

L' ozone, toxique pour l'homme mais indispensable à l'équilibre de l'atmosphère

En 1989, est apparu un trou d'ozone dans la stratosphère (entre 15 et 30 kms d'altitude). L'ozone de la stratosphère nous protège du rayonnement UV du soleil. Ce trou a été attribué à une émission importante de CFC d'origine industrielle (non naturelle).

Ne concluons pas sur ce simple phénomène que l'ozone (O₃) est bénéfique. Derrière cet aspect protecteur se trouve un gaz toxique car très photooxydant dans la troposphère (atmosphère voisine de la terre ; moins de 15kms d'altitude).

Voyons comment se comporte l'ozone dans ces 2 milieux (troposphère et stratosphère).

1) dans la troposphère,

- l'ozone est un gaz incolore et odorant très toxique pour les êtres vivants
- en laboratoire (taux d'ozone stabilisé), des dommages sont observés sur certains matériaux (caoutchouc, textiles, cuirs et autres matériaux organiques). Fort heureusement nous allons voir que ces conditions ne sont pas fréquentes.
- L'ozone détruit la chlorophylle... ce phénomène sert de « bio-indicateur » pour la santé des plantes.
- l'odeur vient en grande partie d'autres gaz présent dans l'atmosphère (NO₂ par exemple) .
- La teneur en ozone (O₃) dans l'atmosphère terrestre est mineure. (l'atmosphère est composé à 99,9 % de 3 gaz (azote à 78 %, oxygène à 21 % et Argon à 0,9%)
- après le fluor, c'est le gaz le plus oxydant. (par photochimie et chimie).
- La transformation naturelle de composés, en ozone, dépend de l'ensoleillement (saison, jour/nuit), de la pression atmosphérique (latitude, altitude).
- Des émissions de O₃ sont dues aux activités industrielles (depuis le 19^{ème} siècle la teneur en ozone augmente régulièrement avec le développement des activités industrielles).

Bien que la teneur en ozone soit faible (en moyenne de l'ordre de 100 ppb _ particule par billion), celle-ci fluctue fortement selon la situation géographique (en présence de particules oxydables et dans des conditions atmosphériques favorables aux réactions d'oxydation). L' UE a fixé à 110 µg/m³ la teneur maximale supportable pendant 8 heures par l'homme et à 180 µg/m³ le seuil d'information aux populations. Un nouveau seuil d'alerte de 240 µg/m³ pendant 1heure déclenche des mesures de protection des populations. L'ozone fait partie des 4 polluants de l'indice ATMO (dioxyde de soufre, dioxyde d'azote, ozone et particules en suspension).

L'instabilité de l'ozone explique sa faible teneur dans la troposphère et surtout ses

fortes variations locales. En présence d'UV de longueur d'onde inférieure à 310 nm, l'ozone se décompose en O₂ (oxygène moléculaire) et O* (oxygène atomique excité). L'oxygène atomique excité, en présence d'eau va se transformer selon l'équation :
$$O^* + H_2O \rightarrow 2 OH.$$

Pour une longueur d'onde supérieure à 310nm, la transformation génère de l' O₂ et O (oxygène atomique). Ces réactions sont réversibles sous certaines conditions atmosphériques. Cette instabilité explique qu'il est difficile de prédire l'évolution de la teneur atmosphérique en ozone. D'autres réactions, en particulier avec les composés à base d'hydrocarbures génèrent des éléments polluants plus stables (cas des PAN , peroxyacetyl nitrate, du méthane et d'oxyde d'azote NO_x). Ce sont ces dernières réactions qui transmettent une odeur à l'ozone. Le CO (monoxyde de carbone) peut, sous certaines conditions, se transformer en ozone.

Les sources et puits d'ozone sont donc difficilement prévisibles. A titre d'exemple, la teneur moyenne en ozone est plus forte au col de Porte (1320m d'altitude) qu'au niveau de Grenoble. Au niveau des villes, en absence de soleil (nuit), les émissions de NO fixent (transforment) l'ozone (en donnant du NO₂ et O₂). Le NO₂, plus stable, peut être transporté naturellement sans se décomposer.

