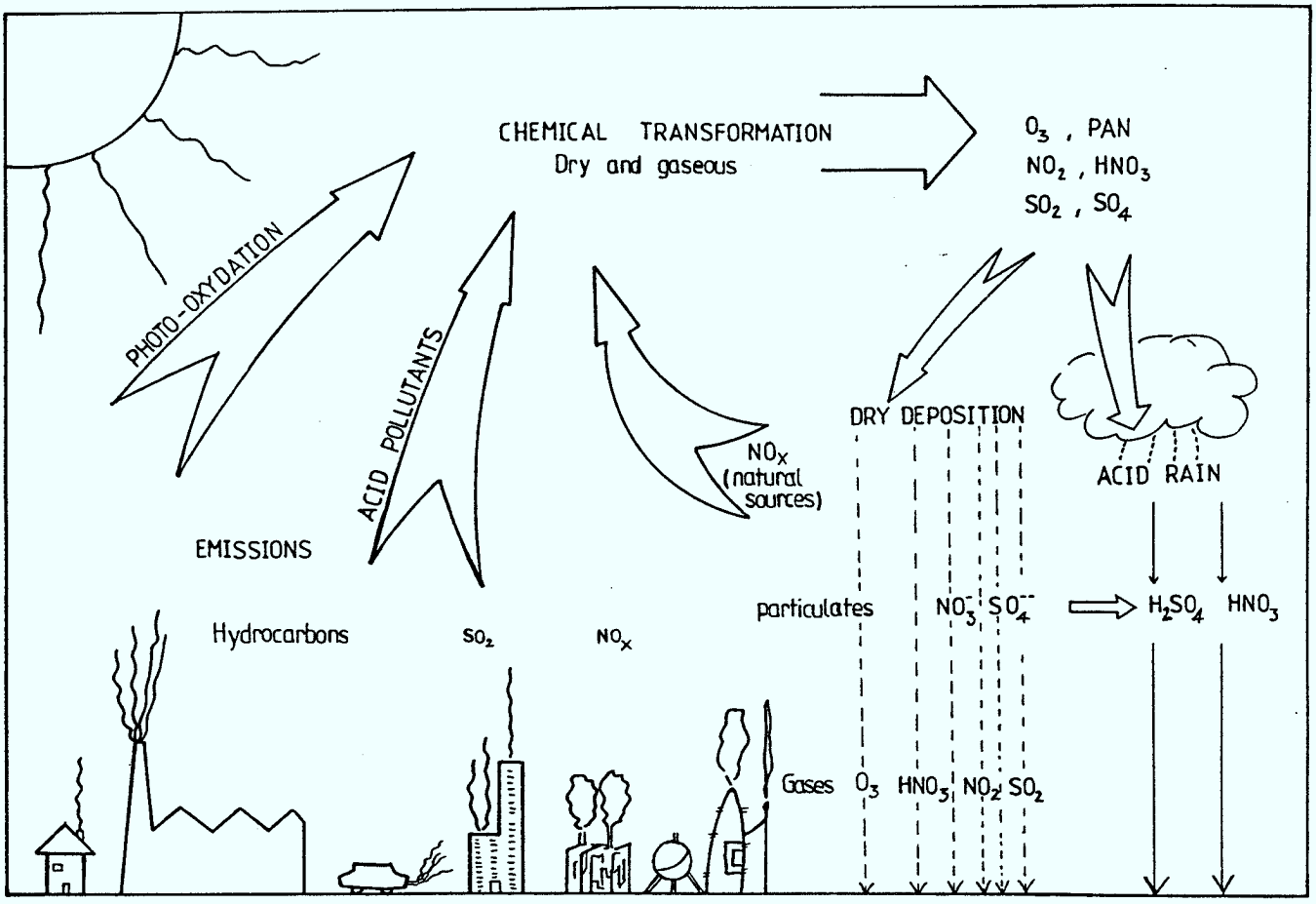


Figure 1: Processes and chemical compounds in pollutant emissions and acid precipitation

These acids have several origins: ocean, troposphere, stratosphere, lightning and human activity, exhalation of soils... It means that the sources are completely different if we considere the latitude or the altitude. More complicated, the residence time of the different compounds contained in nitrogen cycle are absolutely different each other. Global data are only recent for each member.

Despite **Acid Rain**, the understanding of nitrogen chemistry is particulary important today due to its strong connection with the chemistry of **Tropospheric Ozone**. Moreover, nitrogen oxides controle the importance of ozone production in relation with **methane** or **CO concentrations** in the atmopsphere. Lastly, they contribute to the evolution of the **ozone–layer** in high altitudes.

Evolution of sources and sinks of nitrogen oxides as a function of time, of latitude or of latitude is only poorly known. Physico–chemical reactions involved in these processes, sometimes complex, are not well elucidated. Nitrate is the end point of the oxidation of nitrogen oxides. Studies of the isotopic composition of nitrates contained in ice may provide important informations on the sources involved. We particulary want to see if the isotopic composition of nitrates has changed since the beginning of the industrialisation period. We would expect the increase of the relative abundance of nitrogen–15 in nitrates since that time.

The largest part of the production of nitric and sulfuric acids is from man–made sources. About half of the nitrogen oxides present in the atmosphere and at ground–level areas is emitted from man–made sources, of which vehicles and stationary emitters contribute together about 50 %.

The atmosphere is purified before arriving at the Poles (which simplifies considerably the atmospheric chemistry) and the rate of accumulation of the snow is constant and slow, thus the atmospheric chemistry involved is much easier to interpret.

Year after year, snow accumulates and forms ice on the Poles. There is therefore a correlation between the depth and the time. This then allows us to make a correlation between nitrate concentration and time. As mentionned before, the measurement of the isotopic enrichment of nitrogen–15 in nitrates would provide a direct sign of the human impact on the nitrate concentration in Polar ice.

To this end, glaciochemistry (the study of impurities contained in ice) is playing a great role. If one accepts that impurities deposited on Polar ice are a function of the concentration of the atmospheric aerosol, then Polar ice constitutes a unique memory of the composition of the past atmosphere.

It is a long way from theory to practice. The realisation of this study is much more difficult than one might think. There are, first of all, difficulties due to low sample concentrations. We must ensure that the nitrates in the samples are detectable. This means that we must concentrate each sample. Secondly, we must not forget that 79 % of the air is composed of nitrogen. Thus, the largest problem we have to solve is that of possible contaminations, complicated by the extremely low level of impurities present in natural precipitations.

Ice cores have been collected during Summer 1989 at Dome Summitt in Greenland, covering the last 1000 years of precipitations. This core is particulary suitable for the study of the impact of man on nitrate composition and concentration.

We have developed a technique which, from the collection of the samples through the mass spectrometric analysis, may provide an efficient and sensitive measurement.

The aim of this report is to describe the techniques developed during this study. Results from the analysis of the samples and their interpretation will not be discussed.

In the first part of this report, we describe the theory of the analysis. Then, we present a review of the chemical and biochemical nitrogen cycles. Thirdly, we discuss the costs of pollutant emissions reductions.

CHAPITRE 2

LES CYCLES CHIMIQUES ET BIOCHIMIQUES DE L'AZOTE

1) Introduction

Afin de faciliter au lecteur la compréhension des difficultés de mise en place de cette méthode d'analyse, il nous a semblé judicieux d'insérer un bref rappel sur la chimie de l'azote et de ses composés.

Ce gaz omniprésent dans notre environnement est aussi l'un des éléments de base de la vie sur notre planète. Sans l'azote, pas d'acides aminés et pas d'acides nucléiques, et donc pas de vie. C'est sans doute la raison pour laquelle l'azote subit, en dehors des réactions de chimie atmosphérique que nous détaillerons plus spécialement au cours de cette étude, un très grand nombre de réactions par des voies chimiques et biochimiques.

Nous verrons donc dans ce chapitre quelques données élémentaires sur les cycles chimiques et biochimiques de l'azote. Nous y avons adjoint quelques considérations sur l'acide nitrique atmosphérique et nous conclurons enfin en dressant un tableau général du cycle de l'azote dans l'atmosphère.

2) Les cycles biochimiques de l'azote

21) Introduction

Les dérivés de l'azote possèdent dans notre environnement naturel des propriétés extrêmement variées, allant par exemple de la basicité à la forte acidité. Les formes chimiques de l'azote discutées dans ce chapitre sont regroupées dans le tableau 1.

La figure 2 décrit très schématiquement le cycle biogéochimique de l'azote.

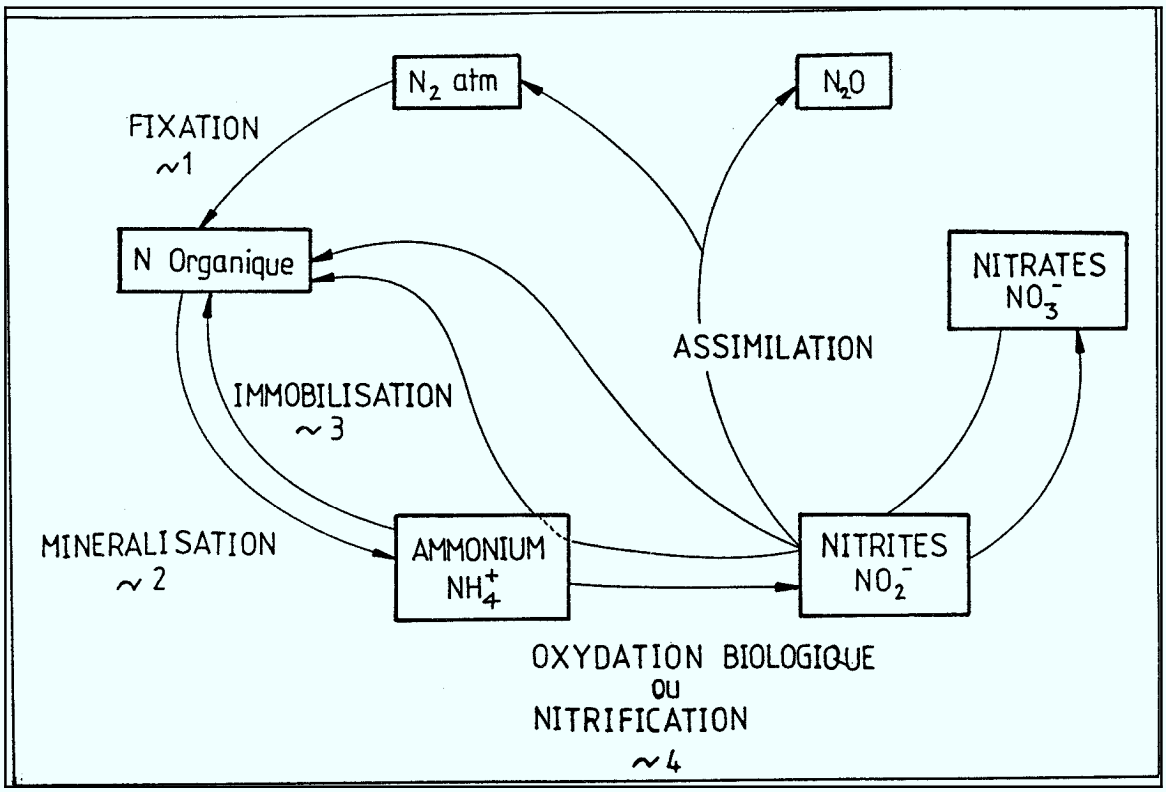


Figure 2: Le cycle biochimique de l'azote

Composé	Formule	Propriétés	Valence
Gaz			
Ammoniac	NH_3	gaz incolore, suffocant, très soluble dans l'eau, basique	+3
Azote	N_2	gaz incolore, faible réactivité	0
Oxyde nitreux	N_2O	gaz incolore, faible réactivité à T° ambiante	+1
Oxyde nitrique	NO	gaz incolore, faible solubilité dans l'eau, réactif	+2
Dioxyde d'azote	NO_2	gaz roux très réactif, réagit avec l'eau	+4
Acides			
Acide nitreux	HNO_2	acide faible	+3
Acide nitrique	HNO_3	acide fort, sels métalliques solubles	+5
bases			
Amines	R_3N	selon types d'amines	

Tableau 1: **Caractéristiques physico–chimiques des dérivés de l'azote**

L'étape (1) représente l'étape de **fixation** de l'azote atmosphérique par les micro–organismes, qu'ils soient symbiotiques ou non. L'azote est alors utilisé pour la construction des acides aminés et des protéines. Par le processus de **minéralisation** (2), l'azote organique est transformé en ammoniums inorganiques. Ce processus est le plus souvent conduit par des micro–organismes tels que les Bactéries et les Levures. Les ammoniums formés sont alors une source potentielle très importante d'azote assimilable par les plantes (processus d'**immobilisation** (3)). Les ammoniums peuvent enfin être oxydés en nitrites puis en nitrates par le processus de **nitrification** ou d'**oxydation biologique** (4). Les nitrates sont eux–mêmes une source importante d'azote, en particulier pour les plantes parmi les plus importantes sur le plan économique, telles que les Légumineuses. Par le processus de **dénitrification** (5), les nitrates sont réduits en nitrites puis éventuellement en azote.

22) La fixation de l'azote

Ce processus peut être conduit par de nombreux micro–organismes, symbiotiques ou non. La fixation de l'azote moléculaire requiert une grande quantité d'énergie pour les systèmes enzymatiques (**nitrogénases**). Ces systèmes sont d'autre part très sensibles à l'oxygène. Ces deux phénomènes permettent peut–être d'expliquer que la capacité d'évolution de ces systèmes enzymatiques a été relativement réduite au cours du temps et que peu de micro–organismes possèdent cette propriété de fixer l'azote. En fait, cette propriété est surtout connue pour les associations symbiotiques. La plus connue est sans conteste l'association du genre Rhizobium avec les Légumineuses. Certes, des micro–organismes non–symbiotiques capables de fixer l'azote existent dans de nombreux milieux, mais leur capacité de fixation est incomparablement moindre que celle des associations symbiotiques ou celle des Algues Bleues (cyanobactéries). Le cas des Algues Bleues est d'ailleurs très particulier, puisqu'elles tirent de la photosynthèse l'énergie nécessaire à la fixation de l'azote. D'autre part, leurs nitrogénases sont particulièrement efficaces. Ces cyanobactéries sont très importantes pour certains écosystèmes tels que la toundra ou la culture du riz. Le tableau 2 donne une liste non exhaustive des principaux micro–organismes et associations symbiotiques impliqués dans le processus de fixation de l'azote.

23) Minéralisation et immobilisation de l'azote

L'azote organique est en général minéralisé en ammonium par les micro–organismes, comme nous l'avions signalé en introduction. Toutefois, dans un certain nombre de cas, les ammoniums peuvent être un produit d'excrétion. C'est notamment le cas pour les Protozoaires, les Nématodes et les Vers de Terre. Les Bactéries et les Levures utilisent des enzymes telles que des protéases, des peptidases et des désaminases pour produire des ammoniums à partir de l'azote organique (catabolisme des protéines). Pendant le processus de **minéralisation** de l'azote organique, les bactéries tirent l'énergie nécessaire de l'oxydation des composés organiques en gaz carbonique (phénomène de respiration aérobie ou cycle de Krebs). L'azote ainsi utilisé par les micro–organismes est alors rejeté – lorsqu'il est en excès– dans la nature. L'azote est alors réutilisé par les plantes pour leur croissance.

Les ammoniums entrent alors dans le processus d'**immobilisation** pour reconstituer des protéines végétales.

24) Nitrification

Certaines bactéries autotrophiques peuvent utiliser le processus d'oxydation de l'azote

Type de micro–org.	Syst. resp.	Genres
Bact. Hétérotrophiques	aérobies	AZOTOBACTER BEIJERINCKIA AZOSPIRILLUM KLEBSIELLA
	anaérobies	CLOSTRIDIUM DESULFOVIBRIO METHANOBACILLUS
Bact. autotrophiques	photoautotrop.	RHODOPSEUDOMONAS RHODOSPIRILLUM
	chimioautotrop.	THIOBACILLUS
	cyanobactéries	ANABENA NOSTOC CLEOTRICHIA CALOTHRIX TRICHODESMIUM
Symbioses	avec les racines	RHIZOBIUM (Légumineuses) ACTINOMYCETES (Aulne)
	avec les cyanobact.	NOSTOC–PELTIGERA NOSTOC–COLLEMA

Tableau 2: **Principaux micro–organismes et associations symbiotiques capables de fixer l'azote moléculaire**

inorganique comme source d'énergie. Les genres Nitrosomonas, Nitrosovibrio et Nitrosolobus oxydent l'azote –3 des ammoniums en azote +3 des nitrites selon le schéma réactionnel suivant:

$$2NH_4^+ + 3O_2 \longrightarrow 2NO_2^- + 2H_2O + 4H^+ \qquad \Delta F = -65 \text{ kcal}$$

Les genres Nitrobacter et Nitrococcus réalisent quant à eux l'oxydation des nitrites en nitrates selon la réaction suivante:

$$2NO_2^- + O_2 \longrightarrow 2NO_3^- \qquad \Delta F = -18 \text{ kcal}$$

Ces réactions n'ont lieu qu'en présence d'oxygène. L'oxydation des nitrites est en général plus rapide que celle des ammoniums. Celà explique le faible taux d'accumulation des nitrites dans l'environnement.

25) **Dénitrification et assimilation des nitrates**

Dans des conditions **anaérobies**, certaines bactéries **aérobies** peuvent utiliser les nitrates à la place de l'oxygène comme accepteur terminal d'électrons. Les nitrates sont alors réduits en nitrites, NO, N_2O et N_2.

Les principales étapes de la dénitrification sont les suivantes:

$$NO_3^- \longrightarrow NO_2^- \longrightarrow NO \longrightarrow N_2O \longrightarrow N_2$$

3) **Chimie des oxydes d'azote**

Les composés les plus oxydés de l'azote sont aussi les plus réactifs et c'est pourquoi ils occupent une place prépondérante dans la chimie de la troposphère. Les oxydes d'azote sont regroupés en deux principaux groupes: NO, NO_2, NO_3^* et N_2O_3, N_2O_4 et N_2O_5. Les trois derniers correspondent à l'association des trois premiers avec NO_2. Les oxydes de diazote sont d'une façon générale instables thermiquement, ce qui donne lieu à des réactions d'association–dissociation (équilibres de dimérisation).

La famille de ces composés est communément appelée "famille des NO_x". HNO_3 et le PéroxyAcétylNitrate (PAN) ne font pas partie de cette famille, leur durée de vie chimique étant plus imoportant. On appelle NOy l'ensemble des NO_x, de HNO_3 et du PAN. Notons au passsage que N_2O, non réactif dans la troposphère, ne fait pas partie des NO_x.

Le tableau 3 donne la liste des équilibres chimiques et les valeurs des constantes

REACTION	T (K)	$K_{eq.}$ (bar^{-1})
$NO + NO \rightleftharpoons N_2O_3$	300 200	0.47 1.53
$NO_2 + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$	300 200	5.86 5.83
$NO_3^\bullet + NO_2 \rightleftharpoons N_2O_5$	300 200	4.52 9.36

Tableau 3: **Equilibres et constantes d'équilibre des oxydes d'azote**

REACTION	k (cm^3/mol)	j (s^{-1})	τ (s)
$O_3 + NO \longrightarrow NO_2 + O_2$	1.8	14	7.5
$RO_2^\bullet + NO \longrightarrow NO_2 + RO^\bullet$	8	12	5
$OH^\bullet + NO \longrightarrow HNO_2$	5	12	1
$HNO_2 + h\nu \longrightarrow OH^\bullet + NO$	8.4	4	1.2
$NO_2 + h\nu \longrightarrow NO + O^\bullet$	3.5	3	2.8
$O_3 + NO_2 \longrightarrow NO_3^\bullet + O_2$	3.2	17	4.2
$NO_3^\bullet + h\nu \longrightarrow NO_2 + O^\bullet$	1.6	1	6.2
$NO_3^\bullet + HCHO \longrightarrow HNO_3 + HCO^\bullet$	6	15	6.7
$NO_3^\bullet + NO_2 \longrightarrow N_2O_5$	7	13	9.5
$N_2O_5 + h\nu \longrightarrow NO_3^\bullet + NO_2$	6	6	1.7
$N_2O_5 + H_2O \longrightarrow 2HNO_3$	< 2	21	> 8.3
$OH^\bullet + NO_2 \longrightarrow HNO_3$	1.3	11	3.8
$OH^\bullet + HNO_3 \longrightarrow H_2O + NO_3^\bullet$	1.5	13	3.3
$HNO_3 + h\nu \longrightarrow OH^\bullet + NO_2$	1	7	1
$2NO_2 + H_2O \longrightarrow HNO_3 + HNO_2$	8	38	7
$NO + NO_2 + H_2O \longrightarrow 2HNO_2$	4.4	40	2.5

Tableau 4: **Chimie des oxydes d'azote**

d'équilibre.

