



INSTITUT DE FRANCE
Académie des sciences

L'évolution de l'ozone atmosphérique

Le point en 2015

Composition du groupe de travail

Marie-Lise CHANIN	Correspondant de l'Académie des sciences — Directeur de recherche émérite au Centre national de la recherche scientifique (CNRS) – LATMOS/IPSL
Cathy CLERBAUX	Directeur de recherche au Centre national de la recherche scientifique (CNRS) – LATMOS/IPSL
Sophie GODIN-BEEKMANN	Directrice de recherche au Centre national de la recherche scientifique (CNRS) – LATMOS/IPSL

Ce rapport a été adopté par le Comité des sciences de l'environnement de l'Académie des sciences le 5 mai 2015 et par l'Académie des sciences en séance plénière le 16 juin 2015.

Table des matières

Préambule

Résumé

Summary

Introduction

Chapitre 1 – L’ozone troposphérique

1. Mécanismes de production et de destruction de l’ozone troposphérique
 - 1.1. Troposphère naturelle
 - 1.2. Troposphère polluée
2. Distribution d’ozone à l’échelle globale
3. Surveillance et prévision de la pollution en ozone

Chapitre 2 – L’ozone stratosphérique

1. Rappels
2. Destruction d’ozone polaire
3. Évolution et résultats récents
4. Propositions pour accélérer le retour de l’ozone à son niveau de référence

Chapitre 3 – Relations ozone-climat

1. Impact des changements de l’atmosphère sur l’ozone stratosphérique
2. Impact de la diminution de l’ozone stratosphérique sur le climat
3. Rôle du Protocole de Montréal sur le changement climatique

Conclusions et recommandations

Références bibliographiques

Préambule

Aujourd'hui l'homme est en mesure d'imposer à son environnement naturel des modifications sensibles, sous les actions multiples d'une population qui est passée de trois à sept milliards d'humains de 1960 à nos jours (et qui pourrait atteindre 11 milliards vers 2100, sans que l'atteinte d'un palier soit encore bien affirmée). L'activité humaine est ainsi en mesure de modifier la composition de l'atmosphère et de manière plus générale de certaines parties de la biosphère en rejetant des produits variés en quantité suffisante pour modifier certains de leurs grands équilibres.

Ce rapport est consacré à l'état des observations et de la recherche sur l'ozone dans l'atmosphère. L'ozone est une variété de l'oxygène qui se forme sous l'action du rayonnement ultraviolet solaire et subsiste dans l'atmosphère grâce à un ensemble de réactions chimiques avec de nombreux composants. Le rapport met en évidence des phénomènes distincts, qu'il ne faut pas confondre, car les remèdes éventuels ne sont pas les mêmes pour les uns et pour les autres.

Pour ce qui est de l'ozone atmosphérique, il convient de plus de distinguer deux sous-problèmes séparés :

(i) Le premier concerne les basses altitudes (jusqu'à 10 ou 16 km selon la latitude). Dans cette région, appelée troposphère, règne une instabilité permanente gouvernée par les changements de phase de l'eau (glace, liquide, vapeur). L'activité humaine, en particulier dans les villes par les voitures et l'industrie, injecte dans l'air des molécules de polluants divers avec pour conséquence la formation d'ozone nocif pour les voies respiratoires. Le problème est d'autant plus sérieux qu'on estime qu'en 2050 60 % de la population mondiale vivra dans des villes de vingt à trente millions d'habitants, principalement dans les pays du Sud. Pour résoudre ce problème de pollution locale, il convient de faire appel à des solutions au niveau régional pour réduire les émissions de ces molécules ; elles se mettent d'ailleurs progressivement en place.

(ii) Le second concerne l'ozone stratosphérique, au-dessus de la troposphère, jusqu'à 50 km d'altitude. Dans cette région règne la stabilité, gouvernée par l'action du rayonnement ultraviolet solaire sur les molécules présentes. Ce n'est qu'en 1985 que l'impact de l'activité humaine sur les équilibres photochimiques stratosphériques a été démontré, avec la découverte du « trou d'ozone » antarctique. Très rapidement, la cause en a été identifiée, à savoir l'introduction dans l'atmosphère (principalement dans l'hémisphère nord !) de composés fluorés et chlorés (appelés CFC) servant dans les bombes aérosols et les réfrigérateurs. Avec la participation forte des industries chimiques, des gaz nouveaux ont été développés pour remplacer les composés incriminés, dont un traité, le Protocole de Montréal, signé en 1987 et mis en application en 1989, a interdit la fabrication et l'usage. On espère ainsi ramener la concentration de l'ozone stratosphérique à son niveau initial dans une quarantaine d'années.

Le problème de l'ozone stratosphérique n'est pas un problème climatique. Son impact sur la biosphère a été l'augmentation, légère locale dans l'espace et limitée dans l'année, du rayonnement solaire ultraviolet proche (de quelques %, excepté au voisinage de l'Antarctique), avec des incidences avérées sur le risque de cancer de la peau. Sa solution a été rendue possible par l'absence de conséquences économiques majeures liées à la substitution des CFC par d'autres gaz ; ceux-ci étaient en développement et relativement

faciles à produire, et leur remplacement a amorcé le rétablissement de l'ozone stratosphérique et l'effet bénéfique attendu sur la santé des populations. C'est pourquoi un règlement international a été assez facilement négocié et vite appliqué (avec des ajustements successifs). Il a déjà produit des effets significatifs : la quantité de composés chlorés dans la stratosphère a diminué de 15 % et l'ozone total à l'échelle globale a cessé de décroître et montre même une légère tendance à l'accroissement. On ne pouvait guère s'attendre à mieux, étant donné la durée de vie des CFC dans l'atmosphère (de l'ordre de 50 et 100 années).

L'ozone présente donc bien deux sous-problèmes distincts d'aspect apparemment contradictoire : trop d'ozone dans certaines régions de la troposphère (grandes villes), pas assez dans certaines régions de la stratosphère (Antarctique).

Note : Une inquiétude distincte tient au fait que les CFC sont des gaz à effet de serre. En effet, les climatologues estiment que les émissions anthropiques de gaz à effet de serre sont responsables du changement climatique observé depuis le début du XX^e siècle. La suppression des CFC, à la suite du protocole de Montréal, a évité l'injection de quantités importantes de ces gaz, équivalentes à 10 gigatonnes de CO₂ par an. Il s'agit là d'un problème climatique, à ne pas confondre, comme on le fait trop souvent, avec « le problème de l'ozone ».

Le problème de l'ozone stratosphérique est en voie de solution parce que, très rapidement après sa mise en évidence, le monde industriel a développé des produits de remplacement pour les CFC ; la mise en œuvre du Protocole de Montréal ne posait de difficultés majeures ni au plan technique, ni au plan économique. Il en va tout autrement pour le problème des gaz à effet de serre dont la réduction des émissions constitue un problème énergétique majeur qui nécessitera un effort industriel auquel nous ne sommes pas préparés et un effort sociétal long et continu.

Résumé

Ce rapport de l'Académie des sciences fait le point sur l'évolution tant de l'ozone troposphérique, dont l'augmentation est néfaste pour la santé, que de l'ozone stratosphérique qui a mis en évidence la première manifestation d'un changement d'origine anthropique dans l'environnement et dont la destruction a fait craindre une augmentation nocive du flux solaire UV sur notre planète.

L'ozone de la troposphère en concentration élevée est nuisible pour la santé et sa concentration doit faire l'objet d'une surveillance permanente par les réseaux d'observation de la qualité de l'air. Celle-ci est assurée à l'échelle globale et locale, ce qui permet de lancer des « alertes à l'ozone » en quasi temps réel. Cependant, malgré les mesures internationales prises pour diminuer les concentrations des précurseurs d'ozone (CO, CH₄, NO_x, COV), on constate une stabilisation du niveau d'ozone en France où il dépasse régulièrement les seuils d'alertes fixés par l'Union européenne. Par ailleurs, l'augmentation de l'ozone troposphérique au cours de la période industrielle contribue à environ 10 % de l'effet de serre additionnel.

Dans la stratosphère, le contrôle de la concentration d'ozone stratosphérique est assuré grâce à l'application du Protocole de Montréal mis en place en 1987, amendé depuis à plusieurs reprises, et grâce auquel les substances destructrices d'ozone (CFC, halons...) ont été bannies. On constate avec satisfaction la diminution de la concentration de ces substances dans la stratosphère. Ceci est d'autant plus important que ce sont des gaz à effet de serre très puissants, qui, s'ils avaient continué à s'accumuler dans l'atmosphère, auraient eu des conséquences majeures sur le bilan radiatif planétaire. Cependant, les substances qui les ont remplacées (HCFC, HFC) sont elles aussi pour la plupart des gaz à effet de serre. La mise au point de nouveaux substituts est donc actuellement un problème urgent à résoudre.

Du point de vue politique, on peut résumer la situation de l'ozone stratosphérique en disant que l'on est en train de sortir de la période où les substances à bannir étaient les composés chlorés et bromés (sous réserve du respect du Protocole de Montréal) et qu'il faut œuvrer maintenant pour lutter contre les substituts à fort pouvoir de réchauffement global.

Dans la situation actuelle, on prévoit que l'ozone à l'échelle globale, c'est-à-dire entre 60° N et 60° S, revienne à l'état d'avant 1960 vers 2050 et, qu'au-delà de cette date, il dépasse même cette valeur de quelques pour cents du fait de l'augmentation des gaz à effet de serre dans l'atmosphère. L'ozone au-dessus des pôles, où le processus de destruction est amplifié à basse température vers la fin de l'hiver polaire, continuera pendant des décennies à subir une destruction épisodique. En Antarctique, le trou d'ozone devrait continuer à se former au moins jusqu'en 2060, alors que la situation, beaucoup plus variable en Arctique, devrait se normaliser vers 2050.

L'état de l'ozone stratosphérique interagit avec le climat de différentes façons : la plus notable étant l'influence maintenant démontrée du trou d'ozone antarctique sur le climat de l'hémisphère sud et sur l'océan austral. Ceci étant, il convient de ne pas confondre le problème de l'ozone et le problème climatique

On peut résumer ainsi les recommandations :

Pour l'ozone troposphérique :

- Mieux comprendre les interactions entre l'ozone et ses gaz précurseurs.

- Observer systématiquement les niveaux d'ozone et de ses précurseurs (CO, CH₄, NO_x, COV).
- Améliorer les inventaires d'émission des précurseurs pour mieux prévoir les pics de pollution.

Pour l'ozone stratosphérique :

- Respecter strictement le Protocole de Montréal et ses amendements successifs, et détruire les stocks de CFC et HCFC.
- Contrôler de façon continue les sources de substituts.
- Mesurer à l'échelle globale l'ozone et les différentes substances destructrices d'ozone à la fois par réseaux au sol et satellites.
- Faire développer par l'industrie des substituts n'ayant pas de fort pouvoir de réchauffement global.

Summary

This report by the French Académie des Sciences presents the state of current knowledge about both the tropospheric ozone, of which the rise is dangerous for health and crops, and stratospheric ozone which has been the first manifestation of an environmental change of anthropogenic origin which raised a fear of UV damage to our planet.

In the troposphere, ozone is dangerous for health and its concentration is the subject of a permanent survey by the air quality network. This control is performed globally and locally, in order to trigger ozone alerts in quasi real time. However, despite the international regulations developed to reduce concentration of the precursors of ozone (CO, CH₄, NO_x, COV), only a stabilisation of ozone levels can be observed in France where it is often above the alert level admitted by the European Union. Furthermore tropospheric ozone contributes to about 10% of the additional greenhouse effect.

In the stratosphere, the control of stratospheric ozone is ensured by the application of the Montréal Protocol, put in place in 1987, regularly amended and thanks to which the ozone depleting substances (CFC, halons...) have been banished. It is satisfying to observe the decrease of their concentration in the stratosphere. This is even more important since those substances are strong green house gases (GHG), the accumulation of which in the atmosphere would have had major consequences on the radiative budget of the planet. However the replacement substances (HCFC, HFC) are also GHG for most of them. The development of new substitutes is presently an urgent problem to solve.

From the political point of view, one can summarize the situation by saying that we are getting out of the period where the substances to be banished were the chlorine and bromide compounds (Under the control of the Montréal Protocol) and that we should now be concerned with the substitutes having a high global warming potential.

In the present situation, a return of the ozone layer on a global scale (i.e. between 60° N and 60° S) to the 1960 situation is forecast around 2050. Beyond that limit, the ozone concentration will go slightly above this value by about 2% under the influence of the increased GHG. Over the poles where the destruction processes are amplified at low temperature towards the end of the polar winter, ozone will continue during some decades to undergo an episodic destruction. In the Antarctica the ozone hole should still exist until the 2060s, whereas the more variable situation prevailing in the Arctic should be normalized around 2050.

The stratospheric ozone interacts with the climate in different ways: the more noticeable is the quite well demonstrated influence of the Antarctic ozone hole on the climate of the South hemisphere and the austral ocean. However one should not confuse the ozone issue with the climatic issue.

Following recommendations are submitted:

For the tropospheric ozone:

- To improve the understanding of the interactions between ozone and its precursors.
- To observe systematically the levels of ozone and of its precursors (CO, CH₄, NO_x, COV).

- To improve the emission inventories of the precursors in order to better forecast the pollution peaks.

For the stratospheric ozone :

- To respect the Montréal Protocol and its successive amendments and destroy the stocks of CFC and HCFC.
- To control continuously the sources of substitutes.
- To monitor on a global scale ozone levels and the different ozone destruction substances by ground networks and satellites.
- To encourage the industry to develop substitutes with a small global warming potential.

Introduction

L'ozone est un gaz qui est naturellement présent dans l'atmosphère. La molécule d'ozone est formée de 3 atomes d'oxygène et elle est représentée par la dénomination chimique O_3 . La plus grande quantité d'ozone (90 %) se situe dans la stratosphère, c'est-à-dire entre 10-16 et 50 km d'altitude où il représente au plus 10 millièmes de la concentration atmosphérique. Son abondance est toutefois suffisante pour assurer la protection de la vie à la surface de la Terre en filtrant le rayonnement ultraviolet nocif pour les êtres vivants et les végétaux. Le reste de l'ozone (10 %) se situe dans la troposphère, c'est-à-dire entre la surface du sol et environ 10 à 16 km. Sa présence contribue à la pollution de l'air et elle est très néfaste pour la santé et pour la végétation. La figure 1 montre de 15 à 50 km dans la stratosphère le « bon » ozone et près de la surface le « mauvais » ozone.