Toujours dans des conditions particulières, l'ozone participe au phénomène de SMOG photochimique (smog d'été ou smog de Los Angeles). A Los Angeles, la teneur en ozone a atteint un pic de 580 ppb (soit 1160 µg /m³), lors d'une situation d'inversion météorologique en période d'ensoleillement fort.

Les polluants proche du sol sont bloqués par les couches plus chaude à moyenne altitude et l'absence de vent ne les évacuent pas de la zone d'émission. Ce phénomène est favorisé par le relief du terrain : cuvette grenobloise, vallée de l'Arve... La réaction photochimique s'opère dans cette situation entre l'ozone et les polluants issus des transports, du chauffage au bois et d'industries principalement (ces polluants sont les hydrocarbures, monoxyde de carbone et oxydes d'azote = NO_x). Le rayonnement solaire va augmenter le taux d'ozone par la photolyse du NO₂ émis
(NO₂ – u.v.<420nm--> NO + O) puis O₂ + O → O₃). Le monoxyde d'azote (NO formé) et l'ozone O₃ sont ensuite « absorbés et brûlés » dans les moteurs automobiles, pour former de nouveau du NO₂ et O₂. Ce phénomène n'est pas équilibré car les moteurs n'émettent pas que du NO₂ et O₂ mais aussi (entre autres) du NO et O₃ en provenance des hydrocarbures non réduits lors de la combustion. Des réactions plus complexes ont lieu avec des radicaux OH émis lors de la combustion d'hydrocarbures. Dans ces processus l'ozone joue un rôle épurateur. Les polluants a forte teneur en radicaux OH sont transformés en composés solubles dans l'eau. Ces composés sont transférés dans les sols par la pluie.

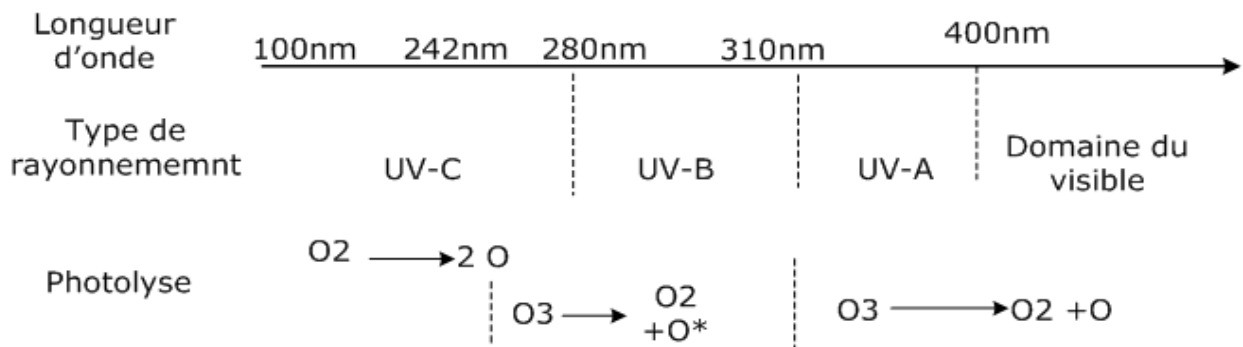
Le bilan global pour l'ozone est donc sensiblement lié à la photolyse de l'oxygène et des conditions d'inversion météorologique. De plus ce bilan est affecté par l'ensoleillement et l'activité humaine : le taux d'ozone passe par un maximum en milieu de journée et par un minimum en milieu de nuit.

En conclusion dans la troposphère, les sources et puits d'ozone sont d'origine naturelle. Le taux d'ozone est très variable selon la situation géographique et les

conditions climatiques. Ce taux affecte la santé en cas de dépassement de seuils. Les polluants de diverses activités humaines perturbent ces teneurs en ozone et contribuent à des dépassements de seuil (la cause n'est donc pas que « naturelle »). L'ozone ne peut pas être la cause directe de pollutions ; au contraire il joue un rôle de régulateur sur les émissions polluantes.