Le stade ultime de l'oxydation du dioxyde d'azote est la formation de l'acide nitrique. Le tableau 4 et la figure 3 regroupent la plupart des réactions connues concernant la chimie des oxydes d'azote.

Comme on peut le voir sur la figure 3, le dioxyde d'azote et l'oxyde d'azote sont conjointement impliqués dans la formation de l'acide nitreux. Celui–ci est rapidement photolysé à la lumière du jour et redonne $NO^{\bullet}$ et $OH^{\bullet}$. Il existe cependant un processus nocturne de formation de l'acide nitreux, processus observé par PERNER et PLATT (1979) dans des zones à atmosphère polluée. La source probablement la plus importante d'acide nitreux est constituée par les moteurs à explosion. NO est cependant converti pour la plus grande partie en dioxyde d'azote.

L'oxydation de NO_2 en acide nitrique se fait par deux voies principales, soit directement par réaction avec $OH^{\bullet}$, soit indirectement par réaction avec l'ozone.

Cette deuxième voie qui produit NO_3 comme intermédiaire réactionnel est 10^3 fois plus lente que la réaction équivalente d'oxydation de NO en NO_2. De plus, $NO_3^{\bullet}$ est photolysé avec un taux plus élevé que NO_2. Celà explique que pendant la journée, la réaction en chaîne allant de NO_2 à N_2O_5 via $NO_3^{\bullet}$ pour aboutir à l'acide nitrique est interrompue. Cette situation change totalement durant la nuit. NOXON (1980) a suivi l'augmentation de la concentration en $NO_3^{\bullet}$ durant la nuit, puis sa rapide décroissance dès que le jour revient.

On sait d'autre part que $NO_3^{\bullet}$ réagit facilement avec les alcènes, les terpènes, les dérivés aromatiques substitués et les aldéhydes. L'importance de ces réactions en chimie atmosphérique est encore assez mal connue, sauf en ce qui concerne le formaldéhyde. $NO_3^{\bullet}$ réagit facilement avec le formaldéhyde qui est un composé abondant dans l'air. STOCKWELL et CALVERT (1983) ont montré que la formation de $NO_3^{\bullet}$ durant la nuit est une source importante de radicaux hydropéroxyles $HO_2^{\bullet}$. Les réactions mises en jeu sont les suivantes:

$$O_3 + NO_2 \longrightarrow NO_3^{\bullet} + O_2$$

$$NO_3^{\bullet} + HCHO \longrightarrow HNO_3 + HCO^{\bullet}$$

$$HCO^{\bullet} + O_2 \longrightarrow CO + HO_2^{\bullet}$$

Le radical hydropéroxyle formé pourrait alors être à l'origine de la formation d'acide nitreux selon la réaction:

$$HO_2^{\bullet} + NO_2 \longrightarrow HNO_2 + O_2$$

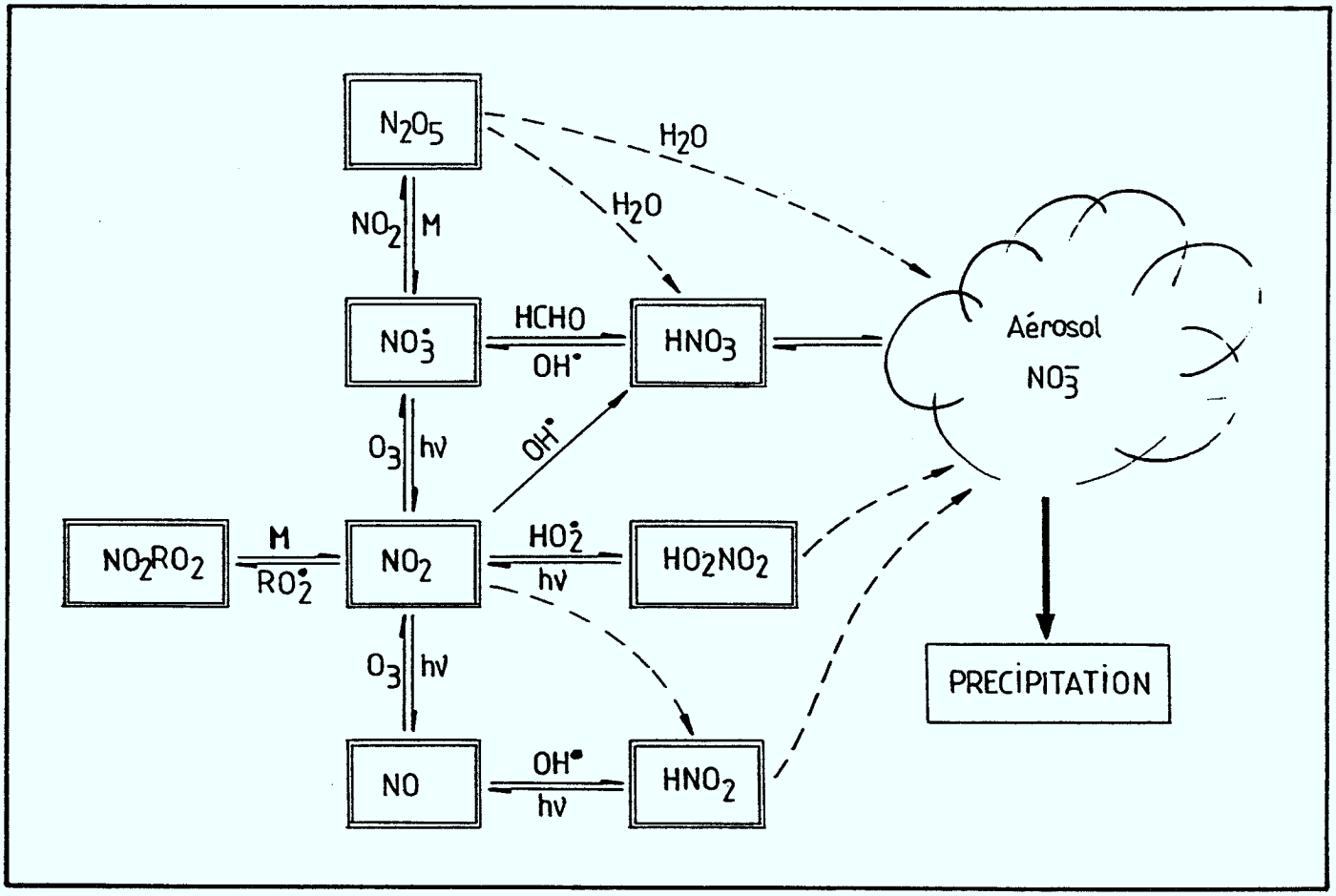


Figure 3: Chimie troposphérique des oxydes d'azote

Notons enfin que $NO_3^\bullet$ réagit avec les composés de la chaîne du soufre, notamment le diméthylsulfure.

Enfin, N_2O_5 représente l'anhydride de l'acide nitrique. Son hydratation aboutit à la formation d'acide nitrique. Il s'agit là indubitablement d'un puits très important à la fois pour N_2O_5 et pour $NO_3^\bullet$.

4) L'acide nitrique

41) Obtention de l'acide nitrique

Dans la troposphère, l'acide nitrique représente le produit terminal stable de l'oxydation de NO_2. Le tableau 4 montre que les taux de conversion de l'acide nitrique par réaction avec la lumière ou les radicaux hydroxyles sont faibles devant les taux de pertes par dépôt sec ou humide. Lors de son transport dans l'atmosphère, l'acide nitrique passe pour partie dans l'aérosol atmosphérique, où il est neutralisé par les sels marins et l'ammoniac, et reste pour partie sous forme gazeuse. La stabilité des nitrates dans l'aérosol est notamment déterminée par le pH des particules, qui peut parfois être suffisament bas pour revolatiliser l'acide nitrique. Ce processus établit un quasi–équilibre entre la phase gazeuse et la phase particulaire. Cet équilibre dépend bien sûr également de la quantité d'eau contenue dans l'aérosol.

42) Variations du taux d'acide nitrique

L'acide nitrique est principalement obtenu par réaction du dioxyde d'azote NO_2 avec l'ozone durant la nuit et avec le radical hydroxyle durant le jour. Les taux combinés de ces deux processus déterminent la durée de vie du dioxyde d'azote dans la troposphère. La réaction de NO_2 avec l'ozone est l'étape–clé dans la transformation nocturne de NO_2. En été, les deux réactions ont un impact à peu près équivalent. En hiver, la concentration en radicaux hydroxyles diminue en même temps qu'augmente la durée de la nuit, si bien que la réaction avec l'ozone devient prépondérante. Des taux d'oxydation de 10 %/h ont été observés en zone urbaine.

On a de plus remarqué de fortes variations journalières du taux d'acide nitrique. Celles–ci ont été notées par de nombreux auteurs, indiquant un maximum en milieu de journée et un minimum au milieu de la nuit. Les nitrates particulaires, quant à eux, montrent un comportement opposé, avec une augmentation durant la nuit et une diminution durant le jour(fig. 4). Le cycle diurne de l'acide nitrique est donc anti–corrélé avec celui de l'humidité relative, qui augmente naturellement durant la nuit avec la diminution de la température.

On observe une augmentation de la taille relative des particules d'eau durant la nuit, liée à l'augmentation nocturne de l'humidité relative, ce qui augmente d'autant la capacité d'absorption de l'acide nitrique gazeux. Ainsi, il apparaît qu'une partie de la variation journalière résulte de la condensation de l'acide nitrique durant la nuit, suivie d'une réévaporation partielle durant la journée, quand l'humidité relative diminue.

Différentes études (CADLE, 1985; MEIXNER and all., 1985) ont montré qu'en plus des variations journalières se surajoutaient des variations annuelles du taux d'acide nitrique, avec un maximum en été et un minimum en hiver et au début du printemps (fig.5).L'origine de ce phénomène semble là–aussi liée à la variation de l'humidité relative avec la température. Notons enfin que l'oxydation par le radical hydroxyle augmente en importance durant les mois d'été, car le taux de production du radical hydroxyle est maximal durant cette période.

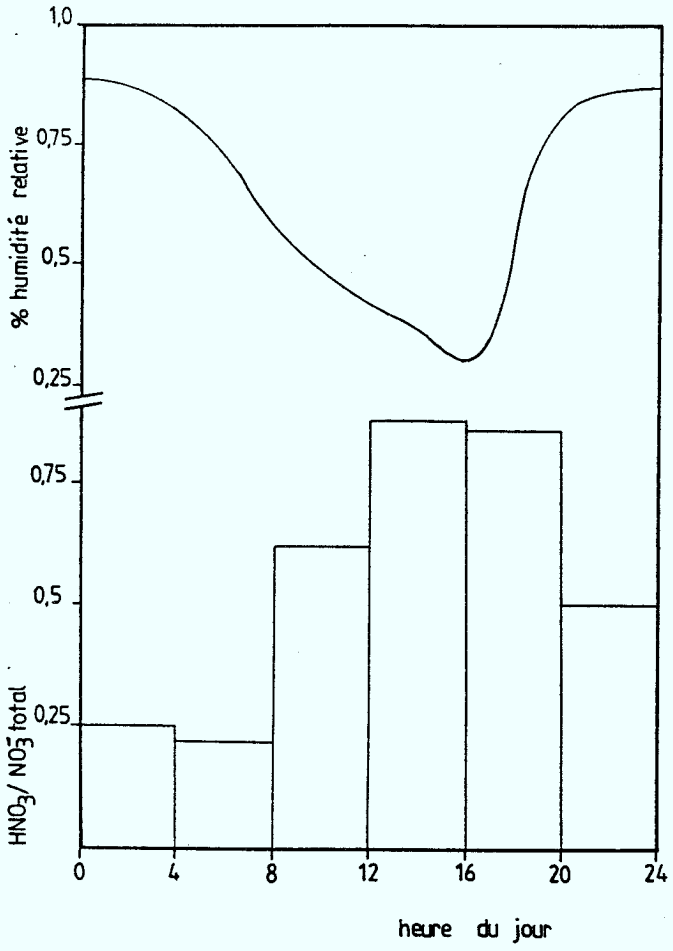


Figure 4: Variations journalières du rapport HNO_3/NO_3^-

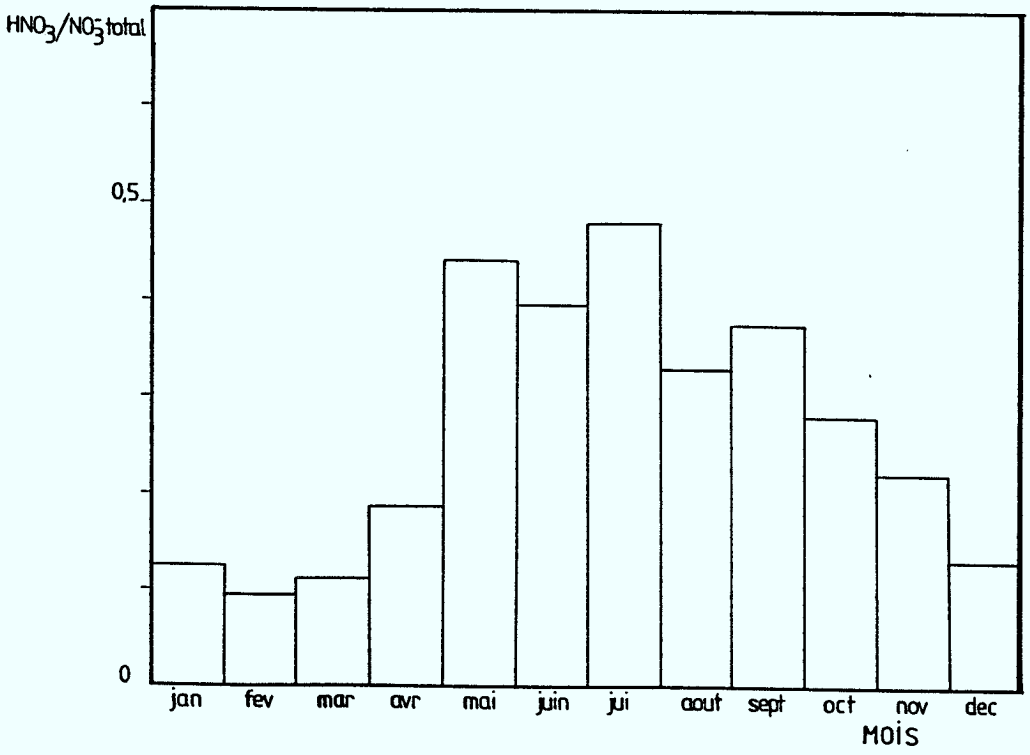


Figure 5: Variations annuelles de l'acide nitrique

43) Répartition et concentration

Des études menées par avion ont établi une distribution horizontale à peu près uniforme, avec toutefois une différence entre l'océan et le continent et entre l'hémisphère Nord et l'hémisphère Sud. 70 % du nitrate total est en phase gazeuse. On a d'autre part montré que la somme de l'acide nitrique et des nitrates dans la troposphère est 6 fois plus importante que celle des NOx. Celà est tout à fait en accord avec la théorie. En effet, on sait que l'acide nitrique constitue le point final de l'oxydation des NOx, comme nous l'avons déjà dit. Or l'abondance de chacun des composés impliqués dans le cycle est bien sûr fonction de leur taux de conversion respectif. Les temps de séjour pour l'acide nitrique (éliminé par dépôt sec) et pour les nitrates sont à peu de choses près équivalents et durent environ 5 jours. Or la constante de conversion de NO_2 n'est que de 1 jour. On peut donc raisonnablement s'attendre à trouver 5 à 6 fois plus de nitrates et d'acide nitrique que de NOx dans la troposphère.

Notons enfin que la concentration en acide nitrique varie de 0,1 ppb en atmosphère propre à 10 ppb en zone urbaine. Dans ce dernier cas, la concentration est toujours limitée par la présence concommitente d'ammmoniums en grandes quantités dans les brouillards photochimiques qui neutralisent l'acide nitrique.

La valeur moyenne estimée en nitrates est de 0,5 ng/m^3. Celà représente une teneur atmosphérique de 3,7 millions de tonnes.

5) Sources et puits des oxydes d'azote dans la troposphère

Les principales voies de formation des oxydes d'azote dans la troposphère sont les processus de combustion, les éclairs et pour une moindre part l'activité des sols. Le processus aboutit, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, à la formation de l'acide nitrique. Il s'en suit un processus de dépôt sec ou humide. Les travaux récents de BOTTGER (1978), de EHHALT et DRUMMOND (1982) et de LOGAN (1983) ont permis de quantifier les sources et les puits d'oxydes d'azote dans l'atmosphère de façon globale. Le tableau 5 reprend ces différents résultats.

51) Sources d'oxydes d'azote dans la troposphère

511) Combustibles fossiles

La production annuelle de NOx à partir des matières fossiles (pétrole, charbon et gaz) est estimée à partir des différents taux d'émission pour chaque type de combustion ainsi qu'à partir de la production annuelle de ces combustibles. Ces résultats sont regroupés dans le tableau 6.

On constate que LOGAN trouve une émission de NOx beaucoup plus importante en ce qui concerne les combustibles fossiles que EHHALT et DRUMMOND (6,4 Mt contre 3,9 Mt pour le charbon, 3,1 Mt contre 0,7 Mt pour le fuel et 2,3 Mt contre 1,9 Mt pour le gaz). On note d'ailleurs une différence encore plus grande en ce qui concerne les NOx produits par les automobiles (8,0 Mt contre 4,3 Mt). Celà est lié au fait que EHHALT et DRUMMOND basent leurs estimations sur la quantité de carburant consommée, tandis que l'étude de LOGAN est basée sur le parc automobile mondial. Durant la dernière décennie, de nombreuses mesures ont été prises pour réduire la quantité de NOx produite par les véhicules à moteur. LOGAN, dans cette même étude estime que l'effet obtenu à été très minime.