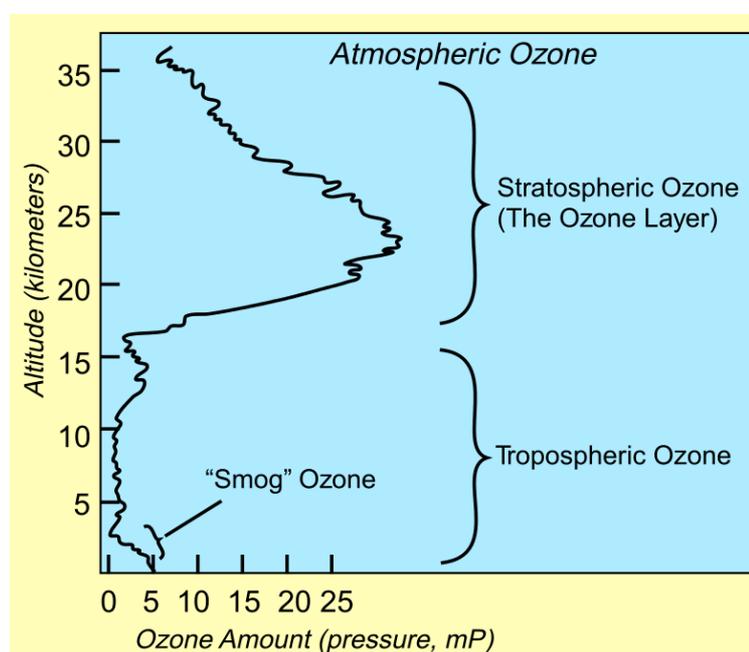


Figure 1 – Distribution verticale d'ozone. Dans la stratosphère la concentration maximum d'ozone est d'environ 10 ppm soit 10 molécules d'ozone par million de molécules d'air et dans la troposphère en dehors des agglomérations environ 50 ppb, soit 50 molécules d'ozone par milliard de molécules d'air (source : WMO, 2010).

Le développement de la vie sur notre planète a été conditionné par la présence autour de la terre de la molécule d'ozone (O_3). En effet, le rayonnement solaire dans l'ultraviolet B (entre 280 et 315 nm) est partiellement absorbé par la couche d'ozone (voir figure 2) et ainsi ce rayonnement très énergétique destructeur de l'ADN n'atteint pas la surface de la Terre. En revanche, le rayonnement ultraviolet A (entre 315 et 400 nm) n'est que faiblement absorbé par l'ozone stratosphérique et parvient dans la troposphère libre où il joue un rôle important dans l'équilibre photochimique des constituants et notamment de l'ozone troposphérique. Ce dernier est un oxydant puissant et un polluant « secondaire » résultant des réactions chimiques entre différents composés atmosphériques en présence de rayonnement ultraviolet (source : WMO, 2010).

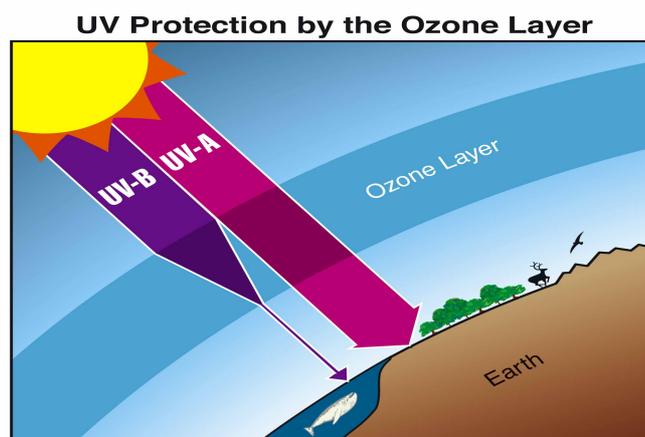


Figure 2 – Le rayonnement solaire dans l’ultraviolet-B (entre 280 et 315 nm) est partiellement absorbé par la couche d’ozone, tandis que le rayonnement ultraviolet-A (entre 315 et 400 nm) peut atteindre la surface de la terre (source : WMO, 2010).

L’Académie des sciences a publié au cours des années précédentes deux rapports sur l’ozone rédigés sous la direction de Gérard Mégie : en 1993 *Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère* et en 1998 *L’ozone stratosphérique*. Les conclusions de ces ouvrages exhaustifs restent valables aujourd’hui. Nous nous limiterons ici à rappeler les bases indispensables pour comprendre l’évolution de la teneur en ozone dans l’atmosphère au cours des récentes années et à décrire l’état actuel du sujet et les prévisions envisagées pour l’ozone troposphérique et l’ozone stratosphérique.

Les réactions photochimiques qui conduisent à la formation et à la destruction d’ozone diffèrent dans la troposphère et dans la stratosphère, en raison du flux UV disponible, des caractéristiques de l’atmosphère dans ces deux domaines d’altitude et de la présence de constituants avec lesquels ils réagissent. Leur équilibre dans l’atmosphère sera donc discuté de façon distincte dans les chapitres 1 et 2.

Il est important de rappeler que le problème de l’équilibre de l’ozone dans l’atmosphère et celui du climat sont des problèmes *a priori* distincts. Cependant l’état de tout constituant dans l’atmosphère est influencé par les caractéristiques du milieu où il se situe et donc une interaction entre les deux problèmes est inévitable. Nous exposerons au chapitre 3 les différentes interactions de nature radiative et dynamique entre les variations d’ozone dans l’atmosphère et le climat.

Chapitre 1

L'ozone troposphérique

Introduction

La présence de l'ozone dans la troposphère a d'abord été attribuée à des transferts dynamiques de masses d'air entre la stratosphère et la troposphère, et sa variabilité au niveau du sol était expliquée par l'effet de la turbulence et du vent sur les émissions d'origine naturelle. Au début des années 1970, les observations scientifiques ont montré que, pour expliquer les variations spatiales et temporelles de concentration observées dans la troposphère, il fallait aussi tenir compte des interactions physicochimiques impliquant des polluants émis par les activités humaines et les produits émis par la végétation, notamment les oxydes d'azote (NO_x) et les composés organiques volatils (COV). La formation d'ozone étant favorisée par la présence de rayonnement solaire, les pics de pollution observés apparaissent en général au printemps et en été (Delmas *et al.*, 2005).

Les concentrations mesurées dépassent régulièrement les seuils d'alertes fixés par l'Union européenne (figure 3) pour ce gaz nocif, qui, à concentration élevée, affecte la capacité respiratoire des personnes les plus vulnérables (Bell *et al.*, 2005) et diminue la productivité des cultures.

Encadré n° 1

Quelles sont les conséquences de la pollution en ozone ?

Au printemps et en été, des pics d'ozone sont fréquemment observés. Ces niveaux élevés peuvent affecter la santé des êtres vivants et la croissance de la végétation.

L'ozone est susceptible de pénétrer en profondeur dans les voies respiratoires, et de provoquer une réaction inflammatoire bronchique. Les enfants asthmatiques et les personnes âgées sont particulièrement vulnérables. Des études ont démontré que lors des pics d'ozone, on observe une augmentation à court terme de la mortalité et des hospitalisations pour pathologies respiratoires. Cet effet a été observé lors de la vague de chaleur de l'été 2013, où les niveaux élevés d'ozone ont été associés à une mortalité importante en France.

D'autre part la pollution à l'ozone a des effets nuisibles sur la végétation : les principaux processus physiologiques de la plante sont altérés et la productivité des cultures agricoles peut être significativement réduite. Sur un arbre soumis à des concentrations de 40 ppb pendant quelques heures, on peut constater l'apparition de petites taches nécrotiques sur la surface des feuilles. Si la pollution persiste, cela peut conduire au dépérissement des forêts et impacter la diversité des espèces végétales.

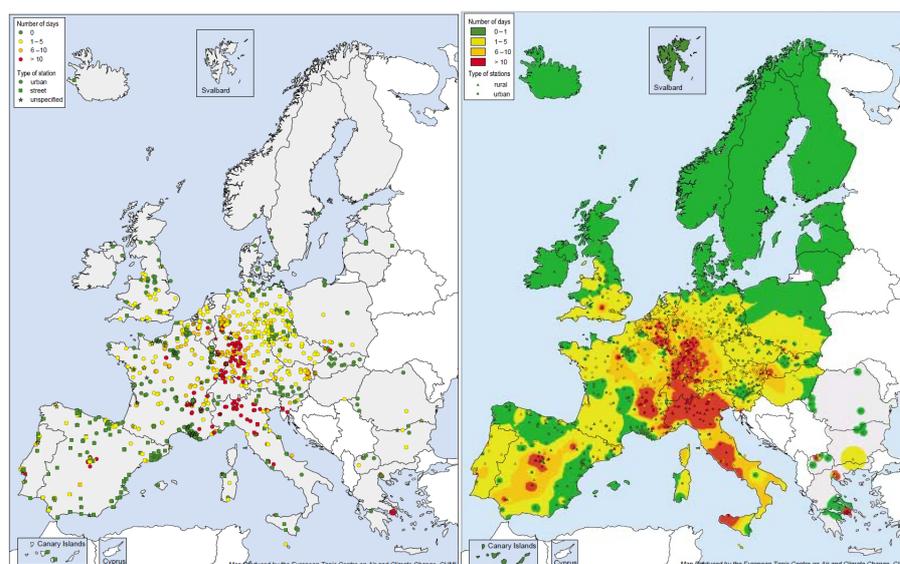


Figure 3 – Dépassements des seuils d’information (valeurs supérieures à $180\mu\text{g}/\text{m}^3$ sur 1 heure) en ozone durant la vague de chaleur 2003 en Europe, observés par les stations locales du réseau européen (à gauche) et interpolées en pondérant inversement à la distance (à droite) (Source : European Topic Centre on Air and Climate Change, Fiala J. *et al.*, 2003).

Ces dernières années, les réglementations contraignantes ont conduit à une amélioration de la qualité de l’air en Europe, et les concentrations de nombreux polluants ont baissé. Ce n’est pas le cas de l’ozone, dont la concentration ne diminue pas ou peu près de la surface terrestre, et notamment dans des zones fortement peuplées, comme l’attestent les mesures locales et satellitaires.

1. Mécanismes de production et de destruction de l’ozone troposphérique

La distribution spatiale et temporelle de l’ozone dans la troposphère est régie par quatre processus différents qui se combinent (figure 4) :

- les échanges stratosphère-troposphère (échanges des masses d’air entre la stratosphère et la troposphère par mélange vertical et horizontal) ;
- la production photochimique qui résulte de l’oxydation du monoxyde de carbone et des hydrocarbures en présence d’oxydes d’azote (et le transport horizontal des masses d’air) ;
- la destruction par photodissociation et photochimie ;
- le dépôt sec au sol qui résulte de l’absorption de l’ozone par les plantes et la surface du sol.

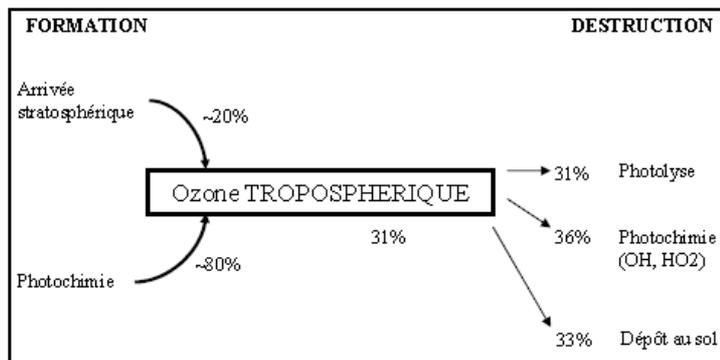


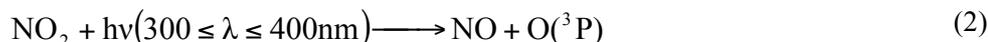
Figure 4 – Sources et puits de l’ozone troposphérique (source : Académie des sciences, 1993).

1.1. Troposphère naturelle

L’ozone troposphérique n’est pas émis directement dans l’atmosphère. C’est un « constituant secondaire » qui est produit photochimiquement dans les plus basses couches de l’atmosphère. Dans la troposphère naturelle (loin des sources primaires de polluants), la formation d’ozone résulte de la combinaison d’un atome d’oxygène dans l’état fondamental $O(^3P)$ avec une molécule de dioxygène O_2 , en présence d’un troisième corps (M) permettant de stabiliser les produits de la réaction :



L’atome d’oxygène est produit à partir de la photodissociation du dioxyde d’azote NO_2 , aux longueurs d’ondes du visible et du proche ultraviolet (inférieures à 400 nm) :



La formation photochimique de l’ozone, selon les réactions (1) et (2), conduit également à la production de monoxyde d’azote NO , qui réagit très rapidement avec l’ozone, pour reformer du dioxyde d’azote :



À partir de ces trois réactions, un équilibre photochimique s’établit ainsi entre NO_2 , NO et O_3 , sur une échelle de temps de quelques minutes.

Mais l’ensemble des réactions (1), (2) et (3) ne peut pas conduire à une production nette d’ozone car il n’y a production nette d’ozone que lorsque le NO est converti en NO_2 sans perte d’ozone.

Cette conversion fait intervenir dans la troposphère naturelle les radicaux hydroperoxyde HO_2^{\bullet} et peroxyde RO_2^{\bullet} , issus de l’oxydation du monoxyde de carbone et du méthane par les radicaux OH qui eux-mêmes résultent de réactions photochimiques sur les composés minoritaires de l’atmosphère.

En effet, la principale voie d’oxydation du CO ou du CH_4 est sa réaction avec le radical OH^{\bullet} qui conduit à la formation de HO_2^{\bullet} (équations 4 et 5) et de $CH_3O_2^{\bullet}$ (équations 6 et 7).



