

Thèse

Présentée par
Stéphane SAUVAGE

pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**
de **L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**

Ecole Doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

*Origine et comportement des composés HydroCarbonés Non
Méthaniques (HCNM) en zone rurale*

Soutenue publiquement le 15 décembre 2008

Composition du jury :

M^{me} Anne MONOD	Rapporteur
M. Christian SEIGNEUR	Rapporteur
M^{me} Valérie GROS	Examineur
M. Denis PETITPREZ	Examineur
M^{me} Nadine LOCOGE	Examineur
M. Patrice CODDEVILLE	Directeur de thèse

à Anne,

Lucile, Clément et Pierre-Antoine,

à mes parents,

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier Monsieur Jean-Claude DURIEZ directeur de l'Ecole des Mines de Douai et Madame Anne BEAUVAL Directrice de la Recherche, pour m'avoir autorisé à réaliser ce travail. Mes remerciements vont également à Jean-Claude GALLOO, le chef du Département Chimie & Environnement pour sa confiance et son soutien depuis de nombreuses années.

Je remercie tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail, Madame Anne MONOD Maître de Conférence-HDR au laboratoire de Chimie de Provence des Universités d'Aix-Marseille, Monsieur Christian SEIGNEUR Directeur du Centre d'Enseignement et de Recherche en Environnement Atmosphérique (CREA) laboratoire commun de l'Ecole des Ponts Paris Tech et d'EDF R&D, Madame Valérie GROS Chargée de Recherche CNRS au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement (L.S.C.E.), Unité mixte CNRS-CEA, Monsieur Denis PETITPREZ Professeur au laboratoire de Physico-Chimie des processus de Combustion et de l'Atmosphère (PC2A) de l'Université des Sciences et Technologie de Lille et Nadine LOCOGE Professeur à l'Ecole des Mines de Douai.

En particulier, je remercie Madame Valérie GROS et Nathalie POISSON ingénieur ADEME pour avoir bien voulu apporter leur expertise à mi-parcours.

J'adresse toute ma reconnaissance à Patrice CODDEVILLE, directeur de thèse, avec qui je collabore en toute confiance et de manière très complémentaire depuis plusieurs années. Merci pour m'avoir laissé conduire ces travaux en toute autonomie, et pour avoir encouragé mon évolution professionnelle.

Ces travaux sont le fruit d'une collaboration très enrichissante, je tiens à remercier tout particulièrement Nadine LOCOGE et Hervé PLAISANCE pour leur disponibilité et leur apport scientifique. Merci également à Véronique RIFFAUT et à Alexandre TOMAS pour leurs conseils avisés.

Merci à André WROBLEWSKI pour son aide, merci à toutes les personnes que j'ai sollicité sur ce sujet, Thierry LEONARDIS, Laurence DEPELCHIN, Isabelle FRONVAL.

Je voudrais adresser ma reconnaissance à de proches collaborateurs qui ont pallié mes manques de disponibilité sur d'autres activités, Benoît HERBIN, Daniel LARDILLIER, Emmanuel TISON et François MATHE.

Je remercie toutes les personnes du département Chimie & Environnement qui participent à la bonne « atmosphère » de travail.

Mes remerciements vont également à ma famille et amis proches pour leur attention et leur encouragement.

Enfin, j'ai une profonde reconnaissance pour mon épouse qui a encouragé mes choix, qui m'a soutenu et qui a tout mis en œuvre, sur le plan personnel, pour la réussite de ce projet. Et Mille pardons aux enfants, Lucile (9ans), Clément (6 ans) et Pierre-Antoine (3 ans) pour mes indisponibilités. Ils ont fait preuve de patience et de compréhension.

RÉSUMÉ

Les composés hydrocarbonés non méthaniques (HCNM) jouent un rôle prépondérant dans la chimie de l'atmosphère puisqu'ils interviennent en tant que précurseurs de la formation de polluants secondaires comme l'ozone ou les aérosols organiques secondaires. Disposant d'une base de données conséquente de mesures systématiques de 46 HCNM sur trois sites du dispositif de Mesure des Retombées Atmosphériques (MERA), des outils d'analyse de données appropriés ont été mis en œuvre et adaptés pour analyser l'origine et le comportement spatio-temporel des teneurs de ces espèces en zone rurale.

La démarche de recherche a combiné trois approches complémentaires (1) l'analyse descriptive uni-variée et bi-variée pour une étude spatio-temporelle des teneurs (2) l'application du modèle sources-récepteur PMF (Positive Matrix Factorization) pour identifier les signatures des sources et déterminer leur contribution aux concentrations mesurées en zone rurale (3) l'adaptation du modèle récepteur orienté CF (Concentration Fields) visant à localiser les principales zones d'influence ayant un impact significatif sur les sites récepteurs étudiés.

Cinq profils de sources communs aux trois sites ont été identifiés : les profils « chauffage résidentiel », « échappement automobile », « évaporation de carburants », « biogénique » et « sources lointaines ». Les contributions relatives de ces sources aux teneurs en HCNM sont cohérentes avec les données d'inventaire d'émissions et avec les résultats d'autres travaux. Elles font apparaître une hiérarchie différente pour les trois sites. La contribution de ces profils de sources à la formation d'ozone montre que la part du profil biogénique tend à augmenter significativement alors que celles des profils anthropiques diminuent. C'est une des composantes qui pourrait expliquer la non-décroissance des niveaux de fond en ozone observés en Europe. De grandes zones urbaines (le Sud de l'Allemagne et dans une moindre mesure le Nord de l'Italie) ont pu être identifiées comme potentiellement à l'origine des HCNM anthropiques mesurés sur les trois sites de fond français.

Mots clés : hydrocarbures non méthaniques (HCNM) ; modèle sources-récepteur, analyse de tendances, trajectographie, contributions de sources, pollution de fond

ABSTRACT

Non-methane hydrocarbons (HCNM) play a key role in atmospheric chemistry as precursors of secondary pollutants formation like ozone or secondary organic aerosols. This work presents the analysis of an important dataset of 46 HCNM measured in three rural sites belonging to the French network (MERA). Statistical tools are used and adapted in order to study the spatial and temporal behaviour of these species in rural area. The research approach combined three steps: (1) *univariate* and *bivariate* analysis to a spatial and a temporal studies of the concentrations, (2) the use of the source receptor model PMF (Positive Matrix Factorization) to identify and apportion the sources of HCNM in rural area, (3) the adaptation of the oriented receptor model CF (Concentration Fields) in order to localise the main areas which influence the studied sites. Five common profiles have been identified for the three sites: "residential heating", "vehicle exhaust"; "fuel evaporation", "biogenic", and "remote sources". The relative contributions are in good accordance with the emissions inventory data and with results of other studies. These contributions allowed distinguishing local and remote influences. The ozone formation contributions of the modelled factors show that biogenic sources tend to significantly increase while anthropogenic sources decrease. That may explain that background levels of ozone do not decrease in Europe despite the anthropogenic emission reduction. Large urban areas (South of Germany and North of Italy) have been identified as potentially at the origin of anthropogenic NMHC measured on the three French background sites.

Keywords: non methane hydrocarbons; source-receptor modelling; source apportionment; back trajectory; trend; background concentration;

SOMMAIRE

<i>Remerciements</i>	<i>1</i>
<i>Résumé</i>	<i>3</i>
<i>Sommaire</i>	<i>5</i>
<i>Introduction</i>	<i>8</i>
<i>Chapitre 1 : Les HCNM dans l'atmosphère</i>	<i>12</i>
1 Généralités	13
1.1 Définition	13
1.2 Echelle de concentration	13
1.3 Toxicité	14
1.4 Réglementation	14
2 Les sources de HCNM	16
2.1 Les inventaires d'émissions.....	16
2.1.1 Historique et typologie des inventaires d'émission	16
2.1.2 Principe d'élaboration des inventaires d'émission	18
2.1.3 Typologie des inventaires concernant les COVNM	19
2.1.4 Incertitude des inventaires	20
2.1.5 Inventaire d'émissions des COVNM par secteur d'activité	20
2.2 Les profils d'émissions.....	22
2.2.1 Les profils de combustion	22
2.2.2 Les émissions liées à l'automobile	24
2.2.3 Le stockage et la distribution de combustibles fossiles	26
2.2.4 L'usage de solvants	26
2.2.5 Les procédés industriels	27
2.2.6 Les sources naturelles	28
3 Le comportement des HCNM dans l'atmosphère	29
3.1 Chimie Atmosphérique	29
3.1.1 La formation d'ozone	29
3.1.2 La formation d'aérosols organiques secondaires	32
3.1.3 Durée de vie des HCNM	33
3.2 Processus de dépôt et d'adsorption	34
3.3 Processus de transport	35
3.3.1 Transport horizontal	35
3.3.2 Diffusion verticale	35
3.3.3 Transport longue distance des polluants.....	37
4 Méthodes de caractérisation des sources de HCNM	39
4.1 Analyse statistique des données	39
4.1.1 Analyse descriptive des données	39
4.1.2 Analyse de tendances	39
4.1.3 Etude des relations entre les variables	40
4.2 Etude de ratios.....	41
4.3 Etude des relations sources-récepteur	41
4.3.1 Principe des modèles récepteur	41
4.3.2 L'ACP	43
4.3.3 Le modèle UNMIX.....	44
4.3.4 Le modèle PMF	44
4.3.5 Comparaison ACP / PMF	52
4.3.6 Comparaison UNMIX/PMF	53
4.3.7 Modèle sources-récepteur avancé.....	53
4.3.8 Modèle choisi pour cette étude	54

4.4	Localisation des zones sources d'émission	54
4.4.1	Trajectographie des masses d'air	54
4.4.2	Analyse statistique des rétrotrajectoires	55
4.4.3	Les modèles sources-récepteur orientés	56
5	Conclusion.....	64
Chapitre 2 : Mesure des HCNM en milieu rural		65
1	Descriptif des sites de mesure.....	66
2	Mesure des HCNM.....	70
2.1	Méthode de mesure	70
2.1.1	Prélèvement et transport	70
2.1.2	Analyse.....	72
2.2	Assurance qualité des données	77
2.3	Estimation de l'incertitude	78
2.3.1	Définition du mesurande	78
2.3.2	Recensement des sources d'incertitude	78
2.3.3	Quantification des différentes sources d'incertitude.....	79
2.3.4	Expression et analyse du résultat final.....	86
3	Conclusion.....	87
Chapitre 3 : Analyse du comportement des HCNM en zone rurale.....		89
1	Description de la base de données.....	90
2	Caractérisation des teneurs en HCNM	91
2.1	Analyse des teneurs par espèce	91
2.2	Etude des profils saisonniers	94
2.3	Analyse des teneurs suivant la réactivité des espèces mesurées.....	98
2.4	Comparaison aux teneurs de sites influencés	100
2.5	Comparaison avec d'autres sites ruraux (EMEP et autres)	101
2.6	Analyse des tendances.....	103
3	Etude de ratios d'espèces hydrocarbonées.....	107
3.1	Détermination de la typologie des observations.....	107
3.2	Estimation de l'âge photochimique des masses d'air	109
3.2.1	Analyse comparative de quelques ratios.....	109
3.2.2	Principe d'estimation par les ratios d'alcanes.....	110
4	Analyse des teneurs en HCNM et des ratios par type de provenances des masses d'air	114
4.1	Site de La Tardière	114
4.2	Site de Peyrusse Vieille.....	118
4.3	Site du Donon.....	122
5	Conclusion.....	125
Chapitre 4 : Identification et contribution des sources de HCNM en zone rurale.....		127
1	Introduction	128
2	Méthodologie d'application du PMF	129
2.1	Données d'entrée du modèle	129
2.1.1	Concentrations en HCNM mesurées	129
2.1.2	Incertitudes sur les concentrations mesurées	129
2.2	Protocole d'application du modèle PMF	132
3	Modélisation des profils de sources et de leur contribution pour les trois sites MERA	134
3.1	Identification des facteurs modélisés	134
3.1.1	Sources « évaporation de carburants »	134
3.1.2	Chauffage résidentiel.....	136
3.1.3	Echappement automobile	137
3.1.4	Sources lointaines	137
3.1.5	Sources biogéniques	138

3.1.6	Profils mixtes.....	139
3.2	Analyse des contributions des facteurs modélisés.....	140
3.2.1	Comparaison des contributions de facteurs aux inventaires d'émission.....	141
3.2.2	Analyse des contributions par classe de rétrotrajectoires.....	142
3.2.3	Contribution des profils modélisés à la formation de l'ozone.....	144
4	Etude de sensibilité du modèle.....	149
4.1	Sensibilité aux valeurs extrêmes.....	149
4.2	Différentiation des données hivernales et estivales.....	150
4.3	Impact du modèle d'incertitude.....	151
5	Conclusion.....	153
Chapitre 5 : Localisation de zones sources par application d'un modèle récepteur orienté		
.....		155
1	Introduction et objectif de l'étude.....	156
2	Présentation de la méthodologie.....	157
2.1	Calcul des concentrations et cartographie.....	157
2.2	Rétrotrajectoires de masses d'air.....	158
2.2.1	Coordonnées des points trajectoires.....	158
2.2.2	Temps de remontée des rétrotrajectoires.....	158
2.2.3	Prise en compte de l'âge photochimique des masses d'air.....	159
3	Analyse des cartes de zones sources modélisées.....	162
3.1	Apport de l'approche multi-sites.....	162
3.2	Examen des cartes modélisées par profil de source.....	163
3.2.1	Zones d'influence déterminées pour le facteur « évaporation de carburants ».....	164
3.2.2	Contributions modélisées du facteur « chauffage résidentiel ».....	167
3.2.3	Contributions modélisées du facteur « échappement automobile ».....	169
4	Etude du lien entre les cartes modélisées pour les HCNM et l'ozone.....	171
5	Conclusion.....	175
Conclusion générale.....		177
Références bibliographiques.....		182
Listes des illustrations.....		197
1	Liste des tableaux.....	198
2	Liste des figures.....	200
Annexes.....		A1

INTRODUCTION

Les composés HydroCarbonés Non-Méthaniques (HCNM) sont parmi les espèces ayant des impacts directs ou indirects sur l'homme et la nature. En présence d'oxydes d'azote et sous irradiation solaire, ces composés sont à l'origine de la formation de polluants secondaires oxydants comme l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) les particules organiques, ou les PéroxyAcyl Nitrates (PAN). Ils sont également précurseurs de la formation de monoxyde et de dioxyde de carbone. En conséquence, ils sont impliqués dans plusieurs phénomènes de pollution comme la pollution photo-oxydante, la formation d'aérosols organiques ou encore le changement global de l'atmosphère.

Une part importante des HCNM provient des différentes activités humaines, en particulier l'usage de combustibles fossilisés. Les transports (échappement automobile, évaporation des carburants), le chauffage résidentiel, les activités industrielles (production et stockage de carburants, usage de solvants, procédés de combustion) constituent les sources anthropiques prépondérantes. Une part importante des émissions est également attribuable aux sources biogéniques. Compte tenu de ces divers effets directs et indirects, la connaissance des relations entre les émissions et les teneurs en HCNM mesurées sur des sites d'observation reste cruciale pour la compréhension du devenir de ces espèces.

Les inventaires d'émissions et le bilan des mécanismes photochimiques ont fait l'objet de nombreux travaux ces dernières années notamment dans le cadre du programme national PRIMEQUAL (Programme de Recherche Interorganismes pour une Meilleure Qualité de l'Air à l'échelle Locale) et des programmes internationaux EUROTRAC/GENEMIS (Generation and Evaluation of Emission Data) ou SCOS97-NARSTO (1997 Southern California Ozone Study-North America Research Strategy for Tropospheric Ozone). Les inventaires d'émissions longs et coûteux à réaliser s'avèrent incomplets s'agissant de la résolution temporelle et de la spéciation des HCNM. Les modèles déterministes ont également été fortement développés comme outils de prévision d'épisodes de pollution et d'estimation de l'impact sur les concentrations observées pour différents scénarios de réduction des émissions. Cependant l'atmosphère est un système très complexe et il est nécessaire d'adopter des approches simplifiées pour produire des modèles déterministes opérationnels même si de gros progrès ont été réalisés ces 20 dernières années avec le développement des moyens de calcul. Enfin des travaux portent également sur les approches sources-récepteur qui établissent des relations entre les concentrations mesurées sur un site récepteur et les profils d'émission des sources. Ces modèles statistiques ont surtout été

appliqués aux zones urbaines ou industrielles. Cette approche nécessite un nombre important de données d'observations couvrant des échelles de temps et d'espace différentes afin de cerner l'impact des sources sur les concentrations en HCNM mesurées.

Le programme EMEP (co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the long range transmission of air Pollutants in Europe) a été créé suite à la ratification, par 34 gouvernements et la Commission Européenne, de la Convention de Genève (1979) sur la pollution transfrontière. Ce programme porte sur trois points principaux :

- l'établissement d'un inventaire des émissions européennes
- la surveillance de la qualité de l'air et des dépôts dans les zones éloignées de sources de pollution
- la modélisation du transport atmosphérique et du dépôt des polluants.

Le principal objectif de ce programme est de fournir régulièrement aux états membres des informations scientifiques pour permettre le développement et l'évaluation des protocoles internationaux visant à la réduction des émissions.

Sur le plan français, le dispositif MERA (MEsure des Retombées Atmosphériques) a été mis en place en 1984, à l'initiative du Ministère chargé de l'Environnement et de l'ADEME (Agence De l'Environnement et de la Maîtrise de l'Energie) en complément des stations existantes dans le cadre des réseaux BAPMON (Background Air Pollution Monitoring Network), EMEP et TOR (Tropospheric Ozone Research). Ce programme comprend des mesures systématiques à long terme des espèces impliquées dans la pollution photo-oxydante comme les HCNM qui sont mesurés sur trois des 10 sites du dispositif : Donon depuis 1992, Peyrusse Vieille depuis 2000 et La Tardière depuis 2002.

C'est dans ce contexte général et dans celui des travaux du Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai sur l'amélioration des connaissances de la pollution atmosphérique que s'inscrit ce travail de recherche. L'objectif est **d'améliorer la connaissance des relations sources-récepteur concernant les composés hydrocarbonés non méthaniques (HCNM)** notamment afin :

- de mieux décrire les principaux facteurs intervenant entre l'émission de ces espèces dans l'atmosphère et l'observation de leur teneur dans l'environnement
- de comprendre le rôle de ces composés dans la formation de l'ozone

- d'établir des outils descriptifs d'aide à la décision dans la définition et l'évaluation de stratégies de réduction de ces émissions.

Disposant d'une base de données conséquente de mesures systématiques de 46 espèces d'HCNM pendant 10 ans, il s'agira de mettre en œuvre et d'adapter des outils d'analyse de données appropriés pour répondre à ces objectifs.

Le premier chapitre de ce mémoire regroupe des éléments bibliographiques sur le thème des HCNM. Il s'agira de présenter les différentes origines des HCNM et les facteurs influençant la concentration de ces espèces dans l'atmosphère. Les méthodes de caractérisation des teneurs comme les analyses descriptives ou les modèles sources-récepteurs seront présentées.

Le deuxième chapitre de ce mémoire décrit les méthodes de mesure des HCNM utilisées dans le cadre du dispositif MERA, du prélèvement à l'analyse. Les performances de ces méthodes sont évaluées notamment en ce qui concerne l'incertitude de mesure, élément requis pour l'utilisation d'un modèle récepteur. En outre, le programme de mesure comprend un volet assurance qualité qui permet de garantir la qualité des données exploitées.

Le chapitre suivant est consacré à l'application sur ces données de différentes méthodes descriptives de manière à étudier le comportement spatio-temporel des HCNM. Il s'agira également de mettre en évidence certaines caractéristiques des sources pouvant avoir un impact sur les concentrations mesurées en zone rurale.

L'application d'un modèle sources-récepteur fera l'objet du quatrième chapitre. Ce type de modèle permet de mettre en évidence les associations d'espèces afin d'identifier des profils de sources pouvant contribuer aux concentrations mesurées sur le site récepteur. L'application de ce type de modèle sur des sites ruraux, éloignés des sources, à des espèces réactives constitue une nouvelle approche qui nécessitera un apport méthodologique et une étude de sensibilité des résultats.

Après avoir identifié les signatures de sources contribuant aux concentrations en HCNM mesurées en zone rurale, le cinquième chapitre aura pour objectif de localiser les principales zones d'influence ayant un impact significatif sur les trois sites du dispositif MERA. L'application du modèle récepteur orienté permettra de distinguer ces principales zones pour les comparer aux inventaires d'émission. Une amélioration de la méthode existante sera proposée pour prendre en compte la réactivité des espèces étudiées.

CHAPITRE 1 : LES HCNM DANS L'ATMOSPHERE

La distribution des composés organiques volatils dans la troposphère résulte de la combinaison entre les processus de physico-chimiques de production ou de destruction et les processus de mélange qui viennent disperser et transporter les composés (Académie des Sciences, 1993). Cette première partie présente un état des lieux des principales connaissances de cet ensemble de facteurs pour servir de base d'interprétation aux résultats des traitements développés dans les parties suivantes. Elle consistera également à présenter les choix d'outils d'analyse utilisés pour répondre aux objectifs de ces travaux de recherche.

1 Généralités

1.1 Définition

Un composé organique est une espèce chimique contenant au moins un atome de carbone et une ou plusieurs des entités chimiques suivantes : l'hydrogène, les halogènes, l'oxygène, le soufre, le phosphore, le silicium ou l'azote et à l'exception des oxydes de carbone, des carbonates et bicarbonates organiques (directive du 11 Mars 1999).

Un Composé Organique est dit Volatil (COV) s'il a une tension de vapeur supérieure à 13 Pa dans les conditions ambiantes (20°C et 101325 Pa). Il présente un temps de séjour atmosphérique suffisamment long pour pouvoir participer à des réactions photochimiques (Rapport de l'Académie des Sciences, 1993). Le méthane n'est généralement pas considéré dans cette famille en raison de sa faible réactivité et de la nature de ces sources d'émissions. Dans la suite du document, la famille des composés organiques volatils non méthaniques sera notée COVNM.

Plus de 600 COVNM ont été identifiés. Ils se répartissent en plusieurs familles chimiques comme les alcanes, les alcènes, les aromatiques, les alcynes, les aldéhydes, les cétones, les composés chlorés, les alcools... Les quatre premières familles citées peuvent être regroupées sous le nom de composés HydroCarbonés Non Méthaniques (HCNM). Les aldéhydes et les cétones constituent les composés carbonylés.

1.2 Echelle de concentration

Les HCNM sont donc très nombreux et de nature très diverse, justifiant ainsi une mesure composé par composé et non une mesure des HCNM totaux. Les teneurs mesurées dans l'atmosphère sont :

- De quelques centièmes de ppb^a en zone rurale (Lindskog et al., 1995; Solberg et al., 1996; Hagerman et al., 1997; Roemer et al., 1999; Borbon et al., 2004; Hakola et al., 2006)
- Autour du dixième de ppb en zone urbaine à quelques ppb pour les plus grandes villes (Derwent et al., 2000; Borbon, 2002; Buzcu and Fraser, 2006)
- Jusqu'à plusieurs dizaines de ppb en zone industrielle (Zou et al., 2003)

1.3 Toxicité

Certains HCNM ont un effet sanitaire important sur l'homme avec des manifestations diverses comme des irritations cutanées, oculaires ou respiratoires, des troubles cardiaques, digestifs ou nerveux, ou encore des actions cancérogènes.

Le Tableau I. 1 donne les caractéristiques de toxicité de quelques composés pouvant présenter des concentrations dans l'air ambiant potentiellement dangereuses pour l'individu. Le benzène est parmi les espèces les plus toxiques.

Tableau I. 1: Toxicité de certains HCNM

<i>HCNM</i>	<i>Toxicité spécifique (INRS¹)</i>	<i>VME³</i> <i>(ppm)</i>	<i>VLE⁴</i> <i>(ppm)</i>	<i>Valeur guide moyenne dans</i> <i>l'air ambiant</i>
<i>Benzène</i>	<i>Moelle osseuse, cancérogène (C-1)⁵</i>	<i>1</i>	<i>25</i>	<i>5 µg/m³ / an (Directive Européenne)</i>
<i>1,3 Butadiène</i>	<i>Cancérogène (C-2)</i>	<i>100</i>		
<i>Ethylbenzène</i>		<i>50</i>	<i>100</i>	
<i>Toluène</i>	<i>Tératogène⁶ (C-3)</i>	<i>50</i>	<i>100</i>	<i>0,26 mg/m³ /semaine (OMS²)</i>
<i>Xylènes</i>		<i>50</i>	<i>100</i>	

1 : INRS : Institut national de recherche et de sécurité

2 : OMS : Organisation Mondiale de la Santé

3 : VME – Valeur Moyenne d'exposition, exposition 8h/j pour 40h/semaine, en Europe. Elle vise à protéger des effets dus à une exposition chronique. Source INRS

4 : VLE : Valeur Limite d'Exposition, teneur maximale ne pouvant dépasser 15 minutes, en Europe. Elle vise à éviter les effets toxiques aigus. Source INRS

5 : C-x : substance cancérogène de classe x, suivant la réglementation européenne.

C-1 : substance reconnue cancérogène pour l'homme

C-2 : substance devant être assimilée à une espèce cancérogène pour l'homme (forte présomption)

C-3 : substance préoccupante pour l'homme.

6 : Tératogène : composé susceptible de provoquer des malformations

1.4 Réglementation

Au niveau international, la France s'est engagée, à travers divers protocoles internationaux, à réduire ses émissions en HCNM (plus généralement en COV).

C'est le phénomène des pluies acides qui constituait le souci environnemental majeur dans les années 1970-1980 et qui a conduit à l'établissement de la Convention internationale de Genève en 1979 sur la pollution atmosphérique transfrontière. Cette

^a ppb : une partie par milliard, soit 10⁻⁹ en concentration moléculaire

convention est le premier traité multilatéral dans le domaine de la pollution atmosphérique prenant en compte les phénomènes transfrontaliers.

Dès son origine, la Convention de Genève s'est attachée à promouvoir le développement de travaux scientifiques sur les effets des polluants de l'air et l'élaboration de politiques de prévention. L'objectif était, en complément des mesures d'urgence, de contribuer au développement des connaissances nécessaires à l'élaboration d'autres mesures appropriées. Cette convention est à l'origine de l'instauration du protocole EMEP et de plusieurs autres protocoles en relation avec les polluants et leurs effets dont deux concernent les COV :

- Le protocole de Genève en 1991 fixant un objectif de réduction des émissions en France de 30% entre 1988 et 1999
- Le protocole de Göteborg en 1999 fixant les réductions des émissions pour les COV en France de 40% d'ici à 2010.

Plusieurs directives européennes concernent les COV :

- La directive IPPC (Integrated Pollution Prevention and Control) : En application de cette directive, les limites d'émission doivent être fixées dans les autorisations d'exploiter et un registre européen des émissions de polluant est créé.
- La directive solvant (99/13/CE), fixe des valeurs limites à l'émission pour les activités et les installations concernées. Elle est transcrite en droit français par modification de l'arrêté du 2 février 1998.
- La directive sur l'incinération des déchets (2000/76/CE) concerne les émissions de polluants notamment les COV. Cette directive est transcrite par deux arrêtés du 20/09/2002.
- La directive relative aux plafonds nationaux d'émissions (National Emissions Ceilings – NEC 01/81/CE). Elle vise à limiter les émissions de polluants acidifiants, eutrophisants et précurseurs de l'ozone troposphérique et fixe des plafonds nationaux d'émissions pour quelques polluants atmosphériques dont les COV : 1050 ktonnes en 2010.
- La directive 96/62/CE concerne l'évaluation et la gestion de la qualité de l'air ambiant. Elle vise notamment à établir des objectifs de la qualité de l'air afin de mieux protéger la santé humaine et environnementale pour 5 polluants réglementés (SO₂, particules en suspension, NO₂, plomb et ozone) et 7 composés ou famille de composés non encore

réglementés (le benzène, le monoxyde de carbone, les Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques, l'arsenic, le cadmium, le nickel, et le mercure).

- Enfin la directive 2000/69/CE concerne des valeurs limites pour le benzène ($5 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en moyenne annuelle) et le monoxyde de carbone.

Au regard de ces directives, seul le benzène est concerné par les objectifs de la qualité de l'air. Les COV sont surtout réglementés s'agissant des émissions en tant que précurseurs d'autres polluants (ozone, particules).

2 Les sources de HCNM

2.1 Les inventaires d'émissions

Les inventaires d'émissions constituent une donnée de base nécessaire pour évaluer la qualité de l'air, comprendre les processus de transport et de transformation des polluants, et estimer l'impact de cette pollution sur la santé et les écosystèmes. Les polluants ne connaissant pas de frontière, les problématiques environnementales comme l'effet de serre, l'acidification ou la pollution photo-oxydante ne se règlent pas à l'échelle d'un seul pays. Les stratégies de réduction des émissions sont le plus souvent internationales, c'est pourquoi il s'est avéré nécessaire de normaliser les procédures d'élaboration des inventaires.

2.1.1 Historique et typologie des inventaires d'émission

Les inventaires spatialisés des émissions atmosphériques apparaissent en Europe dans les années 80. Ils portent aussi bien sur des émissions anthropiques que biogéniques. Ils couvrent alors des zones importantes d'échelle continentale, et sont destinés à la compréhension des phénomènes de transport et à la modélisation à grandes échelles.