SOURCES OU PUITS	FLUX GLOBAL (10^6 t/an)	
	Ehhalt et drummond	Logan
SOURCES		
Combustion mat. fossiles	13.5(8.2–18.5)	19.9(14–28)
Combustion biomasse	11.5(5.6–16.4)	12.0(4–24)
Sols	5.5(1–10)	8.0(4–16)
Eclairs	5.0(2–8)	8.0(2–20)
Oxydation NH_3	3.1(1.2–4.9)	–
Océan	–	1.0
Strastophère	0.6(0.3–0.9)	0.5
Avions hautes alt.	0.3(0.2–0.4)	–
total	**39(19–59)**	**48.4(25–99)**
PUITS		
Dépôt humide sur sols	17(10.24)	19(8–30)
Dépôt humide sur océans	8(2–14)	8(4–12)
Dépôt humide combiné	24(15–33)	27(12–42)
dépôt sec de NOx	–	16(11–22)
total	**24(15–40)**	**43(23–64)**

Tableau 5: **Budget global des NOx dans la troposphère selon les estimations de EHHALT et DRUMMOND (1982) et LOGAN (1983)**

TYPES DE SOURCES	CONSOMMATION ANNUELLE			FACTEURS D'EMISSIONS		PUISSANCE DE LA SOURCE (10^6 t/an)		
	Ehhalt. et Drummond	Logan	Seiler et Crutzen	Ehhalt et Drummond	Logan	Ehhalt et Drummond	Logan	Seiler et Crutzen
Combustibles fossiles								
Charbon	2150 Mt	2696 Mt	–	1.0–2.8 g/kg	2.7 g/kg	3.9(1.9–5.8)	6.4	–
Lignite	810 Mt	–	–	0.9–2.7 g/kg	–	1.6(0.9–2.3)	–	–
Fuel	300 Mt	139 Mdm^3	–	1.5–3.0 g/kg	2.2 g/m3	0.7(0.5–0.9)	3.1	–
Pétrole lourd	470 Mt	–	–	1.5–3.1 g/kg	–	1.1(0.7–1.5)	–	–
Gaz naturel	1.4 Mt	120 Md m^3	–	0.6–3.0 g/kg	1.9 g/m3	1.9(0.6–3.1)	2.3	–
Industrie	–	–	–			–	1.2	–
Automobile	(4.1–5.4)*10^{12} km	100 Mdm^3	–	0.9–1.2 g/km	8.0 g/m3	4.3(3.7–6.4)	8.0	–
total	–	–	–			13.5(8.2–18.5)	19.9	–
combustion biomasse								
Savane	6–14 Mdt	2000 Mt	1200 Mt	1.0 g/kg	1.7 g/kg	3.1(1.8–4.3)	3.4	2.1
Forêts	2.7–6.7 Mdt	4100 Mt	2700 Mt	1.0–1.6 g/kg	2.0 g/kg	2.1(0.8–3.4)	8.2	4.7
Charbon de bois	–	850 Mt	1100 Mt	–	0.5 g/kg	2.0(1.0–3.0)	0.4	0.5
Déchets agricoles	–	15 Mt	1900 Mt	–	1.6 g/kg	4.0(2.0–6.0)	0.02	3.3
total						11.2(5.6–16.4)	12.0	10.6

Tableau 6: Estimations globales des NOx à partir de la combustion des matières fossiles et de la biomasse

512) Combustion de la biomasse

Le tableau 6 donne également des indications en ce qui concerne la biomasse. Dans les incendies naturels (ou non..) des forêts, ainsi que dans la combustion de déchets agricoles, la température est rarement suffisante pour permettre la formation de NOx à partir de l'azote de l'air. Les oxydes d'azote provenant de la combustion de la biomasse proviennent donc de la combustion de produits azotés contenus dans le combustible même. LOGAN (1983) a réalisé un certain nombre de déterminations expérimentales de facteurs d'émissions qui montrent que les rendements en NOx sont plus importants pour les feux de forêts et la combustion des déchets agricoles que pour la combustion du charbon de bois. Ces valeurs reflètent les valeurs trouvées pour la contenance en azote des matériaux brûlés. LOGAN (1983) a montré que la contenance en azote du foin et des feuilles, par exemple, est de 1 % en masse, alors qu'elle n'est que de 0,2 % dans le charbon de bois. D'autre part, tout l'azote n'est pas transformé en NOx. Des travaux menés par CLEMENTS et MACMAHON (1980) suggèrent un taux de transformation de 25 %. En combinant ce taux avec la contenance en azote des plantes, on arrive à des résultats à peu près identiques à ceux obtenus plus directement. Notons enfin que la combustion de la biomasse est essentiellement liée aux pratiques agricoles, notamment sous les Tropiques, pratiques qui comprennent très souvent l'incendie de la savane à la fin de la saison sèche. Selon SEILER et CRUTZEN (1984), la combustion de la biomasse aurait une part moins importante que celle indiquée par EHHALT et DRUMMOND (1980) et par LOGAN (1983). Il semblerait que EHHALT et DRUMMOND aient surestimé la puissance de la source en ce qui concerne le charbon de bois tandis que LOGAN aurait surestimé les feux de forêts. Il faut cependant noter que les taux de production totaux sont à peu près identiques, ce qui montre une assez bonne convergence des résultats.

513) Activités des sols

La production des NOx par l'activité des sols est en revanche assez peu connue. Les flux indiqués dans le tableau 5 doivent donc être considérés avec toute la prudence qui s'impose. Les deux flux indiqués font appel aux travaux de GALBALLY et ROY (1978). Ils trouvèrent alors des taux d'émissions de 5,7 et de 12,6 $\mu gN/m^2/h$ dans les prés respectivement sans herbe et avec herbe. L'oxyde d'azote était alors décrit comme étant le principal produit d'oxydation. Les travaux plus récents de SLEMR et SEILER (1984) montrent que la libération des NOx par le sol dépend de la température et de l'humidité. Il est donc très difficile d'extrapoler à de grandes surfaces. SLEMR et SEILER font une estimation à 20 $\mu gN/m^2/h$ dans les sols dégagés, taux partagé entre NO et NO_2. Une couverture d'herbe a tendance à réduire le flux, tandis que les engrais l'augmentent. Les engrais ammoniaqués sont 5 fois plus efficaces en termes de production de NOx que les engrais nitratés. Celà suggère que la nitrification est plus efficace que la dénitrification pour ce qui est de la production de NOx. Selon SLEMR et SEILER, un flux global de 10 Mt/an représente la limite supérieure de production de NOx par l'activité des sols.

514) Activités de l'océan

Il semble qu'au niveau des Pôles, l'activité mesurée pour les océans soit assez faible. Celà ne signifie pas pour autant que cette source soit négligeable. Son influence est d'ailleurs clairement démontrée au niveau des basses latitudes.

515) Les éclairs

Voyons enfin ce qui concerne les éclairs. Ils sont considérés comme étant la deuxième

source importante de production des NOx dans la troposphère, et celà depuis que LIEBIG (1827) proposa ce mécanisme comme pouvant être à l'origine de la fixation de l'azote atmosphérique. De nombreux auteurs ont alors essayé de mettre en évidence une augmentation de la concentration en nitrates dans l'eau de pluie après un orage. L'effet le plus prononcé était d'ailleurs attendu très logiquement dans la région équatoriale, où l'activité orageuse est intense. Tous les résultats publiés dans les années 60 sont négatifs. VISSER (1961) a mené une campagne de mesures pendant un an en Ouganda et a établi cette augmentation de la concentration en fonction des orages mais n'a pas pu établir de corrélation entre la concentration en nitrates et la fréquence des éclairs. On connait aujourd'hui la nature de cette corrélation. Elle est compliquée par le fait que la concentration en nitrates est liée à la durée d'oxydation très longue en acide nitrique, puis à la dissolution de celui–ci dans l'eau de pluie. Celà explique qu'il ne soit pas possible de mesurer l'augmentation de la concentration en nitrates tout de suite après un orage. L'erreur effectuée au départ était donc de considérer que les oxydes d'azote réagissent rapidement avec l'eau pour former de l'acide nitrique. Cette hypothèse est bien sûr fausse, comme le montrent d'ailleurs les caractéristiques des principales réactions mises en jeu. On constate notamment que le passage NOx ——————→.HNO_3 est lent pour les faibles concentrations en NO_2 (tableau 7).

Les décharges électriques dans l'atmosphère génèrent des NOx par dissociation thermique de l'azote lors de la décharge ohmique à l'intérieur de l'éclair et autour de celui–ci par propagation de l'onde de chaleur. Des études menées par CHAMEIDES and al. (1977) et par LEVINE and al. (1981) indiquent un taux de production de 6.10^6 molécules par joule. Cependant, de grandes incertitudes règnent pour ce qui concerne la production globale d'énergie par les éclairs dans la troposphère. NOXON (1976, 1978) a été le premier à étudier l'augmentation des NOx dans l'air après un orage. En reliant ces résultats avec la fréquence des éclairs nuage–sol, il donna un taux de production de 10^{26} molécules de NOx par éclair. Ces résultats ont été le point de départ de travaux d'estimation de la production globale des NOx par les éclairs. Le tableau 8 regroupe ces différents résultats. La fréquence des éclairs est aujourd'hui beaucoup mieux connue par les observations satellites. Les données suggèrent une fréquence de 40 à 120 éclairs par seconde, avec une distribution maximale sous les Tropiques. Chaque "flash" est constitué d'un certain nombre d'éclairs en "aller–retour". La plupart des estimations sont basées sur une fréquence de 100 éclairs par seconde avec une moyenne de 5 éclairs par flash.

516) Conclusion

Il est indispensable de bien distinguer l'emplacement et l'origine des sources en fonction de la latitude et de l'altitude lorsque l'on essaye de dresser un catalogue de ces sources. Ainsi l'influence d'une source mesurée au niveau des glaces polaires pourra paraître négligeable quand bien même son importance réelle au niveau de son émission pourrait être considérable. Notons enfin que les temps de transport et de résidence des différentes espèces est très variable. Ainsi les conclusions apportées ne peuvent donc reposer que sur des estimations tenant compte des conditions locales de mesure.

Une rapide comparaison des données présentées dans le tableau 5 montre qu'au niveau de l'h"misphère Nord, la contribution anthropique est prépondérante. La deuxième source, moins importante, est représentée, comme nous venons de le voir, par les éclairs. Ces deux sources constituent pratiquement l'intégralité des NOx produits dans la troposphère. L'importance des éclairs est peut–être équivalente à la source anthropique, mais une quantification plus précise n'est pas encore possible. L'impact de l'acide nitrique stratosphérique et l'oxydation de NH_3 en NOx sont comparativement des sources mineures.

REACTION	CTE D'EQUILIBRE TX DE TRANSF.	TAUX DE PERTE (%/h)
$NO_2 + NO_2 \leftrightharpoons N_2O_4$	$K_1 = 6.5 * 10^{-4}$ $k_f = 4.5 * 10^8$ $k_r = 6.9 * 10^3$	
$N_2O_4 + H_20 \leftrightharpoons HNO_2 + HNO_3$	$R_1 = 2k_1K_1(NO_2)^2$ $k_1 = 1 * 10^3$	$1.5 * 10^{-5}$
$NO_2 + NO \leftrightharpoons N_2O_3$	$K_2 = 1.37 * 10^4$ $k_f = 1.1 * 10^9$ $k_r = 8 * 10^4$	
$N_2O_3 + H_2O \leftrightharpoons 2HNO_2$	$R_2 = k_2K_2(NO_2)(NO)$ $k_2 = 5.3 * 10^2$	$1.5 * 10^{-7}$
$2NO_2 + S^4 \leftrightharpoons 2HNO_2 + SO_4^{2-}$	$R_3=(k_{3_a}(HSO_3^-)+k_{3_b}(SO_3^{2-})(NO_2)$ $k_{3_a} = 3 * 10^5$ $k_{3_b} = 1.* 10^7$	
$O_3 + NO_2 \leftrightharpoons NO_3 + O_2$	$k_4 = 2 * 10^{-17}$	
$NO_3 + NO_2 \leftrightharpoons N_2O_5$	$R_4 = 2k_4n(NO_2)n(O_3)$	
$N_2O_5 + H_2O \leftrightharpoons 2HNO_3$	$k_5 = k_1 = 1 * 10^3$	

Tableau 7: Caractéristiques des principales réactions mises en jeu

Taux de production de NOx	travaux de laboratoires			Modèles théoriques			Observations atmosphériques	
	CHAMEIDES (1977)	LEVINE (1981)	PEYROUS (1982)	TUCK (1976)	GRIFFING (1977)	CHAMEIDES (1979)	NOXON (1976)	DRAPOHO (1983)
10^{16} mole/J	3–7	5	1.6–2.6	–	–	8–17	–	–
10^{25} mole/éclair	–	–	–	1.1	12–20	–	10	40
Taux global (Mt/an)	20–40	2–18	9–15	4	9–15	47–90	7	20

Tableau 8: Estimations de la production de NOx par les éclairs

52) Les puits d'oxydes d'azote dans la troposphère

521) Dépôts par voie humide

Les dépôts par voie humide constituent un mécanisme important pour l'élimination des nitrates particulaires et gazeux de l'atmosphère. L'apport de nitrates (et d'ammoniums) par les eaux de pluie constitue une source importante d'azote fixé pour la biosphère. Depuis 1930, pratiquement toutes les études concernant les nitrates l'ont été pour l'agriculture. Malgré la très grande quantité d'informations, il est très difficile d'avoir une idée précise du taux global de déposition des nitrates à cause d'une mauvaise couverture des données, de périodes de recueil souvent trop courtes, voire parfois d'un mauvais recueil des données. Il faut d'autre part noter que depuis le début du siècle, la concentration en nitrates a fortement augmenté dans les régions à fort taux de combustion de matières fossiles, telles que l'Amérique du Nord ou l'Europe de l'Ouest.

Au vu de toutes ces difficultés, il paraît surprenant de constater que les deux estimations de dépôt par voie humide présentées dans le tableau **5** sont pratiquement identiques. EHHALT et DRUMMOND ont réalisé une analyse pour la période 1950–1977. Ils ont alors compilé toutes les valeurs obtenues au niveau de la planète. Leurs résultats sont présentés sur la figure **6**.

522) Dépôts par voie sèche

Le dépôt par voie sèche constitue lui aussi un puits important pour les gaz, qui sont adsorbés. Dans le budget global de l'azote, les gaz concernés par ce type de dépôt sont NO_2 et HNO_3. La vitesse de déposition de NO et la concentration en PAN (PéroxyAcétylNitrate) sont trop faibles pour avoir une quelconque signification. La vitesse de déposition de NO_2 mesurée sur les plantes est de l'ordre de 3 à 8 mm/s. Les vitesses de déposition sur l'eau sont significativement plus faibles, si bien que les pertes de NO_2 sur l'océan peuvent être négligées. L'absorption de HNO_3 par les plantes est en revanche rapide. En conclusion, le dépôt par voie sèche constitue donc un puits important pour les oxydes d'azote.

53) Conclusion

Si l'on inclue les pertes en NO_2 et HNO_3 par dépôt sec dans le budget global des NOx, on obtient pratiquement un équilibre entre les sources et les puits d'oxydes d'azote dans la troposphère. En ce qui concerne NO_2, EHHALT et DRUMMOND (1982) estiment que le taux de production est de 7 Mt/an.

Ainsi, le budget global des oxydes d'azote est loin d'être bien connu. Au vu des faibles temps de résidence de la plupart des espèces chimiques impliquées, on peut même se demander si un budget global donne une description adéquate du comportement des NOx dans l'atmosphère.

En particulier, nous avons pu voir que l'on n'a pas une connaissance exacte de l'impact des sources anthropiques sur le budget des nitrates dans la troposphère. On peut donc espérer que ce travail permettra de mieux connaître l'impact de l'homme sur le budget des nitrates et contribuera ainsi à une meilleure connaissance du cycle de l'azote dans l'atmosphère.

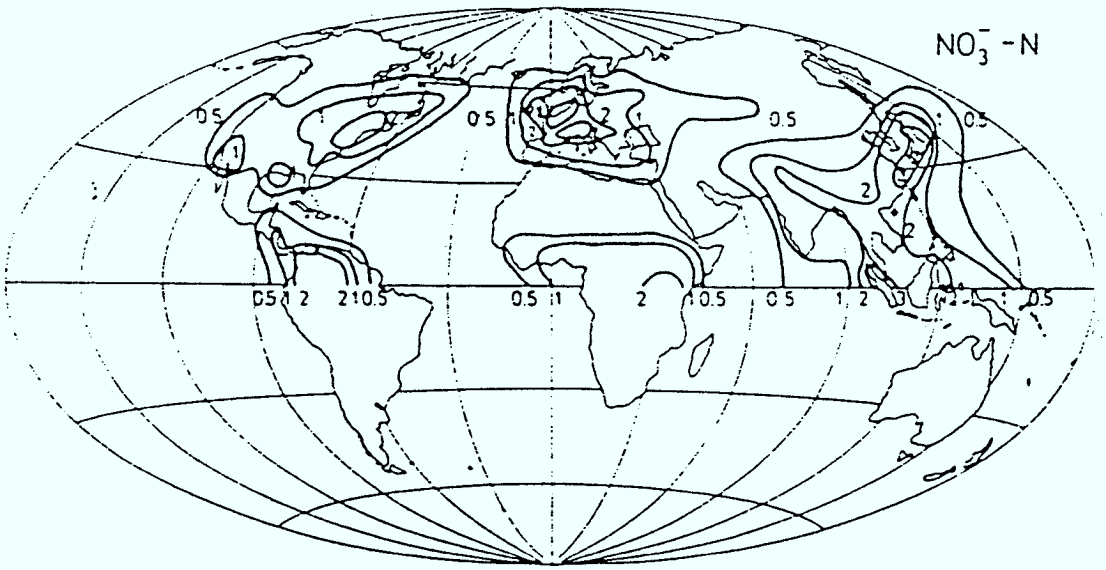


Figure 6: **Carte mondiale de la déposition des nitrates (selon EHHALT et DRUMMOND)**

CHAPITRE 3

LA METHODE ANALYTIQUE

1) Introduction

La mesure par spectrométrie de masse des isotopes de l'azote est toujours une tâche difficile, par le simple fait que la contamination par l'air des échantillons est toujours possible.

La difficulté est encore accrue dans le cas qui nous intéresse car les quantités à mesurer sont extrêmement faibles (de l'ordre de 50 ppb), et sont pratiquement aux limites de la méthode. Rappelons que 1 ppb égale 1 ng/g.

Avant toute chose, le problème primordial que nous avons eu à résoudre était celui de la concentration de nos échantillons, afin de rendre ceux–ci "analysables".

La première méthode que nous avons réalisée et testée est l'évaporation lente sous surpression d'oxygène. Cette technique donne de bons résultats à condition de s'entourer des précautions suffisantes, lesquelles sont cependant très nombreuses. Elle présente l'inconvénient majeur d'être très longue, l'eau étant évaporée à un débit de 0,5 mℓ/min. La durée de l'opération, nécessaire pour évaporer 2 litres d'eau par échantillon, rend cette méthode beaucoup trop lourde à mettre en oeuvre en pratique.

Nous nous sommes alors tournés vers des méthodes de préconcentration sur colonne par chromatographie ionique. Cette méthode nous permet d'obtenir une concentration beaucoup plus rapidement, le débit étant 10 fois plus grand. Elle a cependant demandé une relativement plus grande vigileance dans sa mise en oeuvre, car cette méthode pose un certain nombre de problèmes techniques qui seront détaillés plus loin.

Nous présentons dans ce chapitre une rapide description de chaque méthode analytique utilisée. Un film global de la méthode est ensuite décrit, afin de permettre au lecteur de mieux saisir le déroulement de la méthode analytique dans son intégralité. Enfin, nous passons en revue l'ensemble des sources d'erreur que nous avons pu détecter et les solutions que nous y avons apportées.

2) La spectrométrie de masse

21) Rappel du principe de fonctionnement

Un spectromètre de masse utilisé pour l'analyse des gaz comprend essentiellement 5 parties: un système d'injection pour l'introduction des gaz à analyser, une source d'électrons où le gaz bombardé est ionisé et accéléré, un champ magnétique dans lequel les

molécules chargées sont séparées, un collecteur placé en bout de tube accélérateur qui reçoit les impacts et enfin un enregistreur.

Les molécules, introduites à travers un capillaire dans la source d'ions, sont bombardées par des électrons d'énergie de 10 à 80 eV et conduisent à la formation d'ions positifs. Les ions sont alors accélérés sous forte tension et focalisés par une série de fentes étroites. Il faut noter que dans le capillaire d'injection et avant l'introduction dans la source d'ions, le courant de matière est encore visqueux. C'est seulement après que le courant devient moléculaire et que le fractionnement isotopique a lieu.

Les ions produits ont une énergie de l'ordre de 10^3 à 10^5 eV avant d'entrer dans le champ de l'analyseur où ils sont déviés. Les ions ainsi produits ont tous la même charge. Leur quantité de mouvement acquise pendant l'accélération dépend donc de leur masse. En pénétrant dans le champ magnétique, les ions de plus faible masse, donc de plus faible énergie, sont déviés plus fortement que ceux de masse élevée. Il y a donc formation d'une série de faisceaux constitués chacun par des ions de même masse.

Dans le cas des études isotopiques, le rapport d'abondance est déterminé avec précision à l'aide de deux électrodes collectrices qui recueillent les paires d'ions, les courants résultants étant ensuite amplifiés puis analysés.

La hauteur des pics détectés est proportionnelle au nombre de molécules détectées et par simple mesure des hauteurs de pic, on en déduit l'abondance isotopique.

22) Appareillage

L'appareil utilisé au laboratoire est un spectromètre de masse de types ***VG MICROMASS 602 C***, à double focalisation et champ permanent. La tension d'accélération est de 3,6 kV en moyenne. Les données sont recueillies et analysées sur un calculateur HP–86. Le schéma de principe est donné en figure 7.