Les radicaux HO_2^\bullet et $\text{CH}_3\text{O}_2^\bullet$ permettent alors l'oxydation du NO en NO_2 et conduisent à la production d'ozone dans le cycle d'oxydation du CO et du CH_4 . Les réactions bilan sont les suivantes :



La réaction du radical OH^\bullet avec le CO ou avec le CH_4 (équations 4 et 6) étant très lente, la production d'ozone nécessite environ 2 à 3 semaines et donc a lieu à grande échelle. Étant donné les concentrations plus importantes en CO et CH_4 dans l'hémisphère nord, ces réactions permettent aussi d'expliquer que les niveaux de fond mesurés pour l'ozone troposphérique sont plus élevés que ceux que l'on observe dans l'hémisphère sud, et aussi leur augmentation au cours du siècle.

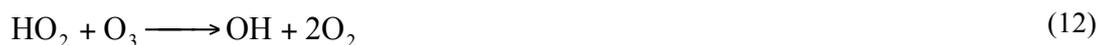
Le puits dominant pour l'ozone en milieu rural est le dépôt sec à la surface. La destruction par dépôt sec entraîne soit une décomposition thermodynamique, catalysée par les surfaces, soit une absorption de l'ozone par les surfaces végétales, notamment au cours de la journée lorsque les végétaux ont une activité de photosynthèse intense. Le taux de dépôt de l'ozone dépend fortement du type de surface, une forêt tropicale absorbe plus d'ozone que n'importe quel autre type de surface alors que la vitesse de dépôt au niveau des océans ou de la glace est quasi nulle.

1.2. Troposphère polluée

La situation est plus compliquée en atmosphère polluée du fait de la présence d'autres composés chimiques, notamment les oxydes d'azote ($\text{NO}_x = \text{NO} + \text{NO}_2$) émis principalement par le trafic automobile, et les composés organiques volatiles (COV). Les COV regroupent les hydrocarbures (alcane, alcène, alcyne, aromatique) et les composés oxygénés et sont en grande partie émis par la végétation. Lorsque les concentrations en NO_x sont suffisantes, l'oxydation du CO, du CH_4 ou des COV par le radical OH^\bullet conduit à une production d'ozone. Cette augmentation de la concentration est due à des mécanismes d'oxydation des COV, qui viennent perturber le cycle naturel $\text{NO}_x - \text{O}_3$, en offrant d'autres voies d'oxydation du NO en NO_2 , que la seule réaction avec l'ozone, déplaçant l'équilibre décrit à la section précédente en faveur de la production d'ozone. Ces mécanismes d'oxydation sont induits principalement par le radical hydroxyle le jour (et dans une moindre mesure le radical NO_3 la nuit). Dans tous ces mécanismes il se forme un ou plusieurs radicaux HO_2^\bullet et RO_2^\bullet , qui peuvent oxyder NO en NO_2 , conduisant à la formation d'ozone par photodissociation du NO_2 :



Ces réactions sont en compétition avec :



Les radicaux HO_2^* et RO_2^* réagissent préférentiellement avec NO lorsque les vitesses des réactions (10) et (11) deviennent respectivement supérieures à celles des réactions (12) et (13). Lorsque les concentrations en NO_x sont suffisantes, l'oxydation du CO, du CH_4 ou des COV par le radical OH * conduit donc à une production d'ozone. Le CO, CH_4 et les COV ainsi que les NO_x sont donc les principaux gaz que nous qualifieront de « précurseurs » de l'ozone. Cependant, pour de trop fortes concentrations de NO, la réaction décrite par l'équation (3) l'emporte et dans ce cas NO détruit l'ozone.

L'équilibre entre l'ozone et ses principaux précurseurs (les NO_x et les COV) permet donc de comprendre les mécanismes engendrant une production ou une destruction d'ozone. On peut distinguer trois régimes chimiques en fonction des niveaux de concentration en NO_x et en COV :

- dans le cas d'un régime limité en NO_x (faibles concentrations en NO_x), une augmentation des concentrations en NO_x entraîne une augmentation de celles en ozone qui sont peu perturbées par les variations des concentrations en COV ;
- dans le cas d'un régime saturé en NO_x ou limité en COV (niveaux élevés en NO_x et pauvres en COV), une augmentation des concentrations en NO_x entraîne une diminution de celles en ozone ;
- dans le cas d'un régime intermédiaire, la production d'ozone dépend à la fois des concentrations en NO_x et en COV. La diminution soit de NO_x soit de COV entraîne une diminution des concentrations en ozone. Il existe ainsi une proportion optimale de NO_x *versus* COV qui favorise une production maximale d'ozone.

En troposphère non polluée, les précurseurs de l'ozone sont issus principalement du transport longue distance depuis les régions d'émission et sont présents en faible quantité. On se trouve dans un régime limité par les NO_x , pour lequel une augmentation des émissions de NO_x va entraîner la formation de l'ozone.

En revanche, en troposphère polluée, comme c'est le cas dans une agglomération, les émissions des précurseurs de l'ozone sont beaucoup plus importantes. Les COV et les NO_x sont donc présents en grande quantité. Dans les villes très polluées, on rencontre très souvent un régime limité par les COV, essentiellement à cause de réactions de type :



qui engendrent une perte de radicaux HO_x^* due à la présence en grande quantité de NO_x . En s'éloignant des centres des agglomérations dans la direction des panaches de pollution, on observe un basculement d'un régime limité par les COV à un régime limité par les NO_x . Les raisons en sont une diminution des émissions par le trafic, accompagnée d'un dépôt plus rapide pour les NO_x que pour les COV et des émissions complémentaires de COV par la végétation. Dans les premières heures après l'émission, dans les panaches des grandes agglomérations, les taux de formation photochimique de l'ozone sont rapides, et dès lors

l'ozone sera présent en quantité plus importante dans les zones périurbaines et rurales sous le panache de pollution des villes que dans le centre des villes.

Encadré n° 2

Où et quand les pics d'ozone sont-ils observés ?

L'ozone troposphérique n'est pas émis directement en surface. C'est un constituant secondaire, produit chimiquement à partir de précurseurs (CO, COV, NO_x), en présence de rayonnement solaire. Les pics se produisent donc surtout au printemps et en été. L'ozone peut être transporté par les vents et s'accumuler. Par ailleurs, dans certaines régions du globe des intrusions stratosphériques transportent de l'ozone de la stratosphère vers la troposphère. En Europe, des concentrations élevées d'ozone sont observées à l'est de la zone méditerranéenne chaque été car cette région combine à la fois un niveau d'ensoleillement élevé, des intrusions stratosphériques et un réceptacle pour les transports des villes avoisinantes.

Paradoxalement les concentrations les plus élevées d'ozone ne sont pas toujours observées au cœur des grandes villes, mais dans la banlieue. Ce phénomène est observé quand les concentrations en NO sont très élevées, ce qui favorisent certaines réactions chimiques qui conduisent à la destruction d'ozone plutôt qu'à sa production.

2. Distribution d'ozone à l'échelle globale

Les différents processus physicochimiques présentés ci-dessus permettent de comprendre les variations temporelles et spatiales des distributions en ozone. Aux tropiques, globalement, de plus faibles concentrations d'ozone sont observées car la tropopause est plus élevée, la destruction photochimique d'ozone plus importante en raison du rayonnement solaire plus intense et les teneurs plus élevées en vapeur d'eau favorisent la destruction de l'ozone. Dans l'hémisphère nord et aux alentours des zones densément peuplées, les concentrations en ozone sont plus élevées étant donné la production photochimique et l'accumulation de précurseurs (voir « troposphère polluée »). Des phénomènes ponctuels comme les grands feux et le développement des épisodes de mousson vont aussi conduire à des variations observées dans les concentrations d'ozone.

Les premières observations quantitatives d'ozone datent de la fin du XIX^e siècle et ont été faites au Parc Montsouris et au Pic du midi. Ces mesures indiquent une concentration moyenne de l'ordre de 11 ppb pour la période 1876-1910 (Cooper *et al.*, 2014). Les concentrations d'ozone ont augmenté régulièrement depuis cette époque, consécutivement aux augmentations des émissions anthropiques de ses principaux précurseurs. De nombreuses stations de mesures réparties sur les différents continents permettent aujourd'hui de surveiller la croissance de l'ozone, qui s'est accélérée depuis la seconde moitié du XX^e siècle. La figure 5 illustre les tendances observées pour l'ozone mesuré en surface, pour une quinzaine de localisations réparties autour du globe (dont certaines sont situées en altitude). On peut noter que, grâce aux réglementations imposées par l'Europe au cours de ces dernières années, les niveaux d'ozone, tout en restant élevés, montrent en Europe une stabilisation depuis 2000 avec une faible tendance à la diminution.

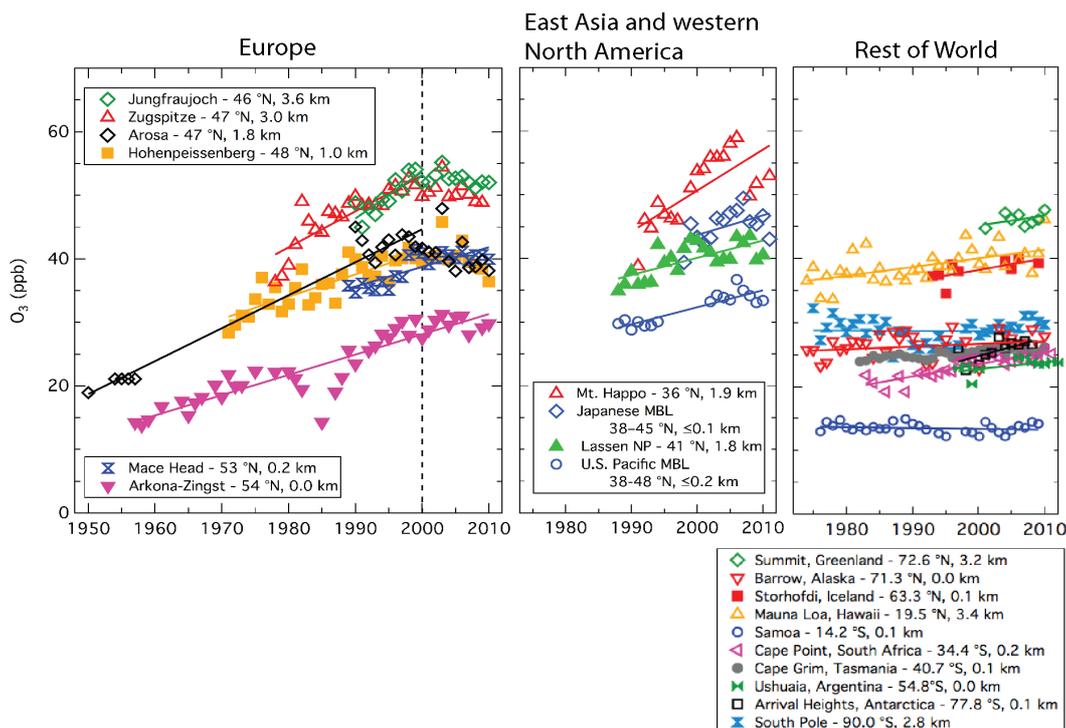


Figure 5 – Évolution de l’ozone troposphérique mesurée par des stations d’observation situées hors agglomération. Les stations européennes montrent un ralentissement de la croissance et même un début de décroissance à partir de l’année 2000. Ce n’est pas le cas pour les stations des États-Unis et de l’Est asiatique où la croissance continue. On remarque par contre une croissance nulle ou très faible dans les sites éloignés de toute activité urbaine (source : Cooper *et al.*, 2014).

Encadré n° 3

Comment évolue la concentration d’ozone dans la troposphère ?

Les gaz précurseurs qui conduisent à la formation de l’ozone troposphérique ont tous augmenté du fait de l’augmentation de la population et de l’activité humaine, que ce soit à cause de l’activité industrielle, de l’utilisation des énergies fossiles et de l’intensification de l’agriculture. Par exemple, la concentration de méthane CH_4 a cru de $\sim 250\%$ et celle de NO_2 de $\sim 120\%$ depuis 1750. Les gaz responsables de la formation d’ozone CO , CH_4 , NO , NO_2 , COV sont tous en croissance, ce qui explique la croissance observée de l’ozone dans les basses couches de l’atmosphère depuis le milieu du XX^{e} siècle.

Ces dernières années, en Europe, les limitations imposées pour un certain nombre de gaz ont conduit à une stabilisation des niveaux d’ozone. Les variations observées restent difficiles à expliquer, étant donné les nombreux facteurs qui régulent les concentrations d’ozone.

L’ozone présente aussi des variations saisonnières importantes, étant donné la variation de l’ensoleillement, et la présence de phénomènes chimiques et dynamiques qui vont favoriser sa production ou sa destruction. La figure 6 illustre les concentrations d’ozone mesurées par satellite au-dessus de deux villes : Los Angeles (États-Unis) et New Delhi (Inde). Les fortes

concentrations observées à Los Angeles sont caractéristiques des observations faites aux moyennes latitudes nord, qui peuvent être attribuées aux émissions des précurseurs de l'ozone en surface et donc à une production photochimique d'ozone intense. Les niveaux d'ozone sont plus élevés au printemps et en été, en présence de rayonnement solaire. Au-dessus de New Delhi le même phénomène se produit, mais on observe une chute des concentrations durant l'été, car le ciel est plus souvent couvert et le transport convectif vigoureux lié à la mousson déplace les masses d'air depuis la surface vers la troposphère libre.