Après deux premiers inventaires européens : le projet MAP (Major Air Pollutant) de l'OCDE (Organisation de Coopération et de Développement Economique) et l'inventaire DGXI (Direction général de l'union européenne en charge de l'environnement), le conseil européen a établi le programme CORINE ((Co-Ordination d'Information Environnementale) couvrant notamment la réalisation d'un inventaire coordonné pour 12 états membres de la communauté européenne pour 1985 : l'inventaire CORINAIR1985. Ce projet a notamment permis de développer la nomenclature SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution – for emission source sectors, sub-sectors and activities) pour les secteurs d'activités. Un état de l'art des facteurs d'émission a été réalisé (Default Emission Factor Handbook) et un programme informatique a été développé pour entrer les données pour le calcul sectoriel,

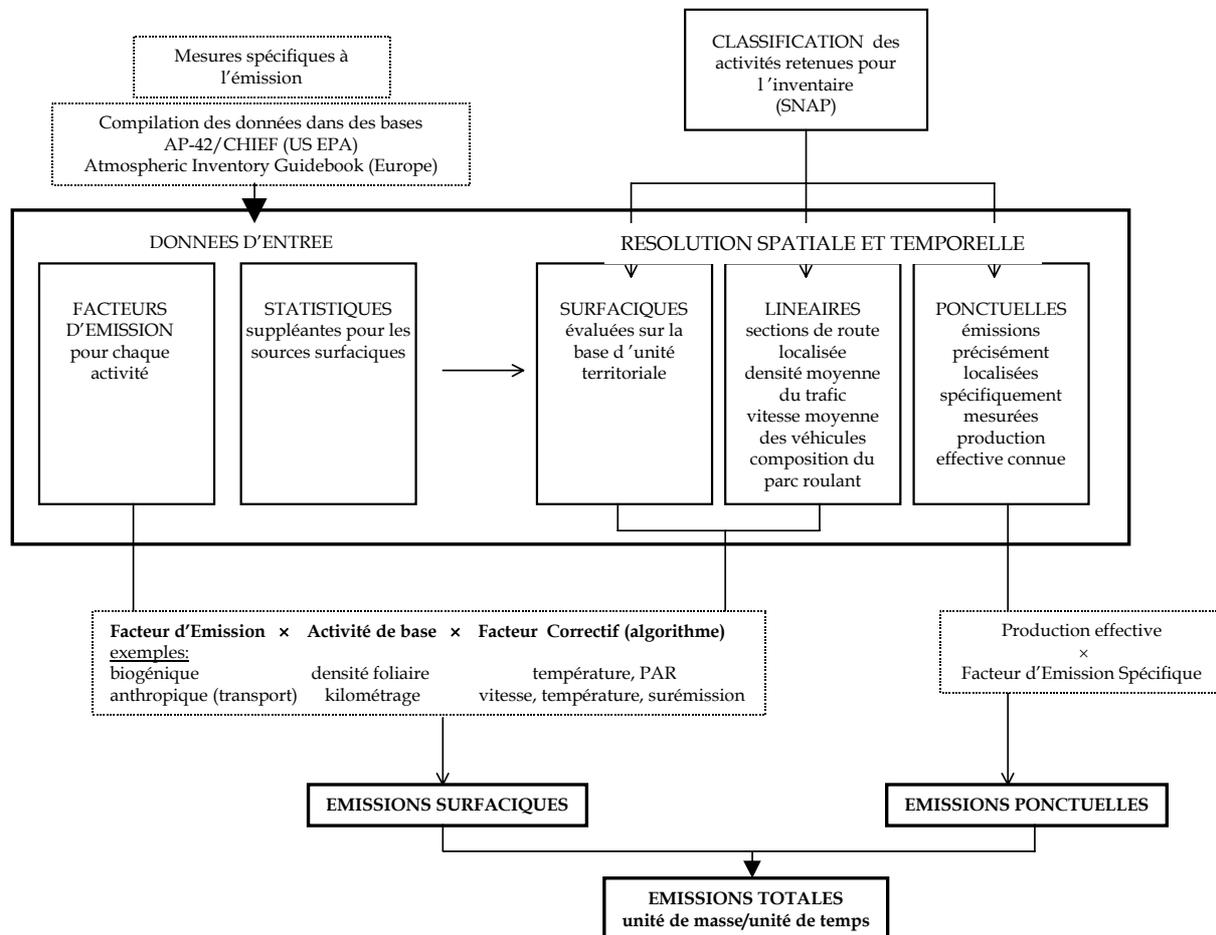
régional ou national des émissions. L'inventaire CORINAIR90 a été mis à jour sur les bases de CORINAIR85 par l'IPCC, l'EMEP et l'OCDE en préparation des inventaires requis par la convention sur la pollution transfrontière. Le programme EMEP a ensuite permis la formation de groupe de travail pour développer encore la méthodologie en liaison avec le programme CORINAIR et aboutir à un guide commun, EMEP/CORINAIR Emission Inventory guidebook publié en 1999 qui a été révisé en 2001.

La précision de ces inventaires reste insuffisante lorsqu'il s'agit de simuler la dispersion de polluants primaires et secondaires à des échelles plus fines. A l'échelle régionale, le Programme Reklip, mené dans le cadre d'une coopération transfrontalière entre la France, l'Allemagne et la Suisse a permis le développement d'une méthodologie de réalisation d'inventaires spatialisés appliquée au fossé Rhénan méridional pour les années 1990 et 1992 (Ponche et al., 2000) et qui sert de base à l'établissement d'inventaires horaires pour la simulation de différents épisodes estivaux de pollution par l'ozone pour l'année 1995 à l'échelle régionale. Les méthodologies se sont encore développées en France avec le programme Escompte (François et al., 2004). L'objectif de cette campagne était d'établir une base de données sur la qualité de l'air dont les spécifications sont les émissions et les mesures de concentrations à haute résolution spatiale et temporelle. La méthodologie se devait d'être explicite pour être appliquée sur d'autres zones d'étude ou étendue à l'ensemble du territoire. L'accent a également été mis sur la procédure de réactualisation de l'inventaire. D'autres cadastres ont ensuite pu être réalisés ou actualisés au niveau régional par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Cela concerne par exemple l'île de France, la Normandie, la Picardie, ou encore le grand Est de la France (Alsace Lorraine, Champagne Ardennes). Ces cadastres font actuellement l'objet d'évaluations au niveau national dans le cadre d'un programme d'Inventaire National Spatialisé (INS).°.

Le CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphériques) est missionné par le Ministère en charge de l'Environnement pour l'élaboration des inventaires d'émission français en ce qui concerne les méthodes et la préparation de leurs évolutions, la collecte et le traitement des données et le contrôle de la qualité. Le Ministère assure la diffusion des inventaires d'émission qui doivent être transmis de manière annuelle à la commission européenne en application des directives notamment l'inventaire relatif à la convention de la Commission Economique pour l'Europe des Nations Unies concernant à la Pollution Atmosphérique Transfrontalière à Longue Distance (CEE-NU CPATLD)

2.1.2 Principe d'élaboration des inventaires d'émission

Un inventaire des émissions de polluants atmosphériques est un ensemble de données concernant : (a) un choix de polluants, une aire géographique, une période de référence, (b) des sources d'émission, (c) des données relatives aux sources : type d'activité, grandeur de l'activité, données techniques (flux d'émission), distribution spatio-temporelle des émissions (Bouscaren and Leygonie, 1989). Les principales caractéristiques des modèles d'émissions seront décrites à partir de la méthodologie européenne d'inventaire EMEP/CORINAIR dont les grandes étapes ont été schématisées sur la Figure I. 1. Le schéma présente les données de base nécessaires comme les facteurs d'émission ou les données d'activité d'un secteur. Le choix de la résolution spatiale et temporelle de l'inventaire dépendra de l'objectif retenu. Pour un secteur d'activité, les émissions surfaciques et ponctuelles devront être considérées.



*PAR : Rayonnement photosynthétique actif

Figure I. 1 : Schéma simplifié de la méthodologie d'inventaire. (Bouscaren and Leygonie, 1989)

Pour relier la multiplicité des sources et les productions effectives de polluants, il est nécessaire de définir quelles catégories de sources seront prises en compte et d'en établir une liste non exhaustive. Cette étape de classification s'appuie sur la nomenclature SNAP définie dans le programme CORINAIR. Cette nomenclature se décompose en trois niveaux de classement. Le Tableau I. 2 présente le premier de ces trois niveaux qui sera utilisé dans la suite du mémoire

Tableau I. 2: Nomenclature SNAP (Selected Nomenclature for Atmospheric pollution) (SNAP 97 version 1.0 du 20.03.98 source CITEPA)

- 01 Combustion dans les industries de l'énergie et de la transformation de l'énergie
- 02 Combustion hors industrie
- 03 Combustion dans l'industrie manufacturière
- 04 Procédés de production
- 05 Extraction et distribution de combustibles fossiles ou d'énergie géothermique
- 06 Utilisation de solvants et autres produits
- 07 Transport routier
- 08 Autres sources mobiles et machines
- 09 Traitement et élimination des déchets
- 10 Agriculture et sylviculture
- 11 Autres sources et puits

Les données d'inventaires d'émissions au niveau européen sont disponibles sur le site internet de EMEP/CEI (Centre on Emission Inventories and Projections <http://www.emep-emissions.at>). L'extraction peut se faire par année, par pays, par secteur SNAP, par type de polluants et spatialisée sur une grille de 0,5°x0,5° de dimension de maille.

2.1.3 Typologie des inventaires concernant les COVNM

Pour la France, une enquête du CITEPA sur les substances couvertes par les inventaires (Rivière, 2000) montre que la prise en compte de la spéciation des COVNM est peu considérée. Ces inventaires proposent généralement une quantification des émissions par grand secteur d'activité et pour la totalité des COVNM émis. Les inventaires par espèce commencent à apparaître dans les inventaires à haute résolution à échelle régionale. Cette spéciation est d'autant plus pertinente que la quantité de COVNM émise aura un impact potentiellement différent selon la nature des espèces émises, leur réactivité, leurs effets sur la santé ou sur les écosystèmes.

Les sources, de COVNM en particulier, sont classées en sources ponctuelles, surfaciques et linéaires. Elles sont traitées individuellement ou collectivement. L'approche individuelle s'applique aux grandes sources ponctuelles (sites industriels) dont les émissions sont généralement localisées et très souvent mesurées. L'approche collective, plus délicate,

s'applique aux sources surfaciques et linéaires, aux émetteurs moins importants, diffus et disséminés (utilisations de solvants, véhicules du transport routier, sources biogéniques).

Un grand nombre de facteurs contrôle les émissions de COVNM et explique leur grande variabilité à l'échelle de l'heure, de la journée ou des saisons. Selon une enquête du CITEPA la plupart des inventaires (60% des inventaires en France) sont intégrés sur une base annuelle (Rivière, 2000).

Le facteur d'émission est à la base de l'inventaire (Passant, 1995). Il relie l'émission d'un polluant donné à la grandeur de l'activité générant l'émission. Par exemple, les émissions de COVNM à l'échappement automobile sont exprimées en masse de COV émis par kilomètre parcouru. L'origine des facteurs d'émission est très diverse et les conditions de détermination ne sont pas toujours connues. Les facteurs d'émission sont généralement dérivés de mesures directes à la source sur site ou en laboratoire. Leur transposition d'une situation à une autre s'avère délicate et très incertaine.

2.1.4 Incertitude des inventaires

Les incertitudes sur les données d'inventaires d'émissions sont très variables suivant les sources et les polluants considérés. L'évaluation est complexe car les incertitudes sur les données de base n'existent pas ou au mieux restent subjectives. L'utilisation des données dans les modèles et l'enjeu associé à ces données conduisent à développer l'estimation quantifiée des incertitudes, cela reste une activité encore en pleine évolution.

Pour le moment l'incertitude est considérée faible (autour de 5%) pour les gaz/sources pour lesquels il est possible de recouper avec des bilans matières notamment pour le SO₂ ou le CO₂. En revanche, les incertitudes sont largement plus élevées pour les polluants dont les émissions dépendent des conditions opératoires. Elles peuvent être de l'ordre de 20% pour les NO_x et de 30 à 100% pour les COVNM, le CO ou les particules (OMINEA, 2008).

2.1.5 Inventaire d'émissions des COVNM par secteur d'activité

La Figure I. 2 présente l'évolution des émissions issues de l'inventaire EMEP des émissions de COVNM pour différents secteurs d'activité classés par niveau SNAP (Selected Nomenclature for Air Pollution).

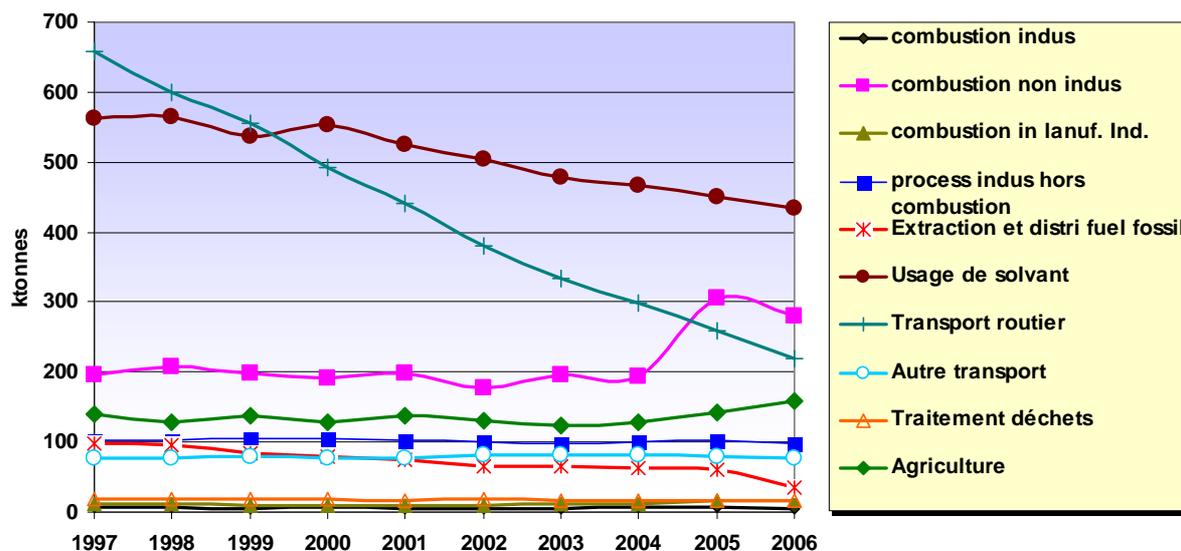


Figure I. 2 : Evolution des émissions de COVNM en France de 1997 à 2006 (source EMEP)

Les émissions de COVNM en France ont globalement diminué de 29% entre 1997 et 2006. Les émissions de COVNM représentent 1336 Ktonnes en 2006. La répartition par secteur d'activité a fortement évolué ces dernières années. En 1990, le secteur du transport routier prédominait largement avec 38% des émissions totales alors qu'en 2006, c'est le secteur résidentiel/tertiaire qui arrive en tête avec 32% des émissions (CITEPA, 2008). Le transport routier ne contribue plus qu'à hauteur de 16%.

Les baisses les plus importantes ont été particulièrement marquées :

- dans le secteur routier suite à l'équipement en pots catalytiques des véhicules routiers depuis 1993.
- dans l'industrie manufacturière par l'utilisation de produits à teneur plus faible en solvant et grâce aux évolutions de certains procédés.
- pour la transformation de l'énergie grâce aux progrès dans le stockage et la distribution des carburants

Les sources biogéniques contribuent également aux émissions. Une faible part est incluse dans le secteur de l'Agriculture, mais la plus grande partie provenant du couvert végétal national (de 1200 à 1500 ktonnes par an) n'est pas prise en compte dans l'inventaire EMEP.

La Figure I. 3 présente une comparaison entre les émissions françaises et les émissions dans les pays limitrophes. L'Allemagne et la France sont les principaux émetteurs de COVNM en Europe. La France est caractérisée par une contribution plus importante des

émissions du secteur « Combustion non industrielle » lié en grande partie au chauffage résidentiel. La catégorie « Usage de solvant » reste le secteur prépondérant au niveau européen.

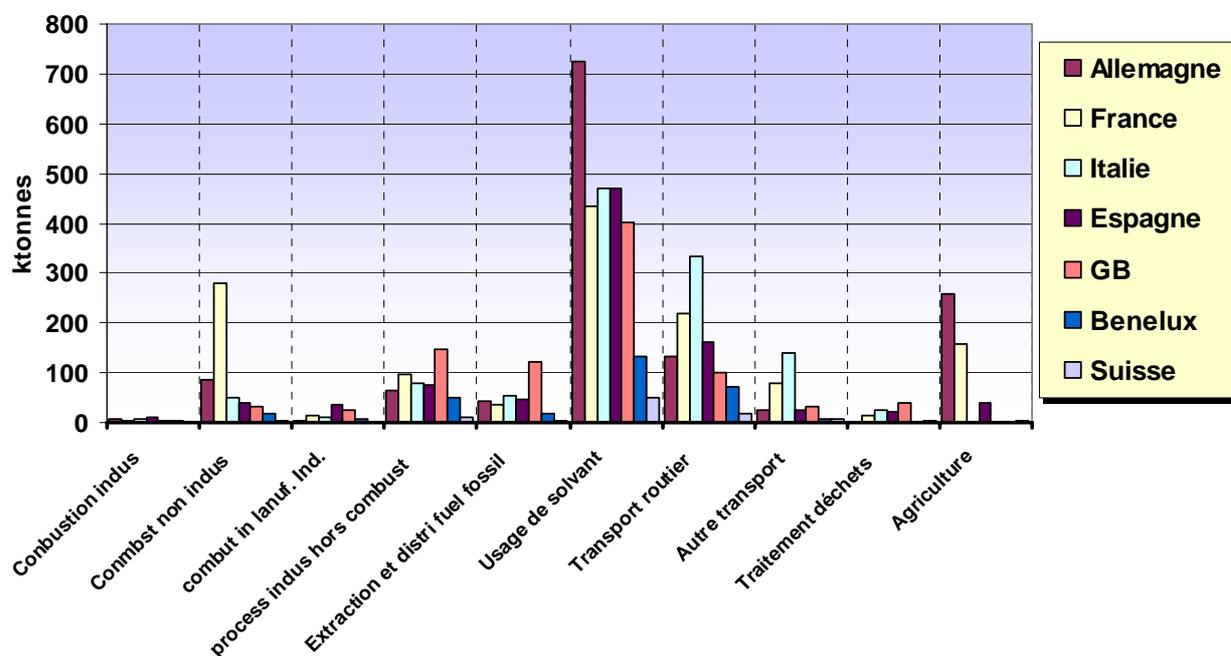


Figure I. 3 : Emissions de COVNM dans l'air en 2006, par secteur d'activité, en France et dans les pays limitrophes (Source EMEP)

2.2 Les profils d'émissions

Un profil d'émission est une estimation de la composition massique (% masse) en COVNM d'un mélange de gaz émis.

2.2.1 Les profils de combustion

Les composés majeurs de la combustion complète de combustibles fossiles sont le dioxyde de carbone et l'eau. En pratique, les processus de combustion sont incomplets. Les raisons sont le caractère généralement pauvre des mélanges air/carburant, la quantité d'oxygène étant inférieure à la stœchiométrie, ou une mauvaise combinaison du mélange air/carburant dans la zone de combustion. Cette combustion incomplète conduit à la formation de monoxyde de carbone (CO), intermédiaire à la formation finale en CO₂ de la matière carbonée, de COVNM et de particules. Les COVNM retrouvés dans les émissions sont constitués à la fois d'une fraction partiellement oxydée (composés carbonylés), d'une fraction non oxydée (alcane, aromatiques) composante du combustible, et d'une fraction obtenue suite aux réactions de combustion (alcènes, alcynes, aromatiques).

Les installations de combustion regroupent non seulement les grands foyers de combustion industrielle et les centrales de chauffage urbain mais aussi les chaudières des secteurs tertiaire et résidentiel. Dans le secteur industriel et celui du réseau de chauffage urbain, les COVNM sont émis en faible quantité lors de la combustion d'énergie fossile (CITEPA). En revanche, la combustion non industrielle associée à la fonction de chauffage résidentiel représente 21%, en 2006, des émissions totales nationales.

Le profil d'émission propre au chauffage résidentiel est présenté dans le Tableau I. 3 suivant le type de combustible (Passant, 2002). Un profil mixte est également proposé (GEMENIS).

Lors de la combustion du bois, des quantités significatives d'alcènes et de composés aromatiques sont rejetées dans l'atmosphère. Au contraire, la composition des profils « fuel » et « gaz » indique la présence d'une fraction imbrûlée importante avec des quantités significatives d'alcanes, de formaldéhyde, de benzène et de toluène.

Les émissions de COVNM par les installations de combustion ont un caractère ponctuel dans le cas des grandes installations de combustion ou surfacique dans le cas des plus petites installations du fait de leur dissémination. Elles sont a priori étroitement liées aux besoins énergétiques. Les émissions associées au chauffage résidentiel sont plus marquées en hiver.

Tableau I. 3 : Les composés majoritaires des profils d'émission du « chauffage résidentiel » suivant le type de combustible (Passant, 2002^a et GENEMIS^b)

Composé	% massique			profil mixte ^b
	combustion de gaz ^a	combustion de fioul ^a	combustion de bois ^a	
1-butène		5,39	1,06	
1-pentène		1,05		
acétylène				9,73
éthane		13,78	12,28	19,00
éthylène		7,92	38,67	37,51
iso-butane		0,97	0,21	0,08
n-butane	33,90	0,97		0,29
n-pentane	23,73	6,55		
propane	15,25		3,23	7,59
propène		3,70		7,06
benzène	15,25	6,19	44,56	13,28
étnbenzène				
m+p-xylène		0,96		1,37
n-heptane		22,47		
n-hexane	3,39			
toluène	8,47	29,74		4,08

2.2.2 Les émissions liées à l'automobile

Le secteur des transports comptabilise environ 16,4% des émissions de COVNM en 2006 (CITEPA). Cette source se décline en deux sous catégories, les émissions liées à l'échappement automobile et les émissions liées aux pertes par évaporation de l'essence.

Les émissions de COV dans les gaz d'échappement automobile dépendent de différents paramètres :

- des paramètres intrinsèques aux véhicules : type de véhicule, motorisation, technologie de contrôle des émissions,
- des paramètres relatifs à l'usage des véhicules : maintenance du véhicule, vieillissement,
- des conditions de conduite : vitesse moyenne du véhicule, cinématique du trajet, pente de la route,
- des conditions thermiques : température du moteur, température ambiante.

Les profils d'émission retenus ont été déterminés pour différents types de motorisation (Fontaine and Galloo, 2002). La pondération de ces profils par la fraction de chaque catégorie de motorisation par rapport à l'ensemble du parc roulant français permet d'obtenir un profil automobile représentatif (cf. Tableau I. 4). Il faut noter que les émissions proviennent principalement des véhicules à essence et peu des véhicules diesel.

Tableau I. 4 : Profil d'émission automobile en COV pour le parc roulant français en 2002 (Fontaine and Galloo, 2002)

Composé	% massique	Composé	% massique
éthylène	16,36	135-tmbenzène	1,15
toluène	16,01	123-tmbenzène	1,01
m+p-xylène	9,42	n-heptane	0,91
isopentane	8,07	t-pentène	0,81
benzène	6,90	t-butène	0,79
propène	6,80	isobutane	0,65
acétylène	6,53	isooctane	0,64
124-tmbenzène	4,08	1-pentène	0,62
o-xylène	3,71	c-butène	0,62
éthylbenzène	3,23	n-hexane	0,55
1,3-butadiène	2,49	n-octane	0,51
éthane	1,85	c-pentène	0,46
n-pentane	1,82	isoprène	0,41
n-butane	1,79	propane	0,13
1-butène	1,60	1-hexène	0,09

Les différentes influences sur les niveaux d'émission et la composition des gaz d'échappement automobiles vont dicter la distribution spatio-temporelle des concentrations ambiantes de la majorité des COVNM. Ces émissions seront particulièrement marquées dans les espaces urbains et sur les réseaux routiers à fort trafic. Les températures plus faibles en hiver et l'augmentation des rejets à froid favoriseront des émissions plus importantes en hiver.

Les pertes par évaporation des véhicules représentent généralement 30% (Borbon, 2002) des émissions de COVNM par les transports à l'échelle nationale. Elles dépendent des effets combinés de la température ambiante et de leur volatilité (Guibet, 1997). La volatilité de l'essence est intimement liée à sa formulation. Afin de limiter les pertes estivales par évaporation en raison de températures extérieures plus élevées et de favoriser la vaporisation du carburant rendue plus difficile en hiver au démarrage du moteur (à froid), des modifications saisonnières des caractéristiques de volatilité des essences sont imposées par la réglementation selon les particularités climatiques des pays (Arrêté du 24/01/1994 en France relatif aux caractéristiques des essences sans plomb). Pour répondre à ces spécifications, un enrichissement de la coupe paraffinique et oléfinique légère en C₄-C₅ est opéré au début de l'hiver, notamment en butane et butènes.

Les profils d'émissions présentés dans le Tableau I. 5 montrent que les vapeurs d'essence contiennent en majorité des constituants légers (alcanes en C₄-C₅) et une fraction aromatique (benzène, toluène, xylènes). Les profils d'émission sont très variables. Outre les méthodologies de caractérisation, ces différences s'expliquent déjà par les variations notables de composition des essences selon les fournisseurs. C'est pourquoi le profil présenté est une moyenne des profils de différents auteurs (Harley et al., 1992; Scheff and Wadden, 1993; Scheff et al., 1996; Duffy et al., 1999; Fujita, 2001; Hellen et al., 2003) (cf. :Annexe 1).

Tableau I. 5 : Les 10 composés majoritaires du profil « évaporation essence » (cf. calcul en annexe 1)

Composé	% massique
n-butane	35,81
isopentane	26,26
isobutane	12,25
n-pentane	8,57
propane	3,39
toluène	2,84
n-hexane	1,80
benzène	1,45
trans-2-butène	1,28
m+p-xylène	1,12

2.2.3 Le stockage et la distribution de combustibles fossiles

Les quantités d'hydrocarbures émises par les activités de stockage et de distribution de combustibles fossiles représentent 2,6% (2006) des émissions totales nationales en COVNM.

Les pertes liées à la distribution des essences sont faibles comparativement à celles sur véhicules. Elles ont été réduites par l'imposition de systèmes de récupération des vapeurs dans les stations services et notamment au cours du ravitaillement des véhicules (décret 2001-349 et arrêté du 17/05/01 relatifs à la réduction des émissions de COV dans les stations services d'un débit d'essence supérieur à 3000 m³/an). En terme de composition, les profils des pertes au ravitaillement des véhicules sont assimilés à ceux des pertes par évaporation sur véhicules (cf. :Tableau I. 5). Compte tenu de l'influence de la température sur ce type de source, les émissions seront plus importantes l'été.

La distribution de combustibles gazeux et liquides est faiblement émettrice, du même ordre que les pertes liées à la distribution des essences. Les gaz naturels distribués en France sont essentiellement constitués de méthane. A l'exception du méthane, le gaz naturel est également composé d'éthane et de propane et dans une moindre mesure de butane (Tableau I. 6). Les gaz de pétrole ou gaz de pétrole liquéfiés (butane et propane) livrés à la consommation sont des mélanges (propène, butènes). Les émissions nationales sont peu significatives, en revanche, ces sources, de nature surfacique, sont en grande partie constituées de composés légers à long temps de résidence atmosphérique (éthane, propane, butanes). Elles contribuent aux niveaux de fond élevés de ces composés.

Tableau I. 6: Les composés majoritaires du profil « gaz naturel » (Passant, 2002)

Composé	% massique
éthane	69,09
propane	17,27
n-butane	4,97
isobutane	4,02
n-pentane	1,80
benzène	1,18

2.2.4 L'usage de solvants

L'application de solvants ou l'usage de produits contenant des solvants est une des catégories de sources de COV la plus importante totalisant près de 34,1% (en 2004) des émissions nationales. Les solvants regroupent non seulement les produits dont la fonction principale est la dissolution d'autres substances d'un point de vue physique (nettoyage de pièces d'usinage) mais également les gaz propulseurs dans les bombes aérosols, les agents

d'extraction et de revêtement (protection des pièces). Les activités les plus concernées sont l'application de peinture, l'impression, le dégraissage des pièces métalliques mais aussi les activités domestiques.

La directive européenne 1999/13/CE du 11 mars 1999 relative à la réduction des rejets de solvants réglemente désormais certains secteurs d'activités déjà soumis à des valeurs limites d'émission. L'impact de ces mesures est visible au regard de l'évolution à la baisse des émissions de ce secteur (cf. Figure I. 2).

Le Tableau I. 7 donne le profil moyen de cinq profils d'émission de solvants (Scheff and Wadden, 1993; Fujita et al., 1995; Scheff et al., 1996; Lawrimore and Aneja, 1997; Fujita, 2001). L'usage de solvants couvre non seulement de nombreuses applications mais aussi un large éventail de produits. En conséquence, il apparaît difficile d'appréhender ces sources de manière fiable. Les principales catégories de solvants sont les solvants pétroliers (white spirit, toluène et autres aromatiques), les solvants oxygénés (alcools, esters, glycols, cétones) et les solvants chlorés (trichloroéthylène, perchloroéthylène).

**Tableau I. 7: Profil d'émission en HCNM pour le secteur « usage de solvants »
(moyenne de 5 profils, cf. détail du calcul en annexe 2)**

<u>Composé</u>	<u>% massique</u>
toluène	53,33
n-hexane	12,63
m+p-xylène	12,18
o-xylène	8,05
124-tmbenzène	4,83
étbenzène	4,15
135-tmbenzène	1,88
n-heptane	1,55
n-octane	1,28
benzène	0,11

Compte tenu de la multiplicité des sources rattachées à l'usage de solvants, leur mode d'intervention sur la distribution des COVNM peut être aussi très variable selon les usages et le rythme des activités. Considérées comme des sources de type surfacique, elles peuvent toutefois être ponctuelles suite à des émissions industrielles.

2.2.5 Les procédés industriels

Un nombre important de sources en relation directe avec les procédés industriels a déjà été mentionné à travers notamment les installations de combustion et l'utilisation de solvants. A l'échelle nationale, les procédés de fabrication (hors combustion) représentent

7,2% (2006) des émissions. Les procédés les plus émetteurs appartiennent aux secteurs de la chimie organique (peintures et adhésifs) et de la pétrochimie (raffineries). Compte tenu de leur caractère spécifique, il n'est pas possible de présenter un profil d'émission type.

2.2.6 Les sources naturelles

La France présente l'un des couverts végétaux les plus importants en Europe occidentale. Les forêts et prairies couvrent respectivement 145800 km² (27% du territoire national) et 111980 km² (Source EUROSTAT). C'est donc le pays en Europe présentant les plus fortes émissions biogéniques de COVNM. Elles ont été estimées à 1311 Ktonnes (Simpson et al., 1999) ce qui représente environ 50% des émissions totales nationales en COVNM. Lors de l'étude menée (Simon et al., 2006) dans le cadre du programme ESCOMPTE (field experimentS to CONstrain Models of atmospheric Pollution and Transport of Emissions), les émissions naturelles sur l'aire d'étude de l'Etang de Berre-Marseille ont également été estimées à 50% des émissions totales. La part d'émissions biogéniques a été estimée à 94% de ces émissions naturelles.