23) Calibration

La calibration de l'appareil est nécessaire pour s'assurer de la qualité et de la reproductibilité des résultats. On est alors amené à réaliser des échantillons d'azote d'environ 40 $\mu\ell$. Il s'agit là d'une valeur moyenne. L'expérience montre que la limite inférieure de détection utilisable en pratique est de 20 $\mu\ell$. En dessous de cette valeur, le courant gazeux devient moléculaire dans le capillaire d'injection et la séparation isotopique a lieu avant la source.

La solution de nitrate utilisée est réalisée extemporanément au moyen de nitrate de sodium pour analyse MERCK dilué avec de l'eau ultrapure 18 MΩ (système MILLIPORE MILLI–Q). L'échantillon est ensuite traité par la méthode de Dumas, puis analysé en spectrométrie de masse. Les tests réalisés manuellement permettent de réaliser un ajustage parfait des pics d'azote–14 et d'azote–15. Un exemple de calcul de l'abondance isotopique est donné en annexe 1.

3) La chromatographie ionique

31) Principe

La chromatographie ionique a été introduite pour la première fois par SMALL and all. (1975). Il s'agit donc d'une méthode relativement récente qui fait appel à un processus

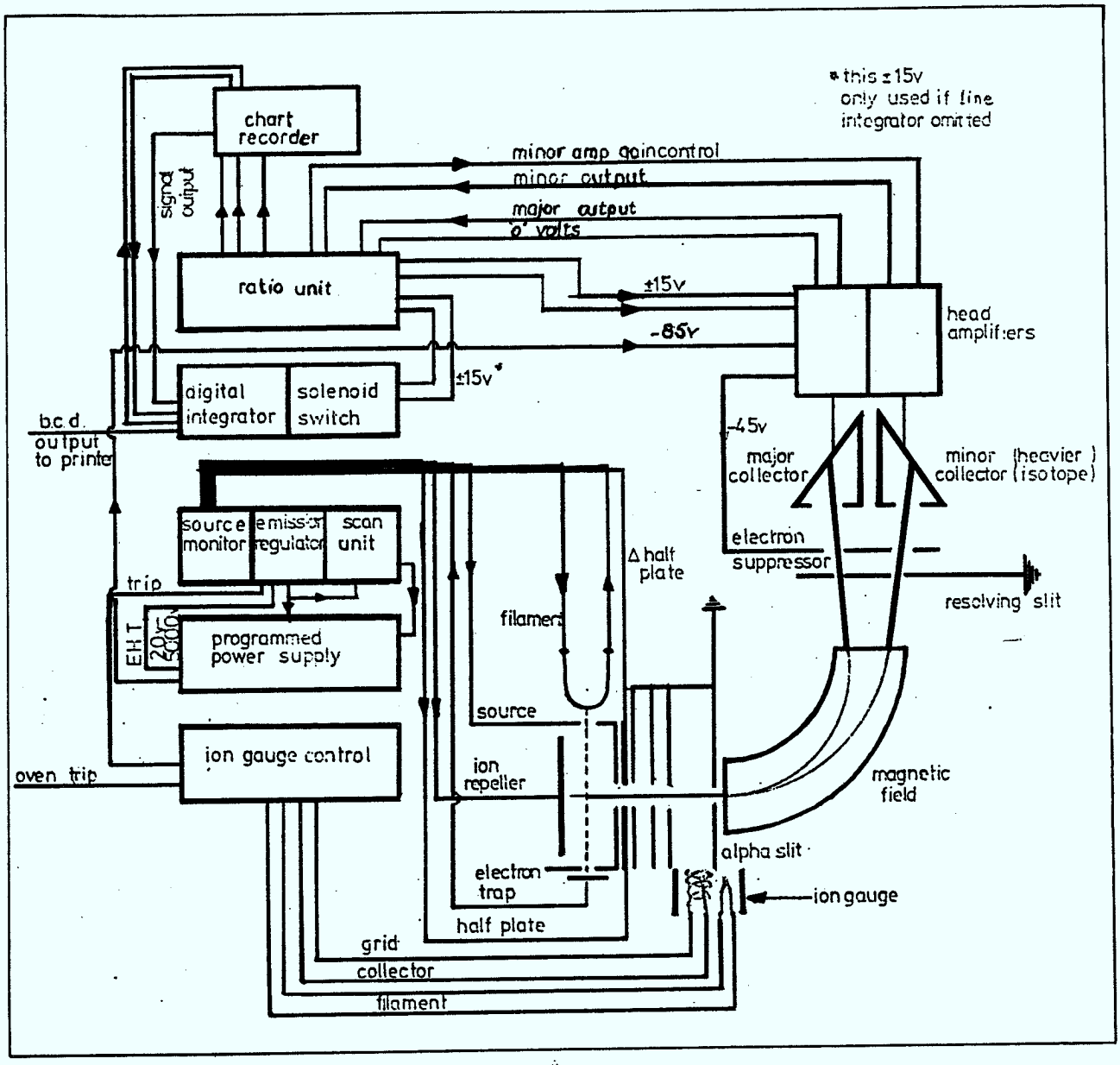


Figure 7:Schéma de principe du spectromètre de masse

physico–chimique de séparation.

La mise au point et le développement, dans les années 1982–1983, de nouvelles colonnes permettant l'utilisation de systèmes de détection très variés a fait apparaître de nouvelles perspectives à cette méthode analytique.

Le problème qui nous a été posé pour cette étude est l'isolement puis la séparation de nitrates dans un échantillon de glace, et enfin l'analyse isotopique de l'azote de cet échantillon.

La concentration en nitrates dans les glaces du Groenland est d'environ 50 ppb. Celà représente une concentration exprimée en azote d'environ 10 ppb ou encore un volume de gaz de 20 $\mu\ell$ par litre d'échantillon. Il s'agit en l'occurrence de la quantité de gaz nécessaire pour l'analyse en spectromètrie de masse. Celà revient à dire que la quantité de nitrates contenue dans un litre d'échantillon est nécessaire pour l'analyse. Il faut donc concentrer chaque échantillon en passant d'un volume de 1 litre à un volume de 2 millilitres, soit un facteur 500 environ.

Le laboratoire a pour celà fait l'acquisition d'un appareil de Chromatographie Ionique Haute Performance. Il s'agit du modèle ***SYKAM S1000*** couplé à un intégrateur ***SYKAM CHROMATOPAC C–R6A*** et à un détecteur ***SYKAM S3310.***

La colonne de concentration que nous utilisons est une colonne du type ***LCA A03*** qui a été développée expressément pour nos besoins. Elle fait l'objet d'une protection très stricte par la société SYKAM GmbH qui l'a développée et a choisi d'en garder la nature secrète. Cette colonne n'a d'ailleurs pas fait l'objet d'une publication ni d'une protection sous forme de brevet.

Les impératifs analytiques de notre étude sont en effet très particuliers et ne permettent pas l'emploi de n'importe quel type de colonne.

Nous avions déterminé un cahier des charges en 4 points pour l'utilisation de cette colonne:

– ne pas relarguer de groupements amines tertiaires

– avoir une capacité d'échange suffisante

– pouvoir être éluée par le seul éluant possible dans notre cas, à savoir l'ion phosphate.

– permettre l'élution sur un temps très court, afin de récupérer le minimum de solution (en pratique, moins de 2 mℓ).

Le protocole imposé était le suivant: réaliser l'analyse d'une solution dosée à 500 $\mu g/\ell$ en nitrate de sodium et à 2 g/ℓ en sulfate de sodium, celà afin de tester la capacité de la colonne qui nous était proposée, puis de doser par absorption en UV la solution éluée. La société SYKAM a été la seule a pouvoir répondre à nos exigences.

Nous allons maintenant développer plus avant le système mis en oeuvre.

32) Calibration

On réalise par dilutions successives une gamme d'étalonnage en nitrate de sodium allant

de 0 à 100 ppb, gamme couvrant l'étendue des valeurs attendues au Groenland. La colonne est éluée au moyen d'une solution mixte de K_2HPO_4 10^{-1} M et de KH_2PO_4 10^{-1} M. La réponse (surface du pic en fonction de la concentration) est linéaire, avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,9999. La calibration de la colonne doit être périodiquement revue afin de s'assurer de la linéarité de la réponse.

33) Schéma de fonctionnement

Dans la mesure où l'utilisation que nous faisons de la chromatographie ionique représente un cas très particulier, il nous a paru judicieux d'élaborer un système qui puisse nous permettre l'analyse qualitative (la concentration) et quantitative (la mesure de la concentration en nitrates dans l'échantillon).

C'est ce que nous avons réalisé grâce à un système comportant deux valves 6 voies.

Les figures 8 et 9 décrivent le schéma de fonctionnement du système de HPIC. Celui–ci comporte deux voies parallèles, permettant l'analyse et la concentration. Il est donc constitué de deux pompes HPLC, de deux valves 6 voies, d'une colonne de concentration , d'une colonne de séparation, d'une boucle d'injection et enfin d'un détecteur UV.

Examinons tout d'abord le premier cas, la concentration de l'échantilon (fig. 8).

L'échantillon est entraîné par la pompe HPLC avec un débit optimum de 5 mℓ/min. Il passe à travers la valve de concentration et est injecté dans la colonne de concentration, où l'échange ionique a lieu. Le cycle se poursuit en repassant dans la valve de concentration, puis dans la valve et la boucle d'injection. Les ions de l'échantillon sont alors retenus sur la colonne de concentration.

Le système est alors basculé en analyse (fig. 9).

Les deux valves sont basculées en même temps, comme indiqué sur la figure 8. L'éluant est envoyé par la deuxième pompe HPLC dans la valve de concentration puis dans la colonne de concentration où les ions retenus lors de la phase précédente sont alors élués. La solution éluée est alors entraînée jusqu'à la valve d'injection à travers la boucle d'injection dans la colonne de séparation. Les ions sont alors séparés en fonction de leurs critères physico–chimiques propres. Les espèces ioniques sont détectées par absorption UV à 230 nm. Connaissant le temps de rétention des nitrates, il suffit de recueillir en temps voulu les ions nitrates en sortie de colonne. Le volume de solution recueillie, environ 2 mℓ, est alors placé immédiatement en phase de lyophilisation, après avoir ajouté 0,2 mℓ d'une solution 30 mM de KOH pour ajuster le pH en milieu basique (9 environ).

L'echantillon est alors prêt à subir la méthode de Dumas.

Nous avons d'autre part fait ajouter au système une possibilité d'injection pour analyser l'échantillon de manière quantitative avant de démarrer l'analyse qualitative. Celà consiste, comme indiqué sur la figure 8, en un septum placé avant la boucle d'injection. L'échantillon injecté (environ 500 $\mu\ell$) passe dans la colonne de séparation. Celà nous permet de connaître la quantité de nitrates présents dans l'échantillon avant de démarrer la concentration et éventuellement de pouvoir ajuster le nombre d'échantillons à analyser. Ce renseignement est particulièrement utile dans le cas d'un échantillon qui ne contiendrait pas une quantité suffisante de nitrates. Durant les trois heures que durent la concentration d'un litre de glace, nous avons le temps de traiter et de rajouter un échantillon de glace à l'analyse, afin d'atteindre la quantité de nitrates nécessaire.

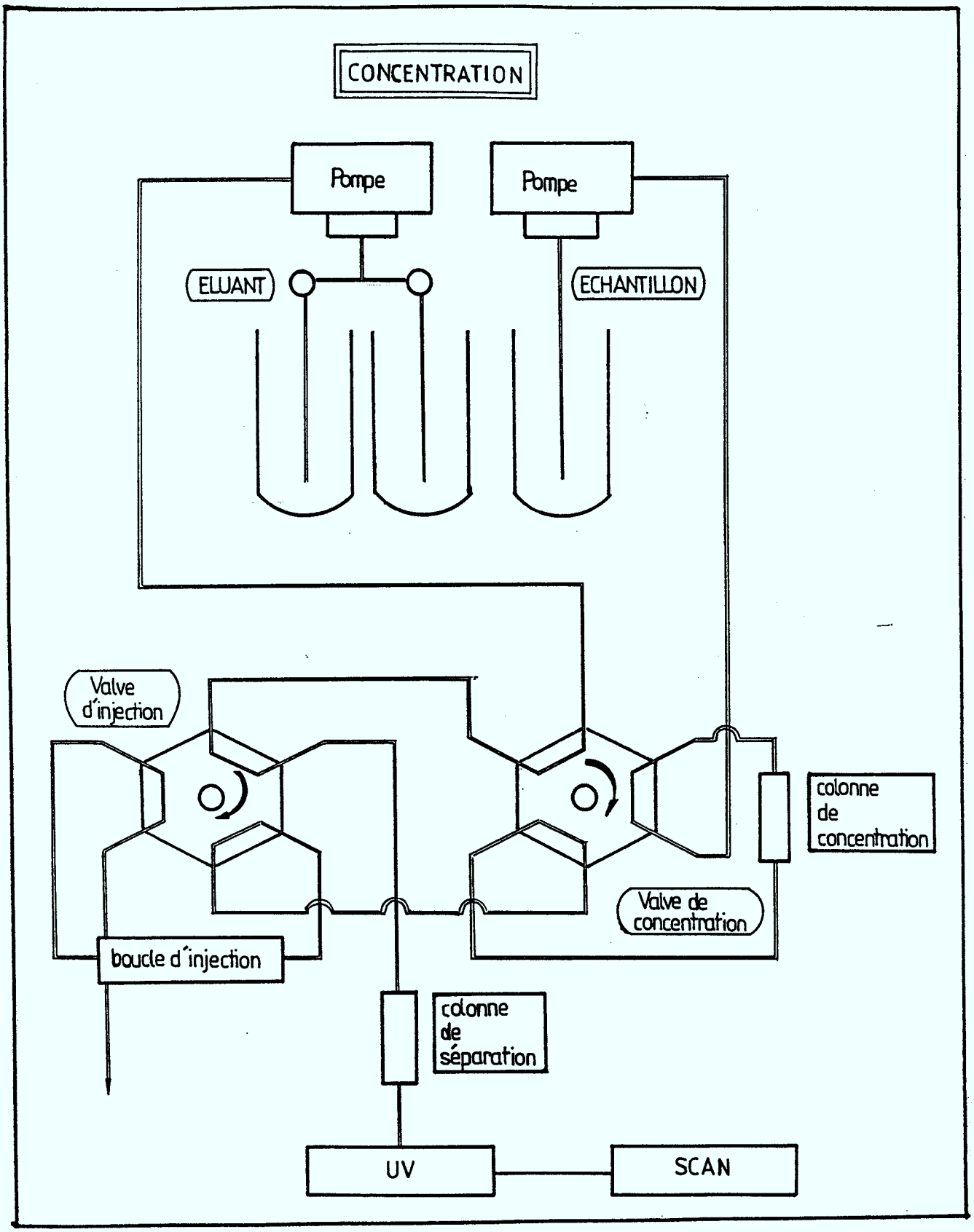


Figure 8: Concentration des échantillons de nitrates par HPIC

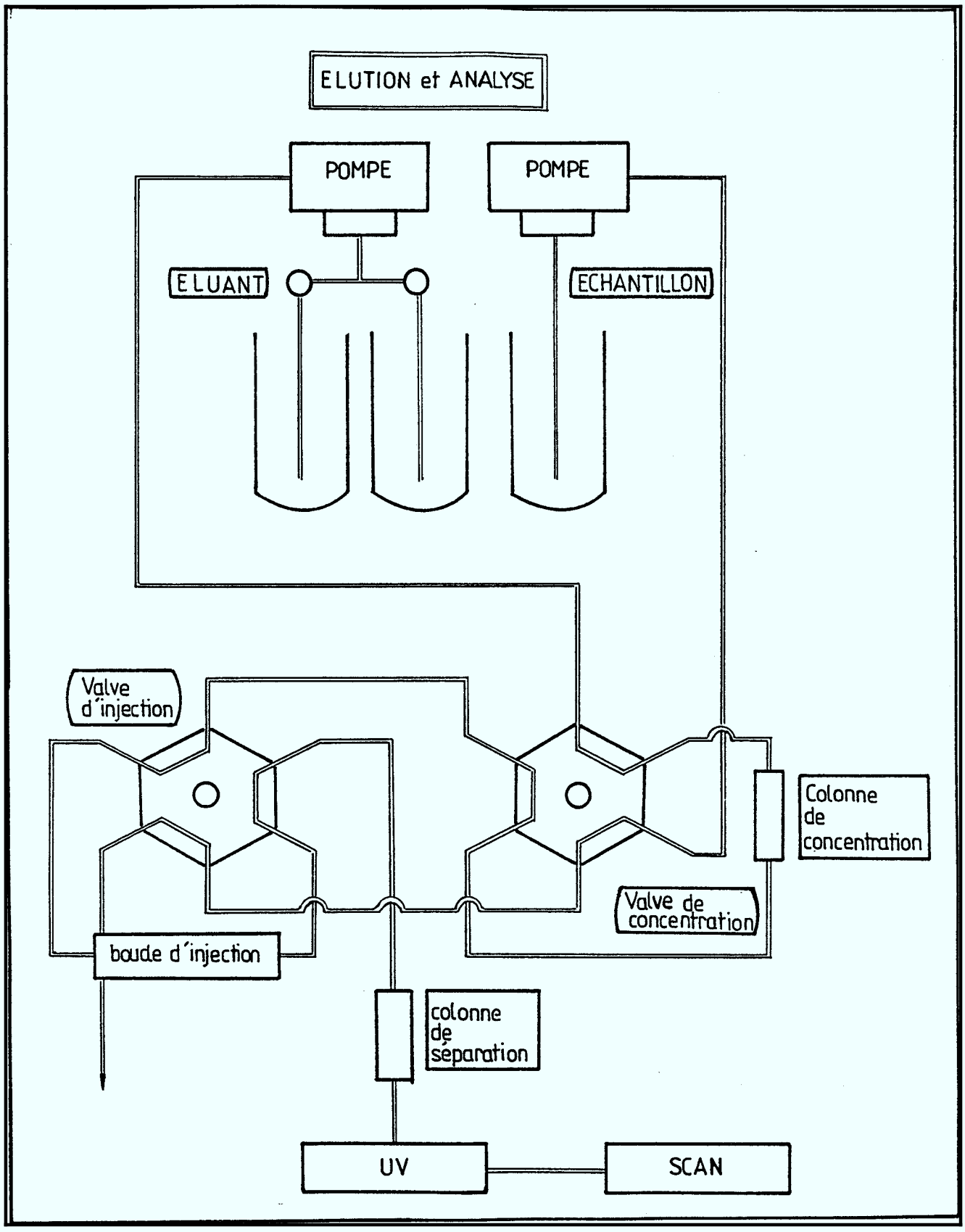


Figure 9: Elution et séparation de l'échantillon

concentration et éventuellement de pouvoir ajuster le nombre d'échantillons à analyser. Ce renseignement est particulièrement utile dans le cas d'un échantillon qui ne contiendrait pas une quantité suffisante de nitrates. Durant les trois heures que durent la concentration d'un litre de glace, nous avons le temps de traiter et de rajouter un échantillon de glace à l'analyse, afin d'atteindre la quantité de nitrates nécessaire.

4) **La méthode de Dumas**

Il s'agit d'une méthode permettant la réduction des nitrites et des nitrates en azote moléculaire. La réaction s'arrête à ce stade. Dans la mesure où la concentration en nitrites dans les glaces est extrêmement faible (< 1 ppb, LEGRAND, 1985), on peut dire que l'azote obtenu par la méthode de Dumas provient des nitrates de la glace.

Cette réaction réalise la réduction des nitrates par le cuivre 0 en présence d'oxyde de calcium, selon le schéma réactionnel suivant:

$$2NO_3^- + 6Cu \longrightarrow 6CuO\ (+Cu_2O) + N_2 + 2e^-$$

Le cuivre 0 est fraîchement préparé par oxydation à 1000° C sous courant d'oxygène pur, puis réduit à 450° C sous courant d'hydrogène. De la même façon, l'oxyde de calcium est dégazé pendant 4 heures à 1000° C. Les raisons de ces manipulations sont données plus loin dans le paragraphe "sources d'erreurs".