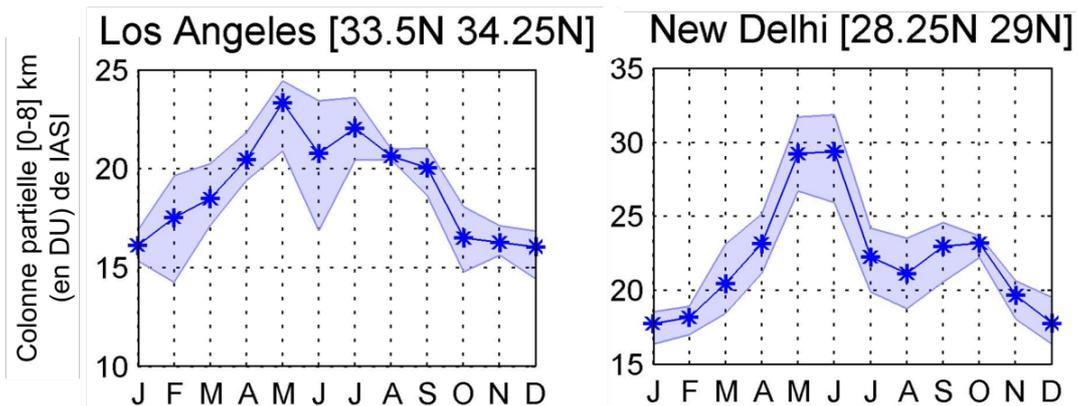


Figure 6 – Variation saisonnière de la colonne d'ozone en unité Dobson, mesurée entre 0 et 8 km par le sondeur IASI à bord du satellite MetOp, pour la période 2008-2011 (une unité Dobson (DU) correspond à une couche d'ozone qui aurait une épaisseur de 10 μm dans les conditions normales de température et de pression. Elle est équivalente à $2,69 \times 10^{20}$ molécules d'ozone par mètre carré). La ligne pleine correspond à la moyenne et la zone ombrée aux valeurs minimales et maximales observées. On observe l'augmentation de la pollution locale avec l'ensoleillement, ainsi que la diminution lors des épisodes de mousson (durant l'été à New Delhi) (source : Safieddine *et al.*, 2013).

Par ailleurs, dans certaines régions, on assiste à une augmentation systématique et récurrente de l'ozone, comme par exemple dans le bassin méditerranéen chaque été (figure 7). Dans cette région, l'ensoleillement fréquent, la conjonction de la proximité de plusieurs grandes villes où les précurseurs d'ozone sont émis, et les phénomènes dynamiques qui transportent de l'ozone depuis la stratosphère vers la troposphère permettent d'expliquer les pics d'ozone observés.

Par ailleurs, au cours de la saison des feux de végétation, les émissions de précurseurs d'ozone liées à la combustion de biomasse peuvent aussi engendrer des concentrations élevées d'ozone dans l'hémisphère sud et dans les régions boréales, comparables à celles des moyennes latitudes polluées.

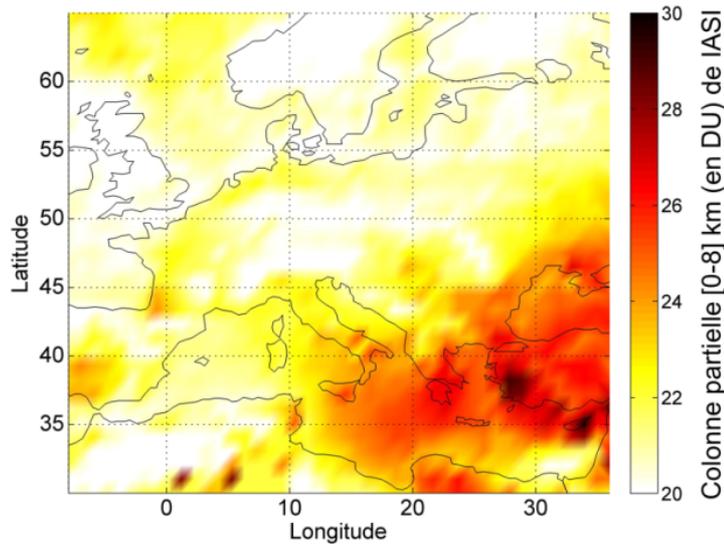


Figure 7 – Concentrations élevées d’ozone mesurées en juin-juillet-août 2010 dans la zone méditerranéenne par le satellite IASI/MetOp. De fortes concentrations sont observées chaque été, surtout à l’est du bassin (source : Safieddine *et al.*, 2014).

3. Surveillance et prévision de la pollution en ozone

L’ozone est un polluant réglementé en raison de son impact sur la santé humaine (irritation des yeux et des voies respiratoires) et sur la végétation (réduction significative de l’activité photosynthétique). Il fait donc l’objet d’une surveillance particulière. La Convention de Genève, établie en 1979, a été le premier traité international à reconnaître à la fois les problèmes environnementaux et de santé causés par le transport transfrontalier à longue distance des polluants atmosphériques et le besoin de trouver des solutions à l’échelle des continents. L’application de ce traité a permis de réduire assez fortement les émissions des précurseurs des pluies acides et de la pollution photochimique (SO_2 , NO_x , COV) au cours des deux à trois dernières décennies, dans une majorité des pays européens. Afin d’informer le public de l’occurrence des épisodes de pollution en ozone, les pays européens ont mis au point des systèmes de prévision des niveaux d’ozone. En France la directive européenne « ozone » (1992) et son amendement 2002/3/EC (2002) ont conduit à la mise en place d’un réseau de surveillance et d’une procédure d’information et d’alerte de la population. Les seuils d’information et d’alerte sont de $180 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $240 \mu\text{g}/\text{m}^3$, en moyenne horaire. Outre les services de l’État, divers établissements publics interviennent dans la gestion et la prévention de la qualité de l’air. Parmi les plus importants, on peut citer l’Agence de l’environnement et la maîtrise de l’énergie (Ademe), qui est notamment responsable de la coordination technique du dispositif de surveillance de la qualité de l’air mis en place en France, ainsi que de la gestion d’une base nationale de données sur la qualité de l’air. On peut aussi citer l’Ineris, qui est également un établissement public à caractère industriel et commercial placé sous la tutelle du ministère en charge de l’environnement. Enfin, les associations agréées de surveillance de la qualité de l’air (AASQA) sont des organismes français chargés de surveiller la qualité de l’air pour le compte de l’État et d’informer le public des niveaux de polluants ou particules mesurés au cours de la journée.

Le système de prévision de l’ozone en France est le système PREV’AIR, basé sur une approche statistique (Honoré *et al.*, 2008). Ce système, devenu opérationnel en 2003, résulte d’une étroite coopération entre plusieurs organisations publiques. Les prévisions de la qualité

de l'air (voir figure 8) sont le résultat de simulations numériques réalisées à l'aide de modèles de chimie-transport couplées à des prévisions météorologiques.

Encadré n° 4

Comment les prévisions de pollution à l'ozone sont-elles faites ?

Pour prévenir les dangers sur la santé des populations, plusieurs systèmes d'alerte à la pollution à l'ozone ont été développés. Le système de prévision de l'ozone en France est le système PREV'AIR, opérationnel depuis 2003. Les prévisions de la qualité de l'air sont diffusées quotidiennement jusqu'à deux jours d'échéance sur le serveur de PREV'AIR (www.prevoir.org) et sont fournies pour l'ozone, le dioxyde d'azote et les particules fines. Elles sont disponibles à différentes échelles spatiales (globale, européenne et France) selon le polluant considéré.

Les prévisions sont assez fiables mais s'appuient pour l'instant surtout sur les mesures en surface. Elles pourront être améliorées dans le futur en intégrant les données satellites, qui permettent de prendre en compte le transport de l'ozone à grande échelle.

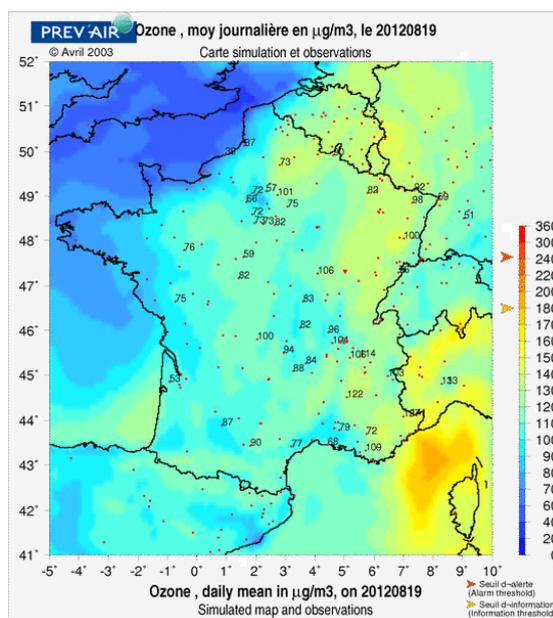


Figure 8 – Prévisions d'ozone pour le 19 août 2012 par le système PREV'AIR. Cette plate-forme de prévision de la qualité de l'air est basée sur le résultat de simulations numériques et d'observations recueillies sur le terrain pour prédire et cartographier les concentrations de polluants atmosphériques réglementés (http://www.prevoir.org/en/analyse_o3.php).

Les observations locales sont déterminantes pour le suivi de l'ozone, et depuis une dizaine d'année les observations par satellite viennent compléter l'information, en fournissant une vision plus globale des transports d'ozone aux échelles régionales. Les mesures internationales ont conduit à une diminution des concentrations en précurseurs d'ozone (CO, NO_x, COV). Mais on constate que dans l'agglomération parisienne les niveaux moyens annuels ne diminuent pas (figure 9), contrairement à ce qui est observé pour d'autres

polluants, même si une tendance à la stabilisation est observée depuis une dizaine d'années. Comme l'ozone est formé dans l'atmosphère et non émis directement, il est plus sensible à la variabilité météorologique et aux processus chimiques à plus grande échelle.

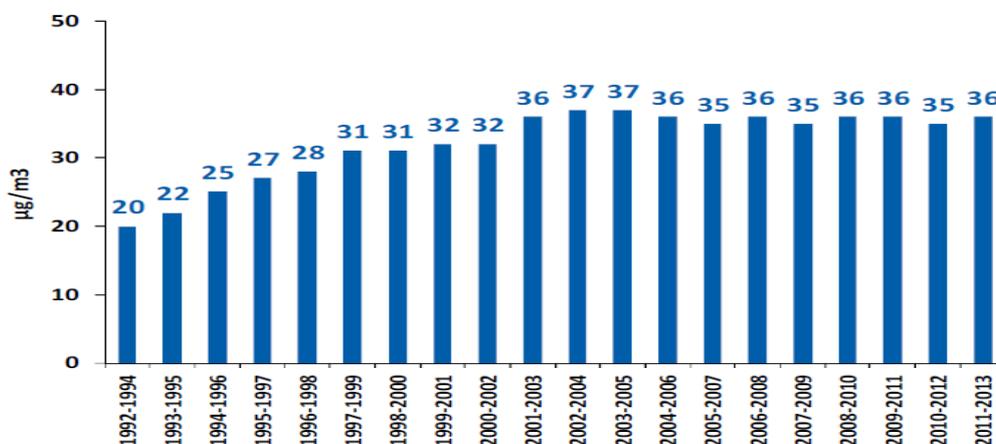


Figure 9 – Évolution de la concentration moyenne en ozone troposphérique dans l'agglomération parisienne, entre 1992 et 2013 (+7 % en moyenne/an de 1992 à 2003, stable ensuite) (source : Airparif, 2014).

Les raisons pour expliquer que l'ozone continue à croître sur la plupart des sites sont complexes, et incluent une combinaison de facteurs dont le rôle respectif est encore difficile à quantifier :

- le rapport entre les émissions en NO et NO₂ qui a changé ;
- la variabilité météorologique ;
- les feux de forêts ;
- l'augmentation des émissions de COV par la végétation induite par le réchauffement atmosphérique ;
- l'augmentation de l'import d'ozone via la stratosphère ;
- l'augmentation du niveau de fond d'ozone (notamment car le méthane continue à augmenter) ;
- les équilibres modifiés dans les réactions chimiques qui produisent/détruisent l'ozone.

Comme l'ozone n'est pas émis directement par les activités anthropiques, on ne peut contrôler ses émissions, mais une meilleure compréhension des phénomènes jouant un rôle dans sa formation et son équilibre dans la troposphère permettrait de mieux comprendre comment limiter sa croissance. Des travaux de laboratoire pour mieux comprendre les interactions avec les gaz précurseurs, des mesures fréquentes de l'ozone et des précurseurs : CO, CH₄, NO_x et COV, ainsi que le développement de modèles de chimie atmosphérique élaborés restent donc des actions prioritaires.

Pour améliorer les prévisions des concentrations en ozone à court terme, en particulier pour prédire les pics de pollution, il faudrait une meilleure connaissance des émissions et surtout de la variabilité temporelle des émissions de précurseurs (COV et NO_x). Les réseaux réglementaires au sol sont denses et fournissent déjà beaucoup d'informations, mais leur

utilisation pourrait être optimisée par l'amélioration des méthodes statistiques utilisées. Enfin, des nouvelles données comme celles qui sont apportées par les avions et les satellites, bien que moins précises que celles fournies par les réseaux locaux, apportent la vision globale nécessaire pour comprendre les transports de pollution à grande échelle. À ce jour, elles sont encore peu exploitées dans les modèles, car cela nécessite des capacités de calcul importantes.

Chapitre 2

L'ozone stratosphérique

1. Rappels

L'épaisseur totale de la couche d'ozone qui conditionne la pénétration du rayonnement ultraviolet varie en fonction de la latitude et de la saison, mais sa valeur moyenne globale a été remarquablement stable jusque dans les années 1970-1980. Néanmoins, des scientifiques avaient lancé plusieurs alertes soulignant la fragilité de cette stabilité. Des craintes sont en fait apparues dès les années 1960 concernant les vols d'avions supersoniques dans la stratosphère et la possible destruction d'ozone par les oxydes d'azote. Puis la production croissante de chlorofluorocarbures utilisés dans les aérosols et la réfrigération a commencé à inquiéter la communauté scientifique. Mais c'est la découverte du trou d'ozone au début des années 1980 (Farman *et al.*, 1985) qui fut un choc pour la communauté scientifique. L'élucidation du phénomène valut le Prix Nobel de Chimie en 1995 à Paul Crutzen, Sherwood Rowland et Mario Molina, qui avaient pointé le rôle potentiel des émissions de composés azotés et chlorés sur la stabilité de l'ozone. C'est aussi à Molina que l'on doit d'avoir identifié le cycle principal de destruction de l'ozone en régions polaires au printemps. Les travaux menés par Susan Solomon, sur le rôle de la chimie hétérogène à la surface des particules des nuages stratosphériques polaires au cours de l'hiver, ont également contribué de façon déterminante à la compréhension des processus de destruction d'ozone polaire.

Deux types de processus chimiques sont à l'œuvre dans la destruction de l'ozone stratosphérique.