Ce sont les forêts qui sont les plus émettrices et en particulier les variétés de chênes qui composent 40% des forêts françaises (Simpson et al., 1999). Les émissions de COV biogéniques couvrent un large spectre de composés. Parmi eux, les plus émis sont l'isoprène (2-méthyl-1,3-butadiène) et les monoterpènes (C₁₀H₁₆) (Rasmussen, 1972). La répartition estimée lors de l'étude ESCOMPTE était de 27% d'isoprène, 50% de monoterpènes et 17% de Composés Organiques Volatils Oxygénés (OVOC) (Simon et al., 2006). Ces espèces sont très réactives et ont des temps de vie atmosphérique courts, de l'ordre de quelques heures (Singh and Zimmerman, 1992). Elles ont un rôle privilégié dans la formation d'ozone.

Les variations spatio-temporelles des émissions biogéniques dépendront des changements des facteurs environnementaux : la température et/ou l'ensoleillement qui varient avec les saisons, la répartition géographique et la nature des espèces émettrices. Les flux significatifs sont observés de mai à octobre, au-delà les émissions étant considérées comme nulles ; les maxima sont observés l'été et la décroissance est amorcée dès le mois d'août (Fuentes and Wang, 1999).

Les émissions naturelles comprennent également les émissions océaniques de COV. Celles-ci ont pour origine une sursaturation de l'eau de mer en hydrocarbures qui engendre un transfert de composés de l'eau de mer vers la couche limite marine (Bonsang et

al., 1988). Les principales espèces émises sont l'éthène et le propène. L'isoprène fait également l'objet de sources océaniques (Broadgate et al., 2004; Liakakou et al., 2007) qui, toutefois, restent faibles par rapport aux sources terrestres.

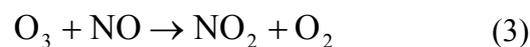
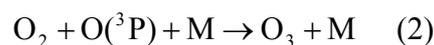
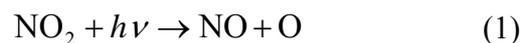
3 Le comportement des HCNM dans l'atmosphère

3.1 Chimie Atmosphérique

Les COV présents dans l'atmosphère subissent principalement des réactions d'oxydation. Les vitesses avec lesquelles ces réactions ont lieu déterminent la durée de vie atmosphérique de ces composés. Les produits de ces réactions sont nombreux, les principaux sont l'ozone (O_3), le dioxyde de carbone, le peroxyacétylnitrate (PAN), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), les peroxydes organiques ou encore les aérosols organiques secondaires.

3.1.1 La formation d'ozone

L'ozone est naturellement présent dans la troposphère. Il se forme par combinaison d'un atome d'oxygène à l'état fondamental $O(^3P)$, produit de la photodissociation du dioxyde d'azote NO_2 aux longueurs d'onde inférieures à 400 nm (1), et d'une molécule de dioxygène O_2 en présence d'un troisième corps M qui stabilise la réaction (2). Le monoxyde d'azote NO issu de la photodissociation de NO_2 par (1) réagit rapidement avec l'ozone pour reformer du NO_2 .



La présence de Composés Organiques Volatils et leur dégradation (4), notamment par le radical OH (noté $\bullet OH$), principal vecteur d'oxydation de l'atmosphère, conduit à la formation d'intermédiaires réactionnels (5) de type radicaux peroxydes $RO_2\bullet$. Ces radicaux peuvent alors oxyder NO en NO_2 (6), concurrençant ainsi la réaction avec O_3 (3) et conduisant à la formation de composés carbonylés et d'un radical hydroperoxyde $HO_2\bullet$ (7). Ce radical $HO_2\bullet$ convertit NO en NO_2 , restituant ainsi $\bullet OH$ (8), capable d'initier une nouvelle chaîne d'oxydation. L'oxydation diurne des COVNM conduit à une production nette d'ozone.

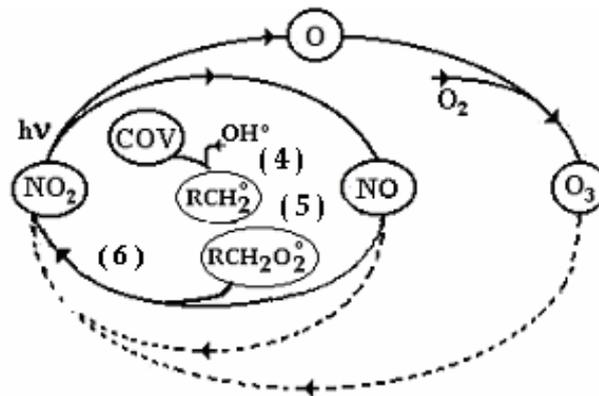
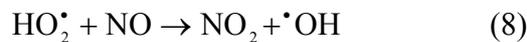
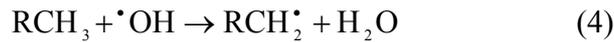
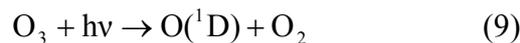


Figure I. 4 : Formation de l'ozone en présence de COV.

La capacité oxydante de l'atmosphère est donnée principalement par le niveau de concentration en radicaux OH. La formation du radical OH peut avoir plusieurs origines.

- La plus commune repose sur la photolyse lente de l'ozone dans l'ultraviolet entre 290 et 320 nm

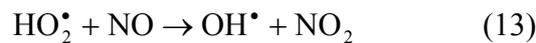
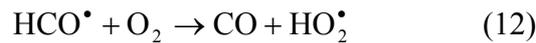
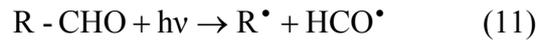


La majeure partie des atomes libres excités $\text{O}({}^1\text{D})$ est neutralisée, par suite de collision avec d'autres molécules et retourne à l'état fondamental $\text{O}({}^3\text{P})$. L'interaction de la fraction non stabilisée avec les molécules d'eau atmosphériques conduit à la formation du radical hydroxyle :



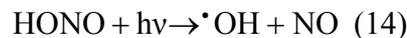
La présence quasi généralisée d'ozone et de vapeur d'eau dans l'atmosphère induit une omniprésence du radical OH (Ehhalt, 1994). En outre, son intervention catalytique dans les mécanismes d'oxydation des molécules organiques présentées précédemment lui permet de maintenir des concentrations diurnes typiquement de l'ordre de 10^6 molécule. cm^{-3} dans la troposphère. Ces deux caractéristiques font de ce radical la principale voie de dégradation d'un très grand nombre de constituants atmosphériques.

- Une autre source importante de génération des radicaux OH résulte de la photolyse des aldéhydes qui sont à la fois des polluants primaires émis principalement par les gaz d'échappement automobile et des produits secondaires de dégradation d'un grand nombre de COV. Cette photodissociation suit le schéma réactionnel suivant :



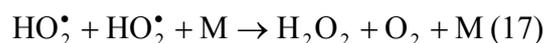
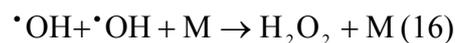
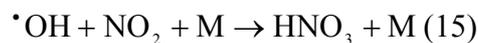
Par ailleurs les aldéhydes sont directement impliqués dans les mécanismes de formation d'espèces oxydantes particulières comme le nitrate de peroxyacétyle (PAN : CH₃-CO-O₂-NO₂). Du fait de son instabilité thermique, il peut jouer le rôle de réservoir de NO_x et d'activateur de la formation d'ozone (Grosjean et al., 1994).

- Enfin, la troisième source de $\cdot OH$ provient de la photodissociation de l'acide nitreux HONO (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986; Stemmler et al., 2006).



L'acide nitreux est formé à partir de la réaction en phase hétérogène entre le NO₂ et H₂O ou encore par réaction entre les $\cdot OH$ et NO.

Les radicaux OH peuvent disparaître de l'atmosphère par différentes réactions de terminaison. Les principaux puits des radicaux sont les réactions mutuelles entre radicaux suivant le schéma réactionnel suivant :



La réaction (15) est très rapide et reste la principale voie de piégeage des radicaux en atmosphère riche en NO₂ (Académie des Sciences, 1993; Aumont, 1994).

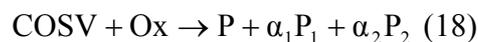
Le niveau des teneurs en oxydes d'azote qui, en favorisant certaines réactions de terminaison plutôt que d'autres, orientent donc le sens global des mécanismes vers une production ou au contraire une destruction d'ozone. Les conditions favorables de formation d'ozone peuvent être appréhendées par l'étude du rapport COVNM/NO_x.

Ainsi, dans le cas de zones rurales, la formation d'ozone est favorisée du fait de faibles concentrations en NO_x fluctuant entre quelques dizaines de ppt^b et quelques ppb. Les processus de conversion des radicaux (15) restent faibles, c'est plutôt la voie d'oxydation de NO (8) qui est privilégiée et qui conduit à entretenir la formation de radicaux OH. De plus, la concentration en COV peut être importante, notamment pour les espèces biogéniques qui vont être oxydées (4) pour produire des radicaux RO₂[•] conduisant à la formation ultérieure d'ozone.

A l'attaque des COV par [•]OH (voie d'oxydation principale pendant la journée), s'ajoutent d'autres voies d'oxydation : l'ozonolyse d'une part qui peut être importante pour les hydrocarbures insaturés (alcènes et terpènes) et l'oxydation par le radical NO₃[•] d'autre part (pendant la nuit) qui touche principalement les alcènes.

3.1.2 La formation d'aérosols organiques secondaires

Les réactions d'oxydation des espèces organiques peuvent conduire à la formation d'espèces de plus en plus fonctionnalisées, fortement polarisées et à pression de vapeur saturante plus faible. Ce sont les composés organiques semi-volatils (COSV) qui peuvent facilement condenser et prendre part à la formation d'aérosols organiques. Le schéma de réaction d'oxydation suivante peut être considéré :



Où Ox représente les oxydants [•]OH, O₃ ou HNO₃, P₁ et P₂ des COSV, α₁ et α₂ les coefficients stœchiométriques (Sportisse, 2008). Les composés d'origine biogénique comme les terpènes ou les limonènes et les composés aromatiques d'origine anthropique sont des précurseurs de ce type de réaction.

^b : 1 ppt = 10⁻³ ppb

3.1.3 Durée de vie des HCNM

La durée de vie d'une espèce détermine l'échelle de temps et donc l'échelle spatiale de l'impact sur l'environnement. Ce paramètre est un élément important à prendre en compte dans l'interprétation des données, et permet, comparativement à la durée du transport, d'estimer la distance potentielle de la source au site récepteur.

L'équation cinétique de production-consommation d'une espèce X_i (Sportisse, 2008) peut s'écrire :

$$\frac{d[X_i]}{dt} = P_i - L_i[X_i] \quad (\text{Eq. 1})$$

P_i et L_i sont respectivement les termes de production et de consommation de l'espèce i .

En considérant P_i et L_i constants, la solution peut être écrite comme suit :

$$[X_i](t) = \left([X_i](0) - \frac{P_i}{L_i} \right) e^{-L_i t} + \frac{P_i}{L_i} \quad (\text{Eq. 2})$$

Par définition, la durée de vie de l'espèce X_i correspond au temps τ_i au bout duquel la concentration initiale de l'espèce est divisée par $e=2,718$. τ_i s'écrit alors :

$$\tau_i = \frac{1}{L_i} \quad (\text{Eq. 3})$$

En considérant principalement l'oxydation par le radical OH, leur durée de vie dans l'atmosphère est donc liée, en première approche, à la constante de vitesse de leur réaction avec ce radical. Le terme de consommation L_i associé à l'oxydation par le radical OH est $k_i[\bullet\text{OH}]$ avec k_i la constante cinétique d'oxydation de l'espèce i par $\bullet\text{OH}$, ce qui conduit à la relation suivante :

$$\tau_i = \frac{1}{k_i[\bullet\text{OH}]} \quad (\text{Eq. 4})$$

La durée de vie dépend donc :

- de la réactivité propre de l'espèce
- de la température, en général, la réactivité des espèces augmente avec la température (Loi d'Arrhenius)
- de la capacité d'oxydation de l'atmosphère déterminée essentiellement par la concentration en radicaux hydroxyle OH

Les durées de vie dans l'atmosphère présentées pour quelques HCNM dans le Tableau I. 8 (liste plus complète en Annexe 3), peuvent aller de quelques heures pour les plus

réactifs (isoprène) à plusieurs dizaines de jours pour les plus stables (éthane). Elles sont déterminées à partir des constantes cinétiques d'oxydation des HCNM par $\cdot\text{OH}$ (Atkinson and Arey, 2003).

Tableau I. 8 : Constante de vitesse de réaction avec le radical OH et durée de vie atmosphérique des principaux HCNM

Espèces	K_{OH} ($10^{-12}\text{cm}^3\cdot\text{molécule}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)	Durée de vie (Jours)
	Atkinson and Arey (2003)	$[\cdot\text{OH}]=1\cdot 10^6 \text{ molécules}\cdot\text{cm}^{-3}$
isoprène	100.0	0.12
13-butadiène	66.6	0.17
propène	26.3	0.44
o-xylène	13.6	0.85
éthylène	8.5	1.36
octane	8.1	1.43
ethylbenzène	7.0	1.65
propyne	5.9	1.96
toluène	5.6	2.06
hexane	5.6	2.06
pentane	3.8	3.05
butane	2.4	4.90
isobutane	2.1	5.46
benzène	1.2	9.49
propane	1.1	10.62
acétylène	0.9	12.86
éthane	0.3	45.04

3.2 Processus de dépôt et d'adsorption

Le dépôt sec ou humide des COV et leur partage entre la phase gazeuse et particulaire sont moins bien renseignés. Le dépôt humide concerne l'incorporation des substances organiques dans les pluies (lessivage) ou dans les gouttelettes de nuages. Ces processus qui ne peuvent être associés qu'aux composés solubles sont d'autant plus importants que la masse molaire du composé augmente. Ce processus reste très limité pour la fraction légère étudiée.

Les COV peuvent également s'adsorber sur des aérosols. Les aérosols carbonés sont généralement constitués d'hydrocarbures lourds. Parmi eux, figurent les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP). Les aldéhydes peuvent être aussi captés efficacement par

les aérosols aqueux du fait de leur grande solubilité. Enfin, l'aérosol peut comporter une composante naturelle liée aux émissions de monoterpènes ($C_{10}H_{16}$) par la végétation.

Ces différentes voies d'évolution physico-chimiques des COV et leur importance relative détermineront les temps de vie atmosphériques des différents composés et leur impact sur l'environnement, notamment en termes de concentrations résultantes. La distribution des polluants et des COV en particulier résulte non seulement des processus physico-chimiques de destruction évoqués mais aussi des processus de mélange qui viennent disperser et transporter les composés.

3.3 Processus de transport

3.3.1 Transport horizontal

Dans le cas des transports horizontaux ou d'advection, il faut distinguer le transport à grande échelle ou longue distance, le transport à l'échelle synoptique et les régimes de vents particuliers, notamment les régimes de brises induits par les contrastes thermiques (par exemple entre la mer et la terre ou entre un îlot urbain et la campagne).

La circulation horizontale est déterminée par la situation météorologique, en particulier le champ de pression partiellement responsable du champ de vent. La vitesse du vent augmente avec le gradient de pression entre anticyclone (zone de haute pression) et dépression (zone de basse pression). Dans la couche limite atmosphérique, proche de la surface de la Terre, les différents obstacles constituent une « couche de frottement » qui ralentit la vitesse du vent et créent des turbulences. En outre, le « profil » de vitesse du vent est différent le jour ou la nuit. Le jour, les courants de convection thermique ramènent rapidement au sol l'air qui se déplace en altitude, renforçant ainsi les vents de surface. Par contre, la nuit, la convection thermique plus faible accentue les vents d'altitude.

3.3.2 Diffusion verticale

Le transport des polluants dans la basse troposphère est fortement conditionné par les caractéristiques thermiques et dynamiques de la couche limite atmosphérique (CLA) qui est définie comme la partie inférieure de la troposphère, placée au voisinage immédiat de la surface et dont les propriétés sont directement affectées par cette présence. Allant du sol à environ 2 km d'altitude, elle reçoit directement l'ensemble des émissions polluantes et assure leur dispersion et leur transport. Elle est composée de deux parties :

- la couche de surface, en contact avec le sol, où les flux turbulents de chaleur ou de quantité de mouvement sont considérés uniformes avec l'altitude. Elle représente environ 10% de la CLA
- la couche de mélange ou couche d'Eckman. Dans cette région, la structure du vent est influencée à la fois par le frottement de l'air sur la surface terrestre, par la stratification thermique de l'air et par la force de Coriolis.

La partie haute de la troposphère est, quant à elle, moins turbulente de par sa stabilité thermique et s'appelle l'atmosphère libre. L'évolution de l'état de stabilité de la CLA est déterminée par le rayonnement solaire et la meilleure conductivité thermique du sol par rapport à l'atmosphère.

- De nuit, le refroidissement de la surface terrestre par rayonnement est plus rapide que l'atmosphère. La CLA est dite stable et est constituée de deux parties :
 - la couche limite stable, de l'ordre de quelques dizaines de mètres à quelques centaines de mètres (son épaisseur et son degré de stabilité thermique augmentent au cours de la nuit). La couche limite stable est également appelée couche d'inversion nocturne lorsque les effets de stabilité sont générés pendant la nuit. La zone de transition dans laquelle le gradient thermique est positif correspond à la première inversion de température. Le mélange est peu turbulent et les polluants émis s'accumulent dans ce faible volume. La couche limite stable se rencontre essentiellement dans les milieux ruraux au cours de la nuit. L'activité anthropogénique des villes libérant suffisamment de chaleur pour que la CLA reste en situation plus ou moins stable.
 - la couche résiduelle, comprise entre la couche limite stable et l'atmosphère libre. Elle correspond à ce qui subsiste de la couche de mélange diurne après le coucher du soleil. La turbulence en son sein tend à devenir isotrope. Elle est indépendante des effets du sol et n'est entretenue que par les contraintes de cisaillement induites par le vent.
- De jour, le réchauffement croissant du sol est plus rapide que celui de l'atmosphère. Cette convection thermique conduit à des turbulences qui détruisent progressivement l'inversion nocturne. Ces mouvements se poursuivent jusqu'à atteindre vers le milieu de la journée la limite supérieure de la CLA. La CLA est dite alors instable, la dispersion des polluants est favorisée. Elle est constituée de trois parties :
 - la couche de surface, de l'ordre de 100m de haut, représente alors 5 à 10% de la CLA,
 - la couche de mélange, de l'ordre du kilomètre, représente quant à elle 35 à 80%,

- la zone d'entraînement de l'ordre de 10 à 40% de l'épaisseur totale de la CLA

En haut de la couche de mélange, l'inversion thermique détermine la couche d'entraînement qui est la limite entre la couche de mélange et la troposphère libre. Les masses d'air chaudes ascendantes qui viennent de la couche de mélange peuvent dépasser légèrement la zone d'inversion avant de replonger dans la couche de mélange, provoquant ainsi l'entraînement de masses d'air de l'atmosphère libre dans la CLA (Sportisse, 2008). Ce phénomène a pour conséquence l'introduction de polluants à longue durée de vie transportés sur de longues distances dans l'atmosphère libre.

Avec la descente du soleil sur l'horizon, les turbulences perdent en intensité et, dès la tombée de la nuit, l'inversion nocturne est rétablie.

Enfin, des modifications significatives des critères thermodynamiques des masses d'air peuvent être apportées par les caractéristiques locales d'un site telles que les propriétés du sol : relief ou encore la couverture végétale. Les effets engendrés par les contextes locaux sont de deux ordres :

- l'influence dynamique, liée à la perturbation de l'écoulement des flux d'air selon la rugosité du terrain (courants ascendants en zone montagneuse)
- l'influence thermique, due à des différences locales d'échauffement (brise de mer ou de terre, brise de campagne).

3.3.3 Transport longue distance des polluants

Les principaux parcours suivis par les masses d'air pour le transport des polluants sur de longues distances se produisent principalement au niveau de la troposphère libre. A haute altitude, le transport est plus rapide et les températures plus basses qu'à basse altitude. Les polluants ont donc des durées de vie plus longues. Les polluants injectés dans la troposphère libre (par convection) ont donc des impacts à grande échelle. Comme le montre la Figure I. 5 (Forster et al., 2005), l'Europe est principalement influencée par des flux en provenance de l'Amérique du Nord, et dans une moindre mesure, l'été et sur le bassin méditerranéen, par des flux d'est en provenance de l'Asie (Lawrence et al., 2003). En plus de ces différents flux en haute altitude, les polluants peuvent être transportés directement dans la CLA océanique, du nord de l'Amérique à l'Europe (Li et al., 2002). L'exportation européenne de polluants se produit surtout à basse altitude vers l'Asie, vers l'Afrique du Nord et vers les régions arctiques (Duncan and Bey, 2004).

Des travaux ont mis en évidence la contribution de ce type de transport aux concentrations en ozone observées en Europe. Si les teneurs de pointe en ozone liées à la production à l'échelle locale diminuent, les niveaux de fond ont, par contre, tendance à augmenter en raison du transport intercontinental de l'ozone produit de manière croissante sur d'autres continents (Derwent et al., 2004).

S'agissant des HCNM, le transport à longue distance concerne les polluants à longue durée de vie comme l'éthane ou le propane. Les masses d'air océaniques en provenance de l'Amérique du Nord traversent rapidement l'océan Atlantique à basse altitude et peuvent contribuer aux teneurs observées en France (Boudriès, 1994).

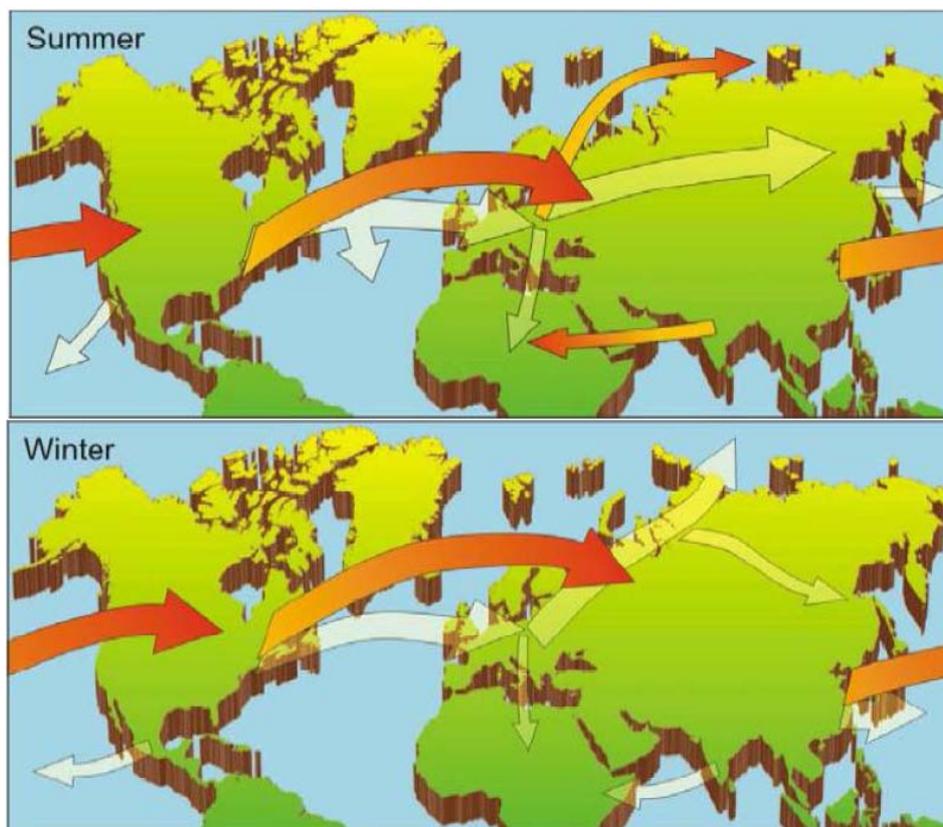


Figure 1.5 : Schéma des différents flux intercontinentaux de polluants pour l'hémisphère nord - Flèches oranges, transport dans la troposphère libre, flèches blanches transport dans la CLA (Forster et al., 2005)

4 Méthodes de caractérisation des sources de HCNM

La section précédente montre que les grandes sources d'HCNM sont bien identifiées mais que de nombreux paramètres d'influence intervenant à différentes échelles de temps et d'espace peuvent influencer les niveaux et la composition des émissions. Il semble complémentaire d'améliorer la connaissance du comportement des HCNM en reliant les mesures sur des sites récepteurs aux sources de ces espèces. Ce paragraphe présente des outils d'analyse de données pouvant répondre à cet objectif.

4.1 Analyse statistique des données

4.1.1 Analyse descriptive des données

En première approche, l'analyse statistique descriptive des données permet de dégager les principales caractéristiques des observations, les niveaux moyens, les profils chronologiques, la distribution des valeurs, la comparaison entre les sites... Outre les indicateurs usuels, des outils pourront être utilisés pour synthétiser l'information ou mettre en exergue certaines caractéristiques. Parmi ces outils les **boîtes à moustaches** sont couramment utilisées. Leur élaboration et leur signification sont précisées en Annexe 4.

Une **Fonction de Probabilité Conditionnelle (CPF)** est une rose de pollution plus élaborée qui permet d'identifier les secteurs de provenance de masses d'air associés à de hautes concentrations en un polluant (Ashbaugh et al., 1985). La CPF est définie suivant la relation suivante :

$$CPF = \frac{m_{\theta}}{n_{\theta}} \quad (\text{Eq. 5})$$

- m_{θ} est le nombre d'observations dans un secteur de vent donné ayant une concentration en polluant supérieure à un seuil défini.
- n_{θ} est le nombre total d'observations dans le secteur.

4.1.2 Analyse de tendances

Les tendances peuvent être étudiées au sein d'une série chronologique par le test de Mann-Kendall. C'est un test statistique non-paramétrique robuste recommandé par la WMO (World Meteorological Organization) pour détecter la présence de tendances monotones au sein d'une série chronologique en absence de toute saisonnalité. Pour s'affranchir de la saisonnalité, il est utilisé sur des données annuelles. Ce test a été employé

dans le cadre d'études de tendances de données de la qualité de l'air (Holland et al., 1999; de Leeuw, 2000; Ruoho-Airola et al., 2004; Simmonds et al., 2004; Sicard, 2006; Sicard et al., 2007)

En considérant une séquence d'observations X_i , la série chronologique peut être écrite sous la forme suivante :

$$X_i = f(t_i) + \varepsilon_i \quad (\text{Eq. 6})$$

où $f(t_i)$ est une fonction continue monotone croissante ou décroissante et ε_i représente les résidus.

Le test statistique de Mann-Kendall noté S permettant de détecter une tendance est calculé pour un nombre d'années $n < 10$ en utilisant la formulation suivante :

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n \text{Sgn}(x_j - x_k) \quad (\text{Sgn signifie le signe}) \quad (\text{Eq. 7})$$

où x_j et x_k sont les valeurs annuelles de l'année j et k avec $j > k$

$$\text{Sgn}(x_j - x_k) = \begin{cases} 1 & \text{si } x_j - x_k > 0 \\ 0 & \text{si } x_j - x_k = 0 \\ -1 & \text{si } x_j - x_k < 0 \end{cases} \quad (\text{Eq. 8})$$

Lorsque $S > 0$ alors la tendance monotone croissante. Inversement lorsque $S < 0$ la tendance est monotone décroissante

La magnitude de cette tendance est calculée par le coefficient Q de Sen, en considérant que $f(t)$ est égal à :

$$f(t) = Q.t + B \quad (\text{Eq. 9})$$

avec Q la pente et B une constante.

Le taux de changement T est alors déterminé par :

$$T(\%.an^{-1}) = \frac{Q}{B} \times 100 \quad (\text{Eq. 10})$$

Le taux de signification α est associé au taux de changement. Plus α est petit, plus la tendance est jugée significative. Le taux de changement est codifié par *** pour $\alpha=0.001$; ** pour $\alpha=0.01$; * pour $\alpha=0.05$; + pour $\alpha=0.1$ et pas de code si $\alpha < 0.1$.

4.1.3 Etude des relations entre les variables

Pour mettre en évidence des relations entre des séries d'observations, la régression pourra être utilisée. La méthode des moindres carrés permet d'établir une relation linéaire de la forme : $y = b_0 + b_1x$ entre deux variables X et Y. La régression

multiple est définie comme un outil permettant d'étudier et de mesurer la relation existant entre une variable Y , dite variable expliquée, et d'autres variables X_i , dites variables explicatives pour obtenir une relation : du type $y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + \dots + b_iX_i + \dots + b_nX_n$. Les éléments de calcul des régressions simple et multiple sont présentés en Annexe 5.

4.2 Etude de ratios

Le ratio entre les teneurs en espèces chimiques mesurées simultanément permet de s'affranchir des phénomènes de dilution et fournit différentes informations suivant l'objectif de l'étude :

- il peut s'agir d'étudier les ratios des teneurs ambiantes vis-à-vis d'un composé traceur d'une source. L'étude de l'évolution temporelle d'un ratio HCNM/traceur en fonction du temps permet alors de montrer l'apport d'une source supplémentaire sur une période, une saison,... Cette approche permet de mettre en évidence des variabilités temporelles des sources.
- Les ratios peuvent aussi être considérés comme l'empreinte d'une source et permettre de l'identifier. Une étude menée au Japon (Tanaka, 1996) a permis de mettre en évidence les différences existant entre les émissions provenant de solvants utilisés dans l'industrie et celles provenant des émissions automobiles seulement à partir des ratios des composés aromatiques à 8 atomes de carbone sans connaître le profil complet de la source. Ainsi, l'auteur a pu attribuer la contribution de chacune des 2 activités dans les teneurs ambiantes mesurées.
- L'étude des ratios pourra aussi permettre de qualifier l'âge d'une masse d'air. Si le ratio de deux espèces à l'émission permet de caractériser une source, celui-ci évolue au cours du temps lorsque les espèces n'ont pas la même durée de vie dans l'atmosphère (paragraphe 3.1.3).