On ajoute alors 0,5 mg de cuivre et 1 mg d'oxyde de calcium (soit un large excès) à la solution lyophilisée qui est placée dans un spike d'analyse en quartz. Le schéma d'un spike est donné en figure **10**. Après tirage sous vide, le spike est placé dans un four à 600° C pendant 4 heures, temps nécessaire à la réaction de Dumas.

5) **Déroulement complet d'une analyse**

Le film de l'analyse que nous présentons maintenant devrait permettre au lecteur de bien comprendre l'enchaînement des opérations.

51) **La préparation de l'échantillon**

L'échantillon de glace se présente sous la forme d'une carotte cylindrique de 30 cm de hauteur et de 5 cm de diamètre en moyenne, ce qui représente environ 600 mℓ de glace. Cet échantillon a été préalablement traité au Laboratoire de Glaciologie selon une méthode développée par M.LEGRAND. Il nous parvient congelé sous double gaine plastique scellée.

L'échantillon est alors extrait de sa gaine plastique et placé dans un récipient hermétique contenant au préalable 10 mℓ d'acétonitrile RIEDEL–DE–HAEN de qualité ***CHROMOSOLV–G***. Le récipient est placé dans un four à micro–onde où la glace est fondue. Le récipient est bien sûr laissé en contact avec la pression atmosphérique durant l'opération. On évite une possible contamination en plaçant un filtre MICROPORE 0,22 μ sur l'orifice du récipient.

La durée de l'opération est de 20 minutes.

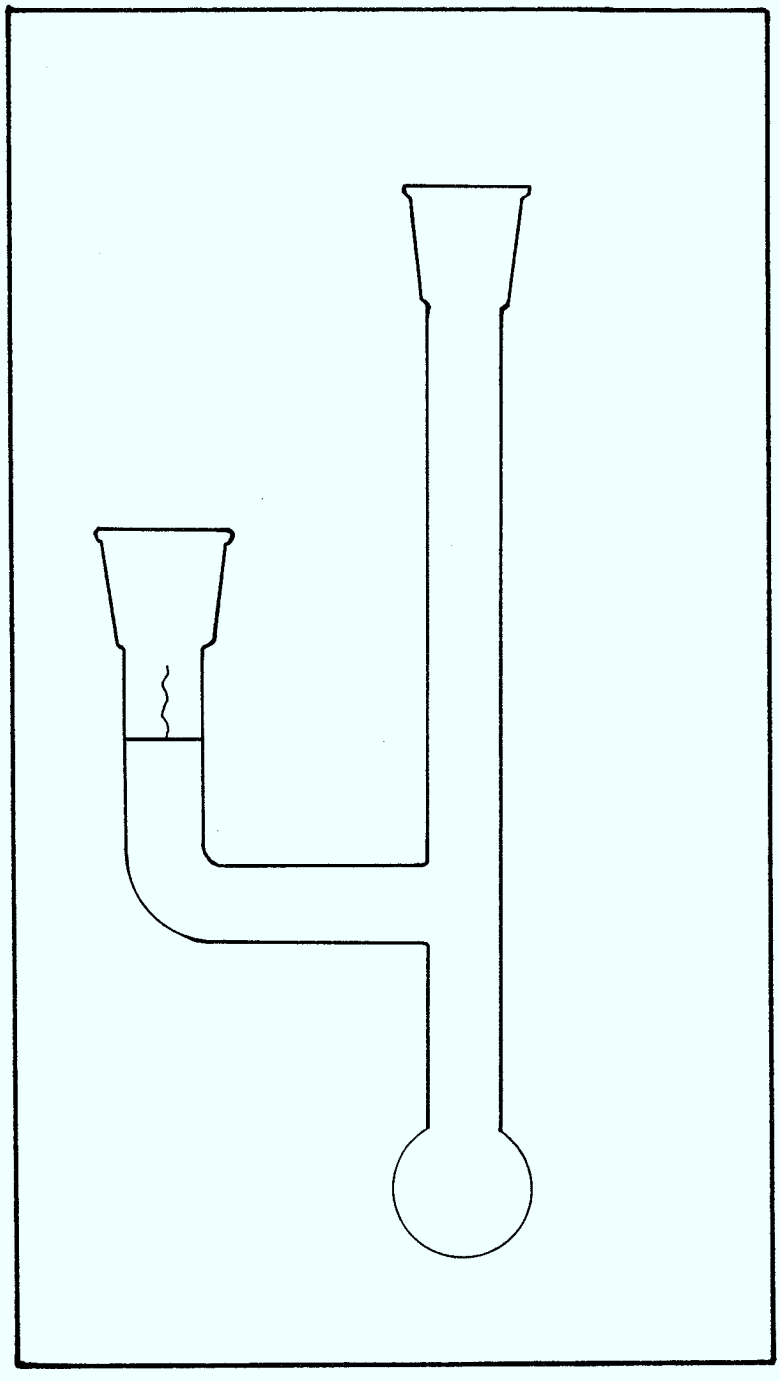


Figure 10: **Schéma d'un spike**

L'échantillon passe alors en phase de concentration. Le débit de concentration étant d'environ 5 mℓ/min, la concentration d'un litre d'échantillon dure donc environ 3 heures. On peut estimer que le volume d'échantillon à traiter, variable selon la concentration en nitrates, est en moyenne de 2 litres.

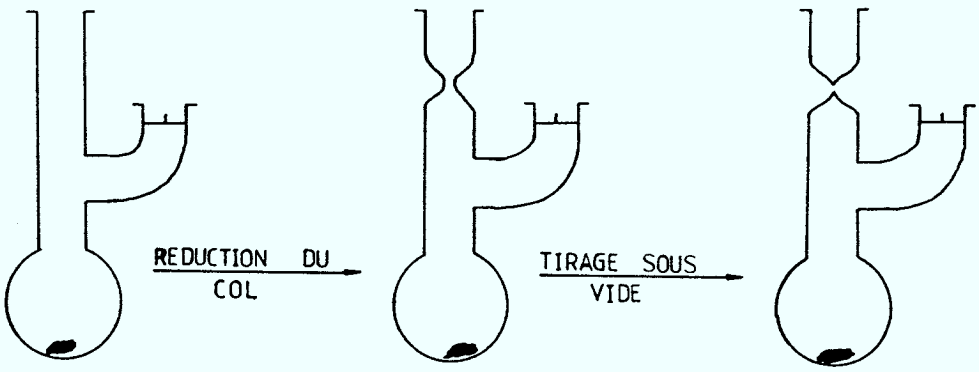
La colonne de concentration est alors éluée par le tampon phosphate. La détection des ions se fait par absorption en UV à 230 nm. Le volume d'élution est de 2 mℓ. L'échantillon est recueilli dans un spike en quartz dans lequel on a préalablement placé 0,2 mℓ d'une solution 30 mM de KOH.

Le spike est alors placé dans le lyophilisateur. La durée de la lyophilisation est de 24 heures.

53) La méthode de Dumas

Dès la sortie du lyophilisateur, le cuivre et l'oxyde de calcium fraîchement préparés sont ajoutés à l'échantillon. Le col du spike d'analyse est alors réduit au chalumeau oxhydrique. Cette étape est absolument nécessaire pour pouvoir ensuite obturer définitivement le spike en le tirant sous vide. Notons au passage que le travail du quartz est extrêmement difficile et nécessite l'intervention d'un souffleur de verre. La température de la réaction de Dumas (plus de 600° C) nous oblige à utiliser ce matériau coûteux et difficile d'emploi.

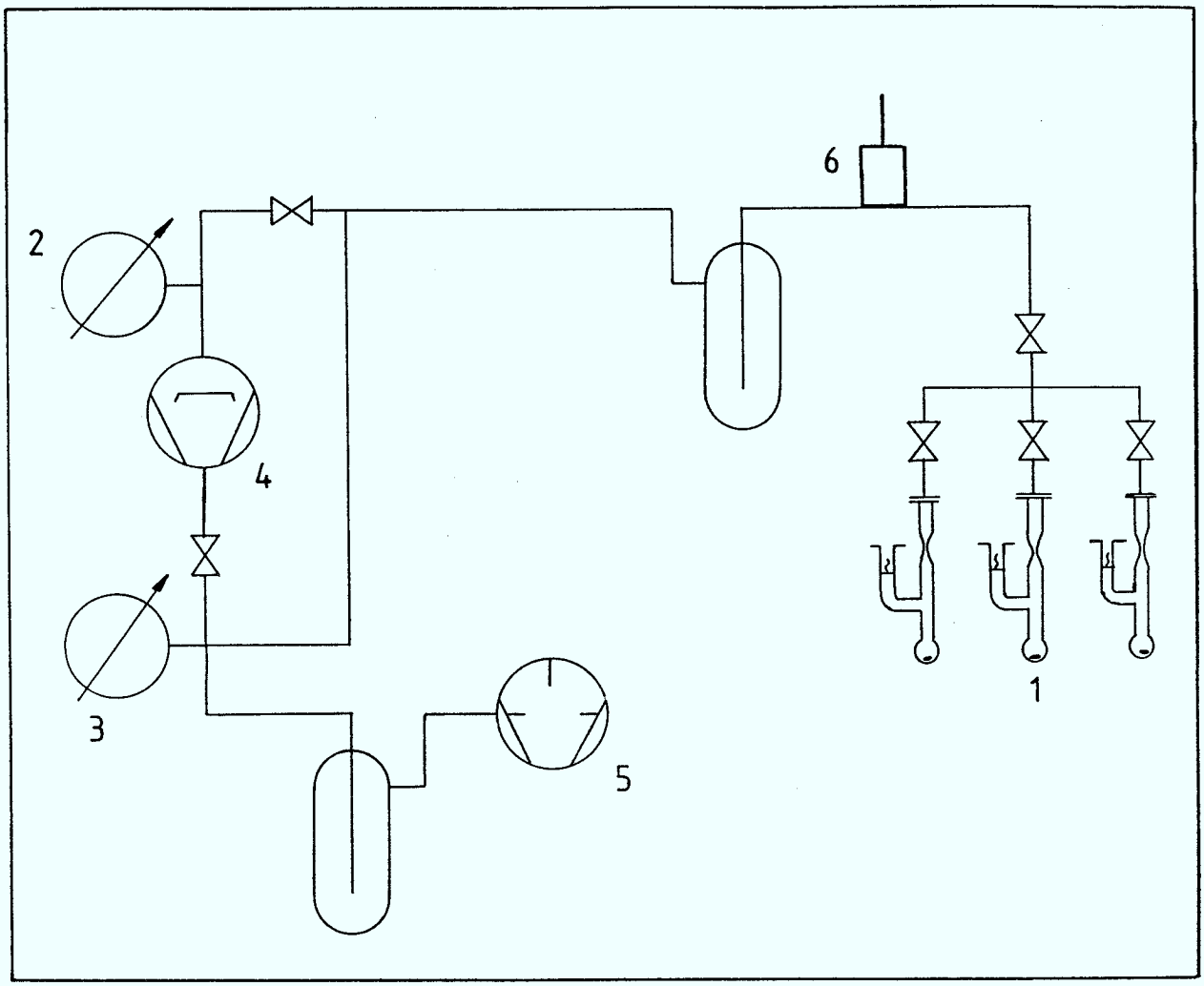
Le schéma ci–dessous permettra de mieux comprendre cette étape.



On réalise alors le vide au moyen d'une pompe à diffusion. Le vide obtenu est d'environ 10^{-7}mmHg. L'opération dure à peu près une journée. Le laboratoire s'est équipé d'un ***QUADRUPOLE VG*** qui nous permet de détecter toutes les masses jusqu'à 80. Celà est particulièrement intéressant dans le cas de l'eau et du gaz carbonique qui constituent, comme nous le verrons plus loin, des sources d'erreurs très importantes (fig. 11).

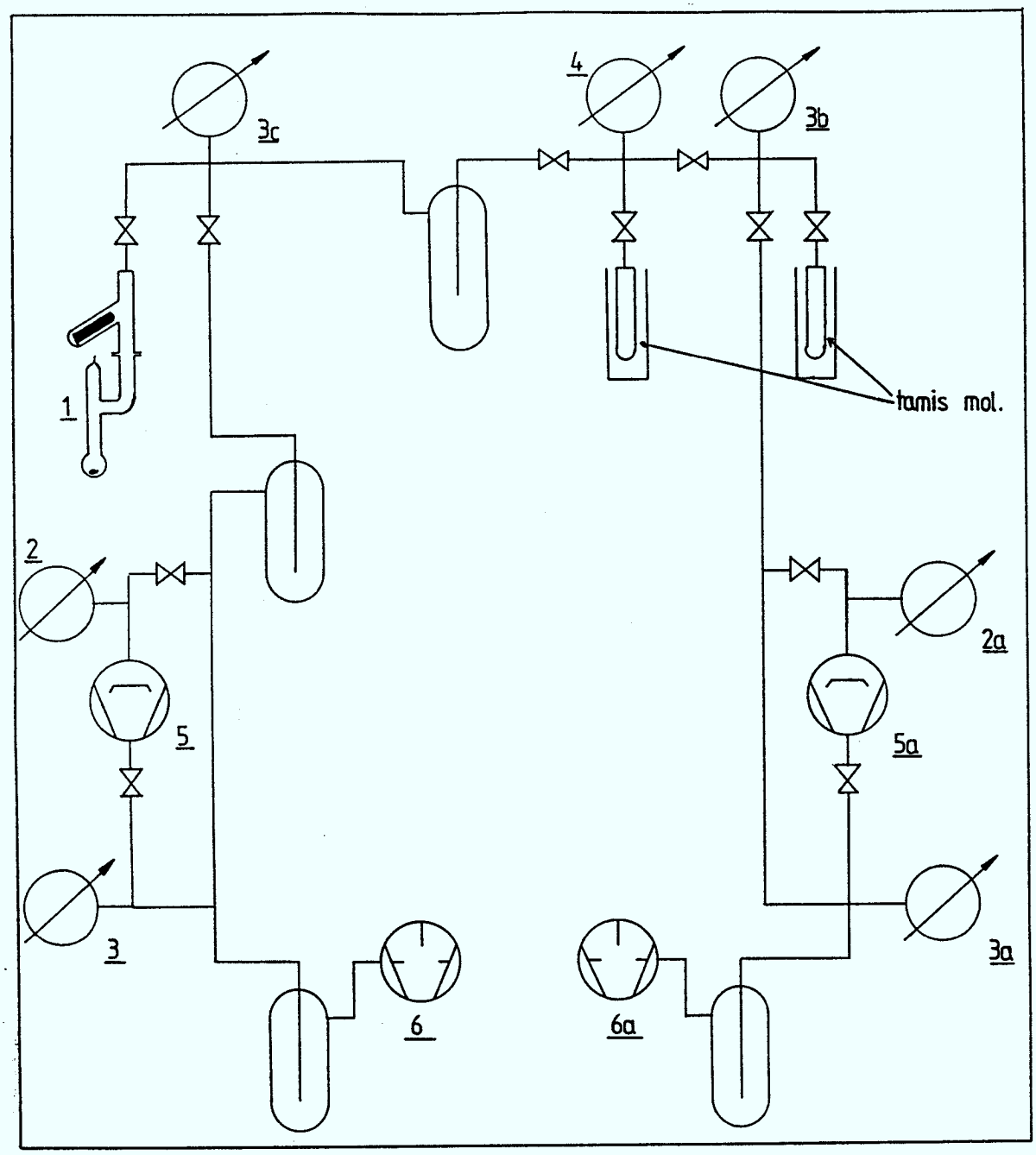
Le spike est alors obturé par tirage sous vide, puis placé au four pendant 4 heures à 600° C. La réaction de Dumas a alors lieu.

Nous pouvons jusqu'à ce stade des opérations traiter trois échantillons en parallèle.



1 : échantillon
2 : penning
3 : pirani
4 : p. à diffusion
5 p. à huile
6 : QUADRUPOLE VG Arga plus

Figure 11: **Le tirage sous vide avant la réaction de Dumas**



1 : échantillon
2,2a : penning
3,3a,3b,3c : pirani
4 : manom. à capacité
5,5a : p. à diffusion
6,6a : p. à huile

Figure 12: Appareillage de mesure de la pression en azote et d'adsorption de l'azote

54) **La mesure de la pression en azote et la mesure au spectromètre de masse.**

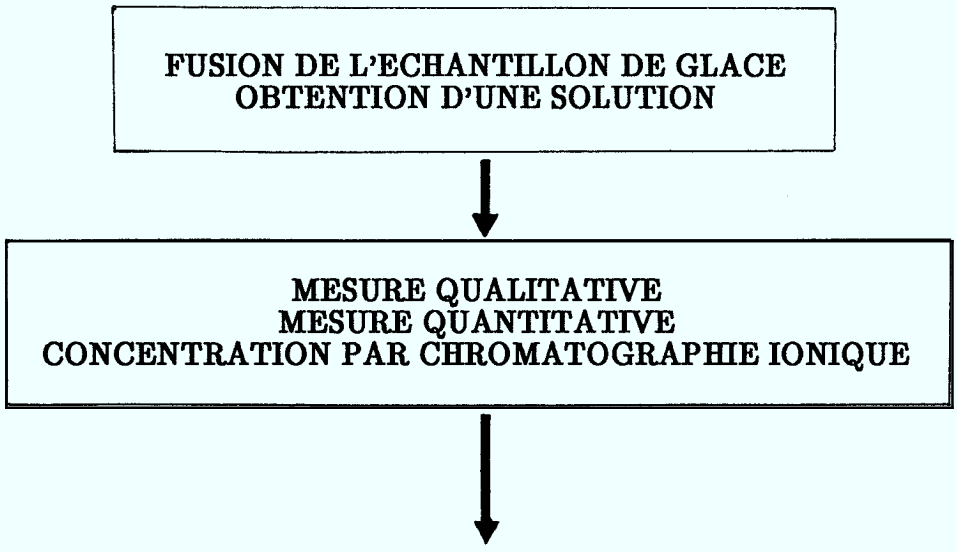
Le volume d'azote libéré par la réaction de Dumas est alors mesuré à l'aide d'un manomètre (voir schéma du montage ci–après, fig.12). L'intérêt de cet appareillage est de pouvoir permettre le travail de deux spikes en même temps sans casser le vide, ce qui donne bien sûr un gain de temps. En termes d'analyse, le gaz est simplement retenu par adsorption sur un tamis moléculaire 0,4 nm. La durée de l'opération est de 40 minutes.

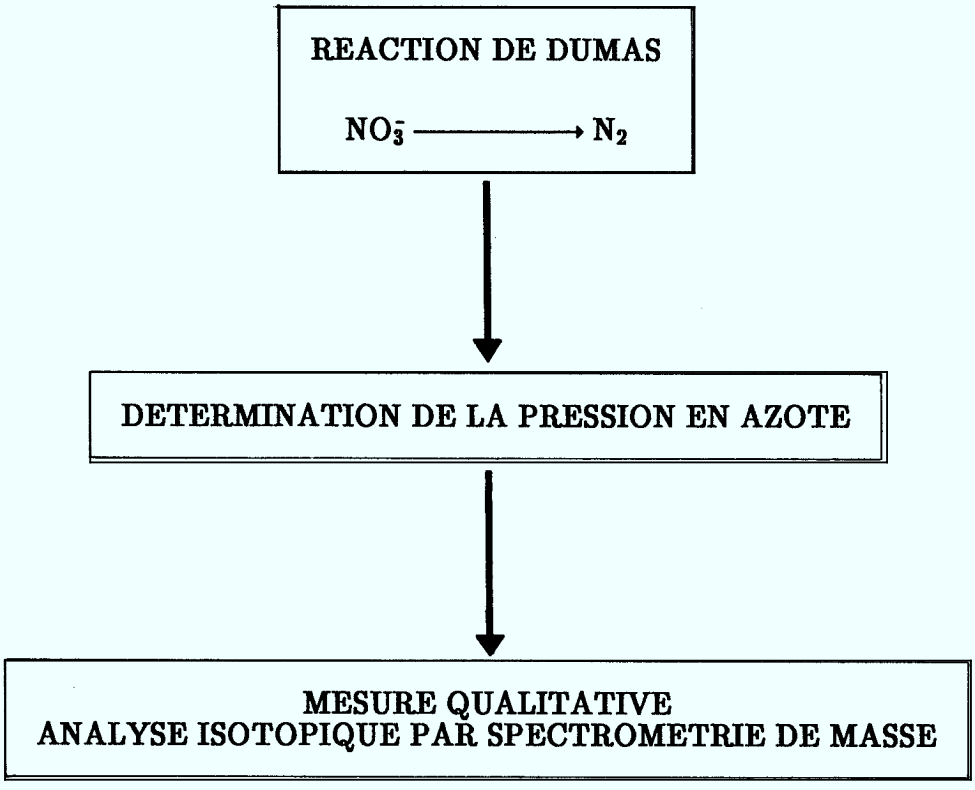
Lorsque l'opération est terminée, l'échantillon est passé au spectromètre de masse.