- **Dans la haute stratosphère**, vers 40 km d'altitude, des cycles de réactions chimiques en phase gazeuse en présence de rayonnement UV, particulièrement intense à ces altitudes, sont responsables de la diminution d'ozone. À ces altitudes, l'ozone est en équilibre photochimique. Sa production est issue de la photodissociation de l'oxygène moléculaire par le rayonnement UV solaire. Cette production est compensée à tout instant par une destruction chimique faisant intervenir d'autres composés tels que les composés hydrogénés, azotés ou chlorés par le biais de cycles catalytiques. Ces cycles de réactions chimiques, qui recyclent les composés réactifs initiaux destructeurs d'ozone, permettent à des constituants dont la concentration est mille fois inférieure à celle de l'ozone d'avoir une influence notable sur ce dernier. La destruction chimique de l'ozone par les composés chlorés est dominante vers 40 km. Le cycle de réactions correspondant est illustré dans la figure 10. Le monoxyde de chlore (ClO) est issu de la photodissociation par le rayonnement UV des gaz sources chlorés insolubles, tels que le chlorure de méthyle (CH_3Cl) d'origine naturelle ou les chlorofluorocarbures (CFC) produits industriellement. Du fait des activités anthropiques, les composés chlorés ont vu leur concentration multipliée par un facteur 5 dans la stratosphère depuis 1950, affectant ainsi l'équilibre de l'ozone à haute altitude. D'autres formes d'halogènes destructeurs d'ozone ont aussi été émis au cours des récentes décennies dans l'atmosphère sous forme de halons, composés organiques contenant du brome, qui sont utilisés par exemple comme solvants. La décomposition des halons conduit à la formation de radicaux bromés, notamment le monoxyde de brome BrO qui joue le même rôle vis-à-vis de l'ozone que le monoxyde de chlore ClO. Les concentrations des radicaux halogénés présents dans l'atmosphère sont assez faibles hors du vortex

polaire et donc la destruction d’ozone y est lente. Ce n’est pas le cas dans la région antarctique et ceci explique pourquoi le trou d’ozone a été une telle surprise.

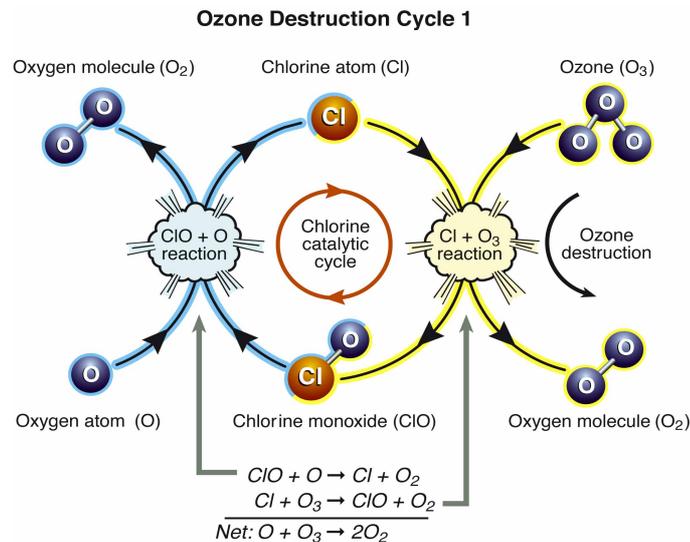


Figure 10 – Cycle de destruction de l’ozone par le chlore (source : WMO, 2010).

- **Dans les régions polaires**, l’ozone est détruit dans la basse stratosphère *via* des processus chimiques en phase hétérogène et gazeuse. En Antarctique, la quasi-totalité de l’ozone entre 15 et 20 km est détruite chaque année au printemps. L’épaisseur totale d’ozone est alors diminuée d’environ 60 %.

2. Destruction d’ozone polaire

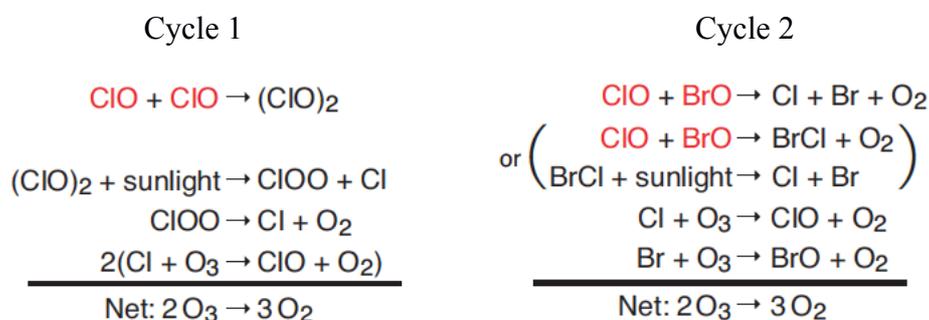
La destruction de l’ozone polaire résulte d’une conspiration, *a priori* improbable, de la mécanique des fluides, de la microphysique et de la chimie.

Encadré n° 5

Pourquoi un « trou d’ozone » au-dessus de l’Antarctique, alors que les émissions de CFC et de leurs substitués ont surtout lieu aux latitudes moyennes de l’hémisphère nord ?

Bien que les CFC et autres composés halogénés soient surtout émis dans l’hémisphère nord, ils sont soumis à la circulation atmosphérique à grande échelle lorsqu’ils atteignent la stratosphère. Du fait de leur très grande stabilité, ces gaz restent dans l’atmosphère pendant des décennies (50 à 100 ans), et ils sont progressivement transportés dans la stratosphère, même très loin des régions où ils sont émis, notamment au-dessus de l’Antarctique. Dans la stratosphère où ils sont soumis à l’influence du rayonnement ultraviolet solaire, ils sont dissociés et libèrent du chlore qui a alors la capacité de rentrer dans des cycles de réactions chimiques catalytiques conduisant à la destruction de l’ozone. Le fait que la température de la stratosphère soit plus froide aux pôles qu’aux autres latitudes, et plus spécifiquement au dessus de l’Antarctique, explique l’occurrence chaque printemps du « trou d’ozone Antarctique ». En fait il y a une destruction totale de l’ozone vers 15-20 km, qui se traduit par une diminution de l’épaisseur totale d’ozone de 60 %.

La disparition du rayonnement solaire **au-dessus de l'Antarctique** en hiver entraîne la formation du vortex polaire, une ceinture de vents d'ouest très intenses qui isole les masses d'air polaires des régions avoisinantes. La stratosphère polaire se refroidit fortement jusqu'à atteindre des températures très basses (inférieures à -85 °C), propices à la formation de nuages stratosphériques polaires. À la surface de ces nuages, des réactions chimiques en phase hétérogène transforment les composés chlorés stockant le chlore issu de la dissociation des CFC, peu réactifs vis-à-vis de l'ozone à cette altitude, en composés plus actifs. C'est l'étape d'activation du chlore. Dès la réapparition du soleil au-dessus du pôle au mois d'août, ces composés forment à leur tour du monoxyde de chlore (ClO) qui, sous l'action du rayonnement solaire, initie des cycles catalytiques qui détruisent l'ozone au rythme de plusieurs pour cents par jour. Ce processus aboutit à une disparition quasi complète de l'ozone entre 15 et 20 km, où sa concentration est maximale, ce qui entraîne une diminution à la fin septembre de plus de 60 % de la colonne totale d'ozone. Les cycles dominants de destruction d'ozone mettent en jeu le monoxyde de chlore et le monoxyde de brome. Ils sont représentés ci-dessous :



À partir du mois d'octobre, les concentrations d'ozone à l'intérieur du vortex sont très faibles et la disparition du vortex polaire à la fin du printemps entraîne la dilution des masses d'air appauvries en ozone dans tout l'hémisphère sud. Depuis le milieu des années 1980, le trou d'ozone est devenu un phénomène saisonnier récurrent dans l'hémisphère sud. Après une augmentation régulière au cours des années 1980, la surface du trou d'ozone s'est stabilisée autour de 20 à 25 millions de km^2 dans la décennie suivante. Depuis les années 2000, la surface du trou d'ozone montre une variabilité accrue, avec un record de 27 millions de km^2 atteint en 2006.

Dans l'hémisphère nord, en Arctique, des processus similaires de destruction d'ozone opèrent mais le vortex arctique étant moins stable et moins froid, les conditions de destruction massive de l'ozone ne sont pas systématiquement réunies chaque année comme dans l'hémisphère sud. La perte saisonnière d'ozone est donc variable d'une année sur l'autre et en moyenne nettement plus faible que dans la région antarctique.

À l'échelle globale un amincissement de la couche d'ozone a également été mesuré. La déperdition a été observée jusqu'à la fin des années 1990 dans la basse et la haute stratosphère. Dans cette dernière région, la destruction d'ozone était due aux processus de chimie homogène impliquant les composés chlorés, tandis que dans la basse stratosphère, elle était due à la dilution des masses d'air polaires appauvries en ozone à la suite de la rupture du vortex polaire, et aux processus chimiques *in situ* impliquant les composés halogénés.

Le Protocole de Montréal relatif aux substances qui appauvrissent la couche d'ozone (SAO) a été signé en 1987 et est entré en vigueur en 1989. Il est actuellement ratifié par plus de 190 pays. Le protocole et ses amendements successifs signés entre 1990 et 2007 ont conduit dès 1996 à l'arrêt quasi total dans les pays développés de la production des composés chlorés et bromés responsables de la destruction de l'ozone stratosphérique. Les principaux composés réglementés sont les chlorofluorocarbures (CFC), le tétrachlorure de carbone, le méthylchloroforme, les halons et le bromure de méthyle. Ces composés, utilisés en tant que réfrigérants, solvants, agents gonflants pour produits moussants ou bien dans les extincteurs, ont été remplacés progressivement par l'industrie chimique par des substituts, notamment les hydrochlorofluorocarbures (HCFC) et les hydrofluorocarbures (HFC). Les HCFC sont décomposés dans la troposphère et sont donc moins dangereux pour la couche d'ozone tandis que les HFC, qui ne contiennent pas de chlore, sont inoffensifs vis-à-vis de l'ozone.

L'article 5 du Protocole de Montréal distingue les pays selon leur production de SAO. Le protocole a mis en place un fond multilatéral pour aider les pays dont la production annuelle de SAO est inférieure à 0,3 kg *per capita* à développer leurs propres substituts et se mettre en conformité avec les dispositions réglementaires. Le protocole a également institué un calendrier différencié de diminution et d'arrêt de la production de SAO pour les deux catégories de pays (article 5 et non article 5). Selon ce calendrier, la quasi-totalité de la production de CFC et d'halons a été interdite en 1996 dans les pays développés et en 2010 dans les pays de l'article 5. Pour les HCFC, les échéances correspondantes de remplacement sont 2020 et 2040. Le protocole souligne aussi la nécessité de surveiller la couche d'ozone sur le long terme. Il prévoit que les parties fondent leurs décisions sur les dernières connaissances scientifiques et techniques relatives à la couche d'ozone et aux substituts de SAO. Sous l'égide de l'OMM et du PNUE, une structure internationale est ainsi chargée tous les 4 ans d'évaluer scientifiquement l'état de la couche d'ozone. Cette structure, qui s'appuie sur le travail de quelques 300 chercheurs, vient de terminer en 2014 ses travaux pour la neuvième fois. Les principaux résultats de cette évaluation sont présentés ci-dessous.

3. Évolution et résultats récents

Le devenir de la couche d'ozone : le rapport publié en 2014 conclut que les actions engagées *via* le protocole de Montréal par la communauté internationale pour préserver la couche d'ozone sont un succès. Elles ont permis de diminuer légèrement, de l'ordre de 10 % dans les régions polaires et de 15 % aux moyennes latitudes, l'abondance des SAO dans la stratosphère, rendant possible un retour de la couche d'ozone vers ses niveaux de référence de 1980. La décroissance de l'abondance de SAO et son retour aux niveaux prévalant avant l'apparition du trou d'ozone prendra toutefois plusieurs décennies, compte-tenu de la durée de vie de ces substances dans l'atmosphère, de plus de 50 ans pour la plupart d'entre elles. En revanche, les concentrations atmosphériques des produits de remplacement de première génération des SAO tels que les HCFC et le halon 1301 continuent d'augmenter, ce qui n'est pas sans causer d'autres problèmes, comme nous le verrons plus tard.

Les mesures à long terme du contenu intégré d'ozone montrent une diminution de l'épaisseur de la couche d'ozone jusqu'à la fin des années 1990, variable suivant la latitude et la saison. En moyenne, cette diminution est d'environ 2,5 % entre 60 °S et 60 °N, avec une valeur maximale de 6 % aux moyennes latitudes de l'hémisphère sud, liée à la dilution du trou d'ozone antarctique. Depuis 2000, la couche d'ozone est restée relativement stable, avec une légère tendance à l'accroissement en certains endroits dans les années récentes. Dans la haute stratosphère, une augmentation du contenu en ozone est même clairement observée. Les modèles attribuent cette augmentation à parts égales à la décroissance du contenu en SAO et au refroidissement de la stratosphère causé à la fois par la diminution de l'ozone et par

l'augmentation de la concentration du dioxyde de carbone (CO₂), l'un et l'autre conduisant à refroidir la stratosphère.

Étant donné les niveaux toujours élevés de SAO, le trou d'ozone antarctique continue de se former chaque année au printemps. En Arctique, l'évolution de l'ozone est beaucoup plus variable. Une destruction record d'ozone a été observée pendant l'hiver 2010/2011, due aux conditions de température particulièrement basses dans la stratosphère pendant cet hiver-là et à la grande stabilité du vortex qui a permis aux processus de destruction d'ozone de perdurer jusqu'à la fin du mois de mars, ce qui est très inhabituel pour cette région.

La figure 11 illustre l'évolution de la valeur minimale journalière d'ozone à l'intérieur du vortex en Arctique au mois de mars et en Antarctique au mois d'octobre. Elle montre la relative stabilité de l'ozone polaire depuis 2000 avec toutefois une variabilité interannuelle accrue par rapport à la décennie précédente.