4.3 Etude des relations sources-récepteur

4.3.1 Principe des modèles récepteur

Le management de la qualité de l'air est un problème important mais difficile. En général cela comprend l'identification des sources d'émission de polluants, l'évaluation quantitative des taux d'émission des polluants, la compréhension du transport des polluants des sources aux sites récepteurs et la connaissance des processus de transformations physico-

chimiques des polluants pendant le transport. Tous ces éléments peuvent être intégrés dans des modèles mathématiques qui peuvent être utilisés pour estimer l'impact sur les concentrations observées pour différents scénarios de réduction des émissions. Cependant l'atmosphère est un système très complexe et il est nécessaire de simplifier la description des réalités pour produire des modèles mathématiques fonctionnels même si de gros progrès ont été réalisés ces 20 dernières années avec le développement des moyens de calcul. Pour certains types de polluants comme les aérosols ou les COV, ces modèles ne sont pas suffisants pour permettre le développement complet de stratégies de management de la qualité de l'air efficace. C'est pourquoi, il est nécessaire de disposer d'autres méthodes pour aider à l'identification des sources et la répartition suivant les sources des concentrations observées. Ces méthodes sont appelées « modèles sources-récepteur » ou « modèles sources-récepteur orientés » car elles se focalisent sur le comportement des polluants aux sites récepteurs contrairement aux modèles de dispersion qui se concentrent sur le transport, la dilution et les transformations qui se produisent en commençant par la source jusqu'au site récepteur (Hopke 2003).

Le principe fondamental du modèle récepteur est que la conservation de masse peut être supposée et que l'analyse du bilan matière peut être utilisée pour identifier et répartir les sources de polluants dans l'atmosphère. Il est donc nécessaire de disposer d'une série de données importante comprenant plusieurs observations de plusieurs espèces. D'une manière générale le bilan matière peut être formalisé pour les m espèces des n observations suivant l'équation :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (\text{Eq. 11})$$

Où x_{ij} est la concentration mesurée de la $j^{\text{ème}}$ espèce dans le $i^{\text{ème}}$ échantillon, f_{kj} est la concentration de la $j^{\text{ème}}$ espèce émise par la source k , g_{ik} est la contribution de la $k^{\text{ème}}$ source pour l'observation i et enfin e_{ij} est la partie non expliquée par le modèle.

Des contraintes doivent être respectées par le modèle récepteur :

- Les résultats doivent expliquer au mieux les observations
- Les compositions des sources prédites ne peuvent pas être négatives
- Les contributions de sources prédites par le modèle ne peuvent être négatives

- La somme des contributions de chaque source doit être inférieure ou égale à la masse totale mesurée.

Deux types de modèles sources-récepteur se distinguent alors :

- Les modèles sources-récepteur pour lesquels les profils des sources sont connus. La seule inconnue restante est la contribution des sources g_{kj} . Pour cela le modèle CMB (Chemical Mass Balance) utilise le principe de la variance effective par les moindres carrés. Ce modèle a été utilisé à plusieurs reprises pour l'étude des COVNM en zone urbaine ou influencée (Fujita, 2001; Hellen et al., 2003; Badol, 2005; Latella et al., 2005; Troussier, 2006). L'analyse de données de COVNM en zone rurale se faisant sans connaissance à priori des sources, ce modèle ne peut être envisagé dans notre étude.
- Les modèles pour lesquels les profils de sources ne sont pas connus ce qui correspond à notre problématique. L'outil le plus ancien et le plus accessible est l'Analyse en Composantes Principales. Les approches plus récentes sont les modèles UNMIX et PMF (Positive Matrix Factorization) qui permettent d'identifier plus finement les sources et leurs contributions.

4.3.2 L'ACP

L'Analyse en Composantes Principales (Saporta, 1990; Wilks, 1995) est une méthode d'analyse multidimensionnelle qui permet d'identifier des groupes de composés présentant des corrélations entre eux. Le détail mathématique de cette technique est présenté en Annexe 6. Les résultats de l'ACP sont les composantes principales, combinaisons linéaires de plusieurs variables, et les contributions de ces composantes pour chacune des observations.

Les expressions littérales des résultats d'une ACP et la relation sources-récepteur déduite du bilan massique s'écrivent toutes les deux sous forme d'un produit de matrices additionné d'un terme d'erreur (Equation 6). En ACP, le nombre de composantes principales correspond au nombre de sources du modèle; les coordonnées des composantes représentent la composition chimique des émissions des sources.

L'ACP a été déjà utilisée pour l'analyse de données COVNM en milieu urbain (Borbon et al., 2002; Guo et al., 2004). L'analyse d'échantillons d'air prélevés sur un site côtier rural (Guo et al., 2006) a conduit à identifier 4 profils de sources dominants : l'usage de solvant, l'échappement automobile, les fuites de gaz naturel et l'évaporation de carburants.

Pour ces études, si l'ACP permet de dégager les principaux profils de sources, elle ne peut distinguer les profils de sources proches et les sources corrélées géographiquement ou temporellement. En outre, l'ACP n'intègre pas de contrainte de non-négativité des composantes ce qui peut conduire à des résultats insignifiants.

4.3.3 Le modèle UNMIX

Henry a proposé en 1994 la méthode GRACE/SAFER intégrée au modèle UNMIX pour surmonter les limites de l'ACP, en l'occurrence l'obtention de facteurs ou de contributions négatifs. Cette méthode combine une analyse graphique SAFER des données et un modèle sources-récepteur multi-varié pour déterminer des profils de sources. Le principe de SAFER repose sur celui de l'ACP complété par une nouvelle méthode de transformation : « l'extended Self Modeling Curve Resolution » (SMCR) (Henry, 2003). La technique SMCR restreint l'espace des solutions possibles en imposant des contraintes physiques telles que la composition des sources qui doit être supérieure ou égale à zéro.

L'utilisateur doit préciser, au préalable, le nombre de facteurs et un traceur spécifique d'une source.

Le modèle UNMIX a été utilisé dans un bon nombre de travaux concernant les aérosols (Poirot et al., 2001; Yuan et al., 2006) ou les COV (Hellen et al., 2003; Choi and Ehrman, 2004). Par son principe, le modèle UNMIX permet d'identifier plus finement les sources que l'ACP même si la distinction reste difficile lorsque les sources sont corrélées spatialement ou temporellement.

4.3.4 Le modèle PMF

Le modèle PMF est apparu en 1994 (Paatero and Tapper, 1994) et a évolué en 1997 (Paatero, 1997). Un guide d'utilisation a été rédigé par Hopke (Hopke, 2000) et complété par des articles spécifiques pour certains paramètres du modèle (Paatero and Hopke, 2002; Paatero et al., 2002). Il a été appliqué dans différents travaux de recherche concernant les COVNM comme une alternative à l'analyse factorielle (Anderson et al., 2001; Miller et al., 2002; Jorquera and Rappengluck, 2004; Kim et al., 2005; Latella et al., 2005; Buzcu and Fraser, 2006; Troussier, 2006; Xie and Berkowitz, 2006; Lanz et al., 2008; Song et al., 2008).

4.3.4.1 Principe général du PMF

Toute matrice X ($n \times m$), où n est le nombre d'observations et m le nombre d'espèces mesurées, peut être décomposée en un produit factoriel de 2 matrices $G(n \times p)$ et $F(p \times m)$, p étant le nombre de facteurs, et une part non expliquée $E(n \times m)$. X s'écrit alors :

$$X = FG + E \quad (\text{Eq. 12})$$

Le produit de F et de G peut expliquer les variations systématiques de X . Une solution est obtenue par minimisation de $Q(E)$:

$$Q(E) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}^2}{s_{ij}^2} \quad (\text{Eq. 13})$$

avec :

s_{ij} l'incertitude sur la mesure de l'espèce j dans l'échantillon i

$$e_{ij} = x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \quad \text{avec } f_{ik} \geq 0 \text{ et } g_{kj} \geq 0 \quad (\text{Eq. 14})$$

Cependant, cette solution n'est pas unique. En effet, la paire de matrice (G, F) peut être transformée en une autre paire (\tilde{G}, \tilde{F}) telle que la même valeur de $Q(E)$ correspond à (G, F) et à (\tilde{G}, \tilde{F}) . En considérant la matrice T de dimension $(p \times p)$, alors T a une matrice inverse telle que $T \cdot T^{-1} = I$, I étant la matrice Identité.

En considérant $\tilde{G} = G \cdot T$ et $\tilde{F} = T^{-1} \cdot F$ alors la transformation peut s'écrire $\tilde{G} \cdot \tilde{F} = G \cdot T \cdot T^{-1} \cdot F = G \cdot F$.

Cette transformation est une rotation. Il peut s'agir d'une séquence de plusieurs rotations élémentaires définies ainsi :

$$\overline{g_{is}} = g_{is} + r g_{iu} \quad , \quad \overline{g_{iv}} = g_{is} \quad (\text{Eq. 15})$$

$$\overline{f_{uj}} = f_{uj} + r f_{sj} \quad , \quad \overline{f_{\omega j}} = f_{\omega j} \quad (\text{Eq. 16})$$

- r le paramètre de rotation
- s et u : indices de facteur avec $1 \leq s \leq p$ et $1 \leq u \leq p$ $s \neq u$
- v et ω : indices entre 1 et p avec $v \neq s$ et $\omega \neq u$
- i numéro d'échantillon variant de 1 à n et j l'espèce considérée variant de 1 à m

La matrice T correspondant à cette rotation élémentaire pourra s'écrire :

$$T = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0 & 1 & r & \dots & 0 \\ 0 & 0 & 1 & \dots & 0 \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & 1 \end{pmatrix}$$

Dans la plupart des cas, la rotation est possible en gardant positif les éléments de F et de G.

4.3.4.2 Principe d'itération du modèle PMF :

La solution du modèle (F, G) est obtenue itérativement en utilisant la méthode des moindres carrés « alternatifs ». Cela signifie qu'une itération s'effectue en deux temps :

- la matrice G étant fixée, Q(E) est alors minimisée en déterminant les éléments de F par les moindres carrés.
- La matrice F est fixée et les éléments de G sont déterminés par les moindres carrés pour minimiser Q(E).

Le processus continue ainsi jusqu'à convergence de Q(E).

Pour améliorer les performances du programme, Paatero a élaboré en 1997 le PMF2. Le PMF2 permet d'imposer la contrainte non-négative et la réduction de la liberté de rotation en utilisant les fonctions de régularisation (ou de pénalités) P et R dans une fonction \bar{Q} plus élaborée :

$$\bar{Q}(E, G, F) = Q(E) + P(G) + P(F) + R(G) + R(F) \quad (\text{Eq. 17})$$

$$\bar{Q}(E, G, F) = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}^2}{s_{ij}^2} - \alpha \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^p \log g_{ik} - \beta \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^n \log f_{kj} + \gamma \sum_{i=1}^m \sum_{k=1}^p g_{ik}^2 + \delta \sum_{k=1}^p \sum_{j=1}^n f_{kj}^2 \quad (\text{Eq. 18})$$

Les coefficients α , β , δ et γ diminuent à chaque itération jusqu'à devenir très petits. Deux types de paramètres sont proposés dans le PMF2 concernant la rotation :

- Un paramètre F_{PEAK} permet de changer la fonction Q(E) pour imposer une rotation R(G) et R(F). Une valeur positive entraîne une rotation avec un coefficient r positif. De même, une valeur de F_{PEAK} négative impose une rotation avec un coefficient r négatif.

- La liberté de rotation de F et de G peut être limitée en utilisant les matrices Fkey ou Gkey pour forcer à zéro la concentration en une espèce d'une source lorsque cette source est connue a priori. (Lee et al., 1999; Song et al., 2006).

Dans les deux cas, lors de l'étude de données environnementales, l'ambiguïté de rotation conduisant à plusieurs solutions possibles doit être estimée (Paatero et al., 2002). Le paramètre F_{PEAK} sera étudié sur une gamme où $Q(E)$ n'augmente pas trop. La valeur de Q dépend beaucoup du modèle d'incertitude. Cependant, en théorie la valeur de Q ne doit pas excéder le degré de liberté du modèle $[n.m-p(m+n)]$. L'attention sera donc portée sur la variation de Q (Paatero et al., 2002), les limites du domaine de F_{PEAK} seront choisies juste avant une augmentation significative de Q (Hopke, 2000).

Le PMF2 fournit également une matrice « rotmat » comme indication des rotations possibles entre facteurs. A chaque itération, les éléments de la matrice T sont calculés par les moindres carrés de manière à minimiser les fonctions de pénalité. Le modèle fournit la matrice des covariances associées à chaque élément de la matrice T. Les racines carrées de ces covariances constituent les éléments de la matrice « rotmat ». Cela donne une estimation de l'erreur des éléments calculés de la matrice rotation. En conséquence, lorsqu'un élément de cette matrice est grand, cela indique une liberté de rotation entre les facteurs concernés. En revanche, quand ces éléments sont très petits, il y a peu ou pas de liberté de rotation.

Une procédure complémentaire (Paatero et al., 2005) a été proposée consistant à tracer graphiquement les nuages de points de toutes les paires possibles de colonnes de la matrice G. Les bords des nuages de points sont alors inspectés visuellement. Si des bords obliques apparaissent (Figure I. 6b), la rotation n'est pas bonne et doit être optimisée. Si les bords sont parallèles aux axes du graphique (Figure I. 6a), la rotation peut être considérée bonne. Cependant, la confirmation d'une bonne rotation n'est pas toujours possible lorsque les bords du nuage ne sont pas visibles distinctement ou ne sont pas rectilignes ou encore lorsque certains points apparaissent du mauvais côté des bords du nuage.

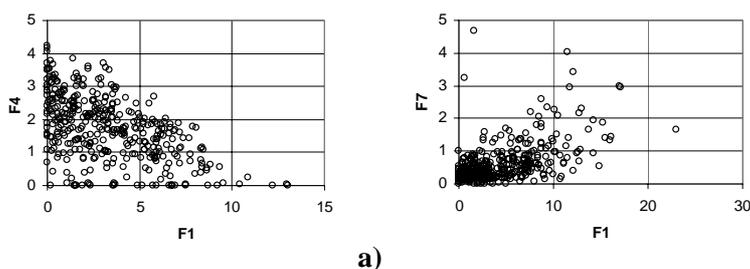


Figure I. 6 : Analyse des contributions de facteurs deux à deux – a) bord de nuage parallèle, rotation considérée bonne b) bord de nuage oblique, rotation à optimiser.

4.3.4.3 Modèle d'erreur

Le choix du modèle d'erreur est crucial et peut influencer fortement les résultats. Le PMF2 propose quatre modèles d'erreur suivant le type de données et la connaissance ou non des incertitudes de mesure :

① Pour prendre en compte une incertitude sur les mesures x_{ij} définie comme :

$$s_{ij} = C_1 + C_2 \sqrt{|x_{ij}|} + C_3 |x_{ij}| \quad (\text{Eq. 19})$$

- C_1 souvent pris égale à 1/3 de la limite de détection de la méthode de mesure des x_{ij}
- $C_2 = 0$ sauf si les mesures suivent une distribution de Poisson
- C_3 étant l'incertitude relative sur les mesures de X

Cette méthode est la plus utilisée pour les données environnementales avec $C_2 = 0$ (Chueinta et al., 2000; Miller et al., 2002; Kim et al., 2005; Lee and Hopke, 2006; Xie and Berkowitz, 2006; Brown et al., 2007; Hwang and Hopke, 2007; Kim and Hopke, 2007).

② Pour prendre en compte une erreur basée sur les mesures de X initiales et modélisées

$$s_{ij} = C_1 + C_3 \max \left(|x_{ij}|, \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} \right) \quad (\text{Eq. 20})$$

avec

- C_1 pris égale à la résolution de la mesure X ou à la LD/3
- $C_3 = 0.1$ par exemple

Ce mode a été utilisé par (Lee et al., 1999; Qin et al., 2002; Jorquera and Rappengluck, 2004; Ogulei et al., 2006). Dans le cas précédent ①, une valeur forte (une valeur extrême liée à une contamination par exemple) conduit à une valeur d'erreur forte. De même, une valeur faible, proche de zéro, conduit à une valeur d'erreur faible. Le mode ② évite alors de générer des valeurs d'erreur trop faibles en

prenant x_{ij} ou y_{ij} ($y_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}$) comme base de calcul.

③ Pour considérer les mesures comme issues d'une distribution log-normale :

$$s_{ij} = \sqrt{T_{ij}^2 + \frac{1}{2} V_{ij}^2 |y_{ij}| (|y_{ij}| + |x_{ij}|)} \quad (\text{Eq. 21})$$

ou y_{ij} est la concentration modélisée, le paramètre V_{ij} est pris égal à 0,1

$$\text{et } T_{ij} = \sqrt{\left(\frac{1}{2}LD\right)^2 + (0,1x_{ij})^2} \quad \text{pour les } T_{ij} > LD \quad (\text{Eq. 22})$$

Ce modèle (Anderson et al., 2001) prend en compte le fait que les distributions des variables ne sont pas toutes purement log-normales. Le modèle considère qu'il y a une erreur normale surimposée à la distribution log-normale. D'après le guide d'Hopke (Hopke, 2000), les propriétés statistiques de ce modèle ne sont pas complètement connues.

- ④ La matrice des incertitudes peut être élaborée manuellement par l'utilisateur. Cela permet d'utiliser un modèle d'incertitudes différent d'une variable à l'autre. Cela permet également d'affecter des incertitudes spécifiques pour les valeurs inférieures à la limite de détection ou pour les valeurs manquantes qui ont été remplacées.

4.3.4.4 Le mode robuste

Le PMF2 dispose d'un mode robuste pour prendre en compte les valeurs extrêmes. L'une des techniques utilisée pour limiter l'influence des valeurs extrêmes est de réaliser une transformation logarithmique des mesures. Cependant cette solution peut être problématique car elle ne permet plus de respecter la structure linéaire initiale du modèle. Pour cela le modèle PMF, d'une part prend en compte l'erreur sur la mesure et, d'autre part applique une pondération itérative des données. Cette pondération réduit le poids de certains individus lorsque la prédiction s'avère médiocre.

Il s'agit d'introduire une fonction filtre h_{ij} dans la minimisation de $Q(E)$:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{e_{ij}}{h_{ij}s_{ij}} \right)^2 \quad (\text{Eq. 23})$$

$$\text{avec } h_{ij}^2 \begin{cases} 1 & \text{si } |e_{ij}/s_{ij}| \leq \alpha \\ |e_{ij}/s_{ij}|/\alpha & \text{sinon} \end{cases}$$

α est paramétrable dans le modèle. D'après les préconisations du guide d'Hopke et les articles relatifs au PMF traitant de données environnementales, le mode robuste est en général activé avec $\alpha=4,0$.

4.3.4.5 Nombre de facteurs

Le PMF2 est un modèle utilisable sans connaissance à priori du nombre de facteurs. Ce nombre doit être déterminé par l'utilisateur en examinant les résultats à l'aide de différents indicateurs (guide Hopke). Le choix du nombre optimal de facteurs se fait dans un premier temps, en observant la variation de la valeur de Q en fonction du nombre de facteurs. De même, l'examen de la matrice des résidus permet de juger de la qualité du résultat. Une distribution symétrique des valeurs doit être observée. De plus, la plupart des résidus doit être compris entre ± 2 et supérieur à 0,3.

La recherche du nombre optimal de facteurs se fait également en calculant les indicateurs IM et IS relatifs aux résidus suivant les relations :

$$r_{ij} = \frac{e_{ij}}{s_{ij}} \quad (\text{Eq. 24})$$

$$IM = \max \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n r_{ij} \right) \text{ pour } j=1 \dots m \quad (\text{Eq. 25})$$

$$IS = \max \left(\sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (r_{ij} - \bar{r}_j)^2} \right) \text{ pour } j=1 \dots m \quad (\text{Eq. 26})$$

Q, IM et IS sont alors tracés en fonction du nombre de facteurs (cf. Figure I. 7). Le nombre de facteurs pouvant être retenu correspond à une baisse accentuée de Q, IM et IS (Lee et al., 1999).

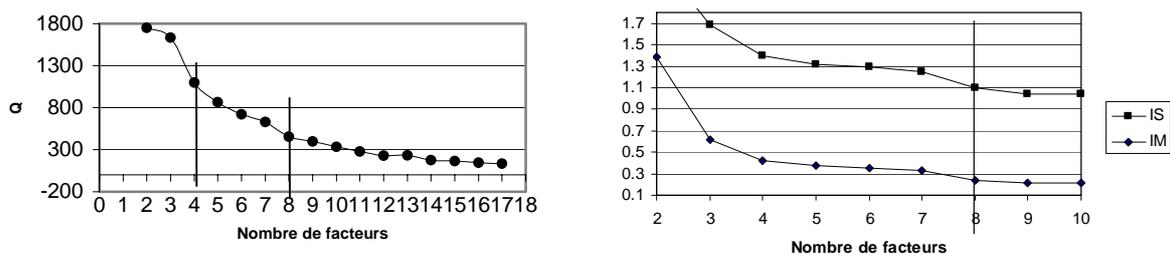


Figure I. 7 : Représentation graphique de Q, IM et IS en fonction du nombre de facteurs – Détermination du nombre de facteur optimal

4.3.4.6 Nombre d'itérations

Le résultat de la méthode des moindres carrés alternatifs peut dépendre des valeurs initiales de l'itération. Le PMF est paramétré pour initialiser F et G avec des valeurs aléatoires. Il est recommandé de répéter la modélisation plusieurs fois pour être certain d'obtenir la même solution. L'expérience a montré (Hopke, 2000) que le choix du bon

nombre de facteurs conduit à une solution unique voire au plus une solution alternative. Avec un nombre plus ou moins important de facteurs, les solutions sont plus souvent multiples.

Il s'agit donc de répéter la même analyse (les points de départ étant aléatoirement choisis à chaque fois) et d'observer si Q varie (Kim et al., 2005).

4.3.4.7 Normalisation des facteurs

Le modèle PMF peut fournir pour chaque facteur la Variation Expliquée (EV) qui est une mesure de la contribution de chaque variable pour un facteur. Les valeurs de EV peuvent être interprétées comme une version normalisée de la matrice F, où le poids de chaque variable pour un facteur est normalisé.

La valeur EV de l'espèce j du k^{ème} facteur est :

$$EV_{kj} = \frac{\sum_{i=1}^n |g_{ik} f_{kj}| / s_{ij}}{\sum_{i=1}^n \left(\sum_{k=1}^p |g_{ik} f_{kj}| + |e_{ij}| \right) / s_{ij}} \quad \text{pour } k=1, \dots, p \quad (\text{Eq. 27})$$

$$\text{et } EV_{kj} = \frac{\sum_{i=1}^n |e_{ij}| / s_{ij}}{\sum_{i=1}^n \left(\sum_{k=1}^p |g_{ik} f_{kj}| + |e_{ij}| \right) / s_{ij}} \quad \text{pour } k=p+1 \quad (\text{Eq. 28})$$

Le (p+1)^{ème} facteur est la part inexpliquée. L'élément j de la (p+1)^{ème} ligne de EV(F) indique la part inexpliquée de la variable j. La règle préconisée par Hopke est de considérer que si la part non expliquée excède 25%, la variable concernée reste non expliquée. Il convient alors d'augmenter l'incertitude associée à cette variable ou éventuellement de l'écarter de l'analyse.

4.3.4.8 Contribution en masse

Les résultats du PMF reproduisent les données et assurent que les profils de sources et les contributions en masse ne sont pas négatifs. Cependant, la masse mesurée n'a pas été prise en compte.

Si l'analyse est assez complète, si des espèces manquantes peuvent être considérées comme négligeables ou corrélées avec des espèces renseignées, alors la somme des contributions g_{ik} devrait correspondre à la somme des concentrations mesurées. Une constante d'échelle s_k peut alors être déterminée par régression avec m_i la contribution corrigée :

$$m_i = \sum_{k=1}^p s_k g_{ik} \quad \text{tel que} \quad x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} = \sum_{k=1}^p g_{ik} \frac{s_k}{s_k} f_{kj} \quad (\text{Eq. 29})$$

Cette régression fournit plusieurs indicateurs utiles sur la qualité de la solution du PMF. Toutes les valeurs de s_k doivent être positives. Si la régression produit une valeur négative, cela suggère que le nombre de facteurs est trop important.

Les profils de sources peuvent être normalisés en divisant f_{kj} par s_k . Cela permet ensuite de vérifier si la somme des profils de sources dépasse 100% auquel cas le nombre de facteurs est trop faible. Il faut également vérifier que les s_k sont statistiquement significatifs. Cette procédure a été utilisée dans de nombreuses études (Hopke, 2000; Anderson et al., 2002; Miller et al., 2002; Jorquera and Rappengluck, 2004; Kim et al., 2005; Buzcu and Fraser, 2006; Ogulei et al., 2006; Brown et al., 2007). Cependant, par son principe, cette procédure redistribue la part non expliquée par le modèle. Le choix de corriger les contributions doit dépendre de l'importance de cette part non expliquée qui peut être significative lorsque le modèle est appliqué à des concentrations mesurées loin des sources.

4.3.5 Comparaison ACP / PMF

Une différence importante entre l'Analyse en Composante Principale (ACP) et la PMF est que la non-négativité des facteurs (poids et scores) est une contrainte intégrée aux calculs du modèle PMF. Les facteurs issus du PMF sont donc interprétables physiquement en termes de profils de sources (matrice des poids F) et de contributions de ces sources (matrice des scores G).

Le PMF ne repose pas l'information uniquement sur la matrice des corrélations mais utilise un schéma de minimisation, par les moindres carrés, point par point. En conséquence, les résultats du PMF sont quantitatifs. En revanche, les résultats d'une ACP restent qualitatifs (Qin et al., 2002), ils indiquent les groupements de composés qui tendent à être statistiquement associés mais il ne s'agit pas de la composition des sources.

La standardisation des colonnes variables préalables à l'ACP introduit une certaine pondération non optimale (Paatero and Tapper, 1994). Les échantillons de fortes concentrations tendent à dominer l'analyse alors que les données de faibles concentrations sont virtuellement ignorées. En revanche le PMF valorise l'information de tous les échantillons en pondérant le carré des résidus avec le carré de l'écart-type (ou incertitude-type) sur les mesures.

Le PMF utilise l'erreur estimée sur les mesures pour tenir compte de la qualité des données d'entrée. Cela permet de traiter au mieux les valeurs proches ou égales à la limite de détection et les valeurs extrêmes.

4.3.6 Comparaison UNMIX/PMF

Le modèle UNMIX est sensible aux valeurs extrêmes dans la mesure où il ne pondère pas les données comme peut le faire le PMF avec le mode robuste (Poirot et al., 2001).

A partir de données de COVNM simulées, une étude a montré que UNMIX reste sensible à une espèce présentant une forte variabilité en l'attribuant à une source mono-espèce ((Miller et al., 2002). Les résultats montrent que le PMF et UNMIX identifient bien les sources qui contribuent en moyenne à plus de 5% de la concentration totale mesurée. Cependant, pour les deux modèles, les sources colinéaires restent assez difficiles à distinguer.

Lors d'une analyse comparative de données d'aérosols (Poirot et al., 2001), le modèle UNMIX a déterminé 7 sources contre 11 pour le PMF. En revanche, la masse totale mesurée est une variable d'entrée du modèle UNMIX, ce qui conduit à une meilleure reconstitution de la masse lors du calcul des contributions (100% pour UNMIX contre 95% pour le PMF).

De même l'analyse des mesures de COVNM à Santiago du Chili (Jorquera and Rappengluck, 2004) a mis en évidence une meilleure distinction des profils de sources pour le PMF comparativement à UNMIX.

4.3.7 Modèle sources-récepteur avancé

Les concentrations mesurées sur un site récepteur peuvent être en partie dues à une ou plusieurs sources spécifiques présentes dans une direction de vent privilégiée par rapport au site récepteur ou encore une source présentant un profil marqué par les saisons. Ces dépendances non-linéaires ne peuvent être directement modélisées. En revanche, ces informations peuvent être incluses à l'analyse factorielle comme de nouvelles variables spéciales indépendantes.

Dans le cas de deux variables spéciales, comme par exemple la vitesse et la direction du vent, la contribution r_{ijp} de la source p est représentée par l'expression :

$$r_{ijk} = m_{ik} f_{ik} = D(\delta_i, k) V(v_i, k) f_{jk} \quad (\text{Eq. 30})$$

Les valeurs connues δ_i et v_i donnent la direction et la vitesse du vent pour le jour i . Les symboles D et V représentent les matrices à déterminer par le modèle. Leurs colonnes k correspondent aux sources. Deux équations sont alors à résoudre :

$$\textcircled{1} \quad x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (\text{Eq. 31})$$

$$\textcircled{2} \quad x_{ij} = \sum_{k=1}^p m_{ik} f_{jk} + e'_{ij} = \sum_{k=1}^p D(\delta_i, k) V(v_i, k) f_{jk} + e'_{ij} \quad (\text{Eq. 32})$$

Les matrices D , V , G , F sont déterminées par le modèle Multilinear Engine (ME) (Paatero and Hopke, 2002). Ce modèle permet d'obtenir des résultats améliorés avec peu d'ambiguïté liée à la rotation des facteurs et de meilleures contributions.

Une étude comparative du PMF2 et du ME a été menée sur des données d'aérosols (Ramadan et al., 2003). Le PMF2 permet de déterminer les principales sources avec cependant des sources incertaines. Le ME permet d'obtenir des informations complémentaires qui peuvent cependant être difficilement exploitables.

4.3.8 Modèle choisi pour cette étude

D'après les résultats des comparaisons présentées ci-avant, le PMF permet une bonne identification des profils de sources. Il est notamment peu sensible aux valeurs atypiques parfois mesurées sur un site de fond. En outre, ce modèle est intéressant par les possibilités de paramétrage permettant ainsi de consolider les résultats lors d'une étude de sensibilité. En conséquence les profils de sources et leur contribution seront recherchés avec le programme PMF2.

•

4.4 Localisation des zones sources d'émission

4.4.1 Trajectographie des masses d'air

De nombreuses études ont montré l'intérêt de l'utilisation des trajectoires modélisées de masse d'air pour l'identification des sources et l'examen des relations sources-récepteur (Dorling et al., 1992; Moy et al., 1994; Moody et al., 1995; Brankov et al., 1998). Les concentrations en polluants atmosphériques varient sur des échelles de temps allant de la minute à la décennie. Ces variations sont liées à des tendances à long terme ou à des effets saisonniers concernant les émissions et la transformation des polluants. A l'échelle de la journée ou de quelques heures, les variations de concentrations peuvent être associées à

l'histoire d'une masse d'air arrivant au point de prélèvement. Les roses des vents constituent une première approche permettant d'identifier les secteurs de provenance des masses d'air. Cependant, ces masses d'air peuvent emprunter des parcours très changeants. L'utilisation de trajectoires de masses d'air s'avère donc très utile pour identifier les zones traversées plus ou moins émettrices de polluants.