6) **Schéma récapitulatif**

Afin de faciliter au lecteur la compréhension de l'ensemble des analyses, il nous a semblé judicieux d'insérer un synoptique des opérations.

DIAGRAMME RECAPITULATIF DE LA METHODE ANALYTIQUE





7) Les sources d'erreur

L'étude des sources d'erreur est un domaine particulièrement passionnant dans un programme de mise au point. Le degré de finesse exigé par notre analyse nous oblige à être particulièrement vigilant sur ce point.

Nous avons schématiquement dégagé trois grands types d'erreur dans notre système. Il s'agit tout d'abord du problème des contaminations, des erreurs d'origine chimique et enfin des erreurs d'origine physique.

Nous allons présenter successivement chaque type d'erreur et indiquer les remèdes et les solutions que nous avons imaginées dans chaque cas.

71) Le problème des contaminations

Ce problème a été abondamment traité par LEGRAND (1985). Il constitue bien sûr le problème crucial de toute analyse de traces. Tant en ce qui concerne le nettoyage du matériel qu'en ce qui concerne le traitement des carottes, l'expérience acquise par le Laboratoire de Glaciologie montre que la méthode qui a été développée est parfaitement au point. Afin d'éviter toute erreur de manipulation dans des locaux non adaptés (nous ne disposons pas de salle blanche), le Laboratoire de Glaciologie nous fournit les échantillons

préparés sous double gaine plastique. L'expérience montre, là encore, qu'à condition de respecter la chaîne du froid, la conservation des échantillons est excellente. Ainsi, le problème des contaminations étant résolu en amont, il ne nous restait plus qu'à traiter le problème en aval.

Ne travaillant pas dans des conditions stériles, le principal problème pour nous est celui de la contamination bactérienne. Nous avons décrit, dans le chapitre concernant le cycle biochimique de l'azote la possibilité pour certaines souches bactériennes et sous certaines conditions de pouvoir détruire les nitrates par un processus dit de dénitrification. Nous avons pour notre part observé des pertes importantes en nitrates sur des solutions exactement titrées laissées en contact avec le milieu ambiant. Nous savons d'autre part que les colonnes de chromatographie liquide constituent un excellent milieu de développement bactérien.

Nous avons apporté deux types de solutions à ce problème.

La première solution est chimique. Nous obtenons un effet bactéricide – et donc la stérilisation du milieu– par le chloroforme en solution à 5% ou l'acétonitrile en solution à 1%. Nous préférons utiliser l'acétonitrile en solution à 1% pour des raisons analytiques. En effet, la société RIEDEL–DE–HAEN commercialise depuis peu une qualité d'acétonitrile dite "***CHROMOSOLV G***" ultrapure qui n'absorbe pas à 230 nm, longueur d'onde d'absorption des nitrates.

La deuxième solution est physique. Elle est liée à l'emploi du micro–onde. L'effet bactéricide est obtenu par un effet à la fois thermique et mécanique.

Enfin, l'acétonitrile en solution permet de stériliser la colonne de chromatographie et d'éviter les développements bactériens.

72) Problèmes d'origine chimique

721) Au niveau de la chromatographie

Le principal problème de cette méthode est d'origine chimique. On sait que les résines échangeuses d'anions les plus efficaces possèdent des groupements amines tertiaires. Or ces résines ont pour inconvénient de relarguer de façon constante en quantités souvent non négligeables des groupements aminés.

Nous avons testé des résines échangeuses d'anions à base de zéolithes ou de groupements méthacrylates. La capacité de ces colonnes est cependant beaucoup trop faible et rend leur utilisation sans objet.

La solution nous a été apporté par la société SYKAM qui commercialise une résine ne relarguant pas de groupements aminés.

722) Présence d'eau

L'eau représente une source d'erreur non négligeable dans notre système. En effet, H_2O est dissociée au niveau de la source d'ions et forme HN_2, de masse 29, comme $^{14}N^{15}N$, ce qui modifie le rapport de masse 29/28.

723) Présence de CO_2

L'origine du gaz carbonique est essentiellement liée à l'emploi de l'oxyde de calcium. En effet, on sait que l'oxyde de calcium absorbe très rapidement le CO_2 de l'air et forme du carbonate de calcium selon la réaction équilibrée:

$$CaO + CO_2 \rightleftharpoons CaCO_3$$

Or, à 600° C, température à laquelle s'effectue la réaction de Dumas, la pression de dissociation du carbonate de calcium est encore de 2 torr.

Le CO_2 libéré réagit alors avec le cuivre pour former du monoxyde de carbone selon la réaction:

$$CO_2 + Cu \longrightarrow CO + CuO$$

Le monoxyde de carbone se présente alors sous deux isotopes: ^{12}CO de masse 28 et ^{13}CO de masse 29 dans la proportion respective de 99/1. Or l'isotope $^{15}N^{14}N$ représente 0,72% de l'isotope $^{14}N_2$. Dans ces conditions, l'erreur apportée par le CO_2 est toujours positive.

Nous avons apporté deux types de solutions à ce problème: l'oxyde de calcium est dégazé pendant 4 heures à 1000° C (ce qui élimine une grande partie du gaz carbonique) et l'utilisation de pièges à azote liquide permet de condenser le CO_2 qui pourrait encore être présent.

724) Le pH de la solution

Le pH doit dans tous les cas être basique (pH $\cong$ 8) pour ne pas mettre les nitrates sous forme HNO_3 gazeux qui est aspiré par la pompe. C'est la raison pour laquelle nous ajoutons une solution de potasse à l'échantillon avant la lyophilisation.

73) Problèmes d'origine physique

731) Liés à l'utilisation du vide

Même en utilisant les matériaux les plus sophistiqués, le vide ne peut jamais être maintenu de façon parfaite. En l'occurence, le coefficient de perte des valves que nous utilisons est de 4.10^{-9} torr.ℓ.s. Nous avons par ailleurs minimisé la longueur des tuyauteries. Enfin, le contrôle en continu de la pression nous permet de nous assurer de la tenue du vide dans l'installation.

732) Liés à l'utilisation du spectromètre de masse

Il s'agit d'un risque inhérent à la méthode. Nous travaillons sur des quantités de gaz qui sont aux limites de la méthode (soit aux environs de 20–40 $\mu\ell$ d'azote). L'expérience montre en effet qu'avec une quantité de gaz de 10 $\mu\ell$, le fractionnement isotopique a lieu

dans le capillaire avant la source, faussant ainsi totalement les résultats.

8) Conclusions

Nous avons vu dans ce chapitre que nous disposions de deux possibilités de concentration de nos échantillons de glace. La première méthode que nous avons testée était la concentration par évaporation lente sous surpression d'oxygène. Nous avons indiqué les raisons pour lesquelles cette méthode a été abandonné au profit d'une méthode analytique plus performante, la chromatographie ionique. Nous avons également montré comment nous avons développé un ensemble de techniques nécessaires à l'analyse . Le schéma récapitulatif permet de mieux saisir la relative complexité de la méthode mise au point.

En prenant chaque problème séparément, nous avons pu développer une méthode qui semble donner de bons résultats. La prise en compte des difficultés de la méthode et des problèmes qu'elle pose, à la fois dans son principe et dans son utilisation, nous permet d'espérer une bonne marche de la méthode dans son passage aux échantillons en analyse de routine.

CHAPITRE 4

LE COUT ECONOMIQUE DES REDUCTIONS D'EMISSIONS DE POLLUANTS

1) Introduction

Les gouvernements des principaux pays industrialisés ont mis en place, depuis maintenant une dizaine d'années, une politique active en matière de protection de l'environnement. Celui–ci ne constitue pas seulement la base même de la vie, mais aussi la source de très nombreuses activités économiques, tant de production que de consommation. Une gestion efficace de l'environnement est donc nécessaire, puisque celui–ci reçoit les déchets et les polluants de ces activités.

Des sondages d'opinion réalisés ces dernières années montrent que le public est prêt à soutenir les programmes de protection de l'environnement, même si celà doit avoir un effet négatif sur la croissance (fig. 13).

Bien que de nombreux progrès en matière d'environnement aient été réalisés ces dernières années (diminution de la pollution dans les villes par le dioxyde de soufre et le monoxyde de carbone, réduction du nombre des marées noires, amélioration de la gestion des déchets et des eaux usées...), un certain nombre de problèmes restent non résolus.

* dans le domaine de la qualité de l'air, les problèmes liés à la pollution par les SOx et les NOx à grande échelle, liés aux effets globaux du CO_2 et des CFC, liés aux brouillards photo–chimiques et aux particules fines ne sont pas encore résolus. Les faits concernant leurs effets nocifs sur la santé et les écosystèmes ne font que s'accumuler.

* dans le domaine des eaux intérieures, la pollution par les engrais azotés et l'acidification des lacs restent des problèmes majeurs.

* dans le domaine de l'environnement marin et du traitement des substances dangereuses, beaucoup de questions sont encore non–résolues.

Un certain nombre de facteurs limitent le développement des mesures d'application de la protection de l'environnement. Parmi ceux–ci, la dimension économique – et donc le

type ou cylindré de moteur	année du modèle	CO	HC	NOx
Etats–Unis (g/km)				
voitures particulières	1960	52.2	6.6	2.5
	1968–69	31.7	3.9	–
	1970–71	21.1	2.5	–
	1972	17.4	1.9	–
	1973–74	17.4	1.9	–
	1975–76	9.3	0.93	–
	1977–79	9.3	0.93	1.24
	1980	4.3	0.25	1.24
	1981–Présent	2.1	0.25	0.62
Canada (g/km)				
voitures particulières	en cours	15.5	1.24	1.92
	1987	2.1	0.25	0.62
Suède (g/km)	en cours	24.2	2.1	1.9
	1989	2.1	0.25	0.62
Communauté Européenne (g/essai CEE)				
voitures				
>2.0 litres	1988	25	6.5	3.5
1.4–2.0 litres	1991	30	8	–
<1.4 litre	1990	45	15	60

Tableau 9: **Limites d'émissions d'échappement applicables aux automobiles à essence d'après BARNES (1986), LAWSON (1986), OLSSON (1986) et SEARLES (1986)**

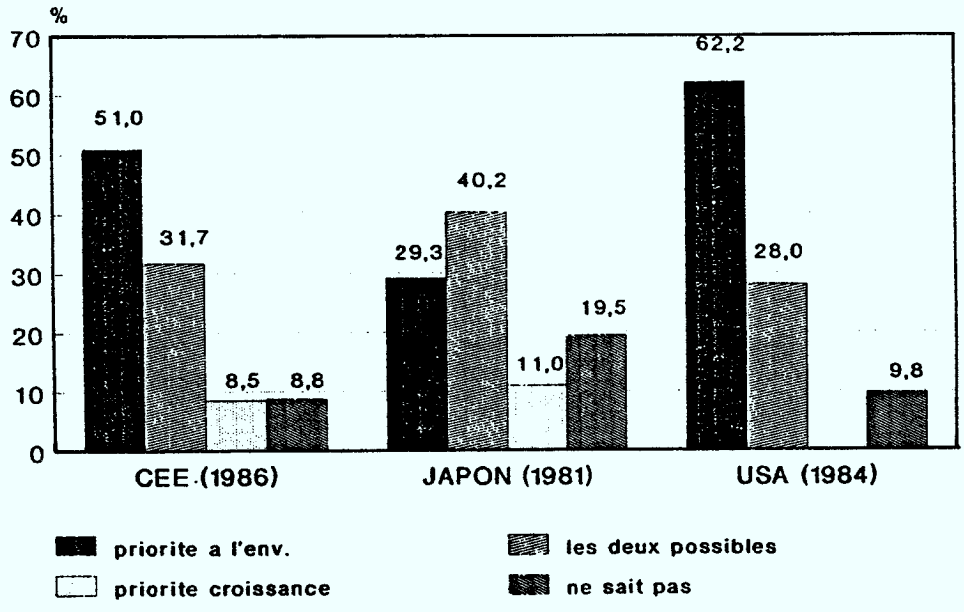


Figure 13: Opinion du public concernant le choix entre la protection de l'environnement et la croissance économique

coût– constitue un élément très important. Nous allons nous attacher à donner dans ce chapitre une idée de l'ampleur de ces implications économiques, lesquelles influent pour une très large part sur les décisions des pouvoirs publics. Nous allons plus particulièrement nous intéresser au domaine de la réduction des émissions de polluants atmosphériques

Il faut cependant noter dès à présent que l'objet principal de ces mesures, à savoir l'amélioration du cadre de vie dans un environnement moins pollué, ne peut pas être quantifié en termes économiques. On ne peut donc dans ce domaine que discuter le montant des coûts monétaires directement imputables à l'obtention de réductions de polluants atmosphériques.

Le thème central de ces discussions revient donc à savoir le prix que l'on veut bien consacrer à la sauvegarde de notre environnement.

Nous classerons les sources d'émissions de polluants atmosphériques en deux grandes catégories dénommées "sources mobiles" (essentiellement les véhicules à moteur) et "sources fixes" (chaudières industrielles, centrales thermiques fonctionnant au charbon...).

2) Sources mobiles

C'est sans doute le domaine le mieux connu du grand public et c'est sans doute aussi celui pour lequel le public est le plus directement mis à contribution.

Les premières réglementations en la matière sont apparues dès la fin des années soixante aux Etats–Unis et au Japon. C'est actuellement en Europe que les controverses sont les plus vives en matière de limitation des émissions de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote.

21) Les techniques de lutte contre les émissions

D'une façon générale, la réduction des émissions est obtenue de trois manières différentes:

* la première méthode concerne des modifications apportées au moteur lui–même. Parmi ces modifications, on peut noter l'appauvrissement du mélange air–carburant, l'utilisation de taux de compression plus faibles et le recyclage des gaz d'échappement. Les modifications du moteur ont été les seules techniques exigées dans les pays européens jusque dans les années 1986–1987.

* la deuxième méthode comporte l'utilisation de catalyseurs d'oxydation. Aux Etats–Unis, leur emploi est répandu depuis les années 1975. Cette méthode permet d'améliorer très sensiblement les résultats obtenus par les seules modifications du moteur en ce qui concerne les émissions de monoxyde de carbone et d'hydrocarbures, mais impose l'emploi d'essence sans plomb.

* la troisième méthode (la plus récente) repose sur l'utilisation de catalyseurs tri–fonctionnels, afin de respecter des normes encore plus rigoureuses en ce qui concerne les émissions de monoxyde de carbone, d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote. Ce système nécessite un réglage plus précis du mélange air–carburant afin de limiter simultanément les trois types d'émissions.

Le tableau 9 donne un récapitulatif des normes admises dans les différents pays.

Il faut cependant noter que la controverse est assez vive actuellement en ce qui concerne

l'utilisation d'échappements catalytiques. En effet, par rapport au système catalytique, le concept de moteur à mélange pauvre est considéré par certains comme une solution de rechange intéressante. On craint que la fixation de normes plus sévères en matière de réductions d'émissions ne freine la mise au point de ces moteurs.

Enfin, des études sont en cours en ce qui concerne les moteurs diesel. La température de fonctionnement de ces moteurs étant plus importante que celle des moteurs à essence, la limitation de l'émission des oxydes d'azote est là–aussi particulièrement nécessaire.

22) **Coûts et niveaux de réduction des émissions**

La plupart des études réalisées ont indiqué des coûts de limitation des émissions sous forme d'augmentation de prix par véhicule et pour un type donné d'équipement anti–pollution. Ainsi, la modification a été rapportée en pourcentage de réduction au niveau des émissions, bien que la situation de référence n'ait souvent pas été définie au départ. La même lacune a été observée pour les chiffres concernant l'augmentation de la consommation de carburant.

La figure **14** illustre les données recueillies par BARNES (1986) concernant l'augmentation du prix unitaire par véhicule imputable à l'installation d'un équipement anti–pollution (normes américaines). Ces coûts sont donnés en fonction d'une unité arbitraire de réduction des émissions, cumulant le monoxyde de carbone (CO), les hydrocarbures (HC) et les oxydes d'azote (NOx). Le diagramme indique les coûts en $ constant 1986, calculés au moyen de l'indice du PIB américain. Cette courbe met clairement en évidence que l'augmentation de coût est d'autant plus rapide que l'on veut obtenir une réduction plus importante des émissions.

Le tableau **10** présente les coûts indiqués pour les mesures de lutte contre les émissions pour les voitures équipées de catalyseurs. On constate des différences importantes selon les estimations. Celà est lié aux différences de bases de calcul adoptées. Ainsi, les chiffres américains se rapportent à une situation de référence comportant des véhicules non–équipés (avant 1986) tandis que les chiffres canadiens se rapportent à une situation actuelle.

Ainsi la plupart des estimations pour les voitures particulières américaines et européennes actuelles font état de coûts d'environ 600 à 800 dollars pour un ajustement aux normes US 1983. Aucune étude ne calcule de façon explicite le coût nécessaire pour atteindre les normes américaines actuelles. De plus, les cycles et essais sont différents en Europe de ce qu'ils sont aux Etats–Unis. Les coûts moyens européens pour les véhicules conformes aux normes US 1983 sont en général inférieurs de plusieurs centaines de dollars. Ces variations entre estimations s'expliquent notamment par le fait que les normes européennes proposées varient en fonction de la cylindrée des véhicules. De plus , les coûts supplémentaires sont intégralement imputés à la réduction des émissions, aucun pourcentage n'étant affecté à la réduction de la consommation de carburant ou à d'autres modifications des caractéristiques de fonctionnement des véhicules. Les valeurs de pourcentage négatives indiquent une diminution de la consommation de carburant.

En ce qui concerne les moteurs à mélange pauvre, le tableau **11** présente les augmentations de prix indiquées pour ce type de véhicules. Tous les chiffres cités proviennent des constructeurs automobiles (GERRYN, 1985; PERRIN–PELLETIER, 1986; SEARLES, 1986).