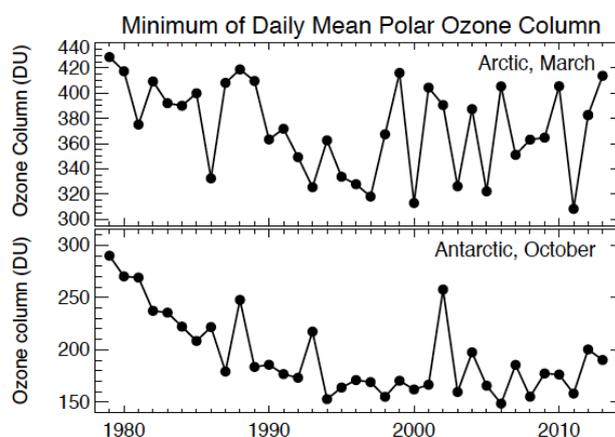


Figure 11 – Évolution du minimum journalier d'ozone en Arctique au mois de mars et en Antarctique au mois d'octobre (source : WMO, 2014).

La figure 12 montre des cartes du contenu intégré d'ozone au-dessus des régions polaires au mois de mars en Arctique et d'octobre en Antarctique. On voit clairement la présence du « trou d'ozone » au-dessus de l'Antarctique chaque année, avec des valeurs d'ozone total particulièrement faibles, inférieures à 180 DU (unités Dobson), ce qui peut entraîner des taux d'UV critiques pour la santé après la rupture du vortex polaire et la dilution des masses d'air pauvres en ozone dans l'hémisphère sud. En revanche, en Arctique les valeurs d'ozone restent beaucoup plus élevées ; même lors de l'épisode record de destruction d'ozone en mars 2011, le contenu intégré d'ozone n'est pas descendu en dessous de 280 DU. L'augmentation du flux UV est donc assez faible sur l'Europe au printemps.

Encadré n° 6

La diminution d'ozone a-t-elle des conséquences sur le flux ultraviolet au sol ?

Étant donné que l'ozone atmosphérique absorbe l'ultraviolet solaire, toute diminution d'ozone (en dehors de toute autre modification de l'atmosphère) entraîne une augmentation de la pénétration du flux ultraviolet au niveau du sol dans une proportion à peu près équivalente

en %. Les mesures confirment qu'il en est bien ainsi : à moyenne latitude, l'augmentation du flux UV a été de 4 % pendant la période 1979-2000 avec un maximum au printemps de 6 %.

Les augmentations les plus évidentes ont été observées au voisinage des pôles. En effet lorsque la destruction d'ozone au-dessus du pôle Sud cesse avec la fin du printemps, les masses d'air au-dessus des régions voisines de l'Antarctique sont très pauvres en ozone, et des régions comme le Sud de l'Argentine et du Chili et l'Australie sont alors soumises à des flux ultraviolet dangereux. Le même phénomène se produit, mais beaucoup plus rarement, sur l'Europe au printemps (par exemple en mars 2011, fig.12). L'exposition au soleil, notamment en altitude, est alors déconseillée. La position en latitude de la France est telle que l'impact de la diminution de l'ozone n'y est pas en général particulièrement critique. Le changement d'ozone étant minimum aux latitudes tropicales, l'augmentation du flux UV y est négligeable.

Si la destruction de la couche d'ozone s'était prolongée, le monde entier aurait été soumis aux mêmes effets qu'au voisinage de l'Antarctique dans la seconde moitié du XXI^e siècle. Une telle augmentation de l'ultraviolet aurait présenté pour l'ensemble de la planète des risques importants tant pour l'homme que pour les animaux (cancers de la peau, cataractes...), pour les forêts et les cultures (diminution de la photosynthèse et baisse des rendements).

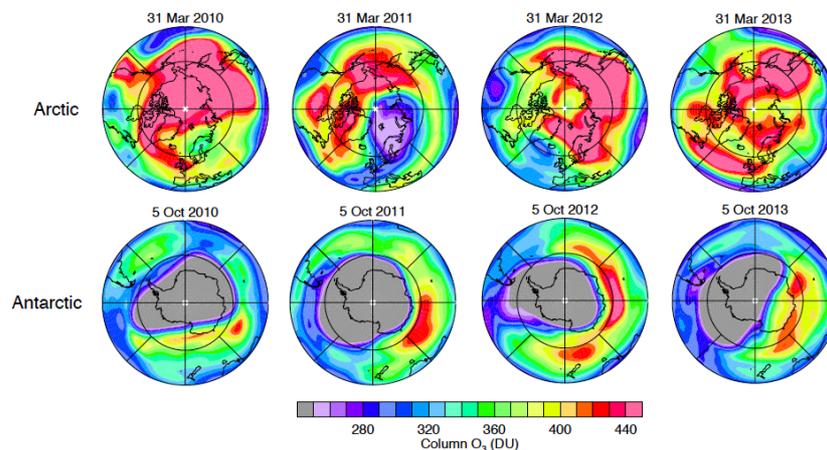


Figure 12 – Évolution du contenu intégré d'ozone aux mois de mars et octobre au-dessus des régions polaires au cours des 4 dernières années (source : WMO, 2014).

Dans l'hypothèse probable où le Protocole de Montréal continuera d'être respecté (y compris avec ses amendements et ses ajustements), le contenu intégré d'ozone ne retrouvera ses niveaux de référence de 1980, sur la plus grande partie de la planète, que vers le milieu du XXI^e siècle aux moyennes latitudes et en Arctique, et un peu plus tard, après 2060, en Antarctique. Ce délai est lié au temps mis par la stratosphère à évacuer le surplus de composés halogénés introduits par les activités humaines et caractérisés par de longues durées de vie. Toutefois, un certain nombre d'incertitudes, liées principalement aux changements de la température et de la composition atmosphérique, subsistent quant à la prévision du retour à l'équilibre de l'ozone. Ces incertitudes sont exposées dans le chapitre 3.

Plusieurs travaux concernant « the avoided world » décrivent ce qui se serait produit sans la mise en œuvre du Protocole de Montréal. Ils font état d'un monde où le trou d'ozone se serait étendu à l'ensemble du globe et serait devenu permanent vers 2065, avec comme conséquence le doublement du flux UV (Morgenstern *et al.*, 2008 ; Newmann *et al.*, 2009).

4. Propositions pour accélérer le retour de l'ozone à son niveau de référence

Alors que les mesures prises dans le cadre du Protocole de Montréal ont permis de réduire considérablement la production et la consommation des SAO, des options supplémentaires, mais limitées, sont encore disponibles pour réduire l'appauvrissement de l'ozone. Ces options ont été identifiées lors des discussions récentes rapportées dans le rapport WMO, 2014, et elles sont résumées dans la figure 13 ci-dessous.

Concernant le tétrachlorure de carbone (CCl₄) dont la production est proscrite depuis 1996 dans les pays développés et 2010 dans les pays en développement, on constate un désaccord entre les émissions déduites des mesures actuelles de concentration atmosphérique de ce constituant et celles rapportées dans le cadre du protocole de Montréal. La présence de sources inconnues ou non déclarées est nécessaire pour expliquer l'abondance actuelle de CCl₄ qui diminue beaucoup moins vite que prévu. Une action est en cours pour identifier ces sources.

À l'avenir, et en supposant que le Protocole continue d'être respecté, les émissions diffuses et les fuites des stocks actuels devraient finir par contribuer davantage à l'appauvrissement de l'ozone que les émissions futures provenant directement de la production de SAO. Il conviendrait donc de commencer par détruire ces stocks de halons, de CFC et de HCFC. Ces produits sont en grande partie utilisés pour fabriquer des mousses dans tous les pays et beaucoup sont encore stockés dans des installations frigorifiques dans les pays développés.

À mesure que les concentrations atmosphériques de SAO continueront de diminuer au cours des prochaines décennies, d'autres constituants pourraient être amenés à jouer un rôle nouveau dans la destruction de l'ozone :

- les émissions anthropiques de substances à très courte durée de vie contenant du chlore et du brome, pourraient jouer un rôle plus important en particulier dans les régions tropicales ;
- le bromure de méthyle (CH₃Br, fumigeant et désinfectant), gaz source de composés bromés impliqués dans la destruction de l'ozone stratosphérique est toujours utilisé pour les applications antiparasitaires. Il existe en partie à l'état naturel, mais sa production est progressivement remplacée par celle de fluorure de sulfuryle qui offre une alternative satisfaisante.
- les émissions de HFC-23, constituant ayant un très fort effet de serre et sous-produit de la production de HCFC-22, ont continué malgré les efforts d'atténuation.

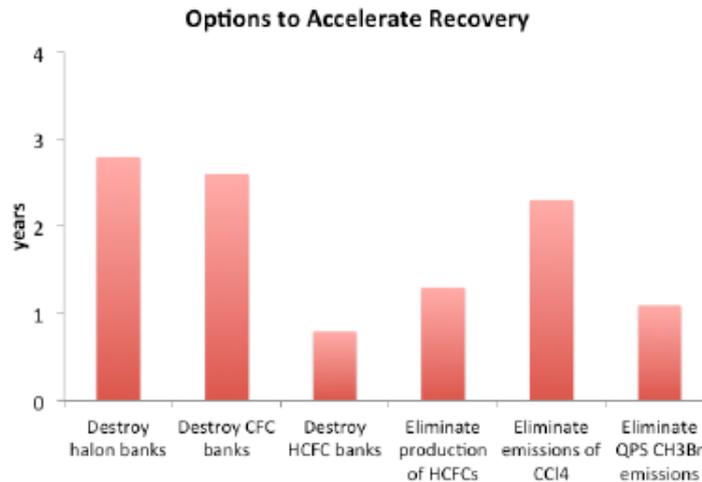


Figure 13 – Options disponibles pour accélérer le retour à l'équilibre de la couche d'ozone. Elles consistent essentiellement à détruire les stocks de CFC, halons et HCFC, à arrêter la production des HCFC et éliminer les émissions de tétrachlorure de carbone et de bromure de méthyle (source : WMO, 2014).

Encadré n° 7

Quelle est donc la conclusion sur le problème de l'ozone stratosphérique ?

À l'échelle de la planète, le problème du maintien de la couche d'ozone stratosphérique qui entoure la Terre devant le danger qui la menaçait a été un excellent exemple de maîtrise d'un problème d'environnement global. La façon dont il a été abordé, et en grande partie résolu par la communauté scientifique dans les trois dernières décennies peut être considérée comme un succès, mais l'exemple risque d'être difficile à suivre dans d'autres domaines environnementaux.

Cependant le problème de la récupération de la couche d'ozone stratosphérique n'est pas résolu pour autant à ce jour, tout d'abord parce que ces substances, étant donné leur stabilité chimique, resteront dans l'atmosphère pendant des décennies ; surtout parce qu'il existe une grande quantité de CFC encore en circulation, notamment dans les vieux réfrigérateurs et dans les stocks : il convient donc de ne pas les relâcher dans l'atmosphère et de les confier à des centres de récupération pour destruction.

Chapitre 3

Relations Ozone-Climat

L'évolution de l'ozone est évidemment influencée par les changements que subit actuellement l'atmosphère sous l'influence de l'augmentation des gaz à effet de serre (GES). Réciproquement, étant donné l'importance de l'ozone dans l'atmosphère en raison de ses propriétés chimiques et radiatives, ses changements de concentrations ont des conséquences sur les paramètres dynamiques de l'atmosphère et donc sur le climat.

L'ozone dans la troposphère contribue à l'état de l'atmosphère d'une part directement par ses propriétés radiatives, puisque qu'il absorbe le rayonnement solaire UV et qu'il est un GES, et d'autre part par son impact indirect sur les propriétés chimiques de l'atmosphère. L'augmentation de l'ozone troposphérique contribue à environ 10 % de l'effet de serre additionnel total, comme l'indique la figure 14. Malgré son importance sur le forçage radiatif du climat, c'est son rôle comme polluant très nocif pour la santé qui est le principal argument pour mettre en place des mesures de contrôle de sa concentration.

La diminution d'ozone dans la stratosphère relève d'un problème distinct, comme expliqué plus haut, lié à l'augmentation dans la stratosphère de l'abondance d'espèces chlorées et bromées issues de constituants halogénés produits par l'industrie chimique. Toutefois, la diminution d'ozone a une influence sur le comportement de l'atmosphère et inversement l'augmentation de l'abondance des GES a un impact sur le rétablissement de la couche d'ozone. La recherche pour identifier les changements observés et les causes de ces changements a beaucoup avancé au cours des années récentes.

L'effet de la diminution de l'ozone stratosphérique sur le forçage radiatif se traduit par un faible signal négatif de l'ordre de -0.05 W/m^2 (soit 2 %), mais la présence dans l'atmosphère des substances destructrices d'ozone, les CFC et certains substituts (HFC, HCFC), contribue au forçage radiatif de façon beaucoup plus importante (de l'ordre de 13 %). Le contrôle de la production de ceux-ci est donc essentiel pour la surveillance du climat et s'inscrit d'ailleurs dans le contexte de la Convention relevant du Changement Climatique et dans les conclusions du Giec. Ce problème est détaillé plus longuement ci-dessous.

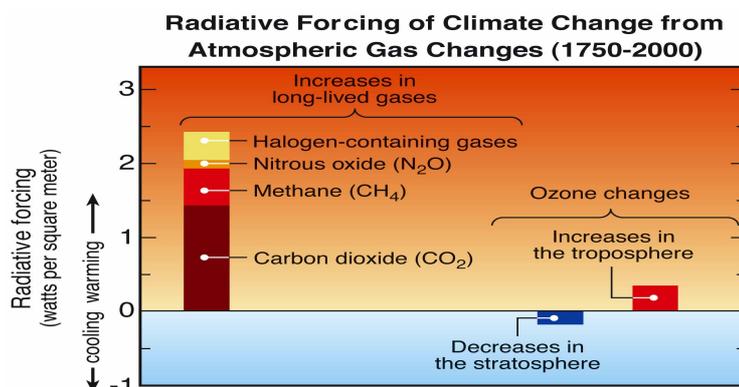


Figure 14 – Responsabilité des différents gaz à effet de serre dans le forçage radiatif du climat. On voit dans cette figure les effets de sens opposé pour l'ozone troposphérique et l'ozone stratosphérique et on notera que les composés halogénés responsables de la destruction de l'ozone et les substituts mis en place pour respecter les réglementations représentent environ 13 % de l'effet total des gaz à effet de serre. L'ordre d'importance de ces forçages par rapport aux autres GES n'a pas significativement évolué au cours de la période 2000-2015 (source : IPCC, 2007).