Une rétrotrajectoire est composée d'une succession de points dans un espace à quatre dimensions (latitude, longitude, altitude et temps), correspondant aux positions successives de la masse d'air considérée, avant son arrivée au site récepteur. Les coordonnées des points sont calculées à partir de champs de vents. Un vecteur déplacement, représentant l'évolution spatio-temporelle d'une particule fluide dans l'atmosphère, est calculé à l'aide d'interpolations des champs de vents. Associée à un événement de pollution au site récepteur, elle permet l'identification des régions à l'origine des polluants mesurés au site récepteur.

Les limites et les incertitudes des trajectoires ont été reportées par plusieurs études (Stohl, 1998; Charron, 2001). Les trajectoires en trois dimensions sont celles donnant les meilleurs résultats en matière d'identification des chemins parcourus par les masses d'air avant leur arrivée au site récepteur. Les sources d'incertitudes sont les erreurs sur l'interpolation des champs de vents, les erreurs sur la composante verticale du champ de vent, les erreurs de mesures de vitesse et direction de vent... Les études ont montré que l'incertitude augmente avec le temps de remontée. L'erreur peut atteindre 500 km après un temps de remontée de 3 jours. Cependant l'analyse statistique d'un grand nombre de trajectoires de masses d'air donne une bonne représentation des mouvements atmosphériques à grande échelle (Moody et al., 1995).

4.4.2 Analyse statistique des rétrotrajectoires

Les limites et les incertitudes associées aux trajectoires peuvent être réduites par une approche statistique qui considère des groupes de trajectoires ayant le même comportement (Brankov et al., 1998; Stohl, 1998).

Une première approche consiste à classer les rétrotrajectoires par secteur en fonction d'un critère préalablement choisi, soit leur direction de provenance (SE, NE, NO, ...), soit leur région de provenance (océanique, continentale...). Cette méthode a été utilisée par quelques auteurs pour identifier les secteurs géographiques responsables de fortes concentrations en polluants mesurés sur un site récepteur (Miller et al., 1993; Sopauskiene and Budvytyte, 1994; Foltescu et al., 1996).

Une autre méthode de classement des rétrotrajectoires plus objective consiste à utiliser les techniques statistiques de classification. Les principes de base de ces techniques sont présentés en Annexe 7. Les coordonnées des points de la rétrotrajectoire sont alors utilisées comme variables. Ce type de classification a été initié pour l'étude de la composition chimique des pluies (Moody and Samson, 1989). D'autres travaux ont montré que le classement obtenu est cohérent avec les caractéristiques des masses d'air : vitesse du vent, température, concentrations en polluants (Stohl and Scheifinger, 1994). La classification hiérarchique a été utilisée pour l'analyse de mesures d'ozone (Moy et al., 1994; Cape et al., 2000). La classification non hiérarchique a été utilisée dans de nombreuses études sur les polluants gazeux comme l'ozone (Sirois and Bottenheim, 1995; Brankov et al., 1998; Colette et al., 2005) ou les aérosols (Diaz et al., 2006). La classification non hiérarchique est plus adaptée pour les grands nombres d'individus et est plus robuste que la classification hiérarchique. Le choix du nombre de classes reste cependant délicat, il peut être orienté par l'examen de la variance interclasse en fonction du nombre de classes (Dorling et al., 1992).

4.4.3 Les modèles sources-récepteur orientés

Les modèles de type récepteur-orienté ont été développés dans le but de localiser les zones géographiques sources d'émission, en identifiant des zones de petites dimensions définies par les cellules d'un maillage. La construction de ces modèles combine les données de concentrations en polluant mesurées sur un site récepteur avec les informations fournies par les rétrotrajectoires de masses d'air finissantes sur ce même site (positions géographiques et temps de résidence). Suivant les types de modèles utilisés, les résultats sont donnés sous forme de cartes de champs de probabilités ou de concentrations révélant les zones potentiellement à l'origine d'émissions polluantes.

4.4.3.1 Analyse du temps de résidence (RTA)

Deux approches équivalentes basées sur l'analyse des temps de résidence des masses d'air issues de l'exploitation statistique d'un nombre important de rétrotrajectoires ont été proposées (Ashbaugh, 1983; Munn et al., 1984). Un maillage est surimposé à la région géographique couverte par les rétrotrajectoires. Le temps de résidence des masses d'air dans une unité de maille est calculé à partir du dénombrement de points de rétrotrajectoires (correspondant aux positions de la masse d'air aux différentes heures de remontée). Le paramètre n_{ij} définit le nombre de ces points de rétrotrajectoires présents dans l'unité de maille (i,j) . N est le nombre total de points de trajectoires dans la période étudiée. La

probabilité de l'événement A, notée $P[A_{ij}]$, pour qu'une parcelle d'air réside dans l'unité de maille de coordonnées (i,j), avant d'arriver au site récepteur, peut être exprimée par la relation suivante :

$$P[A_{ij}] = \frac{n_{ij}}{N} \tag{Eq. 33}$$

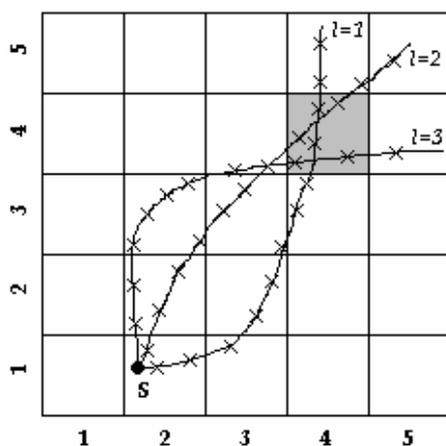
Les probabilités de résidence des masses d'air sont définies de la même façon dans l'unité de maille (i,j) et sont associées à des événements de pollution au site récepteur. Dans ce cas, deux valeurs seuils de concentration sont choisies. On dénombre à la fois les points de trajectoires associés aux événements de concentration supérieure à la première valeur seuil et ceux correspondant aux épisodes inférieurs à la deuxième valeur seuil.

Si l'on considère, m_{ij} , le nombre de points de trajectoires présents dans l'unité de maille (i,j), associés à des événements dépassant la première valeur seuil choisie, il représente le temps de résidence des masses d'air, dans la maille (i,j), associées à des événements pollués au site récepteur. La probabilité de l'événement B, notée $P[B_{ij}]$, pour qu'une masse d'air à l'origine d'un épisode " polluant " au site récepteur réside dans la maille (i,j) est donnée par la relation suivante :

$$P[B_{ij}] = \frac{m_{ij}}{N} \tag{Eq. 34}$$

La même démarche est appliquée aux événements de faibles concentrations.

La Figure I. 8 illustre la démarche de la méthode RTA dans le calcul des probabilités $P[A_{ij}]$ et $P[B_{ij}]$ sur un exemple simple à trois rétrotrajectoires.



$l=1,2,3$ trois rétrotrajectoires de masse d'air finissant au site récepteur S,

$l=2$ est associée à un événement « pollué » au site récepteur,

La probabilité qu'une masse d'air réside dans la région définie par la maille (4,4) est :

$$P[A_{4,4}] = \frac{n_{4,4}}{N} = \frac{6}{34}$$

La probabilité qu'une masse d'air associée à un événement « pollué » au site récepteur réside dans la maille (4,4) est :

$$P[B_{4,4}] = \frac{m_{4,4}}{N} = \frac{2}{34}$$

Figure I. 8 : Exemple de calcul des probabilités de temps de résidence d'après la méthode RTA

La méthode RTA implique la réalisation et l'examen de trois cartes de probabilité, une pour l'ensemble des masses d'air, une pour les masses d'air associées à des événements "pollués" et une pour des masses d'air associées à des épisodes de faibles concentrations considérés comme "non pollués". Seule la comparaison des trois cartes permet l'identification des régions à l'origine des événements "pollués" au site récepteur.

La méthode RTA présente le désavantage d'attribuer des fortes probabilités aux unités de maille situées autour du site récepteur, là où toutes les rétrotrajectoires convergent. Seules les probabilités de zones localisées à égales distances du site récepteur sont véritablement comparables.

4.4.3.2 *Probabilité conditionnelle (PSCF)*

Afin de corriger l'effet lié à la convergence des rétrotrajectoires au site récepteur, des améliorations ont été apportées à la simple analyse des temps de résidence (Ashbaugh et al., 1985). Le modèle PSCF est basé sur la normalisation des champs de probabilité $P[B_{ij}]$. Il consiste à calculer la fonction de probabilité conditionnelle $P[B_{ij}/A_{ij}]$ qu'une masse d'air arrive "polluée" au site récepteur après avoir séjourné dans l'unité de maille (i,j) , donnant ainsi la probabilité conditionnelle de l'événement B_{ij} si l'événement A_{ij} a lieu :

$$P [B_{ij} / A_{ij}] = \frac{P [B_{ij} \cap A_{ij}]}{P [A_{ij}]} \quad (\text{Eq. 35})$$

Puisque les événements B_{ij} forment un sous-ensemble de $\{A_{ij}\}$

, $B_{ij} \cap A_{ij} = B_{ij}$, la probabilité conditionnelle peut s'écrire de la façon suivante :

$$P [B_{ij} / A_{ij}] = \frac{P [B_{ij}]}{P [A_{ij}]} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \quad (\text{Eq. 36})$$

Cette méthode consiste à normaliser $P[B_{ij}]$, la probabilité pour qu'une masse d'air "polluée" réside dans l'unité de maille (i,j) , avec la probabilité de présence calculée pour l'ensemble des masses d'air $P[A_{ij}]$.

Le degré de confiance à accorder à la valeur de la probabilité PSCF affectée à une unité de maille dépend également fortement du nombre d'événements pris en compte dans son calcul. Pour tenir compte de cet état de fait, une fonction de pondération W_{ij} discrète est proposée (Zeng and Hopke, 1990). Elle dépend du nombre de points de trajectoires présents dans l'unité de maille considérée telle que :

$$PSCF_{ij} = P[B_{ij} / A_{ij}] \times W_{ij} \quad (\text{Eq. 37})$$

Dans la même optique, la technique du ré-échantillonnage avec remise ou ‘bootstrapping’ a été utilisée pour augmenter le nombre de points de trajectoire dans les unités de maille (Hopke et al., 1995). Cette technique itérative consiste à ajouter aléatoirement à l'analyse les données de rétrotrajectoires appartenant déjà à l'ensemble initial jusqu'à obtenir un nombre suffisant de points de trajectoires dans les unités de maille du domaine étudié. Les valeurs de PSCF sont calculées après chaque sélection. Cette méthode améliore sensiblement les résultats, en termes d'identification des sources, lorsque le nombre initial de rétrotrajectoires est faible.

La méthode Total integrated PCF (TPSCF) a ensuite été développée comme une approche évoluée de la méthode PSCF (Cheng et al., 1993). Elle part de l'hypothèse que les polluants mesurés au site récepteur peuvent provenir de différents niveaux de la couche limite atmosphérique. Chaque observation au site récepteur est associée à plusieurs trajectoires (généralement 2 ou 3) finissant à différents niveaux de pression. Cette fonction TPSCF a surtout été utilisée pour des cas de pollution à l'échelle globale et lorsque les échanges verticaux (effets orographiques ou turbulences atmosphériques) pouvaient avoir un rôle important (Hopke et al., 1995; Xie et al., 1999).

La probabilité conditionnelle PSCF s'applique principalement à la recherche de sources pour des phénomènes de pollution se développant sur des échelles régionale et globale.

4.4.3.3 *Le modèle CF (Concentration Fields)*

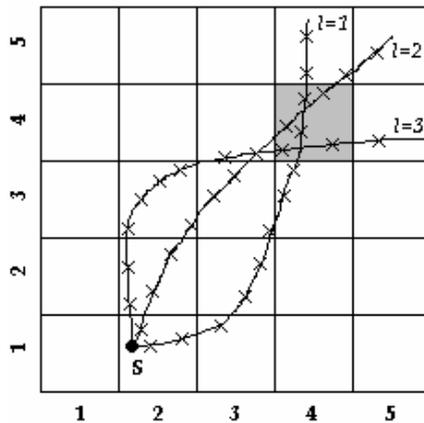
La méthode PSCF a été améliorée en attribuant à chaque élément de la maille une concentration moyenne exprimée dans une échelle logarithmique et calculée à partir des concentrations mesurées au site récepteur (Seibert et al., 1994). Cette nouvelle grandeur est pondérée par le temps passé par des masses d'air dans l'unité de maille considérée. Elle est définie par la relation suivante :

$$\log \bar{C}_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M n_{ijl} \times \log C_l}{\sum_{l=1}^M n_{ijl}} \quad (\text{Eq. 38})$$

- \bar{C}_{ij} est la concentration attribuée à la maille (i,j),
- $l = 1 \dots M$, les indices des rétrotrajectoires,
- M le nombre total de rétrotrajectoires,
- C_l la concentration mesurée au site récepteur et associée à la trajectoire l

- n_{ijl} le nombre de points de trajectoire correspondant à la trajectoire l et attribués à l'unité de maille (i,j) .

Le paramètre n_{ijl} correspond au temps de résidence de la masse d'air (dont le trajet atmosphérique est représenté par la trajectoire l) dans la région définie par la surface unitaire (i,j) . Le logarithme des concentrations atmosphériques est utilisé puisque les distributions des concentrations suivent ou s'approchent de lois normales (Figure I. 9).



Les trois rétrotrajectoires $l=1,2,3$ finissant au site récepteur S sont respectivement associées aux concentrations atmosphériques C_1, C_2, C_3 mesurées au site récepteur.

La concentration affectée à la maille $(4,4)$

est :

$$\log \bar{C}_{4,4} = \frac{2 \times \log C_1 + 2 \times \log C_2 + 2 \times \log C_3}{6}$$

Figure I. 9 : Exemple de calcul des concentrations suivant la méthode CF

4.4.3.4 Le Modèle RCF (Redistributed Concentration Fields)

Cette nouvelle approche (Stohl, 1996) a pour objectif d'améliorer le pouvoir de résolution de la méthode CF qui attribue la concentration C_i observée au site récepteur à toutes les mailles traversées par la rétrotrajectoire l . La méthode RCF suggère une autre définition de la concentration affectée à une unité de maille qui intègre dans le calcul, les résultats obtenus aux surfaces unitaires traversées par les différentes rétrotrajectoires. Pour cela, la concentration définie par la méthode CF intervient comme pondérateur dans le calcul de cette nouvelle concentration.

La nouvelle concentration C_{ql} affectée au point q de la trajectoire l localisé dans la surface unitaire de coordonnées (i,j) est définie de la façon suivante :

$$C_{ql} = C_l \frac{V_{ql}}{V_l} \quad q = 1, \dots, N_l \quad \text{et} \quad l = 1, \dots, M \quad (\text{Eq. 39})$$

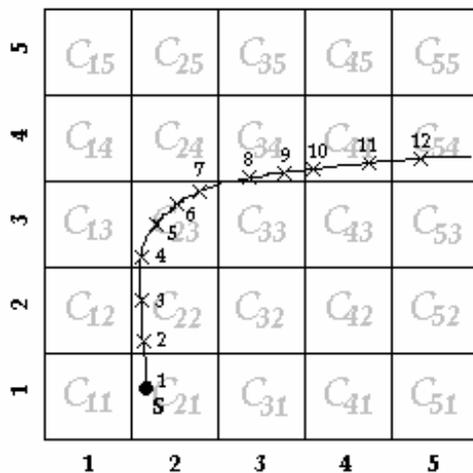
$$\text{avec} \quad \bar{V}_l = \frac{\sum_{q=1}^{N_l} V_{ql}}{N_l} \quad (\text{Eq. 40})$$

- N_l : Nombre total de points de la rétrotrajectoire l dans le domaine géographique étudié
- V_{ql} : Concentration de l'unité de surface (i,j) atteinte par le point q de la trajectoire l . Cette concentration V_{ql} est calculée par la méthode CF. \bar{V}_l est la moyenne des concentrations V_{ql} attribuées aux unités de maille atteintes par les N_l points de la trajectoire l . Cette étape correspond à la "redistribution des concentrations".

La Figure I. 10 présente le calcul de cette nouvelle concentration affectée au point $q = 5$ de la trajectoire $l = 3$ constituée, pour l'exemple, de douze points dans la zone géographique considérée. La concentration modélisée C_{ij} pour la cellule (i,j) est déterminée par la relation suivante :

$$\log \bar{C}_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M \sum_{q \in \xi_{ijl}} \log C_{ql}}{\sum_{l=1}^M n_{ijl}} \quad \text{(Eq. 41)}$$

où ξ_{ijl} est l'ensemble des points de la trajectoire l dans la cellule (i,j)



La nouvelle concentration attribuée au point $q=5$ de la rétrotrajectoire $l=3$ est :

$$C_{q=5,l=3} = C_{l=3} \frac{V_{q=5,l=3}}{\bar{V}_{l=3}}$$

avec : $\bar{V}_{l=3} = \frac{\sum_{q=1}^{12} V_{ql=3}}{12}$

dans laquelle :

$q=1, V_{q=1,l=3} = C_{i=2,j=1}$

$q=2, V_{q=2,l=3} = C_{i=2,j=2}$

.....
 $q=12, V_{q=12,l=3} = C_{i=5,j=4}$

Les C_{ij} sont ensuite calculées avec la formule de Seibert.

Figure I. 10 : Exemple de calcul des nouvelles concentrations affectées aux points de trajectoire dans le modèle RCF

4.4.3.5 Etudes comparatives des modèles

La méthode RTA est assez simple à mettre en œuvre. Elle permet l'établissement de la cartographie des régions sources à l'origine des composés acidifiants mesurés en un site récepteur. Néanmoins, le classement des événements (pollués et non pollués) lui confère une plus faible résolution.

Des travaux ont montré que le modèle PSCF possède une résolution spatiale limitée pour la localisation des sources d'émissions (Vasconcelos et al., 1996). Le modèle a tendance à ne pas faire la distinction entre des unités de maille où sont réellement localisées les sources d'émissions et les surfaces unitaires voisines qui se situent sur le trajet des masses d'air en direction du site récepteur. En outre, la résolution spatiale du modèle peut dépendre de la distance avec le site récepteur, de la direction de provenance des masses d'air et de la saison.

Le modèle de CF fournit des concentrations modélisées dont les valeurs sont comparables aux concentrations mesurées au site récepteur. Une concentration affectée à une maille (i,j) du domaine d'étude signifie qu'en moyenne, lorsque des masses d'air traversent la région définie par cette maille, la concentration est mesurée au site récepteur. Un tel modèle peut permettre l'examen des relations quantitatives entre les concentrations mesurées au site récepteur et les émissions (Charron et al., 1998).

Une étude comparative sur des mesures de sulfates, ammonium et sodium particulières réalisées sur un site de fond en Finlande a montré que le modèle RCF semble mieux définir les gradients de concentrations entre les régions de fortes et de faibles émissions, tandis que le modèle CF semble mieux localiser les zones de fortes émissions (Virkkula et al., 1995). Le modèle RCF montre cependant des artefacts, comme l'attribution de fortes concentrations pour des zones à faibles émissions. L'utilisation de ce modèle peut être plus favorable dans le cadre d'une recherche exhaustive de sources (Charron et al., 1998).

4.4.3.6 *Evolutions des modèles*

Afin d'améliorer le pouvoir de résolution du modèle et d'étendre son champ d'application à des cas complexes de relations non linéaires entre les émissions et les observations, certains auteurs ont combiné ces approches au modèle sources-récepteur présentés au paragraphe 4.2. Une combinaison du PSCF et d'une méthode de classification a été utilisée pour analyser les données de concentrations en O₃ et en PAN (Sirois and Bottenheim, 1995). De même l'analyse factorielle est combinée au modèle PSCF pour l'analyse de précipitations (Zeng and Hopke, 1990; Plaisance et al., 1996). Plus récemment, le PSCF et le PMF ont été combinés pour l'étude de données d'aérosols (Poirot et al., 2001; Crawford et al., 2007; Hwang and Hopke, 2007), de PCB (Du and Rodenburg, 2007) ou encore de COVNM (Xie and Berkowitz, 2007).

Les modèles PSCF, CF ou RCF peuvent être appliqués sur plusieurs sites dans lesquels des mesures parallèles ont été effectuées. Cela permet d'étendre le domaine d'étude et d'améliorer la qualité des résultats (Stohl, 1996) par augmentation du nombre de rétrotrajectoires. Plusieurs travaux ont montré l'intérêt de cette approche multi-sites pour le mercure (Han et al., 2004), l'ozone (Wotawa et al., 2000) ou les COV (Xie and Berkowitz, 2007). En outre, la prise en compte de plusieurs sites récepteurs permet de limiter les « effets de traînées » significatifs de zones où le nombre de points trajectoires par maille est faible (Hsu et al., 2003).

Des modèles hybrides ont été élaborés sur les bases des modèles CF ou RCF en intégrant des données d'émissions par maille. Cette approche nécessite de disposer d'inventaire d'émissions pour les espèces considérées. Des essais ont notamment été menés pour relier les mesures d'ozone sur un site récepteur aux données d'émission en COVNM (Lin and Chang, 2002). D'autres travaux ont consisté à ajouter en plus une composante de déplétion pour l'analyse de données de SO₂ (Lin et al., 2004).

Une modélisation inverse a été proposée pour établir les relations entre les émissions et les concentrations observées (Stohl, 1998). Les trajectoires sont considérées comme les sorties d'un modèle lagrangien « primitif » et des matrices sources-récepteur peuvent être dérivées de ces dernières par l'application d'un modèle inverse. Cette modélisation a été appliquée sur un jeu de données de soufre particulaire mesuré dans 14 sites EMEP. Les principales zones sources ont bien été identifiées par le modèle, mais les facteurs d'émissions de ces régions apparaissent sous-estimés par rapport à l'inventaire européen des émissions. Seibert (1998) a souligné la difficulté d'introduire dans ce type de modèle des contraintes additionnelles dont les effets sont parfois difficilement maîtrisables. Cependant la modélisation inverse offre des combinaisons possibles avec les modèles déterministes, ce qui pourra permettre une meilleure prise en compte des processus photochimiques que par l'application de modèles purement statistiques.

4.4.3.7 *Choix méthodologique*

Notre cas d'étude porte sur l'analyse de mesures multi espèces qui peuvent être regroupées par profil grâce aux modèles récepteurs présentés précédemment. La base de données comprend des données de mesure simultanée sur trois sites différents et sur une même séquence de temps. Compte tenu également des éléments de comparaison entre les modèles sources-récepteur orientés, le choix se porte sur l'utilisation du modèle CF aux données de contributions déterminées par le PMF, en intégrant les trois sites de mesure.

L'utilisation d'un modèle hybride dépend de la qualité des inventaires. Les inventaires nationaux en COVNM n'étant pas spécifiés, l'utilisation d'un modèle hybride permettant de tenir compte des émissions n'est pas envisageable. Par ailleurs, compte tenu des principes du modèle CF, la réactivité des espèces étudiées et les processus de mélange des masses d'air doivent être considérés dans l'interprétation des résultats comme les limites du modèle. Une prise en compte semi-quantitative de l'âge des masses d'air sera toutefois proposée pour affiner les résultats.

5 Conclusion

Les HCNM touchent plusieurs problématiques, outre la toxicité de certains d'entre eux, ils jouent un rôle clé dans l'atmosphère en tant que précurseurs de polluants secondaires. La compréhension de leur comportement pour la mise en place de réglementations pertinentes nécessite une approche spécifique de ces composés. Ce chapitre montre que les émissions et le comportement des HCNM dépendent de nombreux paramètres qui rendent complexes et incertains les outils comme les inventaires d'émissions ou les modèles déterministes. Il semble donc complémentaire d'améliorer la connaissance du comportement des HCNM en étudiant les relations sources-récepteur à partir d'observations.

Les relations sources-récepteur ont été étudiées en zone rurale pour des espèces peu réactives comme le SO₂ ou les aérosols inorganiques. Concernant les HCNM, de nombreux travaux ont été menés en zone urbaine pour déterminer les contributions par l'étude de ratios d'espèces ou l'application de modèles sources-récepteur. Disposant d'une base de données conséquente de mesure systématique de 46 HCNM pendant 10 ans, ce travail a pour objectif d'étudier les relations sources-récepteur pour les HCNM en zone rurale. Il s'agira notamment d'adapter et de consolider les méthodes d'analyse des données présentées dans ce chapitre pour les appliquer à ces espèces particulières. La démarche de recherche se décompose en 4 étapes qui constituent le contenu des chapitres suivants.

CHAPITRE 2 : MESURE DES HCNM EN MILIEU RURAL

Cette partie présente le travail préparatoire de description des sites dans le but de connaître leur environnement proche. Il s'agira également de décrire la méthode de mesure et les éléments d'assurance qualité mis en place dans le cadre du dispositif MERA. Comme préalable à toute analyse et interprétation, la qualité des données sera évaluée par une démarche d'estimation des incertitudes de mesure.

1 Descriptif des sites de mesure

Suite à l'entrée en application en 1983 de la Convention de Genève sur la pollution transfrontière, le protocole EMEP (European Monitoring and Evaluation Program) a été initié sous l'égide de l'UN-ECE (United Nations – Economic Commission for Europe).

Ce protocole EMEP se doit de fournir aux gouvernements signataires de la convention des informations scientifiques pour supporter le développement et l'évaluation des protocoles internationaux visant la réduction des émissions de polluants. Ce programme a d'abord été consacré à l'étude des échanges des polluants acidifiants et eutrophisants entre les pays européens, il a ensuite été complété par des protocoles sur la pollution photooxydante, les polluants organiques persistants et les métaux lourds. Il porte sur trois points principaux :

- L'établissement des inventaires des émissions européennes
- La surveillance de la qualité de l'air et des dépôts atmosphériques dans les zones éloignées des sources de pollution
- La modélisation du transport atmosphérique et du dépôt des polluants.

En 2006, le réseau EMEP est constitué de 106 stations réparties dans 25 pays européens. 14 de ces stations sont concernées par la mesure des COV. L'organisation du réseau et la centralisation des données sont assurées par le NILU (Norwegian Institute for Air Research) en Norvège.

Pour répondre à ces engagements, le ministère chargé de l'Environnement et l'ADEME ont créé le dispositif MERA (Mesure des Retombées Atmosphériques), composé de 10 stations réparties sur l'ensemble du territoire (Figure II. 1). Sur ces sites sont mesurés les dépôts humides (espèces majeures, métaux lourds), l'ozone, les oxydes d'azote, les particules en suspension (PM10 et PM2,5), les NOx, les espèces soufrées, ammoniacées et nitrées dans les gaz et les aérosols et les paramètres météorologiques. Trois de ces sites, Donon, Peyrusse Vieille et La Tardière sont concernés par la mesure des HCNM.

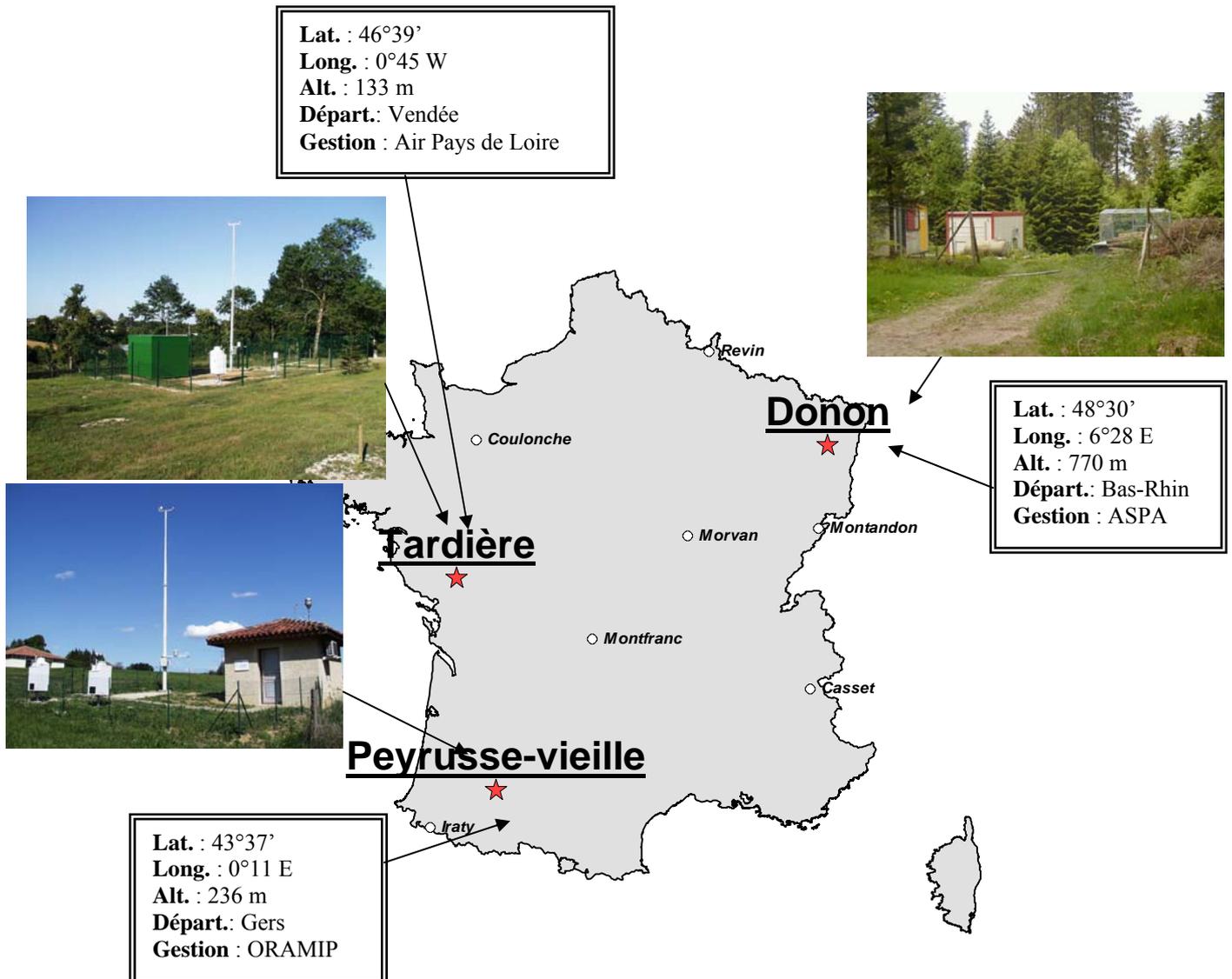


Figure II. 1 : Situation géographique des sites du dispositif MERA (o) et sites concernés par les mesures d'HCNM (★)

Les prélèvements de HCNM ont démarré en 1992 au Donon, en 2000 à Peyrusse Vieille et en 2001 à La Tardière. Suivant les recommandations EMEP et dans un souci d'harmonisation des stations européennes, ils ont lieu deux fois par semaine, le lundi et le jeudi. Les échantillons ont été analysés par le laboratoire du NILU de septembre 1992 à avril 1993 et par le laboratoire ERLAP (European Reference Laboratory for Atmospheric Pollution) de juin 1993 à novembre 1995. Depuis 1997, les analyses sont réalisées au département Chimie & Environnement de l'Ecole des Mines de Douai.