2) dans la stratosphère :

- 90 % de l'ozone atmosphérique terrestre se trouve dans la stratosphère
- les polluants émis au niveau du sol ne se propage que partiellement et très lentement dans la stratosphère (une couche appelée tropopause agit comme une barrière).
- à 30km d'altitude au dessus du sol, se trouve une couche de densité maximale en ozone.
- L'ozone est la seule substance dans la stratosphère qui absorbe le rayonnement solaire entre 200 et 310nm. Cette couche protège donc les êtres vivants de la terre des rayons UV du soleil.
- La stratosphère est composée essentiellement de gaz à base de molécules d'oxygène (O , O₂ et O₃ principalement). O₂ est majoritaire sous 30km, à 30km c'est O₃ qui est majoritaire et au delà c'est O.
- l'ozone peut disparaître par destruction catalytique par exemple en présence de chlore (Cl contenu entre autre dans les CFC), monoxyde d'azote (NO) ou hydroxyde (OH).
- Le taux global (moyenne) d'ozone a diminué de 4 % entre 1980 2000, principalement du au « trou d'ozone ».



L'ozone dans la stratosphère joue un rôle essentiel de filtre UV grâce à la photolyse. Sans ce bouclier UV, les humains subiraient des « brûlures solaires » de la peau, pouvant aboutir à des cancers, une réduction de la synthèse de la vitamine D₃, sans oublier des troubles ophtalmiques (cataractes et troubles de la cornée). D'autres organismes vivants sont sensibles aux UV-B ; c'est le cas des plantes, entraînant une diminution de la surface des feuilles et de la longueur des pousses. Le phytoplancton réagit au rayonnement UV-B entraînant une diminution du

plancton. L'impact pourrait être catastrophique sur la suite de la chaîne alimentaire des océans. A ceci s'ajoute une moindre absorption du CO₂ par les océans, accélérant l'effet de serre. Il est donc important de maintenir l'équilibre de la couche d'ozone. Sans introduction dans la stratosphère d'éléments autres que les composés de l'oxygène (O, O₂ et O₃), c'est le rayonnement solaire qui régule la répartition entre ces composés. La vie sur terre s'est adaptée à cet équilibre (adaptation en fonction de l'efficacité du filtre UV).

Voyons ce qui peut perturber cet équilibre. La barrière de la tropopause empêche les transferts d'ozone de la troposphère à la stratosphère et inversement. Les variations de teneur en ozone ne peuvent donc s'expliquer que par des réactions chimiques avec certains composés. Les composés les plus connus sont les composés chlorés (Cl), NO et OH. Ces substances migrent dans la stratosphère et réagissent avec l'ozone (O₃). Cette réaction modifie le taux de O₂ et O₃, mais restent inchangés après la transformation de O₃ en O₂. Elles peuvent donc poursuivre ces réactions ; ces composés agissent comme des catalyseurs. Ces cycles de décomposition de l'ozone sont appelés « cycles catalytiques ». Pour les composés chlorés, il faut un temps de vie suffisamment long. Les cristaux de chlorure de sodium, très présents dans les océans et libérés par évaporation n'ont pas un temps de vie suffisant pour atteindre la stratosphère. Par contre le chlorure de méthyle (CH₃Cl) à une durée de vie de 1 an, suffisante pour atteindre la stratosphère. (ce chlorure provient de processus biologiques dans les océans et lors de la combustion de la biomasse).

Un autre élément chloré est le chloro-fluoro-carbure (CFC) qui n'est pas produit naturellement mais issue des activités humaines (800 mille tonnes de R11 et R12 produites en 1998). Très stable dans la troposphère les CFC migrent facilement dans la stratosphère.

Les autres cycles catalytiques sont liés aux NO_x et HO_x. C'est le cycle lié aux NO_x qui cause la plus forte transformation de l'ozone (contribution de plus de 2/3).

L'action catalytique du brome agit comme le chlore mais la teneur en composé « bromés » est 10 à 100 fois moindre dans la troposphère.

En conclusion, dans la stratosphère l'ozone assure la survie du vivant sur terre, dans son état actuel... contrôlons et maîtrisons ce bouclier naturel !

Auteur : Francis MISSE

francis.misse@cegetel.net