Il est intéressant de comparer sur la figure 15 le forçage radiatif respectif des différentes familles de gaz halogénés utilisés au fil des ans : les CFC utilisés avant les années 1980 étaient de toute évidence les plus dangereux comme GES et, étant donné leur durée de vie supérieure à 50 ans, ils continueront pendant des décennies à jouer un rôle important dans le bilan radiatif. On voit aussi pourquoi les HCFC sont maintenant remplacés par les HFC, mais des améliorations sont souhaitables. Cette figure reflète la situation en 2005. Depuis cette date, le contenu en HCFC et HFC est resté constant (de l'ordre de $0,33 \text{ W/m}^2$ pour la somme des deux familles de substituts) et celui des HFC a très légèrement augmenté de l'ordre de $0,03 \text{ W/m}^2$.

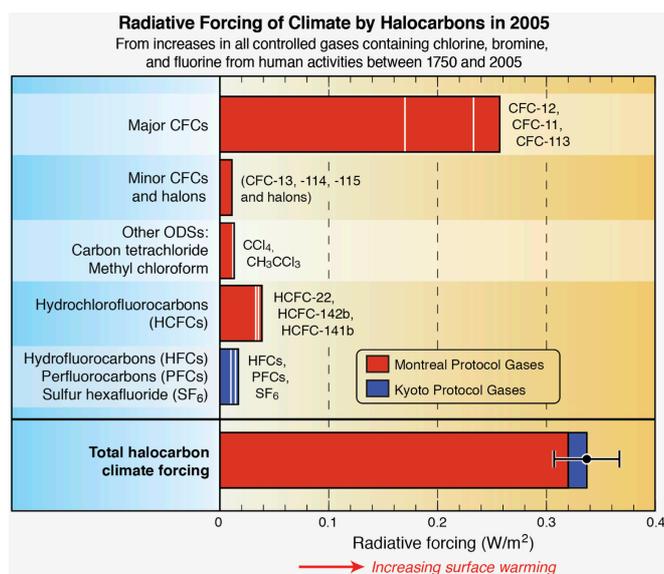


Figure 15 – Forçage radiatif en W/m^2 des différentes familles de composés halogénés de 1750 à 2005. La figure montre aussi par quels accords internationaux sont réglementés ces différents gaz. Par comparaison la valeur du forçage radiatif pour le CO_2 était d'environ $1,62 \text{ W/m}^2$ en 2005 (source : WMO, 2010).

1. Impact des changements de l'atmosphère sur l'ozone stratosphérique

Si l'augmentation de l'abondance des principaux GES a pour effet de réchauffer la troposphère, elle contribue par contre au refroidissement de la stratosphère qui s'ajoute au refroidissement induit par la diminution de l'ozone stratosphérique. En effet, l'absorption du rayonnement ultraviolet solaire par l'ozone chauffe la stratosphère (avec un cycle journalier d'amplitude 10 K/jour vers 50 km), ce réchauffement étant compensé en permanence par un refroidissement dû au rayonnement infrarouge ; celui-ci est dû principalement au CO_2 , et dans une moindre mesure à la vapeur d'eau (gaz très minoritaire à ces altitudes) et à l'ozone lui-même, ce qui détermine la température d'équilibre. Une diminution de la quantité d'ozone entraîne donc un moindre chauffage et donc un refroidissement de la stratosphère.

La réanalyse récente de l'ensemble des données satellitaires a permis de confirmer le refroidissement de la stratosphère. Les modèles ont permis d'attribuer la part de ces changements due à l'ozone et celle due à l'augmentation des GES. La conclusion est que la diminution de l'ozone dans la basse stratosphère a été jusqu'aux années 2000 le principal responsable des changements de température observés dans cette région. Entre 1979 et 1995, la valeur de la température globale vers 20 km a décliné de 1 K , et elle est restée relativement stable depuis cette date. Pendant cette période, la température a été certes perturbée à deux reprises par les aérosols produits lors d'éruptions volcaniques créant un réchauffement épisodique, mais qui n'a pas ralenti la tendance. Par contre l'effet de l'augmentation des GES

n'a contribué que très faiblement au refroidissement. Les observations dans la moyenne et haute stratosphère sont plus rares et les résultats plus incertains, mais ils mettent en évidence un refroidissement de plus grande amplitude pouvant atteindre 2 à 3 K à 50 km jusqu'en 2005. Les modèles indiquent qu'à ces altitudes et pendant cette période l'effet de l'augmentation des GES a contribué au refroidissement de façon comparable à l'influence du changement de l'ozone. Ce refroidissement, quelle qu'en soit la cause, a un effet sur l'évolution de la couche d'ozone, dans la mesure où il ralentit les réactions de destruction de l'ozone dans la haute stratosphère. Comme indiqué précédemment, la récupération plus rapide de l'ozone à 40 km, observée récemment, est en partie due à ce ralentissement des réactions de destruction.

Les changements de la température et de la composition atmosphérique (ozone et GES), observés depuis plusieurs décennies, affectent la circulation méridienne. Les simulations, faites à partir des modèles climatiques actuels, convergent sur le fait que les changements que subit actuellement l'atmosphère tendent à accélérer la circulation méridionale dominante dans cette région (circulation dite de Brewer-Dobson) qui redistribue l'air depuis les basses latitudes vers les latitudes moyennes et élevées. Cette accélération induira une récupération plus rapide de l'ozone dans les régions de moyenne latitude et les régions polaires et une diminution d'ozone aux tropiques. Selon ces modèles, l'évolution de la couche d'ozone au cours de la seconde moitié du XXI^e siècle dépendra largement de la concentration de certains GES, tels que le dioxyde de carbone CO₂, le méthane CH₄ et le protoxyde d'azote N₂O, compte tenu de la baisse des concentrations des SAO. Les deux derniers gaz étant aussi des gaz sources à partir desquels sont formées des espèces réagissant avec l'ozone, leur augmentation peut retarder ou accélérer la reconstitution de la couche d'ozone. Globalement, en incluant tous les effets, les modèles montrent qu'un accroissement des concentrations de CO₂ et de CH₄ tend à augmenter l'ozone, tandis qu'un accroissement des concentrations de N₂O tend à l'appauvrir. Le modèle de chimie-climat GEOSCCM a permis de modéliser l'évolution du contenu intégré d'ozone en moyenne globale sous l'effet des changements de concentration des GES (figure 16). Le scénario utilisé pour cette simulation est le scénario moyen SRES A1B du GIEC, utilisé dans le 4^e rapport du GIEC (IPCC, 2007).

Contenu intégré d'ozone moyenné à l'échelle globale

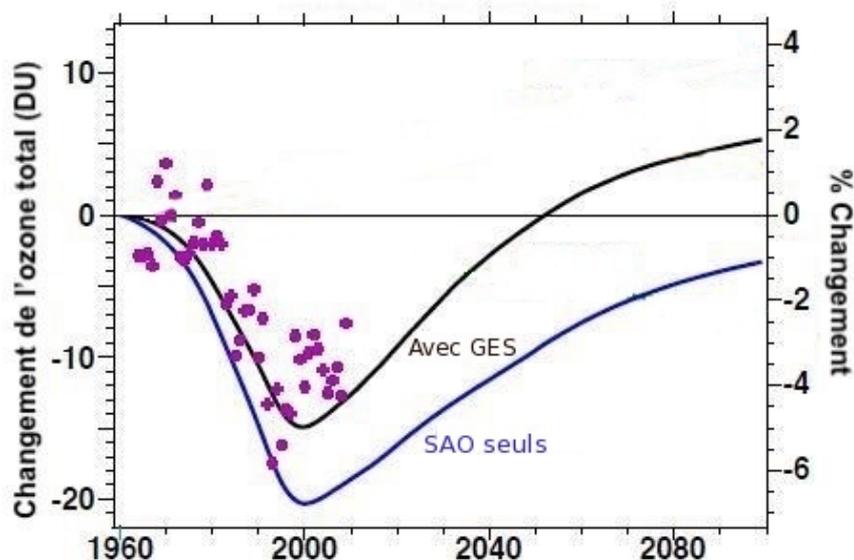


Figure 16 – Simulation de la réponse du contenu intégré d'ozone moyenné à l'échelle globale si elle ne dépendait que de l'évolution temporelle du contenu en substances appauvrissant la couche d'ozone (SAO) (courbe bleue), et si l'on prend en compte les évolutions combinées des différents gaz à effet de serre (GES) (courbe noire). Les

observations sont représentées par les symboles mauves qui semblent suivre l'évolution de l'atmosphère représentée par la courbe noire incluant l'influence des GES (adaptée de Fleming *et al.*, 2011).

Cette simulation montre une récupération de l'ozone total à l'échelle globale vers 2050, suivie d'une augmentation d'ici la fin du XXI^e siècle d'environ 2 à 3 % par rapport aux valeurs des années 1960 (Fleming *et al.*, 2011). Ces résultats viennent d'être confirmés très récemment par un autre modèle climatique, NASA GEOS-5, incluant la chimie de l'ozone et utilisant les scénarios RCP les plus probables du Giec 2014 (Newmann *et al.*, 2014).

D'autre part, les modèles montrent que la récupération de l'ozone stratosphérique et l'accélération de la circulation Brewer-Dobson pourraient conduire à une augmentation de l'ozone troposphérique. Ces résultats dépendent cependant des modèles et des scénarios utilisés et demandent donc confirmation.

2. Impact de la diminution de l'ozone stratosphérique sur le climat.

Les observations récentes montrent un réchauffement des couches de surface dans la région du courant circumpolaire antarctique (ACC) qui se superpose à la variabilité décennale. Sur la même période, les vents d'ouest pilotant la circulation de l'océan Austral ont significativement augmenté. Cette augmentation est en partie liée à l'intensification du mode annulaire austral SAM (Southern Annular Mode), principal mode de variabilité atmosphérique au sud de 20° S. L'augmentation de l'indice du SAM se manifeste notamment par l'observation d'un déplacement vers le pôle du jet de moyenne latitude ainsi que l'expansion de la cellule de Hadley de l'hémisphère sud pendant l'été austral.

Évaluer l'impact des variations de l'ozone stratosphérique sur l'état de l'atmosphère globale est un sujet de recherche relativement nouveau, car peu de modèles climatiques couplés comportaient jusqu'à récemment une représentation suffisamment complète de la stratosphère. Les études les plus récentes comparant l'influence de la diminution d'ozone dans l'hémisphère sud et de l'augmentation des GES sur le changement de circulation atmosphérique dans la troposphère s'accordent généralement sur le fait que la diminution d'ozone est le facteur dominant. Les impacts de la déperdition d'ozone sur le climat actuel dans l'hémisphère sud sont illustrés schématiquement dans la figure 17. En revanche, dans l'hémisphère nord, aucun lien robuste de cause à effet n'a été mis en évidence entre la diminution d'ozone stratosphérique et le climat actuel dans la troposphère.

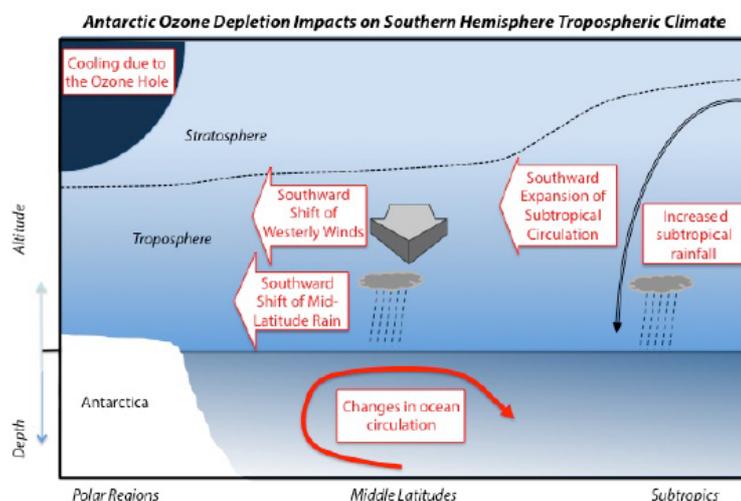


Figure 17 – Illustration schématisée de l'impact de la diminution de l'ozone antarctique et du refroidissement associé sur le climat troposphérique et la circulation océanique en été dans l'hémisphère sud (source : WMO, 2014).

De nouvelles simulations de modèles couplés océan-atmosphère ont infirmé les conclusions du rapport précédent (WMO, 2010) concernant l'influence de la perte d'ozone antarctique sur l'augmentation de la glace de mer, bien que la validité de ces nouvelles simulations reste elle aussi discutée. En fait il semble qu'en Antarctique le développement du trou d'ozone a masqué jusqu'à présent les effets de l'augmentation des GES, mais il est difficile de prévoir ce qui va se produire dans le futur, car il apparaît de plus en plus certain que le rétablissement de l'ozone en Antarctique et l'augmentation des gaz à effet de serre auront des effets opposés au cours des prochaines décennies sur le climat de surface et les océans dans l'hémisphère sud.

3. Rôle du Protocole de Montréal sur le changement climatique

Outre son action sur les substances destructrices d'ozone, il est important de souligner que le Protocole de Montréal a contribué de façon substantielle à la lutte contre le changement climatique. En effet, les SAO sont de puissants gaz à effet de serre. Certains comme le CFC-12 ont un potentiel de réchauffement très largement supérieur à celui du dioxyde de carbone, de l'ordre de 8 000 fois plus élevé. Une étude a ainsi montré que l'application entre 1990 et 2010 du Protocole de Montréal qui a limité l'utilisation des CFC a été équivalente à une réduction de plus de 10 gigatonnes de CO₂ par an, ce qui est cinq fois plus élevé que l'objectif visé par le Protocole de Kyoto pour sa première période d'engagement (2008-2012) (Velders *et al.*, 2007).