Le site du Donon se situe au Nord Est de la France dans le département du Bas-Rhin, au Nord des Vosges et à une altitude de 770 mètres. La station de mesure est installée dans une clairière de la forêt du Donon constituée principalement de chênes et de résineux. Par ailleurs, elle se situe à 50 Km à l'Ouest de Strasbourg qui comptait 272 800 habitants en 2004. Le registre français des émissions industrielles de polluants a permis d'établir la carte des influences potentielles environnant le site (Figure II. 2). Quelques points d'émission importante sont à noter au Nord du site (Forbach à 50 Km et Sarreguemines à 70 Km) et au sud (Selestat à 40 Km et Mulhouse à 90 Km). L'environnement très proche (1km) du site est exempt d'émissions anthropiques. Seules des activités d'exploitation du bois peuvent ponctuellement être signalées et conduisent à l'invalidation du prélèvement. Le climat de cette zone est continental, les hivers sont rigoureux. La neige est fréquente sur le site en hiver. La pluviométrie mesurée sur ce site (cumul annuel de 1200 à 2000 mm) est une des plus importantes comparativement à celles enregistrées sur les 9 autres sites du dispositif MERA.

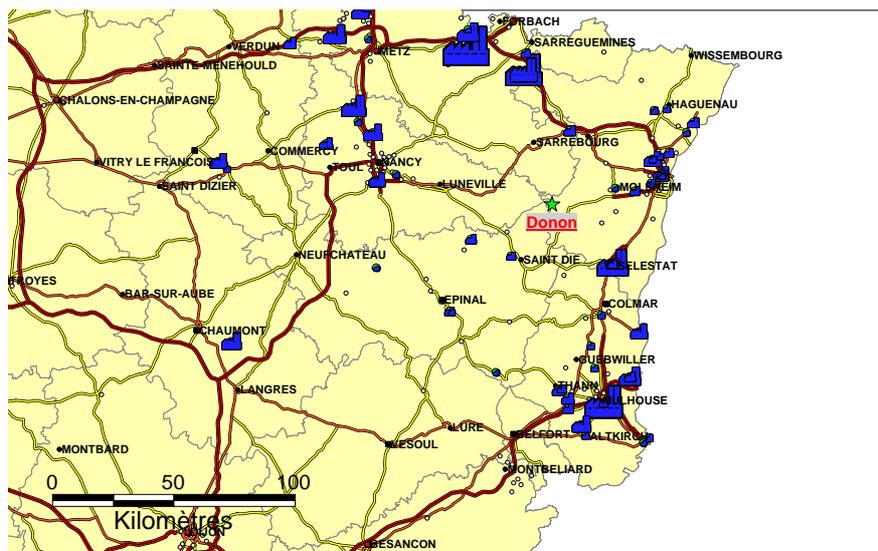


Figure II. 2 : Environnement du site du Donon et cartographie des principaux émetteurs de COVNM dans l'air (Symbole de taille proportionnel aux quantités émises en 2004).

Le site de La Tardière se situe à l'Ouest de la France, dans le département de la Vendée, à 50 km des côtes Atlantiques, à 90 km au Sud-Est de Nantes (280 600 hab. en 2004), à 60 km au Nord-Ouest de La Rochelle (76 711 hab.) et à une altitude de 133 mètres. La station de mesure est installée à l'Est du village de La Tardière (1189 hab.) jouxtant, au Sud, le village de la Chataigneraie (2663 hab.). Le registre français des émissions industrielles de polluants a permis d'établir la carte présentée Figure II. 3. Les principaux points d'émission se situent au Nord du site, à Saint Nazaire (120 Km) et à Nantes. Comme le

montre la Figure II. 4, l'environnement très proche du site (3 kms) est soumis aux émissions urbaines (résidentielles et automobiles) ainsi qu'aux émissions associées à trois stations de distribution de carburant. Le climat de cette région est océanique, les hivers sont doux. La pluviométrie mesurée sur ce site (cumul annuel de 600 à 1000 mm) est modérée.

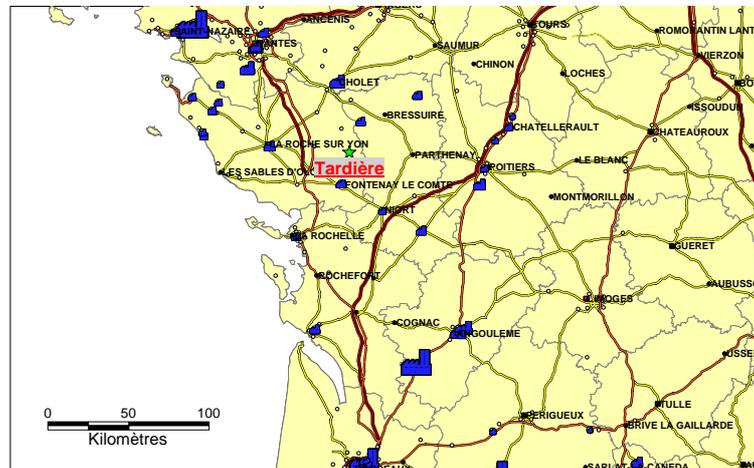


Figure II. 3 : Environnement du site de La Tardière et cartographie des principaux émetteurs de COVNM dans l'air (Symbole de taille proportionnelle aux quantités émises en 2004).

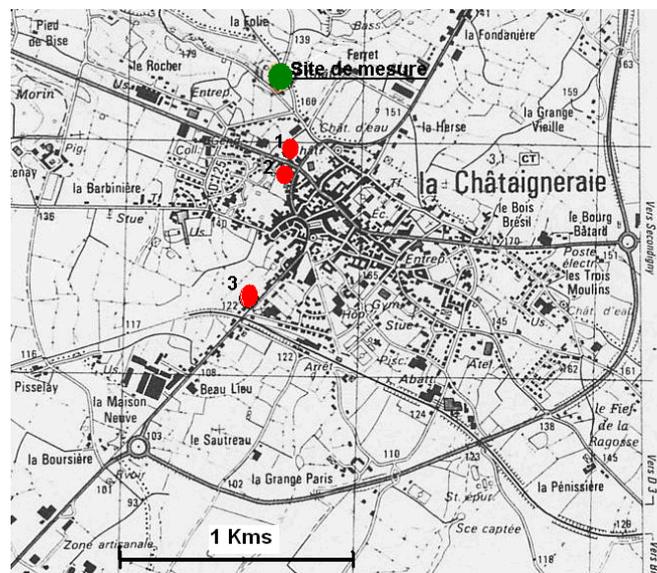


Figure II. 4 : Situation du site de La Tardière – Les points 1,2 et 3 localisent des stations de distribution de carburants

Le site de Peyrusse Vieille est localisé dans le Sud de la France dans le département du Gers, à une altitude de 236 mètres. Il se situe à 100 Km à l'Est de Toulouse (432 500 hab. en 2004), à 30 Km à l'Est de Auch (21 900 hab.), à 50 Km au Nord-Est de Pau (82 100 hab.). La station de mesure est installée dans le village de Peyrusse Vieille (78 hab.).

Le registre français des émissions industrielles de polluants a permis d'établir la carte présentée Figure II. 5. Un seul point d'émission important est à noter à Lacq, à 70 km au Sud-Ouest du site concernant des activités de chimie et de parachimie. L'environnement très proche du site est exempt de toute pollution particulière. Seules des activités d'exploitation agricole ou d'entretien d'espaces verts à proximité du site peuvent ponctuellement être signalées et conduisent à l'invalidation du prélèvement. Le climat de cette zone est plutôt océanique, les hivers sont doux et les étés peuvent être très chauds. La pluviométrie mesurée sur ce site reste modérée (cumul annuel entre 700 et 800 mm).

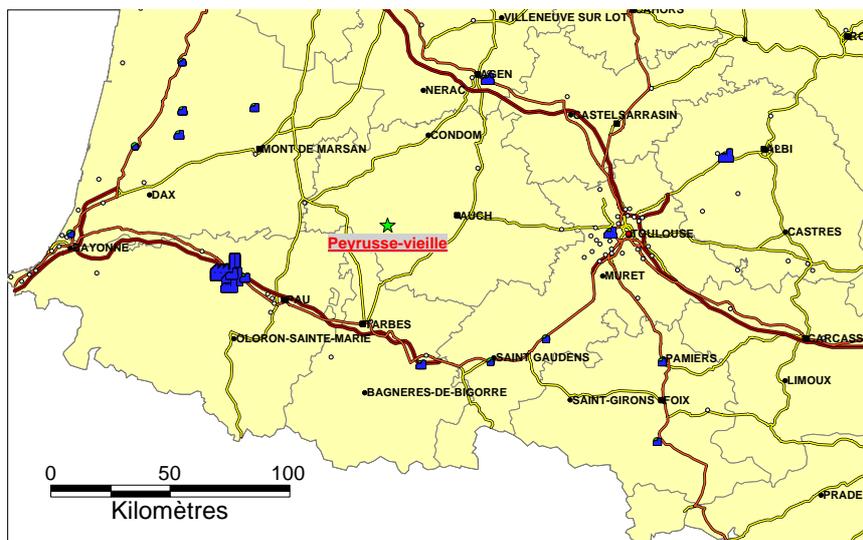


Figure II. 5 : Environnement du site de Peyrusse Vieille et cartographie des principaux émetteurs de COVNM dans l'air (Symbole de taille proportionnelle aux quantités émises en 2004).

2 Mesure des HCNM

2.1 Méthode de mesure

La mesure des HCNM dans le cadre du dispositif MERA consiste en un prélèvement et une analyse différée de 46 espèces en laboratoire (US-EPA, 1997; Locoge and Galloo, 1998).

2.1.1 Prélèvement et transport

Le prélèvement des HCNM se fait dans un canister en acier inoxydable d'un volume de 6 litres et dont les parois ont été spécialement traitées pour limiter les phénomènes d'adsorption des composés. Comparativement à la méthode par cartouche remplie

d'adsorbant, cette méthode d'échantillonnage est bien adaptée au prélèvement des composés légers. En outre, elle permet d'effectuer plusieurs analyses du même échantillon.

Les prélèvements d'HCNM du Donon ont été réalisés manuellement, deux fois par semaine de 1992 à 2002. Ils consistaient à remplir un canister sous vide pendant une durée de 10-20 min vers 12 hTU. Depuis l'année 2002 pour le site du Donon, et depuis le démarrage pour les deux autres sites, les prélèvements sont réalisés avec un système de prélèvement automatique AVOCS (Andersen), deux fois par semaine pendant 4 h, entre 12 h et 16 h (TU).

Le système AVOCS (Figure II. 6) est un système de prélèvement automatique par canisters constitué :

- d'une canne de prélèvement reliée à une pompe centrifuge à haut débit (plus de 2 l.min^{-1}) pour un échantillonnage représentatif de l'air ambiant.
- d'un filtre à particules en acier inoxydable de porosité $2 \mu\text{m}$ afin d'éliminer d'éventuelles poussières susceptibles d'encrasser le circuit de prélèvement
- d'une électrovanne d'entrée permettant d'isoler le reste du circuit d'échantillonnage du milieu extérieur en dehors des périodes de prélèvement.
- d'un régulateur de débit massique permettant d'assurer un débit d'échantillonnage de 30 ml.min^{-1}
- d'une pompe à membrane téflon
- d'une sonde de pression pour contrôler la pression du canister aux différentes étapes du prélèvement
- trois électrovannes permettant de commuter le flux d'air échantillonné vers l'un des deux canisters ou vers une voie de purge.

Les canisters sont relevés tous les mardis puis expédiés par transporteur au laboratoire d'analyse. Le délai entre le prélèvement et l'analyse est en moyenne de 8 jours pour les trois sites. Il est au maximum de 15 jours.

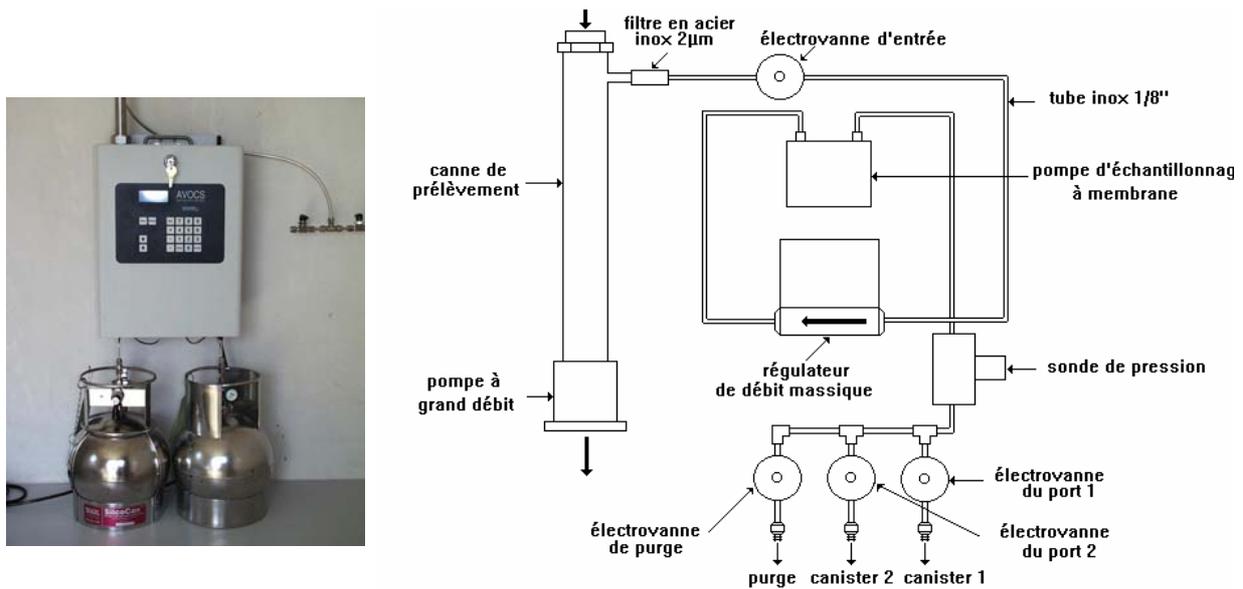


Figure II. 6 : Photo et schéma fluide du système de prélèvement AVOCS

2.1.2 Analyse

Les analyses des 46 espèces d'HCNM sont réalisées par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG).

2.1.2.1 Principe d'analyse d'un échantillon

L'analyse de l'échantillon contenu dans le canister comprend plusieurs étapes :

- Le prélèvement d'une fraction du volume du canister par pompage,
- Le transfert de cette fraction sur un piège dit de « pré-concentration » : il s'agit d'augmenter la sensibilité de la méthode car les concentrations en HCNM rencontrées dans l'air ambiant sont très faibles,
- L'injection des HCNM préalablement piégés dans le chromatographe en phase gazeuse. La colonne chromatographique assure la séparation des différents constituants de l'échantillon,
- La détection des composés, à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme (FID),
- La comparaison des résultats qualitatifs (nature des composés) et des résultats quantitatifs (masse, concentration) avec un chromatogramme de référence

2.1.2.2 *Outil analytique*

L'analyse des HCNM dans les échantillons atmosphériques prélevés par canister est réalisée sur l'analyseur de la société Chrompack : VOCAA (Volatile Organic Compound Automatic Analyzer) CP 9000 équipé :

- d'un dispositif de prélèvement (pompe et régulateur de débit massique) et de séchage d'air (membrane Nafion)
- d'un désorbeur auto TCT piloté par un module indépendant permettant la pré-concentration et l'injection
- d'un système de commutation de colonnes capillaires
- de deux détecteurs à ionisation de flamme (FID) fonctionnant simultanément

Le dispositif de prélèvement assure le transfert de l'échantillon vers l'unité de pré-concentration/thermo-désorption. Le volume prélevé est contrôlé par un régulateur de débit massique qui permet une bonne reproductibilité. La pompe et le débitmètre sont placés en aval du dispositif de pré-concentration afin d'éviter toute contamination de l'échantillon. L'air prélevé dans le canister subit un séchage préalablement à son introduction sur la cartouche remplie d'adsorbants. Pour cela, un tube à perméation constitué d'une membrane Nafion, est placé à l'extérieur de l'unité de pompage.

L'unité de préconcentration/désorption/injection double étage (désorbeur auto TCT) assure la pré-concentration puis l'injection de l'échantillon. Il comprend deux pièges constitués l'un par une cartouche remplie d'adsorbants (tube de 6 mm de diamètre interne, série de 3 adsorbants : Carbosieve SIII – Carbotrap B – Carbotrap C) et l'autre par un capillaire de silice fondue (diamètre intérieur 0,53 mm, longueur environ 30 cm) qui est rempli de billes de verre. Un volume d'air donné est échantillonné au travers de la cartouche de prélèvement, maintenue à température sub-ambiante (de l'ordre de -20°C). Puis, les HCNM sont désorbés thermiquement par chauffage de la cartouche à des températures de l'ordre de 200°C et sont entraînés sous rétrobalayage de gaz vecteur vers le second piège préalablement refroidi à -185°C (piège cryogénique). Les composés sont alors condensés par le froid dans un volume plus petit. Au cours de l'étape d'injection, le piège cryogénique est chauffé très rapidement (moins de trente secondes) à une température de l'ordre de 200°C, les HCNM sont ainsi injectés très rapidement dans la colonne chromatographique.

La séparation d'un mélange complexe de HCNM nécessite une analyse chromatographique bidimensionnelle qui est assurée par un dispositif de commutation de

colonnes. Ce système permet la séparation de ce mélange en exploitant les capacités résolutive de deux colonnes chromatographiques contenant des phases stationnaires complémentaires. Les colonnes chromatographiques utilisées ici sont la colonne PLOT $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ qui permet la séparation des HCNM très volatils, et la colonne CPSIL5CB qui assure la séparation des HCNM les moins volatils. Dans un premier temps, les deux colonnes sont en série (Figure II. 7), les HCNM sont d'abord élués à travers la première colonne. Les HCNM très peu retenus sur cette colonne, sont entraînés vers la deuxième colonne où ils sont séparés et détectés par le FID2. Dans un second temps, les deux colonnes sont placées en parallèle (Figure II. 8), les HCNM qui sont en cours de transit dans la première colonne, sont alors dirigés directement vers le détecteur FID1.

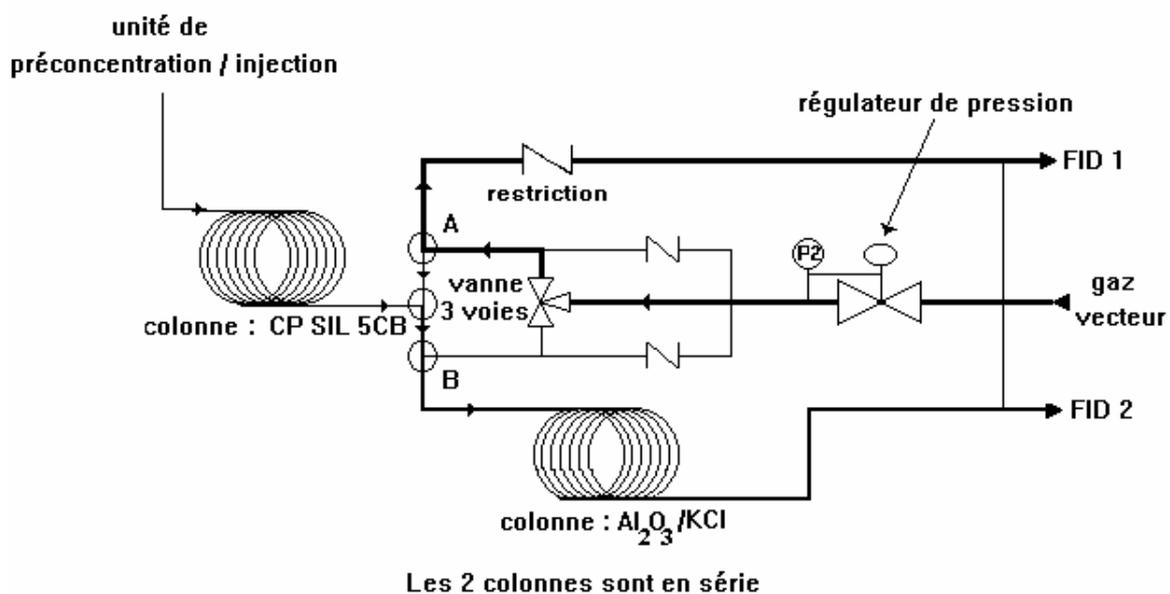


Figure II. 7 : 1^{er} étape de séparation lors de l'analyse des HCNM

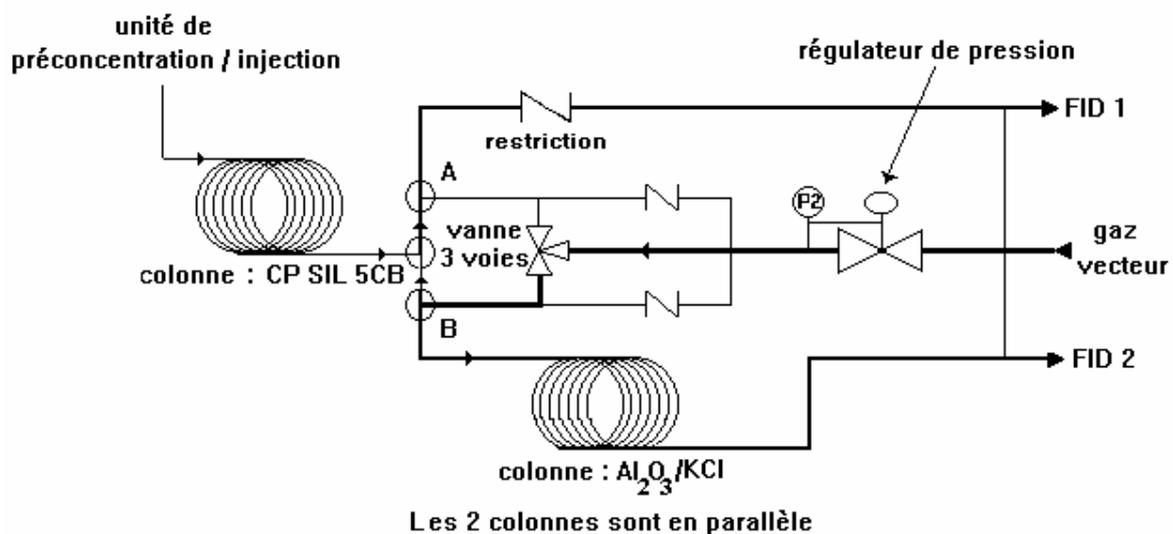


Figure II. 8 : 2nd étape de séparation lors de l'analyse des HCNM

La détection et la quantification des composés sont assurées par deux détecteurs à ionisation de flamme (FID) indépendants. Les limites de détection correspondantes sont de l'ordre de 0,01ppbv.

Les conditions analytiques ont ainsi été déterminées et optimisées pour la mesure de HCNM dans le cadre du dispositif MERA.

2.1.2.3 *Analyse qualitative*

Les pics chromatographiques sont identifiés à partir des temps de rétention déterminés et vérifiés périodiquement par analyse qualitative d'un échantillon synthétique contenant l'ensemble des composés visés. L'échantillon synthétique est réalisé par dilution dans l'air d'un mélange comprimé des 46 espèces. Enfin, en cas de doute sur un composé lors de l'analyse sur un échantillon, la colonne chromatographique est couplée à un spectromètre de masse.

La liste des composés visés dans le cadre du dispositif MERA, est donnée dans le Tableau II. 1. Le profil chromatographique type est illustré en Annexe 8. Tous les chromatogrammes sont traités manuellement.

Tableau II. 1: Liste des HCNM mesurés dans le cadre du dispositif MERA

éthane	3-méthyl-1-butène	3,3-diméthylpentane
éthène	cyclopentène	cyclohexane
propane	trans-2-pentène	2-méthylhexane
propène	cis-2-pentène	2,3-diméthylpentane
acétylène	2,2-diméthylbutane	isooctane
isobutane	1-butyne	n-heptane
n-butane	Isoprène	toluène
trans-2-butène	2,3-diméthylbutane	n-octane
1-butène	2-méthylpentane	éthylbenzène
isobutène	3-méthylpentane	para + méta xylène
cis-2-butène	1-hexène	ortho xylène
2,2-diméthylpropane	n-hexane	1,3,5-triméthylbenzène
isopentane	2,2-diméthylpentane	1,2,4-triméthylbenzène
n-pentane	2,4-diméthylpentane	1,2,3-triméthylbenzène
propyne	2,2,3-triméthylbutane	
1,3-butadiène	benzène	

2.1.2.4 *Analyse quantitative*

La concentration C_i en une espèce i est reliée à l'aire de pic A_i par la relation

$$C_i = \frac{A_i}{K_i} \quad (\text{Eq. 42})$$

Où K_i est le coefficient de réponse pour l'espèce i .

La qualité de la détermination de la concentration en une espèce dans l'échantillon dépend de la détermination du coefficient de réponse de cette espèce, il s'agit de l'étape d'étalonnage. Les différentes intercomparaisons réalisées au niveau européen ont montré que cette étape d'étalonnage est cruciale et reste l'une des principales causes des écarts constatés entre les participants (Apel et al., 1999; Ballesta et al., 2001; Rappengluck et al., 2006).

L'étalonnage a pour but d'établir une traçabilité métrologique des mesures en utilisant des étalons raccordés à une chaîne d'étalonnage ayant pour origine un étalon primaire. L'étalon de référence utilisé pour la méthode de mesure des HCNM dans le cadre du dispositif MERA est un mélange comprimé de propane à 1 ppm dans l'air. La concentration en propane et son incertitude associée sont certifiées par un laboratoire accrédité par le Comité Français d'Accréditation (COFRAC) suivant le référentiel ISO/CEI 17025 (ISO/CEI17025, 2005), ce qui garantit le raccordement de la concentration certifiées au Système Internationale d'unités (SI). Cet étalon est alors dilué d'un facteur 200 avec de l'air épuré à l'aide d'un système de dilution équipé de régulateurs de débit massique. La concentration en propane du mélange injecté est calculée suivant la relation :

$$C_p = \frac{C_r d_r}{(d_r + d_0)} \quad (\text{Eq. 43})$$

- d_r le débit de gaz à diluer
- d_0 le débit de gaz de dilution
- C_r la concentration en propane du mélange de référence de gaz à diluer (certifiée COFRAC)

Les débits de gaz de dilution et de gaz à diluer sont mesurés à chaque étalonnage avec un débitmètre de référence étalonné annuellement dans un laboratoire d'étalonnage accrédité COFRAC. A chaque opération d'étalonnage, le gaz étalon est analysé au moins à cinq reprises sur chacun des FID.

Suite à l'optimisation du dispositif analytique, il a pu être mis en évidence une pré-concentration et une thermo-désorption totales de l'ensemble des HCNM de 2 à 9 atomes de carbone. Par conséquent, il peut être admis que la théorie ECN (Effective Carbon Number) peut être appliquée pour la détection par FID : La réponse du FID est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone effectif dans la molécule (Tranchant et al., 1982). Suivant cette

théorie, le facteur de réponse d'un composé i peut être calculé à partir du facteur de réponse du propane suivant l'équation 41 :

$$k_i = \left(\frac{k^j}{3} \right) \times n_i \quad (\text{Eq. 44})$$

- $n_i = p_i + 0,95.q_i + 1,3.r_i$ avec p_i , q_i et r_i les nombres d'atomes de carbone effectifs du composé i intégré respectivement dans une liaison C-C simple, double (C=C) et triple (C≡C).
- k_p^j ($j=1$ ou 2) les coefficients de réponse obtenus lors de l'injection de l'étalon de référence en propane pour le FID₂ (C₂-C₅) et le FID₁ (C₆-C₉).

Cette opération d'étalonnage est réalisée systématiquement tous les 3 mois. Les coefficients de réponse sont modifiés si l'écart entre deux étalonnages successifs dépasse 5%. En outre, un mélange comprimé de 31 composés à des concentrations de l'ordre de la ppb dans l'air est utilisé au maximum toutes les trois semaines pour contrôler l'étalonnage.

2.2 Assurance qualité des données

Pour assurer une bonne qualité des données, plusieurs aspects sont à considérer :

- L'utilisation de procédures de prélèvement permettant d'harmoniser les pratiques sur les trois sites
- La traçabilité des mesures sur le plan métrologique qui permet de relier, à tout moment, la chaîne de mesure à un étalon de référence certifié
- L'enregistrement de toutes les informations relatives au prélèvement et à l'analyse
- Les contrôles qualité sur l'ensemble de la méthode. Il s'agit d'effectuer des prélèvements parallèles régulièrement sur chaque site.
- La participation régulière du laboratoire d'analyse à des exercices d'intercomparaison européens.
- L'application de procédures de validation de données

2.3 Estimation de l'incertitude

L'incertitude de mesure est définie comme « un paramètre associé au résultat d'une mesure, qui caractérise la dispersion des valeurs et pourrait être raisonnablement attribué au mesurande » (EURACHEM, 2000).

L'estimation de l'incertitude de mesure de la méthode permet d'une part, d'estimer la fiabilité des résultats, et d'autre part, d'analyser le processus dans son ensemble pour en dégager les principaux facteurs d'influence. Comme présenté dans le chapitre précédent, les incertitudes de mesure sont prises en compte dans le modèle sources-récepteur PMF et font donc partie des données d'entrée du modèle.