Aucune des estimations de coût n'est assortie de données de réductions des émissions. D'après WARD (1987), l'augmentation du coût liée à la technique du moteur à mélange pauvre pourrait être limitée à 60 $/véhicule. Cependant, le respect des normes CEE

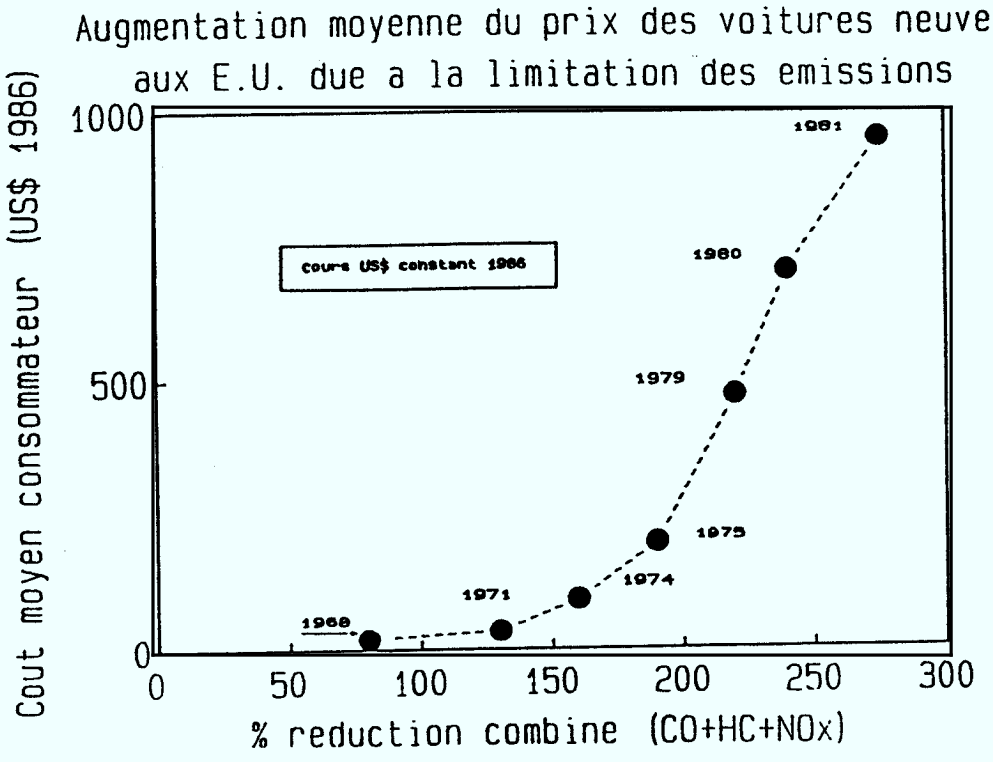


Figure 14: Augmentation moyenne du prix des voitures neuves aux USA due à la limitation des émissions de matières polluantes

Cylindrée	Normes CEE	Normes EU	Augmentation de la consommation	Situation de référence
Moyenne EU		980	4–6 %	pas d'équip. anti–pollution
2.0 litre	850		5–10 %	NI
Moyenne Canada		205	0	actuelle
Moyenne RFA	375	800	0.1 kWh/km	1985
moyenne		570	NI	actuelle
1.7 litre	720–1000		5 %	pas d'équip.
1.1 litre	715–935		5 %	pas d'équip.
>2.0 litre	s/o	535	–0.7 %	actuelle
1.4–2.0 litres	425	640	–1.3 %	actuelle
<1.4 litre	300	810	4.4 %	actuelle
moyenne Europe	365	600	1.2 %	actuelle

Tableau 10: Coûts de réduction des émissions pour les voitures particulières équipées de catalyseurs (US $)
(NI: non indiqué s/o: sans objet)
Les valeurs de pourcentage négatives indiquent une diminution de la consommation

Cylindrée	Augmentation de prix par véhicule ($/véh.)	Augmentation de la consommation
1.4–2.0 litres	350	–(12–20) %
1.4 litre	150	–12 %
1.7 litre	160–240	–3 %
	480–720 (a)	+3 %
1.1 litre	140–220	–3 %
	440–600	+3 %

(a): avec installation d'un catalyseur d'oxydation

Les valeurs négatives correspondent à une diminution de la consommation.

Tableau 11: **Coûts de limitation des émissions pour les véhicules équipés de moteurs à mélange pauvre**

Système anti–pollution	Augmentation de prix ($/véh.)	Augmentation de la consommation	Réduction des NOx (%)
dispositif de piégeage + modif. moteur	400	NI	20
modif. moteur (normes EU 1988)	15–115	NI	40
modif. moteur (normes EU 1989)	115–165	–	–
dispositif de piégeage + modif. moteur (normes EU 1994)	250–300		
type actuel	0	10–15	30
+ RGE et dispositif de piégeage	750	2–3	30–40
amélioration de la conception du moteur	75–300	–(2–3) %	35–40
+ RGE et dispositif de piégeage	750	–(2–5) %	40–45
modif. majeures conception du moteur	300	–(8–10) %	35–40
+ RGE et dispositif de piégeage	900	–(8–10) %	40–60

1 US $ = 6,30 FF RGE = Recyclage des Gaz d'Echappement

Tableau 12: **Coûts de réduction des émissions pour les véhicules diesel**

pourrait imposer quand même l'utilisation de catalyseurs d'oxydation. Dans ce cas, l'augmentation du prix par véhicule pourrait être de 200 à 500 $, accompagnée d'une augmentation de la consommation de carburant. La hausse relative pour les petites cylindrées pourrait alors être d'autant plus importante. Toutefois, la technique du moteur à mélange pauvre n'étant pas encore très éprouvée ni très répandue, ces coûts doivent être considérés comme des coûts préliminaires.

Enfin, en ce qui concerne le moteur diesel, de nombreux progrès ont été réalisés récemment. Le tableau 12 présente les résultats de trois de ces études (MARTINSEN and al. 1984; OLLSON, 1986 et DEGOBERT et DELSEY, 1985). Comme sur les moteurs à essence, les modifications visant à réduire les émissions de polluants sont relativement peu coûteuses par rapport au surcoût des équipements anti–pollution additionnels (en l'occurence, un collecteur destiné à réduire l'émission de particules d'environ 95 %). Ainsi, compte–tenu de l'adjonction d'un équipement anti–pollution, le coût supplémentaire global pour les véhicules diesel est sensiblement comparable au chiffre indiqué pour les moteurs à essence. Il faut toutefois noter que la réduction des oxydes d'azote est moins importante (60 %).

23) Estimations du coût total

Certaines études réalisées récemment donnent des estimations plus détaillées du coût global des mesures anti–pollution. Les auteurs ont supposé l'existence d'une situation de référence hypothétique selon laquelle l'ensemble du parc automobile européen serait équipé de catalyseurs permettant une réduction des émissions de l'ordre de 97 % pour le monoxyde de carbone et de 80 % pour les oxydes d'azote, normes bien supérieures aux normes européennes actuelles. Outre les coûts d'équipement directs ont été pris en compte les coûts correspondants à la consommation accrue de carburant et à l'entretien des véhicules.

Les coûts indiqués pour l'équipement additionnel nécessaire, comme pour l'accroissement de la consommation et de l'entretien, sont tous sensiblement égaux dans l'étude européenne menée par PERRIN–PELLETIER (1986). Au contraire, selon LAWSON (1986), l'incidence des facteurs liés au type de carburant et de moteur est censée se traduire par des économies en termes d'entretien des véhicules. Le surcoût de la production d'essence sans plomb est donc approximativement compensé par la diminution des coûts d'entretien des véhicules. Les calculs de LAWSON reposent exclusivement sur les coûts directs des moyens de production (tab. **13**).

L'auteur en déduit des rapports coût–efficacité concernant les sources mobiles et les sources fixes. Ces résultats sont présentés dans le tableau **14**.

On constate que la réduction des émissions d'hydrocarbures provenant des sources mobiles présente un rapport coût–efficacité inférieur à celui des sources fixes. Par contre, le rapport s'inverse pour ce qui est de la réduction des émissions d'oxydes d'azote.

Toutefois, compte–tenu de la large incertitude qui entoure toutes ces estimations, il paraît téméraire, dans l'état actuel des choses, de donner une conclusion définitive à ce débat.

3) Sources fixes

Depuis le début des années 70, la réduction des émissions de polluants atmosphériques dûs à la combustion de combustibles fossiles et provenant de centrales électriques et d'installations industrielles fait partie intégrante des dispositifs de lutte anti–pollution adoptés par les pays de l'Organisation de Coopération et de Développement Economique

	Canada	Europe
Coût des mesures anti–pollution (10^6 US $ 1985)		
équipement des véhicules	1656	6,5/an
accroissement de la consommation	0	5,0/an
production d'essence sans plomb	222	–
entretien des véhicules	–196	6,0/an
coût total	**1682**	**17,5/an**
Réduction des émissions (10^6 t/an)		
CO	38.86	97 %
HC	1.51	97 %
NOx	2.00	80 %

Tableau 13: **Estimation des coûts totaux de réduction des émissions d'après LAWSON (1986)pour le Canada et PERRIN–PELLETIER (1986) pour l'Europe**

POLLUANT	SOURCES MOBILES	SOURCES FIXES
HC	70–500	240–650
NOx	140–850	100–700

Tableau 14: **Rapport coût–efficacité des réductions d'émissions d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote (US $ 1985/t)**

(OCDE). Les inquiétudes de plus en plus vives, concernant notamment le problème des pluies acides , ont amené les pouvoirs publics à prendre des mesures pour limiter les émissions d'oxydes d'azote et de soufre. Le tableau **15** récapitule les normes adoptées et appliquées en République Fédérale d'Allemagne et qui sont actuellement les plus sévères au monde.

Les coûts entrainés par des normes de ce type sont un des principaux facteurs à prendre en compte dans les pays qui souhaitent les appliquer.

31) Les techniques de lutte contre les émissions

On peut distinguer trois grandes classes dans les techniques de lutte contre les émissions, selon qu'elles sont réalisées en pré–combustion, en cours de combustion ou en post–combustion.

311)Techniques de lutte en pré–combustion

Dans le cas des centrales au charbon, les options pré–combustion de lutte contre les émissions impliquent généralement l'épuration physique du charbon. Il s'agit de procédés industriels comportant le broyage et la séparation physique des substances minérales, afin d'obtenir un charbon de qualité supérieure, caractérisé par une teneur en cendres réduite et une teneur en charbon accrue. Les techniques de réduction de la teneur en soufre sont également applicables, mais celles–ci en sont encore à l'état expérimental (épuration du charbon en soufre pyritique et organique). D'autres procédés sont également à l'état de recherche, notamment la liquéfaction et la gazéification du charbon.

312)Techniques de lutte en cours de combustion

Ces techniques ont suscité une attention croissante au cours des dernières années. Deux grands types de méthode ont été mises au point.

Le premier type de méthodes comprend une modification de la technologie de combustion classique de manière à réduire les émissions d'oxydes d'azote et de soufre. Ces méthodes font notamment intervenir des chaudières à brûleurs à faible taux d'émission de NOx et le recours à divers types de combustion "à étages" (introduction étagée de l'air de combustion) ou de combustion non–stoeckiométrique, afin de limiter autant que possible l'obtention de températures élevées responsables de la formation de NOx. Des réductions de l'ordre de 15 à 50 % ont été obtenues avec ces méthodes. Dans le cas des oxydes de soufre, différentes méthodes sont en cours de développement ou sont déjà développées au stade industriel. La technique courante consiste à introduire en cours de combustion un sorbant, tel que la chaux ou la chaux hydratée, réagissant avec le dioxyde de soufre, puis à retenir les particules formées sur un dispositif situé en aval. On atteint par ce type de méthode des réductions de l'ordre de 50 %. Cette méthode est considérée comme étant très intéressante pour les chaudières existantes, lesquelles doivent maintenant répondre à des normes plus strictes.

Le deuxième type de méthode est l'installation de nouvelles chaudières, équipées par exemple de systèmes de combustion en lit fluidisé à la pression atmosphérique ou sous pression. Dans les chaudières à lit fluidisé, un courant d'air ascendant met en suspension un mélange de chaux et de charbon pulvérisés. Les tubes de chaudières qui fournissent la vapeur aux turbines traversent la région supérieure de combustion. Le mélange turbulent d'air et de charbon permet d'abaisser la température de fonctionnement et de rendre celle–ci plus uniforme que dans les chaudières classiques, ce qui réduit la formation d'oxydes d'azote. Dans la technique en lit fluidisé sous pression, le charbon est brûlé avec

de l'air comprimé, ce qui améliore aussi l'efficacité de la production. Ces dispositifs utilisent également des réactifs chimiques destinés à réduire les émissions de dioxyde de soufre (jusqu'à 90 % d'élimination). Par nature, les émissions de NOx sont moins importantes. Des expérimentations à l'échelle industrielle sont actuellement en cours et elle est même disponible à l'échelle industrielle restreinte.

313) Techniques en post–combustion

Ce dernier type de technique est actuellement le plus employé en matière de lutte contre la pollution atmosphérique. En règle générale, on utilise des dispositifs séparés pour chaque type de polluant. L'élimination des particules se fait au moyen d'un précipitateur électrostatique ou d'un collecteur à filtre. Les systèmes de désulfuration des gaz de combustion se sont largement répandus ces dernières années. Deux systèmes sont actuellement développés: le système de désulfuration par voie humide, utilisant de la chaux ou du calcaire comme réactif permet d'atteindre des taux d'élimination de l'ordre de 90 à 95 %,tandis que le système par voie sèche utilisant une technique par pulvérisation de chaux atteint des taux d'élimination de l'ordre de 70 à 80 %. L'élimination des NOx constitue la méthode la plus récente introduite sur le marché. Le système de Réduction Catalytique Sélective (RCS) des oxydes d'azote par l'ammoniac atteint des taux d'élimination de 80 à 90 %, lorsqu'il est combiné avec des méthodes de modifications de la combustion.

32) Coûts et niveaux des réductions

321) Cas des chaudières classiques de centrales

Le coût des systèmes d'injection de sorbant a été étudié par SCHWEERS (1986). Les résultats de ces travaux sont regroupés dans le tableau **16**. On constate des différences importantes entre les coûts d'exploitation de chaque pays cité. D'après l'auteur, les écarts des coûts d'exploitation européens et américains sont imputables au stockage des réactifs, aux coûts de pulvérisation du réactif, aux coûts de valorisation par précipitateur électrostatique, aux coûts d'élimination des déchets et enfin à la qualité du charbon (notamment à la teneur en soufre).

Sur la base des données recueillies, des fourchettes de coût ont été calculées pour une centrale fictive de 500 MW, utilisant un charbon à teneur en soufre réduite (1 %) ou élevée (3 %). Les coûts en capital ont été estimés entre 50 et 150 $/kW. Le rapport coût–efficacité a été estimé à des valeurs de 350 à 1340 $ par tonne de dioxyde de soufre éliminée pour des charbons à basse teneur en soufre, et de 165 à 650 $ par tonne pour des charbons à teneur en soufre élevée. Ces chiffres ne tiennent cependant pas compte de coûts supplémentaires induits par l'utilisation de sorbants tels que la chaux éteinte, notamment en ce qui concerne la modification des conduites permettant la manutention des cendres, lesquelles conduites doivent être protégées contre la corrosion.

On peut cependant d'ores et déjà signaler que les innovations et les simplifications introduites dans les systèmes de désulfuration des gaz de combustion par voie humide se traduisent par des économies importantes par rapport aux systèmes préalablement développés.

Toutefois, un autre problème semble apparaître aujourd'hui en ce qui concerne le traitement de quantités très importantes de gypse obtenu comme sous–produit de la désulfuration des gaz de combustion. En Allemagne Fédérale, ces sous–produits ont obtenu la qualification de produits dangereux et doivent à ce titre subir un traitement spécial, comportant bien sûr des coûts de retraitement plus élevés.

Energie thermique absorbée (MW)	Normes (mg/m^3)					
	SO_2			NOx		
	charbon	fuel	gaz	charbon	fuel	gaz
1–5	2000		–	500		–
5–10			–			–
10–50			35			200
50–100				400	300	200
100–300	2000	1700		400	300	200
300	400	400		200	150	100

Tableau 15: **Normes d'émissions de SO_2 et de NOx applicables aux nouvelles centrales électriques alimentées aux combustibles fossiles en RFA**

Pays	% de S du charbon	Ca/S (a)	Coût d'exploitation ($/MW/h)	Réduction de SO_2 (%)	Coût en capital ($/kW)
RFA	1.0–1.5	4.0	3.8	70	12
Finlande	1.0	2.0–2.5	2.6	80	36
France	4.5	3.0–3.5	2.5	60	18
USA	4.0	2.1	9.0	60	83

(a): moles de calcium/ moles de S absorbées

Tableau 16: **Coûts des systèmes d'injection de sorbant dans le foyer (SCHWEERS, 1986)**

En ce qui concerne le système de réduction catalytique sélective, de nombreuses incertitudes règnent encore pour ce qui est de leur coût. Ces systèmes n'ont d'ailleurs pas encore été développé à l'échelle industrielle. Des essais ont été réalisés au Japon et en RFA. Les estimations de coût varient beaucoup d'un pays à l'autre, les différentes études ne tablant pas sur la même durée de vie du catalyseur. Ainsi, les études américaines sont basées sur une durée de vie du catalyseur de 10 ans, les études allemandes tablant elles sur 4 ans.

322) **Cas des chaudières industrielles**

Les techniques utilisées pour les chaudières industrielles sont bien sûr basées sur les mêmes principes que ceux adoptés pour des chaudières plus importantes. On retrouve donc les systèmes d'injection de sorbant dans le foyer, le séchage par pulvérisation de chaux et l'épuration à la chaux éteinte ou au calcaire pour l'élimination du dioxyde de soufre ainsi que les processus de modification de la combustion ou d'élimination combinée de SOx et de NOx par des systèmes de réduction catalytique sélective.

Le tableau **17** regoupe les données calculées pour les chaudières industrielles, selon les estimations de ELLENBERGER (1986) d'une part et de REMMERS et RENTZ (1987) d'autre part. Ces coûts sont exprimés en valeurs unitaires de capacité thermique et non de production d'électricité. Si l'on se rapporte à une production équivalente d'électricité, les coûts annuels et les coûts en capital sont alors trois fois plus élevés.

On constate que dans le cas de combustibles analogues et pour des rendements d'utilisation voisins, le rapport coût–efficacité de l'élimination de polluants sur des systèmes industriels est beaucoup plus favorable que celui des centrales électriques. Celà est essentiellement dû aux mesures d'économies d'énergie applicables aux chaudières industrielles. Il faut cependant noter que le coût de telles installations est parfois incompatible avec les moyens économiques de petites entreprises. Dans de nombreux cas, les établissements industriels doivent faire appel à une aide extérieure pour pouvoir réaliser ce type d'équipements. Ce type de disposition doit cependant faire partie des programmes d'aide gouvernementaux de lutte contre la pollution.

4) **Les approches globales: leur coût**

Les études qui ont été présentées précédemment regroupent des études ponctuelles réalisées sur des installations industrielles données avec des projets bien définis. Peu d'études essaient de regrouper les différents coûts au niveau macro–économique, afin de mieux visualiser les effets de ces luttes anti–pollution. Nous allons succinctement en présenter deux, l'une portant sur la ville d'Athènes, l'autre sur le Land de Baden–Würtemberg en République Fédérale d'Allemagne.

L'étude grecque a été réalisée par Economopoulos (1986). Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure **15**.

La diminution initiale des coûts que l'on peut observer s'explique par les mesures d'économie d'énergie préconisées en début de programme. Les mesures plus poussées se traduisent immédiatement par des coûts notablement accrus.

L'étude réalisée par le Land de Baden–Würtemberg (VOSS et FRIEDRICH, 1987) est beaucoup plus détaillée. Elle est basée sur l'utilisation de modèles mathématiques pour la détermination de la stratégie optimale en matière de réduction des émissions. La figure **16** illustre les résultats obtenus. Ces derniers font apparaître la méthode la plus économique de réalisation d'un objectif donné de réduction des émissions. Cette étude montre par ailleurs

Capacité	Combustible	Méthode d'élimination de NOx	Elimination de SO_2	Coût en capital ($/kW)		Coût annuel ($/kW)
				NOx	SO_2	SO_2
50000 m^3/h		BFEN	IDS	3–8	26–28	0.3–0.8
		CNS	SPC	8–12	73–150	1.8–4.9
		RGC	LH	12–20	38–90	2.9–4.7
		CDP		20–33		
	gaz	RCS		15–45		
	pétrole	RCS		45–97		
	charbon	RCS		75–144		
15000 m^3/h	pétrole				90	2.4–7.1

BFEN: Brûleurs à Faibles Taux d'Emission
CNS: Combustion Non–Stoeckiométrique
RGC: Recyclage des Gaz de Combustion
CDP: Combinaison des Méthodes Précédentes
RCS: Réduction Catalytique Sélective
IDS: Injection Directe de Sorbant
SPC: Séchage par Pulvérisation de Chaux
LH: Lavage Hydraulique

Tableau 17: Coûts de lutte contre la pollution pour les chaudières industrielles

que les coûts unitaires sont d'autant plus élevés que la réduction des émissions est plus sévère. Il ressort de cette étude que le taux de réduction des NOx pourrait atteindre 37 % de la valeur 1984 en 1995, à raison d'un coût moyen de 6000 $/t.

Le développement de ces méthodes analytiques peut jouer un rôle très important en permettant d'identifier rapidement les méthodes les moins coûteuses en matière de réduction des émissions et d'assainissement de l'air.

5) Conclusions

Nous avons essayé de présenter rapidement les coûts des différentes mesures de réduction des émissions de polluants atmosphériques, et celà dans les domaines principaux que nous avons dénommé "sources mobiles" et "sources fixes". Compte–tenu du rôle combiné des oxydes de soufre et d'azote dans l'élaboration des pluies acides, nous avons été amené, notamment dans le cas des sources fixes, à tenir compte du coût des réductions des émissions d'oxydes de soufre, afin de donner un aperçu plus global de ces mesures.