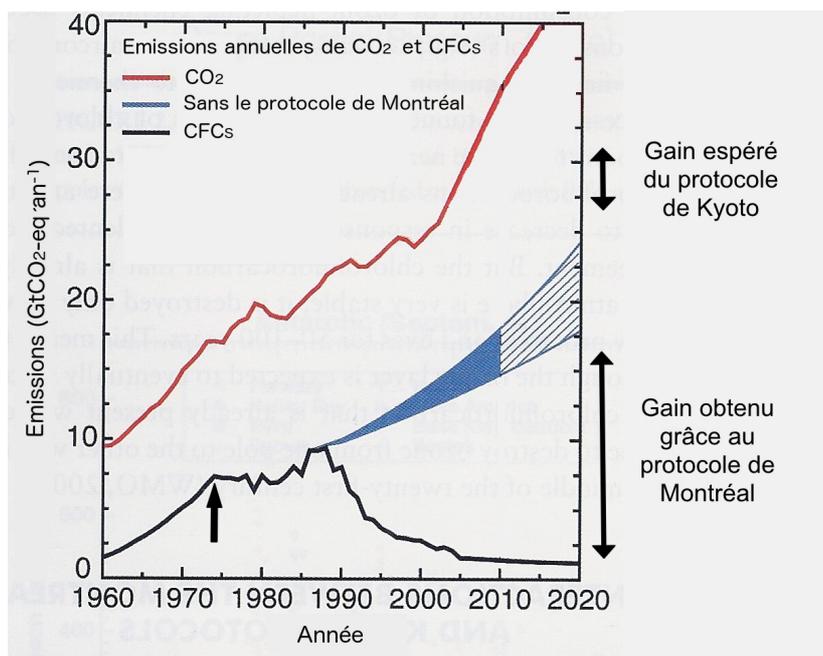


Figure 18 – Émissions annuelles de CO₂ (en rouge) et de CFC (en noir) pondérées par leur pouvoir de réchauffement global pour la période 1960-2020. La région en bleu correspond à une augmentation de 2-3 % de la production de CFC prévue en l'absence du protocole de Montréal après 1987. La flèche en 1974 correspond à la date de la prise de conscience du risque présenté par l'émission des CFC sur la couche d'ozone, à la suite de la publication de F.S. Rowland et M. Molina. L'amplitude de la réduction attendue de l'application de la première période d'engagement du Protocole de Kyoto est donnée (flèche du haut) par comparaison avec le gain apporté par l'application du Protocole de Montréal (flèche du bas) (Adaptée de Velders *et al.*, 2009).

Cependant, si la combinaison actuelle des substances de remplacement des SAO reste inchangée, la demande croissante en HFC pourrait entraîner des émissions de ces gaz équivalentes à 8,8 gigatonnes de CO₂ par an d'ici à 2050, ce qui serait presque aussi élevé que

le pic d'émission des CFC à la fin des années 1980 (Velders *et al.*, 2009). Ce pic était équivalent à l'émission d'environ 9,5 gigatonnes de CO₂ par an, soit 45 % des émissions de CO₂ provenant des combustibles fossiles et du ciment à la fin des années 1980.

Le remplacement de la combinaison actuelle de HFC, caractérisée par un fort Potentiel de Réchauffement Global (PRG, un indicateur de l'effet réchauffant d'une substance sur le climat), par des substances à faible PRG ou même par des technologies alternatives (sans utilisation de substances à PRG) reviendrait essentiellement à éviter ces émissions de GES. Toutefois, certains des composés à faible PRG sont des oléfines hydrofluorées (HFO), dont l'une d'elles, le HFO-1234yf, produit une substance persistante, l'acide trifluoroacétique (TFA) lors de sa dégradation dans l'atmosphère. Si les effets environnementaux du TFA sont considérés comme négligeables à court et moyen terme, son impact potentiel devra être réévalué dans le futur en raison de sa persistance dans l'environnement et des incertitudes sur les utilisations futures des HFO.

Conclusions et recommandations

En ce qui concerne **l’ozone troposphérique**, son évolution au cours des prochaines décennies dépendra des contraintes imposées par les réglementations existantes et à venir. La compréhension des interactions entre l’ozone et les gaz précurseurs doit bénéficier de travaux de laboratoire en cours. L’observation systématique des niveaux d’ozone et de ses précurseurs (CO, CH₄, NO_x et COV) doit être poursuivie, dans et autour des grandes agglomérations et en zone rurale, pour évaluer l’impact des réglementations qui visent à améliorer la qualité de l’air et pour améliorer les prévisions d’alerte à l’ozone. Ce réseau d’observation doit être complété par les observations aéroportées (avion, drones et satellites), qui permettent d’étendre les échelles verticales et horizontales et de comprendre les phénomènes chimiques et dynamiques qui se produisent à grande échelle. Les modèles de chimie atmosphérique élaborés doivent aussi continuer à être développés.

On peut résumer ainsi les recommandations pour contrôler l’ozone troposphérique :

- Mieux comprendre les interactions entre l’ozone et les gaz précurseurs.
- Observer systématiquement les niveaux d’ozone et de ses précurseurs (CO, CH₄, NO_x COV).
- Améliorer les inventaires d’émission des précurseurs pour mieux prévoir les pics de pollution.

Le comportement de **l’ozone stratosphérique** est sans doute mieux compris que celui de l’ozone troposphérique et représente un rare cas où on a démontré l’utilité des réglementations, avec un effet rapide. Cependant l’interaction avec les GES dont la concentration augmente continuellement nécessite de nouveaux efforts tant pour en appréhender tous les mécanismes que pour les modéliser correctement. L’évolution de l’ozone stratosphérique dépend en premier lieu de l’observation stricte des recommandations faites aux signataires du Protocole de Montréal.

Celles-ci ont été réexaminées dans le dernier rapport WMO 2014, et des options supplémentaires ont été ajoutées. En conséquence, les concentrations atmosphériques de SAO devraient continuer de diminuer au cours des prochaines décennies, mais d’autres constituants peuvent être amenés à jouer un rôle nouveau dans la destruction de l’ozone et plus particulièrement dans la deuxième moitié du XXI^e siècle, où l’évolution de l’ozone stratosphérique sera dominée par l’évolution de l’abondance des GES : CO₂, CH₄ et N₂O.

Il faut rappeler l’existence de la variabilité naturelle ; en particulier tant que les teneurs des SAO resteront élevées, une forte augmentation des aérosols sulfatés dans la stratosphère causée par une grande éruption volcanique entraînerait une diminution importante de l’ozone sur une grande partie du globe, et donc un refroidissement de la surface. Cet effet dû à l’effet combiné des aérosols sulfatés et des SAO serait limité dans le temps (1 à 2 ans suivant d’amplitude de l’éruption).

En conclusion, le strict respect du Protocole de Montréal et de ses amendements est une obligation à faire respecter à l’échelle internationale. Cependant, si le fait pour certains produits d’être réglementés implique que leur production et leur consommation par un pays signataire du Protocole est interdite, leur utilisation par des pays tiers est difficile à contrôler et il n’existe pas dans le Protocole des mesures de rétorsion concrètes contre les pays contrevenants. D’où l’urgence à détruire autant que possible les stocks existants.

Outre la surveillance continue de l'ozone stratosphérique, s'impose aussi un contrôle continu des sources de substituts et des mesures à l'échelle globale de l'ozone et des différentes substances destructrices d'ozone à la fois par les réseaux au sol et par satellites. Enfin, il est essentiel de porter un effort particulier sur le développement par l'industrie de substituts n'ayant pas un fort pouvoir de réchauffement global, ni évidemment d'effet destructeur de la couche d'ozone.

En résumé il convient de :

- Respecter strictement le Protocole de Montréal et ses amendements successifs et détruire les stocks de CFC et HCFC.
- Contrôler de façon continue les sources de substituts.
- Mesurer à l'échelle globale l'ozone et les différentes substances destructrices d'ozone à la fois par réseaux au sol et satellites.
- Faire développer par l'industrie des substituts n'ayant pas de fort pouvoir de réchauffement global.

Références bibliographiques

Références sur l'ozone troposphérique

Académie des sciences. G. Mégie, Coord. (1993). *Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère*. Rapport N° 30, Éditions Tec & Doc Lavoisier.

AirParif (2014). Bilan de la qualité de l'air en Île-de-France en 2013.

Bell M.L., Dominici F., Samet J.M. (2005). A meta-analysis of time-series studies of ozone and mortality with comparison to the national morbidity, mortality, and air pollution study. *Epidemiology*, **16** (4): 436-445.

Cooper O.R., Parrish D.D., Ziemke J., Balashov N.V., Cupeiro M., Galbally I.E., Gilge S., Horowitz L., Jensen N. R., Lamarque J.F., Naik V., J. Oltmans S., Schwab J., Shindell D.T., Thompson A.M., Thouret V., Wang Y., Zbinden R.M. (2014). Global distribution and trends of tropospheric ozone: An observation-based review. *Elementa: Science of the Anthropocene*, **2**:000029, doi: 10.12952/journal.elementa.000029.

Delmas R., Mégie G., Peuch V.H. (2005). *Physique et chimie de l'atmosphère*. Editions Belin, collection Echelles.

Fiala J., Cernikovskiy L., de Leeuw F., Kurfuerst P. (2003). *Air pollution by ozone in Europe in summer 2003. Overview of exceedances of EC ozone threshold values during the summer season April-August 2003 and comparisons with previous years*. Copenhagen, European Environment Agency (EEA Topic Report 3/2003).

Honoré C., Rouil L., Vautard R., Beekmann M., Bessagnet B., Dufour A., Elichegaray C., Flaud J.M., Malherbe L., Meleux F., Menut L., Martin D., Peuch A., Peuch V.H., Poisson N. (2008). Predictability of European air quality: Assessment of 3 years of operational forecasts and analyses by the PREV'AIR system. *J. Geophys. Res.*, **113**, D04301, doi:10.1029/2007JD008761.

Safieddine S., Clerbaux C., George M., Hadji-Lazaro J., Hurtmans D., Coheur P.F., Wespes C., Layola D., Valks P., Hao N. (2013). Tropospheric ozone and nitrogen dioxide measurements in urban and rural regions as seen by IASI and GOME-2. *J. Geophys. Res.*, **118**, 1-12, doi:10.1002/jgrd.50669.

Safieddine S., Boynard A., Coheur P.F., Hurtmans D., Pfister G., Quennehen B., Thomas J.L., Raut J.C., Law K. S., Klimont Z., Hadji-Lazaro J., George M., Clerbaux C. (2014). Summertime tropospheric ozone assessment over the Mediterranean region using the thermal infrared IASI/MetOp sounder and the WRF-Chem model. *Atmos. Chem. Phys.*, **14**: 10119-10131, doi:10.5194/acp-14-10119-2014.

Références sur l'ozone stratosphérique

Académie des sciences. G. Mégie, Coord. (1998). *L'ozone stratosphérique*. Rapport N° 41, Éditions Tec & Doc Lavoisier.

Farman J.C., Gadiger B. G. Sanklin J.D. (1985). Large losses of total ozone in Antarctica reveal seasonal ClO_x/NO_x interaction. *Nature*, **35**: 207-210.

Fleming E.L., Jackman C.H., Stolarski R.S., Douglass A.R. (2011). A model study of the impact of source gas changes on the stratosphere for 1850-2100. *Atmos. Chem. Phys.*, **11** (16): 8515-8541, doi: 10.5194/acp-11-8515-2011.

IPCC (2007). Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change, 2007. Solomon S., Qin D., Manning M., Chen Z., Marquis M., Averyt K.B., Tignor M., Miller H.L. (eds.)

Morgenstern O., Braesicke P., Hurwitz M.M., O'Connor F.M, Bushell A.C., Johnson C.E., Pyle J.A. (2008). The World Avoided by the Montreal Protocol. *Geophysical Research Letters*, **35** (L16811), doi:10.1029/2008GL034590.

Newman P.A., Oman L.D., Douglass A.R., Fleming E.L., Frith S.M., Hurwitz M.M., Kawa S.R., Jackman C.H., Krotkov N.A., Nash E.R., Nielsen J.E., Pawson S., Stolarski R.S., Velders G.J.M. (2009). What would have happened to the ozone layer if chlorofluorocarbons (CFCs) had not been regulated? *Atmos. Chem. Phys.*, **9**: 2113–2128.

Newmann P.A. (2014). Private communication.

Velders G.J.M., Andersen S.O., Daniel J.S., Fahey D.W., McFarland M. (2007). The importance of the Montreal Protocol in protecting climate. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **104** (12): 4814-4819, doi: 10.1073/pnas.0610328104.

Velders G.J.M., Fahey D.W., Daniel J.S., McFarland M., Andersen S.O. (2009). The large contribution of projected HFC emissions to future climate forcing. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, **106** (27): 10949-10954, doi: 10.1073/pnas.0902817106.

World Meteorological Organisation (2010). Scientific Assessment of Ozone Depletion. *Global Ozone Research and Monitoring Project*, WMO, Report 53.

World Meteorological Organisation (2014). Scientific Assessment of Ozone Depletion. *Global Ozone Research and Monitoring Project*, WMO, Report 55.

Acronymes et définitions

Circulation Brewer-Dobson : cette circulation fait monter l'air tropical de la troposphère à la stratosphère, le transporte vers les latitudes moyennes et élevées, et l'air tropical finalement descend vers la basse stratosphère. Et comme le temps de vie de l'ozone est plus long dans les basses couches de la stratosphère, l'ozone s'accumule aux latitudes extratropicales où il se retrouve en plus grande concentration qu'aux tropiques.

DU : unité Dobson : 100 DU correspond à une couche d'ozone qui aurait une épaisseur de 1 mm dans les [conditions normales de température et de pression](#). Une unité Dobson est équivalente à $2,69 \times 10^{20}$ [molécules](#) d'ozone par [mètre carré](#) (soit $2,69 \times 10^{16}$ par centimètre carré), ou à 0,4462 [millimole](#) d'ozone par mètre carré.

ACC : Courant circumpolaire antarctique

COV : Composé organique volatile

GES : Gaz à effet de serre

Giec : Groupe Intergouvernemental d'Experts sur l'évolution du Climat

IPCC : Intergovernmental Panel on Climate Change

OMM : Organisation Météorologique Mondiale

PNUE : Programme des Nations unies pour l'Environnement

PPM : Partie par million
PPB : Partie par milliards (billions)
PRG : Potentiel de réchauffement global
SAO : Substances qui appauvrissent la couche d'ozone
UNEP : United Nation Environment Programme
WMO : World Meteorological Organisation (OMM)

Texte relu par Slimane Bekki (LATMOS/IPSL), Bernard Legras (LMD/IPSL et Sarah Safieddine (LATMOS/IPSL).