La démarche d'estimation de l'incertitude s'appuie sur le « guide pour l'expression de l'incertitude de mesure » (NF-ENV-13005, 1999). Elle peut se décomposer en quatre étapes principales :

- La définition du mesurande
- Le recensement des sources d'incertitude
- La quantification des différentes sources d'incertitude
- L'expression et l'analyse du résultat final

2.3.1 Définition du mesurande

Le résultat de mesure M_i est égal à la concentration C_i analysée pour un composé i dans l'air échantillonné et exprimé suivant l'équation 42.

La considération d'une relation linéaire entre l'aire d'un pic chromatographique et la concentration en un composé engendre une incertitude supplémentaire à prendre en compte qui est liée à l'écart de linéarité potentiel. Les incertitudes associées au prélèvement de l'échantillon devront être considérées.

2.3.2 Recensement des sources d'incertitude

L'analyse du processus de mesure permet de dresser le bilan des différents paramètres d'influence de la méthode. Ceux-ci sont représentés par le diagramme des causes et des effets (Figure II. 9).

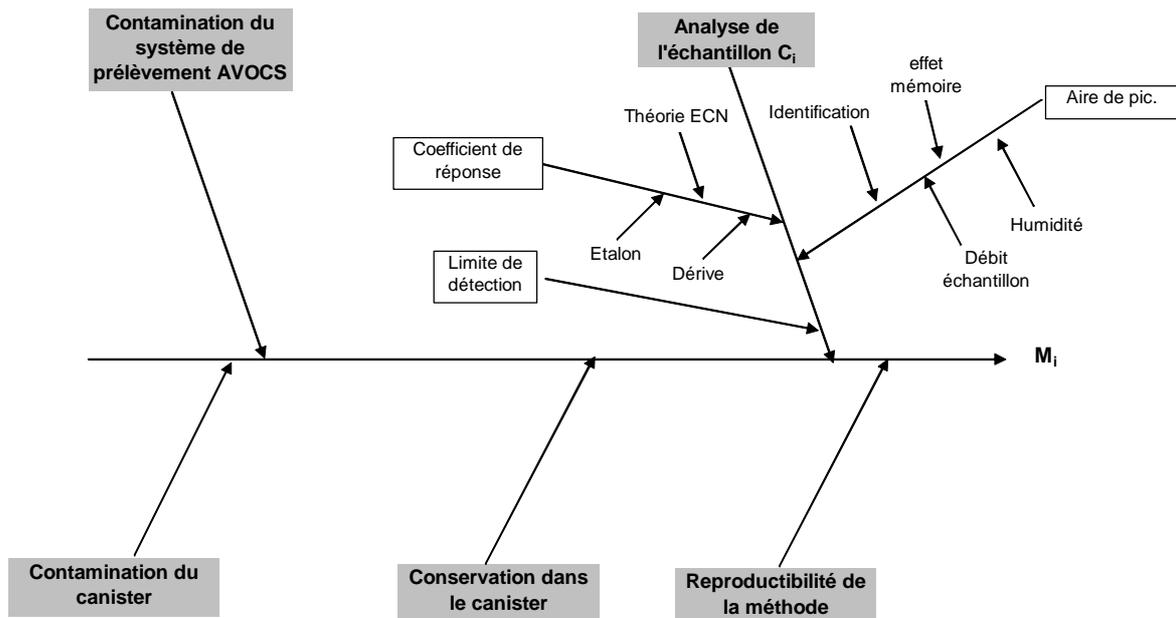


Figure II. 9 : Diagramme des causes-effets des différentes sources d'incertitude de la méthode de mesure des HCNM sur le dispositif MERA

2.3.3 Quantification des différentes sources d'incertitude

Certaines sources d'incertitude sont quantifiées à partir d'expériences spécifiques comme la linéarité, l'effet mémoire, la conservation. D'autres sont estimées à partir des tolérances retenues dans le protocole de mesure comme le niveau de contamination ou la dérive du coefficient de réponse, les tolérances ayant été définies à partir de l'expérience. Enfin, les incertitudes à caractère aléatoire comme la répétabilité analytique, la répétabilité du système de prélèvement sont intégrées dans la composante reproductibilité de la méthode. Celle-ci est déterminée à partir des résultats des prélèvements parallèles effectués sur site.

2.3.3.1 Expression de l'incertitude de mesure sur la concentration mesurée

Une mesure y peut être exprimée par la fonction f à n grandeurs x_i ,

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_i, \dots, x_n) \tag{Eq. 45}$$

L'incertitude type composée de mesure $u^2(y)$ s'exprime alors à partir de la loi de propagation des variances :

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i) + 2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} \times r(x_i, x_j) \times u(x_i) \times u(x_j) \tag{Eq. 46}$$

avec, associée à la grandeur x_i , la variance $u^2(x_i)$ ou l'incertitude type $u(x_i)$. $r(x_i, x_j)$ est le coefficient de corrélation entre les grandeurs x_i et x_j .

Dans la suite de ce chapitre, la loi de propagation des variances a été appliquée à des grandeurs considérées indépendantes. En conséquence les termes de covariance sont nuls et l'équation 2 se simplifie:

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left(\frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i) \quad (\text{Eq. 47})$$

L'incertitude type composée est au final multipliée par un facteur d'élargissement de manière à obtenir une incertitude élargie $U(y)$ représentant un intervalle susceptible d'inclure une fraction importante de la distribution des valeurs pouvant être attribuée au mesurande :

$$U(y) = K.u(y) \quad (\text{Eq. 48})$$

avec $K=2$ pour un intervalle de confiance à 95%.

L'incertitude sur la concentration analysée $u(C_i)$ peut donc être déterminée à partir des équations 42 et 47 en ajoutant une variance liée aux éventuels défauts de linéarité et effet mémoire de la méthode pour une espèce :

$$u^2(C_i) = \left(\frac{1}{k_i} \right)^2 \times u_{A_i}^2 + \left(\frac{-A_i}{k_i^2} \right)^2 \times u_{k_i}^2 + u_{\text{linéarité}}^2 + u_{\text{effet_mémoire}}^2 \quad (\text{Eq. 49})$$

Les variances associées à l'aire de pic et au coefficient de réponse sont déterminées à partir de plusieurs composantes d'incertitude.

A ce stade, l'expression de l'incertitude ne considère que la partie analytique. Il convient d'ajouter les variances liées au prélèvement suivant l'inventaire des sources d'incertitude présenté Figure II. 9 :

$$u^2(M_i) = u^2(C_i) + u_{\text{conservation}}^2 + u_{\text{contami-canisters}}^2 + u_{\text{reproductibilité}}^2 + u_{\text{contami-syst.prelev.}}^2 \quad (\text{Eq. 50})$$

2.3.3.2 Incertitude sur la valeur du coefficient de réponse (u_{K_i})

Le coefficient de réponse est déterminé suivant la procédure décrite au paragraphe 3.1.2.4. L'étalon utilisé est un mélange de propane dans l'air dilué dans l'air zéro. Le coefficient de réponse K_p pour une concentration en propane (C_p) est déterminé suivant l'équation suivante :

$$K_p = \frac{A_p}{C_p} \quad (\text{Eq. 51})$$

L'étalonnage est vérifié de manière trimestrielle. Une nouvelle valeur de coefficient de réponse est prise en compte si son écart avec la valeur initiale est supérieur à 5%. Cet écart maximum toléré peut être pris en compte pour quantifier la dérive potentielle du coefficient de réponse. L'incertitude sur le coefficient de réponse est donc déterminée par l'expression suivante :

$$u^2(K_p) = \left(\frac{1}{C_p}\right)^2 \times u_{A_p}^2 + \left(\frac{-A_p}{C_p^2}\right)^2 \times u_{C_p}^2 + \left(\frac{1}{3}\right) \times (EMT_{\text{dériveK}})^2 \quad (\text{Eq. 52})$$

Avec

- A_p l'aire de pic obtenue lors de l'injection du mélange étalon et u_{A_p} son incertitude associée
- u_{C_p} l'incertitude sur la concentration en propane de référence C_p
- $EMT_{\text{dériveK}}$ la tolérance sur l'écart entre deux évaluations successives du coefficient de réponse

L'incertitude (u_{A_p}) sur l'aire de pic obtenue lors de l'injection du mélange étalon est estimée à partir de la dispersion des valeurs d'aire de pic pour plusieurs injections successives ($n > 5$) du même mélange étalon. Elle sera égale, pour chaque détecteur, au coefficient de variation maximum obtenu sur les 27 étalonnages réalisés au cours de la période de 2002 à 2006. Les valeurs retenues sont 1,0% et 1,3% respectivement pour les colonnes FID₁ et FID₂.

L'incertitude sur la concentration de référence en propane est déterminée suivant l'équation 53 obtenue par application de la loi de propagation à la formule de dilution (équation 43) en considérant la concentration en propane du gaz de dilution et son incertitude associée comme négligeables.

$$u^2(C_p) = \left(\frac{d_r}{d_r + d_0}\right)^2 \times u_{C_r}^2 + \left(\frac{C_r d_0}{(d_r + d_0)^2}\right)^2 \times u_{d_r}^2 + \left(\frac{-C_r d_r}{(d_r + d_0)^2}\right)^2 \times u_{d_0}^2 \quad (\text{Eq. 53})$$

- d_r le débit de gaz à diluer et u_{d_r} son incertitude associée
- d_0 le débit de gaz de dilution et u_{d_0} son incertitude associée

- C_r la concentration en propane du mélange de gaz à diluer et u_{C_r} son incertitude associée (certifiées COFRAC)

Par application de la théorie ECN présentée précédemment l'incertitude (u_{k_i}) sur la valeur du coefficient de réponse d'un composé i à n atomes de carbone est calculée à partir de l'incertitude sur la valeur du coefficient de réponse (u_{k_p}) déterminée pour le propane suivant la relation :

$$u(k_i) = \sqrt{\left(\frac{1}{3}n_i\right)^2 \times u_{k_p}^2} \quad (\text{Eq. 54})$$

A titre d'exemple, le Tableau II. 2 présente le calcul détaillé de l'incertitude sur la valeur du coefficient de réponse déterminée pour l'éthane.

Tableau II. 2 : Détail du calcul de l'incertitude type sur la valeur du coefficient de réponse de l'éthane

	Ethane
C_r (ppb)	1002
U_{C_r} (ppb)	35
d_r (ml/min)	11.20
u_{d_r} (ml/min)	0.05
d_0 (ml/min)	2206.00
u_{d_0} (ml/min)	5.00
C_p (ppb)	5.06
u_{C_p} (ppb)	0.18
A_p (u.a.)	78145
u_{A_p} (u.a.)	781.45
K_p	15439
K_i	10293
u_{K_i}	480.4
u_{K_i}/K_i (%)	4.7%

L'analyse comparative des variances permet de montrer que l'incertitude sur la concentration en propane du mélange étalon injecté (u_{C_p}) représente plus de 92% de l'incertitude sur le coefficient de réponse pour le propane d'un FID (u_{K_i}) et que l'incertitude sur la concentration en propane du mélange gazeux de référence (u_{C_r}) (certifiée COFRAC) représente plus de 98% de u_{C_p} . Le choix du mélange de propane dans l'air à diluer est donc crucial pour garantir une bonne justesse des résultats de mesure.

2.3.3.3 Incertitude sur l'aire de pic (u_{Ai})

L'incertitude sur l'aire de pic correspond à la répétabilité de l'analyse chromatographique autrement dit à la dispersion de la valeur de l'aire de pic pour un composé donné lorsqu'un même échantillon est injecté plusieurs fois. Cette dispersion est due aux effets aléatoires, non modélisables et non maîtrisables. Dans la démarche d'estimation d'incertitude, le choix a été fait d'estimer la reproductibilité de la méthode dans son ensemble. Or cette reproductibilité intègre l'ensemble des effets aléatoires influençant le résultat de mesure. En conséquence, l'incertitude sur l'aire de pic (u_{Ai}) est négligée à ce stade du calcul.

2.3.3.4 Linéarité

Des injections successives de gaz étalons de teneurs en HCNM différentes ont permis de tracer le nuage de points $aire\ de\ pic = f(teneur)$. L'incertitude de linéarité est considérée comme l'écart maximum relatif entre les points expérimentaux et la droite des moindres carrés déterminés pour ces points. Les essais de linéarité ont été réalisés sur une gamme de concentration allant jusqu'à 8 ppbv et couvrant largement la gamme de concentration mesurée sur les sites MERA. Les résultats sont présentés en Annexe 9. Les écarts de linéarité maximum se situent entre 2 et 7% pour les composés légers hormis pour l'acétylène (11,7%). Ils sont plus importants pour des composés lourds comme l'éthylbenzène (9,5%), le benzène (10,8%), et les triméthylbenzène (12,7-16,1%). Les incertitudes de linéarité ($u_{linéarité}$) sont calculées à partir des écarts de linéarité maximum $R_{linéarité}$ déterminés pour chaque espèce :

$$u_{linéarité}^2 = \left(\frac{1}{3}\right) \times (R_{linéarité})^2 \quad (\text{Eq. 55})$$

2.3.3.5 Effet mémoire

Pour déterminer l'incertitude liée à l'effet mémoire de l'outil analytique, des injections d'air zéro ont été réalisées suite aux analyses successives d'échantillons du dispositif MERA. L'effet mémoire est évalué pour chaque espèce en comparant la concentration mesurée lors de l'analyse de l'air zéro avant et après une série d'échantillons. Les résultats d'un essai d'évaluation de l'effet mémoire sont présentés en Annexe 10. Les concentrations en HCNM mesurées dans l'air zéro après l'analyse successive de deux échantillons MERA ne sont pas significatives. Cela montre que les teneurs en HCNM

mesurées dans le cadre du dispositif MERA sont suffisamment faibles pour ne pas engendrer d'effet mémoire sur le système analytique. En conséquence, l'incertitude liée à l'effet mémoire ($u_{\text{effet_mémoire}}$) est considérée comme négligeable pour l'ensemble des espèces.

2.3.3.6 Contamination des canisters

Les canisters utilisés sont dédiés au dispositif MERA où les concentrations en HCNM mesurées sont faibles. Néanmoins, les canisters font l'objet d'une procédure de nettoyage systématique avant envoi sur site pour le prélèvement. Le système de nettoyage réalise en automatique une vingtaine de séquences successives de pompage (vide de 10^{-3} mbar) et de remplissage avec de l'air zéro humide. Les canisters sont remis et maintenus sous vide jusqu'au prélèvement. Des contrôles systématiques des canisters nettoyés (blancs canisters) sont réalisés. Les concentrations mesurées sont inférieures à la limite de détection (0,01 ppb). L'incertitude liée à la contamination du canister ($u_{\text{contami-canister}}$) est considérée nulle.

2.3.3.7 Conservation des échantillons dans les canisters

Cette composante d'incertitude a pour but de prendre en compte une éventuelle évolution de la concentration en une espèce entre le prélèvement et l'analyse sachant que ce délai est au maximum de 15 jours. Des essais ont donc été menés pour détecter des tendances significatives dans les concentrations en fonction du temps. Puisque plusieurs analyses sont possibles pour un canister, des analyses ont été effectuées juste après le prélèvement pour déterminer la concentration de référence et après un délai variable de 4, 7, 8 ou 15 jours. Les résultats (reportés en Annexe 11) ne montrent pas d'évolution significative quelle que soit l'espèce considérée. L'incertitude liée à la conservation des échantillons ($u_{\text{conservation}}$) dans les canisters peut donc être considérée négligeable.

2.3.3.8 Incertitude de reproductibilité de la méthode

Des contrôles qualité sur site sont systématiquement réalisés pour s'affranchir d'une contamination éventuelle du système de prélèvement. Ces contrôles consistent à prélever en parallèle un échantillon via le système de prélèvement et un échantillon directement dans un canister. Des tolérances ont été définies pour déterminer la conformité du préleveur. L'ensemble des contrôles effectués pour lesquels les écarts sont inférieurs aux

tolérances a été exploité pour estimer la reproductibilité ($u_{\text{reproductibilité}}$) de la méthode. L'évaluation de cette reproductibilité sera donnée par le CoV (Coefficient of Variation): dont la méthode (Sirois and Vet, 1994; Vet and McNaughton, 1994) de détermination est décrite ci-après :

La concentration mesurée peut être modélisée par :

$$C_i = T_i + B_i + e_i \quad (\text{Eq. 56})$$

- T_i la valeur vraie,
- B_i le biais systématique de la méthode
- e_i l'erreur aléatoire de la méthode

Un couple de mesures parallèles avec une même méthode est donc représenté par :

$$C_{i1} = T_i + B_i + e_{i1} \text{ et } C_{i2} = T_i + B_i + e_{i2} \quad (\text{Eq. 57})$$

La répétabilité de la méthode est caractérisée par la distribution des e_i , en supposant que l'erreur aléatoire pour chacune des mesures suit la même distribution et que les mesures réalisées avec une même méthode ont le même biais systématique. e_i s'écrit alors :

$$e_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(C_{i1} - C_{i2}) \text{ et donc } e_i = \frac{1}{\sqrt{2}}(e_{i1} - e_{i2}) \quad (\text{Eq. 58})$$

La dispersion des e_i est calculée par :

$$M.MAD = \frac{1}{0,6745} (\text{mediane}(|e_i - \text{mediane}(e_i)|)) \quad (\text{Eq. 59})$$

Le facteur (1/0,6745) prend en compte la déviation des distributions normales.

Enfin, le coefficient de variation CoV est défini comme :

$$\text{CoV} = \frac{M.MAD}{\text{median}(\overline{C_i})} \quad (\text{Eq. 60})$$

$$\text{où } \overline{C_i} = \frac{1}{2}(C_{i1} + C_{i2}) \quad (\text{Eq. 61})$$

Les résultats obtenus suite à l'exploitation de 32 contrôles qualité réalisés sur les trois sites du dispositif sont présentés en Annexe 12. Les CoV ont dû être estimés arbitrairement pour quelques espèces en raison de teneurs mesurées trop faibles qui conduisent à des résultats de CoV insignifiants. Pour les espèces prépondérantes, le CoV calculés varie de 2,2 à 8,5%.

2.3.4 Expression et analyse du résultat final

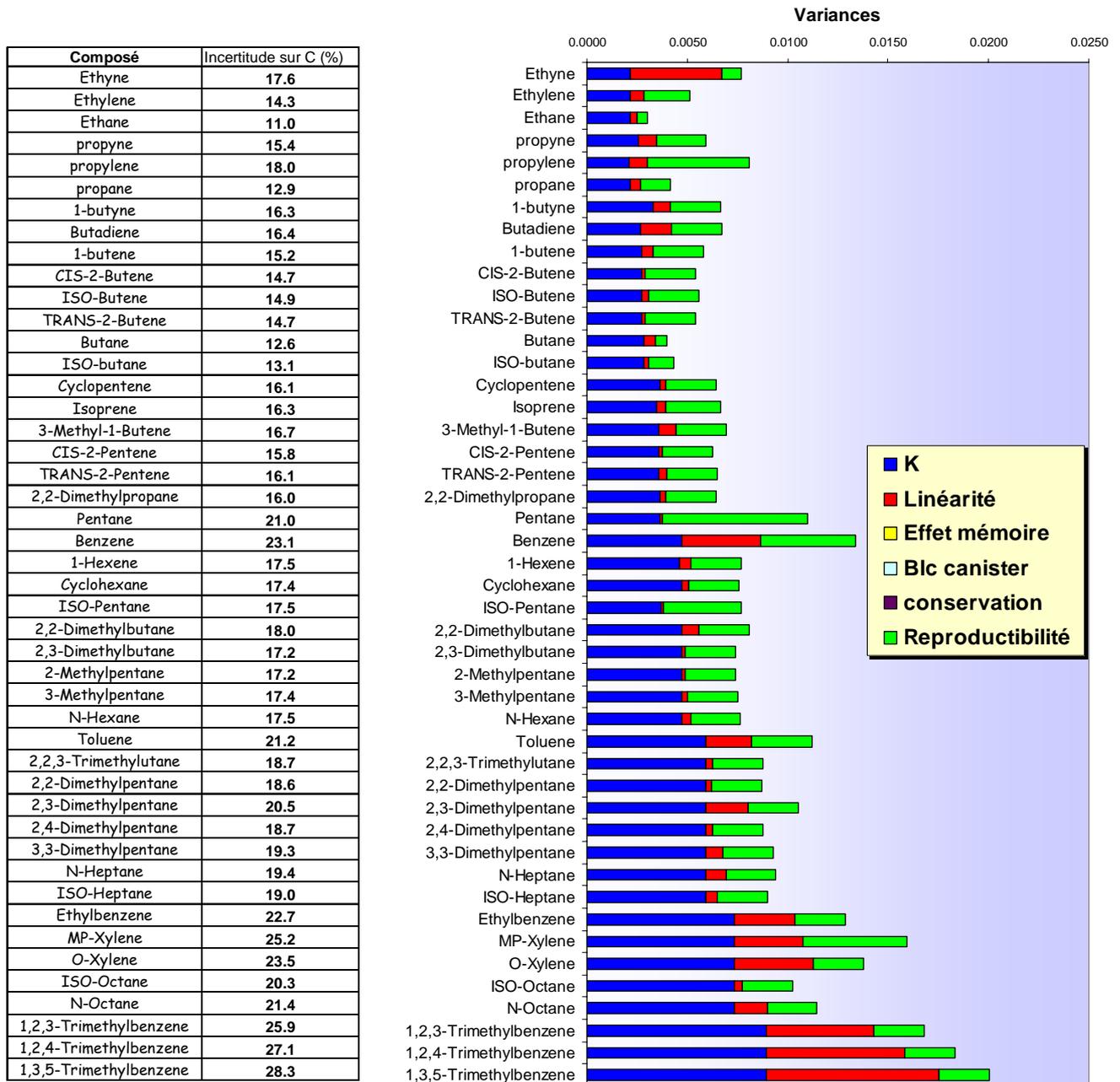
L'incertitude finale est exprimée en relatif car dépendante du niveau de concentration mesurée pour la plupart des composantes de cette incertitude. Cependant, l'incertitude est à considérer différemment lorsque les concentrations mesurées sont très faibles en particulier au voisinage de la limite de détection. Une contribution constante à l'incertitude globale doit être envisagée comme valeur seuil de l'incertitude (EURACHEM, 2000). L'incertitude peut alors être exprimée sous forme d'une combinaison entre une contribution proportionnelle à la concentration et une contribution constante basée sur la limite de détection de la méthode :

$$U(X) = s_0 + s_1 \cdot X \quad (\text{Eq. 62})$$

- $s_0 = \frac{LD}{3}$ avec LD la limite de détection de la méthode égale à 0,01 ppb pour toutes les espèces
- $s_1 = 2 \cdot u(C_i)$ représente l'incertitude relative élargie déterminée suivant la démarche présentée aux paragraphes précédents. Les valeurs de s_1 sont présentées pour l'ensemble des espèces dans la Figure II. 10.

La part relative de l'incertitude sur la concentration mesurée est en moyenne de 18%. Elle varie de 11% pour l'éthane à 28% pour le 1,3,5-triméthylbenzène. Des essais de comparaison inter-laboratoires européens ont montré que des espèces comme les méthylpentane ou les triméthylbenzènes peuvent présenter des incertitudes de mesure plus élevées (Slemr et al., 2002). La répartition des variances représentées pour chaque espèce par les histogrammes (Figure II. 10) permet de visualiser le poids des différentes composantes de l'incertitude. Compte tenu des niveaux de concentrations mesurés en zone rurale, l'effet mémoire et la conservation des échantillons n'apparaissent pas comme facteur d'influence significatif. L'incertitude sur la détermination du facteur de réponse (étalonnage) reste la composante principale. Les essais d'intercomparaison européens ont également montré que l'étalonnage est en grande partie à l'origine de la dispersion des résultats. Le défaut de linéarité peut représenter une part important de l'incertitude pour les composés lourds comme le benzène, les xylènes ou les triméthylbenzènes. Enfin la reproductibilité de la méthode intègre tous les facteurs d'influence non identifiés intervenant de manière aléatoire sur la méthode de mesure. Elle contribue en moyenne à un tiers de l'incertitude globale.

Figure II. 10 : Contribution proportionnelle à la concentration (s_1) de l'incertitude de mesure des espèces mesurées sur les sites MERA – Histogramme de la répartition des variances des différentes composantes de l'incertitude



3 Conclusion

La base de données étudiée dans ces travaux est constituée de 10 ans de mesure des concentrations en 46 espèces d’HCNM sur trois sites du dispositif MERA : Donon, Peyrusse Vieille et La Tardière. La présentation de ces trois sites a permis d’examiner leur environnement et de confirmer leur caractère rural.

La méthode de mesure comprend l'échantillonnage par canister et l'analyse différée par chromatographie en phase gazeuse. Les modes opératoires mis en place et les processus de contrôle harmonisés pour les trois sites permettent de garantir la fiabilité des données.

Une méthode d'estimation de l'incertitude de mesure a été proposée pour évaluer quantitativement la qualité des mesures suivant l'espèce considérée. Le résultat est exprimé sous forme d'une combinaison entre une contribution proportionnelle à la concentration variant de 11 à 28% suivant l'espèce et une contribution constante basée sur la limite de détection de la méthode (0,01 ppb). Cette incertitude pourra être utile dans l'interprétation des données. En outre, elle sera prise en compte dans l'application du modèle sources-récepteur PMF.

CHAPITRE 3 : ANALYSE DU COMPORTEMENT DES HCNM EN ZONE RURALE

Ce troisième chapitre est consacré à l'analyse descriptive de la base de données du dispositif MERA par l'application de différentes méthodes statistiques. L'objectif est de décrire le comportement spatio-temporel des HCNM. Il s'agira également de mettre en évidence des caractéristiques de sources pouvant avoir un impact sur les concentrations mesurées en zone rurale.

1 Description de la base de données

La base de données des HCNM est constituée des résultats de mesure des concentrations en 46 espèces sur trois des sites du dispositif MERA. Les espèces mesurées sont celles recommandées par le programme EMEP. Elles ont été listées dans le tableau 2.1 du chapitre 2. Pour une meilleure maîtrise de la qualité des données, nous ne considérerons que les observations analysées à partir de 1997 par le département Chimie & Environnement de l'Ecole des Mines de Douai. De même, en raison de la saisonnalité des données, seules les années complètes seront prises en compte. En conséquence, la période de temps couverte débute en 1997 pour le site du Donon, en 2000 pour le site de Peyrusse Vieille et 2002 pour La Tardière. Elle se termine fin 2006 pour les trois sites.

Toutes ces données sont issues de la base validée du dispositif MERA. Comme souvent constaté avec des données environnementales (Figure III. 1), la distribution des données de HCNM est log-normale. Dans ce type de distribution, les valeurs sont considérées comme anormalement élevées si, en logarithme, elles sont supérieures à la moyenne plus trois fois l'écart-type sur les logarithmes des données de l'année et du site considéré. Ces valeurs nommées valeurs extrêmes ont été consolidées par un nouvel examen individuel des données d'analyse et des informations associées aux prélèvements concernés.

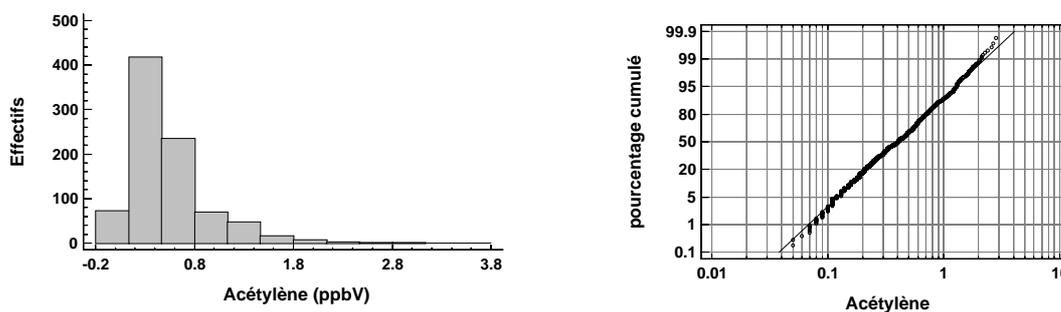


Figure III. 1: Distribution des valeurs et graphique de log-normalité pour les concentrations en acétylène mesurées sur le site du Donon

Le Tableau III. 1 donne le taux de représentativité des mesures d'HCNM pour chaque année et pour chaque site de mesure. Il correspond au rapport du nombre d'observations validées sur le nombre d'observations théoriques pour une année à raison de

deux prélèvements par semaine. Les taux de représentativité sont nettement supérieurs à 75% pour les sites du Donon et de La Tardière. En revanche ce taux est critique pour quatre des sept années considérées pour le site de Peyrusse Vieille. Une attention particulière sera portée sur ces années lors de l'interprétation des données.

Tableau III. 1: Taux de représentativité (%) des mesures d'HCNM et nombre total de données sur la période 1997-2006

Année	Donon	Peyrusse	Tardière
1997	86,5		
1998	100,0		
1999	100,0		
2000	96,2	90,4	
2001	92,4	70,5	
2002	87,5	76,9	100,0
2003	97,1	82,7	97,1
2004	98,1	57,1	79,0
2005	89,4	33,7	92,3
2006	89,4	73,1	96,2
Nb. données	977	505	484

2 Caractérisation des teneurs en HCNM

2.1 Analyse des teneurs par espèce

Le Tableau III.2 présente les principaux indicateurs statistiques concernant les HCNM mesurés sur les trois sites du dispositif. Il précise la part relative de mesures inférieures à la Limite de Détection (LD) de la méthode. Les composés comme le 1-butène, le 2,2-diméthylpropane, le 3-méthyl-1-butène, les diméthylpentanes, le 2,2,3-triméthylpentane et les cis et trans-pentènes présentent très peu de valeurs supérieures à la LD.

Les niveaux des teneurs mesurées sont du même ordre de grandeur pour les trois sites. Toutefois, hormis pour l'isoprène, ceux rencontrés sur le site de Peyrusse Vieille sont légèrement inférieurs à ceux du Donon et de La Tardière. Ces observations sont cohérentes au regard de l'environnement des sites (Chapitre II §1). En effet, comme évoqué dans la présentation des sites, Le Donon et La Tardière sont entourés de davantage de zones d'émissions industrielles en COVNM et présentent au moins une grande agglomération à moins de 100 kilomètres.