Il est bon de tirer maintenant quelques conclusion sur ce sujet.

En ce qui concerne les sources mobiles, l'évolution actuelle des techniques est moins avancée que celle des sources fixes. Il ressort des différentes études réalisées que ces coûts augmentent très rapidement, sitôt que la sévérité des réductions imposées croît. Toutefois, l'amélioration et le développement des techniques concernant les pots catalytiques devrait permettre une nette diminution du rapport coût–efficacité. La réduction des émissions pour les véhicules diesel pose les mêmes types de problèmes.

Il faut souligner, pour ce qui concene les sources fixes, qu'il existe des méthodes permettant d'obtenir des taux importants de réduction des émissions à des coûts non prohibitifs. Ces coûts sont même relativement peu élevés une fois exprimés en pourcentages des hausses tarifaires qu'ils impliquent pour le consommateur. D'autre part, les progrès acquis et le développement des applications entraînent une diminution générale des coûts de dépollution des sources fixes.

On dispose donc à l'heure actuelle d'un nombre déjà important d'options techniques permettant de réduire les émissions des centrales et des chaudières. Le passage récent à l'échelle industrielle de techniques telles que l'injection de sorbant dans le foyer, la combustion en lit fluidisé ou la réduction catalytique sélective devrait permettre dans les années à venir d'optimiser l'efficacité et le coût de ces mesures. Il faudra cependant tenir compte du coût d'élimination des déchets, dont l'importance pourrait devenir de plus en plus grande en Europe. En RFA, l'élimination du gypse en tant que sous–produit de la désulfuration des centrales devient préoccupante. La Réduction Catalytique Sélective est à l'heure actuelle de plus en plus envisagée dans la conception des centrales. L'utilisation de ce système accroît cependant notablement le coût des installations.

Ainsi, la comparaison sur le plan du coût et de l'efficacité des différentes techniques a conduit les gouvernements à définir des stratégies plus rationnelles englobant la totalité des coûts. Des travaux de ce type ont montré qu'une approche globale comportant l'optimisation du rendement énergétique, de l'approvisionnement énergétique et du panachage des combustibles, permet de réduire les émissions moyennant des coûts globaux inférieurs par rapport à ceux des stratégies de réduction source par source.

Notons enfin que de profonds changements culturels sont en cours dans les pays de l'OCDE. Du point de vue de l'environnement, ces changements sont générateurs de problèmes et de possibilités nouvelles. Ainsi, l'efficacité énergétique accrue des économies

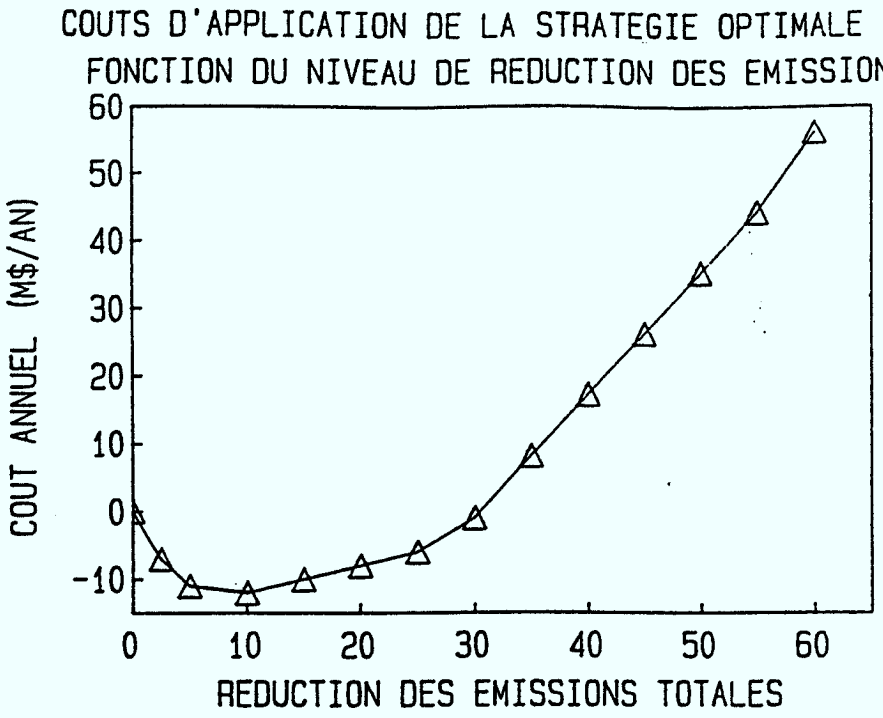


Figure 15: Coûts d'application de la stratégie optimale en fonction du niveau de réduction des émissions totales, pour la ville d'Athènes

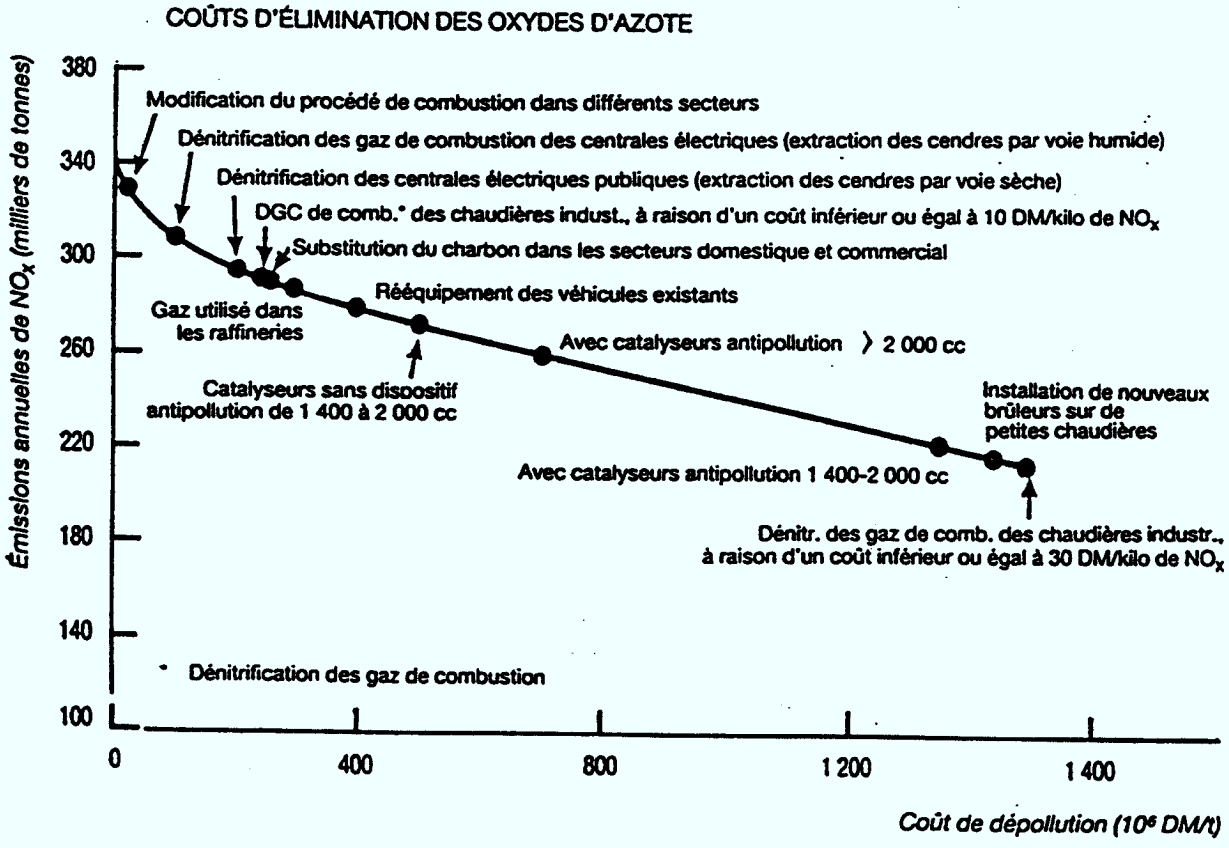


Figure 16: Coûts des mesures anti-pollution en fonction du taux de réduction des émissions (Land de Baden-Württemberg, Allemagne de l'Ouest)

de l'OCDE a permis de réduire sensiblement les pressions sur l'environnement: sur une période de 10 ans, les besoins en énergie par unité de PIB ont décru de 25 % au Japon, de 15 à 20 % aux USA, en Allemagne, en France, au Royaume–Uni et en Italie. Mais en même temps, le passage du pétrole (–289 MTEP) au charbon (+148 MTEP) a conduit à une modification des polluants rejetés dans l'atmosphère et des déchets générés. De la même façon, le déclin des industries lourdes a permis de réduire les polluants traditionnels. Mais les industries nouvelles (biotechnologies, microélectronique...) et les nouveaux matériaux font apparaître des risques nouveaux. Les pratiques agricoles évoluent également. Les subventions accordées à ce secteur de l'économie orientent la nature et l'ampleur de son développement. De la même façon, les politiques relatives aux échanges concernant les produits majeurs pour l'environnement, tels que les produits chimiques ou l'exploitation des ressources naturelles ont une influence souvent considérable sur l'environnement.

Faire face à ces problèmes ne relève pas seulement des gouvernements. Les entreprises industrielles ou commerciales et la communauté internationale toute entière doivent aussi contribuer à leur trouver une solution.

ANNEXE 1

Exemple de calcul de l'abondance isotopique sur un échantillon d'azote par le spectromètre de masse

La détermination précise de l'enrichissement isotopique est réalisée par le MICROMASS 602 par comparaison entre l'échantillon et le gaz de référence toutes les minutes. La définition utilisée pour l'enrichissement est la suivante:

$$\Delta\ \% = \frac{\text{Ratio sample} - \text{Ratio ref.}}{\text{Ratio ref.}} \times 1000$$

Dans l'exemple donné ci–dessous, les valeurs obtenues sont les suivantes:

Ratio échantillon	Ratio référence
0.00709671	0.00079670
0.00709733	0.00709682
0.00709668	0.00709650
0.00709681	0.00709620
0.00709691	0.00709671
0.00709702	0.00709611

Le calcul statistique effectué est le suivant:

Ratio ref.	ratio sample	A (Rr–Rs)	B	B–Bm
	0.00709671			
		0.00000001		
0.00709670			0.00000032	0.00000009
		0.00000063		
	0.00709733		0.00000057	0.00000016
		0.00000051		
0.00709682			0.000000325	0.00000085
		0.00000014		
	0.00709668		0.00000016	0.00000025
		0.00000018		
0.00709650			0.000000245	0.000000165
		0.00000031		
	0.00709681		0.00000046	0.00000005
		0.00000061		
0.00709620			0.00000066	0.00000025
		0.00000071		
	0.00709691		0.000000455	0.000000045
		0.00000020		
0.00709671			0.000000255	0.000000155
		0.00000031		
	0.00709702		0.00000061	0.00000020
		0.00000091		
0.00709611				
0.00079651		0.00000041	0.00000041	

Calcul de Δ:

$$\Delta\,‰ = \frac{0.00000041}{0.00709651} \times 1000 = 0.053\,‰$$

Erreur statistique:

$$\sigma_1 = \frac{\Sigma(B-Bm)^2}{N} = 0.057‰$$

L'intervalle de confiance à 95% est de :

$$2\sigma_{10} = 2\sigma_1 . 10^{1/2} = 0.18\,‰$$

D'où: $\Delta‰ = 0.053 \pm 0.018\,‰$

ANNEXE 2

LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX

FIGURES

Figure 1: **Processes and chemical compounds in pollutant emissions and acid precipitation**

Figure 2: **Le cycle biochimique de l'azote**

Figure 3: **Chimie troposphérique des oxydes d'azote**

Figure 4: **Variations journalières du rapport HNO_3/NO_3^-**

Figure 5: **Variations annuelles de l'acide nitrique**

Figure 6: **Carte mondiale de la déposition des nitrates (selon EHHALT et DRUMMOND)**

Figure 7:**Schéma de principe du spectromètre de masse**

Figure 8: **Concentration des échantillons de nitrates par HPIC**

Figure 9: **Elution et séparation de l'échantillon**

Figure 10: **Schéma d'un spike**

Figure 11: Le tirage sous vide avant la réaction de Dumas

Figure 12: Appareillage de mesure de la pression en azote et d'adsorption de l'azote

Figure 13: Opinion du public concernant le choix entre la protection de l'environnement et la croissance économique

Figure 14: Augmentation moyenne du prix des voitures neuves aux USA due à la limitation des émissions de matières polluantes

Figure 15: Coûts d'application de la stratégie optimale en fonction du niveau de réduction des émissions totales, pour la ville d'Athènes

Figure 16: Coûts des mesures anti–pollution en fonction du taux de réduction des émissions (Land de Baden–Würtemberg, Allemagne de l'Ouest)

TABLEAUX

Tableau 1: Caractéristiques physico–chimiques des dérivés de l'azote

Tableau 2: Principaux micro–organismes et associations symbiotiques capables de fixer l'azote moléculaire

Tableau 3: Equilibres et constantes d'équilibre des oxydes d'azote

Tableau 4: Chimie des oxydes d'azote

Tableau 5: Budget global des NOx dans la troposphère selon les estimations de EHHALT et DRUMMOND (1982) et LOGAN (1983)

Tableau 6: Estimations globales des NOx à partir de la combustion des matières fossiles et de la biomasse

Tableau 7: Caractéristiques des principales réactions mises en jeu

Tableau 8: Estimations de la production de NOx par les éclairs

Tableau 9: **Limites d'émissions d'échappement applicables aux automobiles à essence d'après BARNES (1986), LAWSON (1986), OLSSON (1986) et SEARLES (1986)**

Tableau 10: **Coûts de réduction des émissions pour les voitures particulières équipées de catalyseurs (US $)**
(NI: non indiqué s/o: sans objet)
Les valeurs de pourcentage négatives indiquent une diminution de la consommation

Tableau 11: **Coûts de limitation des émissions pour les véhicules équipés de moteurs à mélange pauvre**

Tableau 12: **Coûts de réduction des émissions pour les véhicules diesel**

Tableau 13: **Estimation des coûts totaux de réduction des émissions d'après LAWSON (1986)pour le Canada et PERRIN–PELLETIER (1986) pour l'Europe**

Tableau 14: **Rapport coût–efficacité des réductions d'émissions d'hydrocarbures et d'oxydes d'azote (US $ 1985/t)**

Tableau 15: **Normes d'émissions de SO_2 et de NOx applicables aux nouvelles centrales électriques alimentées aux combustibles fossiles en RFA**

Tableau 16: **Coûts des systèmes d'injection de sorbant dans le foyer (SCHWEERS, 1986)**

Tableau 17: **Coûts de lutte contre la pollution pour les chaudières industrielles**

ANNEXE 3

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

BARNES G., General Motors USA, 1986: "Developpement of US vehicles regulations, technologies and costs."

BOTTGER A.D., EHHALT D.H., GRAVENHORST G., **Ber. Kernforschungsanlage Julich**, Nr. 1558, 1978: "Atmosphärische Kreislaufe von Stickoxyden und Amooniak."

CADLE S.H., Atmos. Environ. (1985),**19**,181–188: "Seasonal variational in nitric acid, nitrate, strong aerosol acidity, andammonia in an urban area."

CHAMEIDES W.L., STEDMAN D.H., DICKERSON R.R., RUSH D.W., CICERONE R.J. (1977), J. Atmos. Sci.,**34**,143–149: "NO_x production in lightning."

CLEMENTS H.B., McMAHON C.K., Thermochim. Acta (1980),**35**,133–139: "Nitrogen oxides from burning forest fuels examines by thermogravimetry and evolved gas analysis."

DEGOBERT P., IFP, et **DELSEY J.**, INRST, 1985: "Réductions des émissions des moteurs diesel."

ECONOMOPOULOS A.P., Ministry of Environment, physical planning and public works, Greece, 1986: "Optimum strategies for the abatment of air pollution in the Greater Athens area."

EHHAHLT D.H., DRUMMOND J.W., in "Chemistry of the unpolluted and polluted troposphere", Georgii and Jaeschke Eds,1982: "The tropospheric cycle of NO_x."

ELLENBERGER H.V., Cora Ingineering Chur AG., Switzerland, 1986: "Flue gas desulphurisation plant for sulgen milks power works."

GALBALLY I.E., ROY C.R., Nature (1978),**275**,734–735: "Loss of fixed nitrogen from soils by nitric oxide exhalation."

GERRYN C., Ford of Europe Inc., Belgium, 1985: "Ways and costs of reducing emissions from mobile sources."

LAWSON J., Department of Transportation, Canada, 1986: "Costs of vehicular emission standards in Canada."

LEGRAND M., Thèse d'Etat, Université de Grenoble, France,1985: "Chimie des neiges et glaces antarctiques: un reflet de l'environnement."

LEVINE J.S., ROGOWSKI R.S., GREGORY G.L., HOWELL W.E., FISHMAN J., Geophys. Res. Lett. (1981),**8**,357–360: "Simultaneous measurements of NO_x, NO and O_3 production in a laboratory discharge: atmospheric implications."

LIEBIG J., Ann. Chem. Phys. (1827),**35**,329–333: "Une note sur la nitrification."

LOGAN J.A., J. Geophysic. Res. (1983),**88**,10785–10807: "Nitrogen oxides in the troposphere: global and regional budgets."

MARTINSEN D., MULLER M., WAGNER H.J., WALBECK M., KFA Julich GmbH, FRG,1984: "Emission strategies for Germany. Calculations with a linear programming model with special regard to traffic sector."

MEIXNER F.X., MULLER K.P., AHEIMER G., HOFKEN K.D., in "Physico–chemical behaviour os atmospheric pollutants", De Leeuw and Van Egmonds Eds (1985): "measurements of gaseous nitric acid and particulate nitrate."

NOXON J.F., Geophysic. Res. Lett. (1976),**3**,463–465: "Atmospheric nitrogen fixation by lightning."

NOXON J.F., J. Geophysic. Res. (1978),**83**,3051–3057: "Atmospheric nitrogen dioxyde."

NOXON J.F., Geophysic. Res. Lett.(1980),**8**,1223–1226: "NO_x in the mid–pacific troposphere."

OLLSON L., National Environment Protection Board, Sweden, 1986: "Exhaust emission control technology, benefits and costs: light–duty vehicles and trucks, and heavy vehicles."

PERNER D., PLATT U., Geophysic. Res. Lett. (1979),**6**,817–920: "Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption."

PERRIN–PELLETIER F., Comité des Constructeurs Automobiles de la CEE, 1986: "Réduction des émissions des véhicules à moteur."

REMMERS J., RENTZ O., Universität Karlsruhe, FRG, 1987: "Measures and costs to reduce SO_x and NO_x emissions with special regard to industry

SCHWEERS K., ICF Inc., USA, 1986: "An international comparison of estimated and actual costs for sulphur removal by boiler limestone injection."

SEARLES R.A., Automobiles Emissions Control by Catalist Sector Group of CEFIC, 1986: "Application of exhaust catalyst for Europe: the effects on costs and performance."

SEILER W., CRUTZEN P., Clim.Change (1984),**2**,297–247: "Estimates of the gross and natural flux of carbon between the biosphere and the atmosphere fron biomass burning."

SLEMR F., SEILER W., J. Atmos. Chem. (1984),**2**,1–24: "Field measurements of NO and NO_2 emissions from fertilized and unfertilized soils."

SMALL H., STEVENS T.S, BAUMANN W.C., Anal. Chem. (1975),**47**,47–54.

STOCKWELL W.R., CALVERT J.G., J. Geophysic. Res. (1983),**88**,6673–6682: "The mecanism of NO_3 and HONO formation in the nighttime chemistry of the urban atmosphere."

VISSER S.A., J. Geophys. Res. (1961),**66**,3759–3765: "Chemical composition of rainwater in Kampala, Uganda, and its relation to meteorological and topographic conditions."

VOSS A., FRIEDRICH R., Universität Stuttgart, FRG, 1987: "Coast–optimal emission control strategies. Results of a comprehensive cost–effectiveness analysis for reducing air–pollution from multiple sources."

WARD M., Combustion Electromagnetics Inc., USA, 1987: "A learn–burn ignition system for any vehicle. A practical, cost–effective and fuel efficient solution to motor vehicles emissions."