Pour l'isoprène, composé émis majoritairement par la végétation, c'est le site de Peyrusse Vieille qui présente la médiane la plus élevée suivi par le site du Donon. Le site du Donon est au cœur de la forêt du Donon constitué essentiellement de chênes, de hêtres et de

résineux, essences fortement émettrices d'isoprène. Le site de Peyrusse Vieille n'est pas situé en forêt mais les températures plus élevées favorisent les émissions de composés biogéniques.

Tableau III.2 : Statistiques descriptives des concentrations (ppb) en HCNM mesurées sur les trois sites MERA

	Donon 1997-2006 (N=977)					Peyrusse 2000-2006 (N=505)					Tardière 2002-2006 (N=484)							
	Med.	Moy.	Max.	Ecart-Ty.	Comp. ^a	<LD ^b	Med.	Moy.	Max.	Ecart-Ty.	Comp. ^a	<LD ^b	Med.	Moy.	Max.	Ecart-Ty.	Comp. ^a	<LD ^b
ethane	1.620	1.713	5.590	0.739	93.5%	0.0%	1.420	1.521	5.110	0.676	68.9%	0.0%	1.600	1.756	6.450	0.897	92.3%	0.0%
ethene	0.450	0.677	5.440	0.629	93.0%	0.0%	0.330	0.463	4.290	0.416	68.6%	0.0%	0.410	0.685	5.310	0.711	92.3%	0.0%
Propane	0.560	0.672	2.830	0.466	93.6%	0.0%	0.440	0.576	3.020	0.418	69.2%	0.0%	0.525	0.731	5.650	0.614	92.9%	0.0%
propene	0.100	0.137	1.120	0.116	93.0%	0.1%	0.080	0.100	0.740	0.069	69.2%	0.2%	0.110	0.147	1.250	0.129	92.9%	0.2%
isobutane	0.140	0.247	8.450	0.451	92.5%	0.2%	0.070	0.116	2.480	0.152	68.8%	0.8%	0.100	0.160	2.980	0.225	92.7%	0.6%
ethyne	0.400	0.521	2.960	0.432	92.5%	0.0%	0.250	0.364	2.300	0.308	68.9%	0.0%	0.345	0.485	2.760	0.435	92.9%	0.0%
n-butane	0.240	0.371	7.880	0.526	93.1%	0.0%	0.140	0.197	0.940	0.159	69.0%	0.0%	0.195	0.294	1.890	0.258	92.9%	0.0%
trans2-Butene	0.005	0.019	3.350	0.143	93.0%	69.3%	0.005	0.006	0.030	0.003	69.2%	99.6%	0.005	0.009	0.060	0.008	92.9%	63.8%
1-butene	0.020	0.035	5.780	0.234	93.6%	27.6%	0.020	0.021	0.160	0.017	69.2%	13.9%	0.030	0.032	0.210	0.020	92.7%	1.0%
isoButene	0.030	0.042	1.580	0.092	91.2%	13.9%	0.040	0.049	0.660	0.054	69.0%	3.8%	0.050	0.067	0.640	0.066	92.7%	0.4%
cis2-Butene	0.005	0.014	2.350	0.101	93.6%	82.6%	0.005	0.005	0.020	0.001	69.2%	98.4%	0.005	0.007	0.050	0.006	92.9%	82.4%
2,2-dimethylpropane	0.005	0.005	0.010	0.000	93.7%	99.5%	0.005	0.005	0.005	0.000	69.2%	100.0%	0.005	0.005	0.005	0.000	92.9%	100.0%
isopentane	0.150	0.210	4.620	0.255	93.6%	0.0%	0.100	0.136	1.180	0.117	69.0%	0.0%	0.165	0.205	1.140	0.156	92.9%	0.0%
n-pentane	0.080	0.111	0.770	0.098	93.7%	0.8%	0.050	0.065	0.700	0.064	69.0%	1.2%	0.150	0.177	1.410	0.130	92.5%	0.0%
propyne	0.005	0.016	0.240	0.021	93.6%	52.4%	0.005	0.011	0.270	0.018	69.2%	70.3%	0.005	0.015	0.130	0.018	92.9%	57.4%
13-butadiene	0.005	0.010	0.150	0.014	93.7%	72.6%	0.005	0.007	0.080	0.006	69.2%	86.9%	0.005	0.015	0.170	0.019	92.9%	59.1%
3methyl-1butene	0.005	0.005	0.100	0.004	93.7%	99.5%	0.005	0.005	0.010	0.000	69.2%	99.8%	0.005	0.005	0.020	0.001	92.9%	98.1%
cyclopentene	0.005	0.015	0.160	0.021	91.0%	58.1%	0.010	0.026	0.380	0.037	66.8%	40.2%	0.005	0.013	0.190	0.016	89.6%	56.7%
trans2-Pentene	0.005	0.006	0.190	0.010	93.6%	97.7%	0.005	0.005	0.010	0.000	69.2%	99.6%	0.005	0.005	0.030	0.002	92.9%	96.7%
cis2-Pentene	0.005	0.007	0.340	0.018	93.7%	95.3%	0.005	0.005	0.020	0.001	69.2%	98.4%	0.005	0.006	0.050	0.005	92.9%	89.5%
2,2-dimethylbutane	0.020	0.021	0.420	0.026	92.9%	31.9%	0.010	0.017	0.240	0.022	67.5%	47.9%	0.020	0.024	0.220	0.021	92.3%	24.9%
1-butyne	0.005	0.005	0.010	0.000	93.7%	99.6%	0.005	0.005	0.020	0.001	69.2%	99.8%	0.005	0.005	0.005	0.000	92.9%	100.0%
isoprene	0.120	0.397	4.690	0.655	93.7%	4.6%	0.130	0.487	6.180	0.791	69.0%	24.0%	0.030	0.154	2.300	0.257	92.9%	27.5%
2,3-dimethylbutane	0.010	0.019	0.280	0.023	92.7%	36.3%	0.005	0.011	0.200	0.013	67.4%	63.2%	0.010	0.016	0.080	0.015	91.9%	38.6%
2-methylpentane	0.030	0.051	0.930	0.059	93.4%	8.2%	0.020	0.030	0.180	0.026	67.9%	15.7%	0.030	0.039	0.300	0.037	90.8%	12.7%
3-methylpentane	0.020	0.033	0.530	0.042	89.8%	16.2%	0.020	0.022	0.190	0.023	63.3%	19.0%	0.020	0.031	0.320	0.035	82.9%	16.7%
1-hexene	0.005	0.008	0.100	0.007	92.5%	77.3%	0.005	0.008	0.050	0.007	68.6%	69.5%	0.005	0.010	0.130	0.010	91.9%	55.7%
n-hexane	0.030	0.039	0.350	0.039	92.8%	14.2%	0.020	0.025	0.370	0.029	67.0%	21.3%	0.030	0.035	0.550	0.037	90.0%	12.2%
2,2-dimethylpentane	0.005	0.005	0.040	0.002	93.7%	98.5%	0.005	0.005	0.050	0.003	69.2%	97.2%	0.005	0.005	0.020	0.001	92.9%	99.0%
2,4-dimethylpentane	0.005	0.007	0.090	0.006	92.6%	83.6%	0.005	0.006	0.040	0.003	69.2%	94.1%	0.005	0.006	0.040	0.003	92.9%	90.3%
2,2,3-trimethylbutane	0.005	0.005	0.020	0.001	93.6%	92.6%	0.005	0.005	0.030	0.002	68.8%	93.2%	0.005	0.006	0.030	0.002	92.7%	89.9%
benzene	0.130	0.168	1.020	0.137	93.3%	0.1%	0.090	0.117	0.810	0.095	56.2%	0.0%	0.110	0.151	0.830	0.122	92.9%	0.0%
3,3-dimethylpentane	0.005	0.007	0.050	0.005	93.7%	79.1%	0.005	0.008	0.070	0.008	67.7%	83.6%	0.005	0.007	0.070	0.006	92.7%	75.4%
cyclohexane	0.020	0.021	0.410	0.022	92.8%	31.7%	0.005	0.015	0.250	0.020	69.0%	53.4%	0.010	0.019	0.300	0.024	91.6%	33.5%
isoheptane	0.005	0.014	0.280	0.017	93.7%	53.7%	0.005	0.007	0.110	0.007	69.2%	84.6%	0.005	0.012	0.130	0.013	92.7%	56.5%
2,3-dimethylpentane	0.005	0.007	0.100	0.007	93.6%	84.4%	0.005	0.005	0.040	0.002	69.2%	94.5%	0.005	0.007	0.060	0.005	92.9%	83.9%
isooctane	0.010	0.016	0.390	0.021	93.3%	33.6%	0.010	0.013	0.100	0.012	68.5%	41.6%	0.020	0.021	0.190	0.019	92.9%	19.0%
n-heptane	0.010	0.017	0.180	0.018	93.7%	40.4%	0.010	0.014	0.280	0.018	68.6%	44.9%	0.020	0.020	0.350	0.025	92.5%	28.2%
toluene	0.110	0.163	2.590	0.168	93.5%	0.0%	0.080	0.106	0.690	0.089	69.0%	0.0%	0.180	0.272	2.220	0.295	92.9%	0.0%
n-octane	0.010	0.014	0.270	0.016	91.8%	46.7%	0.010	0.015	0.210	0.019	62.5%	43.6%	0.020	0.019	0.200	0.015	92.9%	17.4%
ethylbenzene	0.020	0.033	1.080	0.049	93.6%	12.4%	0.010	0.018	0.120	0.016	68.5%	28.0%	0.030	0.042	0.270	0.037	92.9%	1.4%
mp-Xylene	0.040	0.069	3.240	0.129	93.6%	2.6%	0.030	0.040	0.380	0.038	68.6%	3.6%	0.090	0.132	1.050	0.129	92.9%	0.0%
o-Xylene	0.020	0.032	1.200	0.053	78.4%	16.4%	0.020	0.025	0.140	0.019	58.4%	14.3%	0.030	0.047	0.310	0.042	67.9%	3.4%
1,3,5-trimethylbenzene	0.005	0.007	0.200	0.010	92.8%	87.9%	0.005	0.008	0.170	0.012	67.5%	86.0%	0.005	0.008	0.060	0.006	92.9%	75.8%
1,2,4-trimethylbenzene	0.010	0.019	0.500	0.030	91.8%	48.3%	0.005	0.018	0.170	0.025	64.2%	54.8%	0.030	0.035	0.190	0.025	92.7%	1.9%
1,2,3-trimethylbenzene	0.020	0.032	0.400	0.040	91.7%	27.7%	0.010	0.024	0.340	0.037	67.5%	38.9%	0.010	0.011	0.100	0.010	92.7%	47.6%

a) Taux de représentativité sur l'ensemble de la période de mesure

b) Part relative de mesures inférieures à la limite de détection de la méthode (0,01ppbv)

Comme le montre la Figure III. 2, la famille chimique des alcanes est majoritaire et représente 58,4% des HCNM totaux mesurés (ppb/ppb). Les alcènes constituent la seconde fraction et représente en moyenne 25,5%. Les alcynes et les aromatiques sont nettement moins représentés avec des fractions respectives moyennes de 7,8% et 8.6%. Le site de La Tardière se distingue par une fraction d'aromatiques plus élevée (12,0% contre environ 7,0%) qui s'explique notamment par des teneurs en toluène plus élevées (Tableau III.2). De même, ce site dénote par une fraction en alcènes moins élevées (22,7% contre environ 27,0%), conséquence des teneurs en isoprène sensiblement inférieures à celles des autres sites.

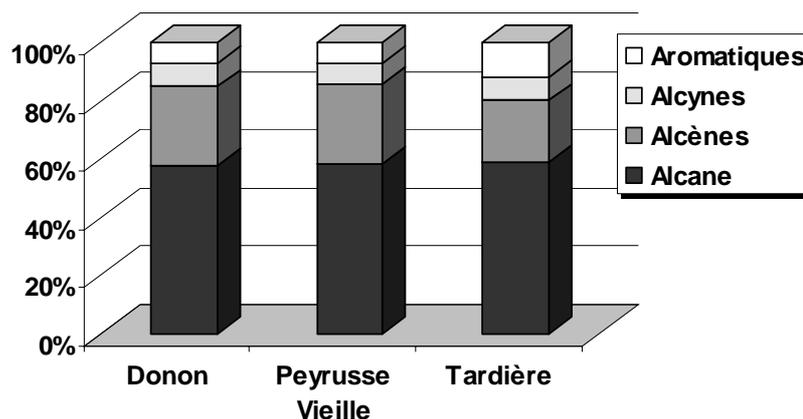


Figure III. 2 : Pourcentages moyens représentatifs des familles d'HCNM (ppb/ppb) pour les trois sites sur la période commune 2002-2006

Le classement des espèces suivant leurs concentrations médianes est présenté Figure III. 3. Les espèces majoritaires sont les fractions légères de C₂ à C₅ avec notamment l'éthane (1,42-1,62 ppb) et le propane (0,44-0,56 ppb). L'éthane, comme le propane, sont issus principalement de l'exploitation de gaz naturel. Le propane est aussi émis par l'industrie pétrochimique (Klemp et al., 1997). Ces deux espèces sont également caractérisées par des durées de vie longues, leur accumulation dans l'atmosphère entraîne un niveau de fond significatif par rapport aux autres espèces.

Parmi les espèces majoritaires, se trouvent également l'éthène (0,33-0,45ppb) qui est, comme le propène (0,08-0,11 ppb), émis principalement par les processus de combustion. Ces espèces ont des durées de vie courtes, respectivement de 1,4 et de 0,4 jours, et sont donc révélatrices de sources assez proches des sites de mesure. Les sources océaniques sont également à considérer pour ces espèces (cf2.2.6 du chapitre 1).

Le butane (0,14-0,24 ppb) et l'isobutane (0,07-0,14 ppb) sont principalement issus des vapeurs d'essence tout comme le pentane (0,05-0,15 ppb) et l'isopentane (0,10-0,17 ppb) (Watson et al., 2001).

L'acétylène (éthyne) est l'alcyne majoritaire avec des teneurs médianes comprises entre 0,25 et 0,40 ppb. Il est considéré comme principal traceur de l'échappement automobile (Baker et al., 2008).

L'isoprène (0,03-0,13 ppb) est un composé principalement biogénique (Jobson et al., 1994).

La famille chimique des aromatiques regroupe principalement le toluène (0,08-0,18 ppb), le benzène (0,09-0,13 ppb) et les m+p-xylènes (0,03-0,09 ppb). Les sources de ces

composés sont multiples, il pourra s'agir d'émissions liées aux procédés de combustion, à l'évaporation de carburant ou à l'usage de solvants (Watson et al., 2001).

La valeur limite annuelle en benzène de $5 \mu\text{g.m}^{-3}$ (1,4 ppb) fixée par la directive 2000/69/CE n'a jamais été atteinte sur les sites étudiés.

Les espèces suivantes à partir de l'isobutène (Figure III. 3) ont des teneurs médianes inférieures ou égale à 0.05 ppb. Les espèces non représentées ont une médiane des teneurs inférieure ou égale à 0.03 ppb, pour la plupart égale à la limite de détection (0.01 ppb).

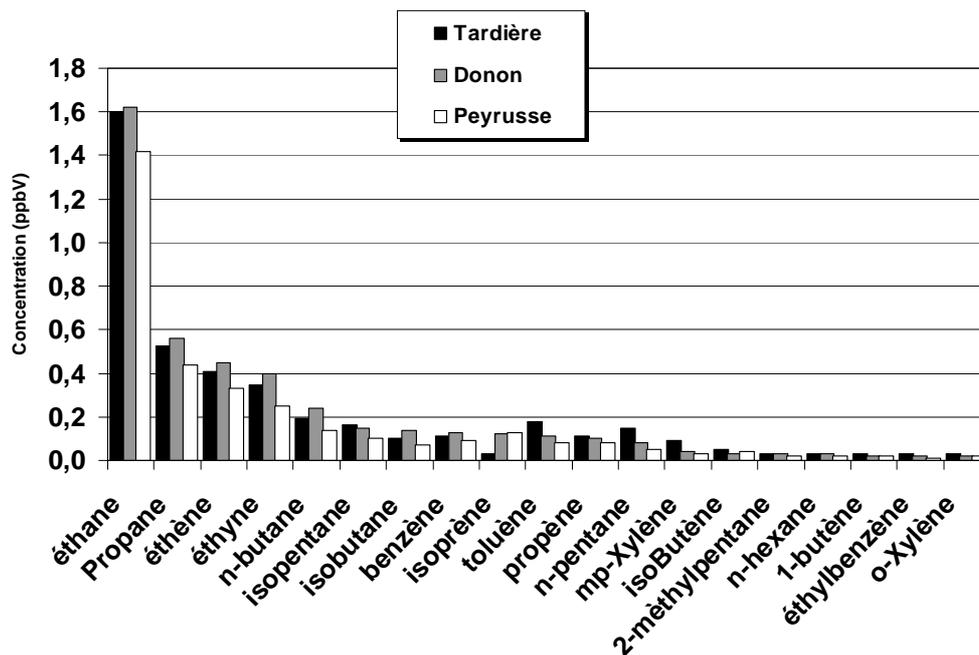


Figure III. 3 : Classement des espèces prépondérantes suivant la médiane des concentrations observées (ppb) sur la période 2002-2006

2.2 Etude des profils saisonniers

La distribution des HCNM dans l'atmosphère résulte de la combinaison entre les processus chimiques de formation ou de destruction et les processus de mélange qui viennent disperser et transporter les composés. L'examen des profils saisonniers permet de rendre compte de l'action combinée de ces facteurs. Les profils saisonniers des principaux HCNM pour chacun des sites sont visualisés par les distributions (boîtes à moustaches) des données de concentration pour chaque mois (Figure III. 4).

Pour les trois sites, l'évolution des teneurs est généralement animée de variations saisonnières avec des minima en été, parfois proches des limites de détection et des maxima en hiver. Cette tendance est celle communément observée dans les sites ruraux ou en atmosphère non influencée (Solberg et al., 1996; Hagerman et al., 1997).

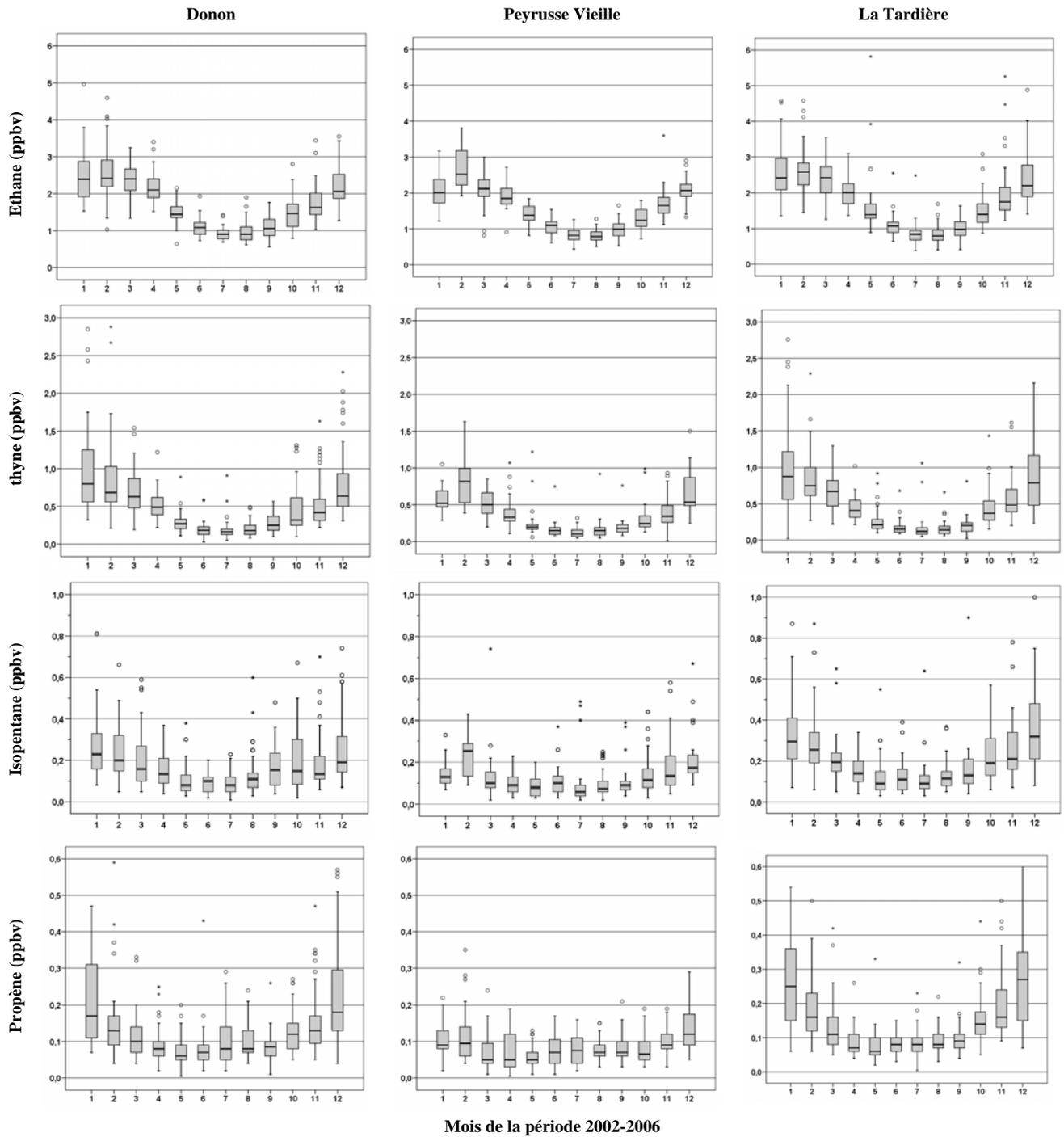


Figure III. 4 : Profils saisonniers des concentrations en éthane, acétylène, benzène et propène pour les trois sites sur la période de 2002 à 2006

La période estivale, qui se caractérise par une durée d’ensoleillement plus importante et des températures élevées est propice à l’activité photochimique, notamment au travers de l’oxydation des composés par le radical OH. Par ailleurs, l’intensité des processus dynamiques au sein de la basse couche troposphérique est accrue en été au travers notamment

de l'augmentation de la hauteur de mélange entraînant une dispersion plus importante des polluants..

A cela vient s'ajouter la variabilité saisonnière de l'intensité des sources d'émission de ces composés. Cette variabilité se traduit par l'intensification, en hiver, du chauffage et de la distribution des combustibles associée, qui touchent surtout la fraction légère : éthane, propane, éthène, propène et acétylène. Dans le cadre des émissions de gaz d'échappement automobile, cette variabilité se traduit par l'augmentation due à l'effet du démarrage à froid en hiver où la stabilité thermique du moteur est plus longue à atteindre. Cet ensemble de constats est responsable de concentrations en HCNM supérieures, notamment pour les produits de combustion. De même, les sources d'HCNM liées au stockage et à la distribution des carburants ou à l'usage de solvants pourront être renforcées lorsque la température augmente en été en raison d'une plus forte évaporation des composés.

Les profils saisonniers en **éthane** sont marqués par des valeurs minimales voisines de 1 ppb indiquant le niveau de fond élevé de cette espèce. Le profil de variation de cette espèce mesurée sur le site de La Tardière se distingue par une plus grande occurrence de valeurs extrêmes.

Les profils de variation des concentrations en **propène** sont plus marqués pour les sites de La Tardière et du Donon. Ces éléments tendent à indiquer un caractère plus influencé pour ces deux sites.

Le profil de l'**acétylène** est très marqué avec des niveaux de concentration en été très inférieurs d'un facteur 6 à 7 par rapport aux niveaux mesurés l'hiver mettant en évidence les émissions plus intenses de la source automobile en hiver. Les concentrations en **isopentane** sont également maximales en hiver, mais l'amplitude de variation été-hiver est moindre. Pour cette espèce, à la source de type échappement automobile plutôt hivernale, vient s'ajouter la source évaporation de carburant renforcée l'été.

Certains composés se distinguent par des profils de variation s'opposant à ceux de la majorité des hydrocarbures (Figure III. 5). C'est le cas de l'**isoprène** dont le profil est marqué par des teneurs maximales en été (de mai à octobre). Un tel comportement traduit son origine biogénique, déjà connue et bien décrite en atmosphère non influencée (Jobson et al., 1994; Hagerman et al., 1997; Young et al., 1997). Les émissions biogéniques croissantes d'isoprène en été sont dépendantes de la température, du niveau d'ensoleillement et de la densité foliaire (Simon et al., 2006). Au printemps et en hiver, les teneurs en isoprène tendent

vers la valeur des limites de détection, indiquant le ralentissement de l'activité photosynthétique.

Le **cyclopentène** présente une évolution saisonnière identique à celle de l'isoprène avec toutefois une amorce d'augmentation plus tôt en mai. Ceci est remarquable sur les sites du Donon et de Peyrusse-Vieille. Ce composé est plutôt connu pour sa production industrielle en synthèse de plastique. Compte tenu de sa très courte durée de vie en été, l'émission d'origine biogénique dans l'environnement proche du site pourrait être envisagée. Cependant la bonne identification de ce composé par le système analytique est à confirmer car la zone concernée du chromatogramme est très chargée, particulièrement en été. Une co-élution avec un alcène à 6 atomes de carbone est probable.

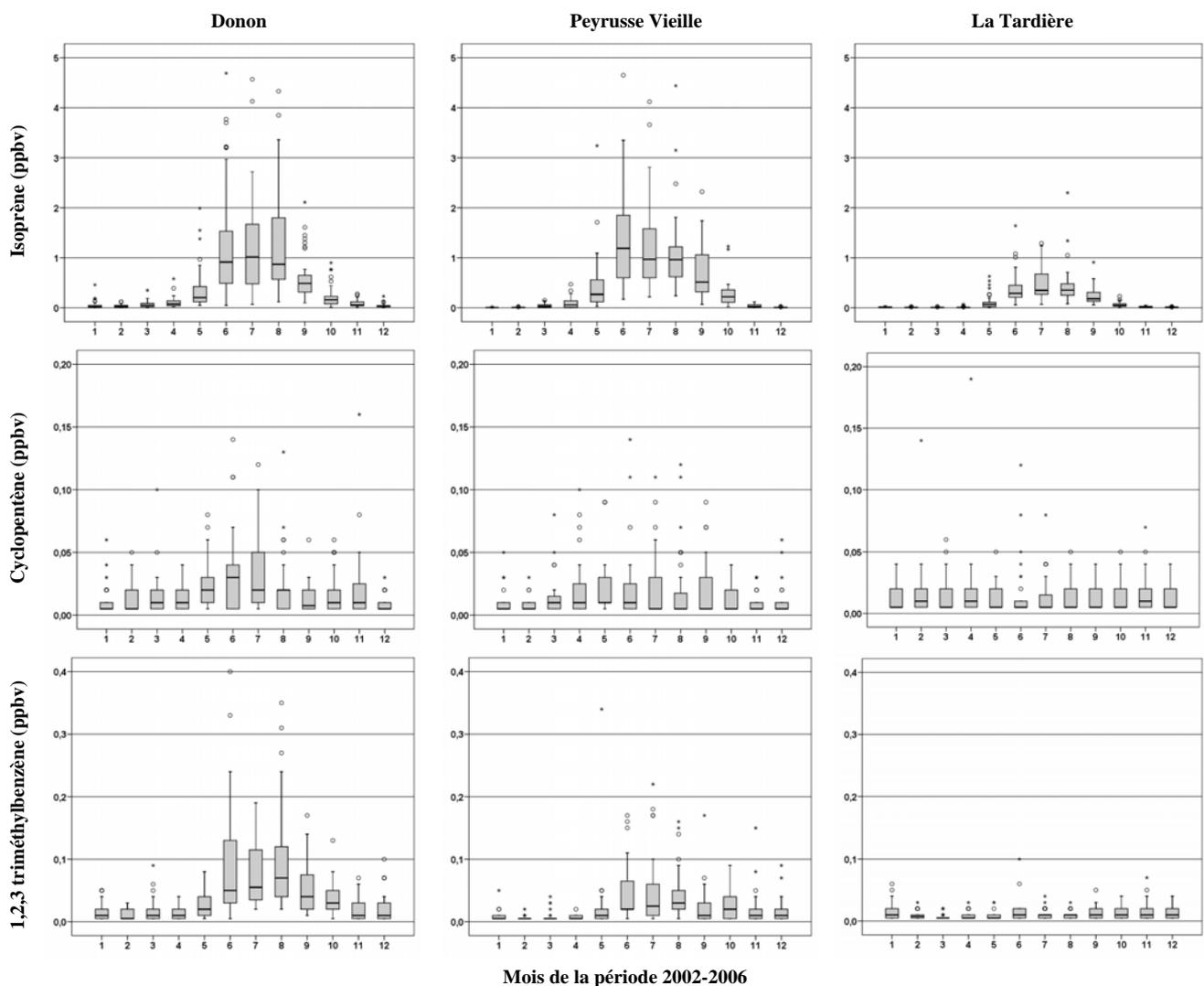


Figure III. 5 : Profils saisonniers de l'isoprène, du cyclopentène et du 1,2,3-triméthylbenzène sur la période 2002-2006

Le **1,2,3-triméthylbenzène** présente également le même type de profil, essentiellement pour le site du Donon. Après examen des données d'analyse, il s'avère que l'identification de ce composé est très incertaine, des confusions sont possibles avec des composés terpéniques, connus pour être d'origine biogénique et plus particulièrement pour les essences d'arbres de la famille des conifères (Simon et al., 2006) principalement présentes au Donon.

Enfin, l'examen des profils des teneurs en **propène** (présenté Figure III. 4) et en éthène permet de constater, pour le Donon, une légère augmentation en juillet et en août. L'origine biogénique peut être supposée. En effet, des études sur le site rural de Harvard forest à l'est des Etats-Unis (Goldstein et al., 1996) ou un site en forêt noire (Klemp et al., 1997) ont montré l'origine biogénique de ces composés.

2.3 Analyse des teneurs suivant la réactivité des espèces mesurées

Comme évoqué au §3.1 du chapitre 1, certains HCNM ont un impact sanitaire mais sont aussi impliqués dans les processus de formation d'ozone. La responsabilité de chaque composé dans la production d'ozone est non seulement la conséquence de sa concentration mais aussi de sa réactivité atmosphérique en termes de cinétique et de mécanisme réactionnel (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986; Russell et al., 1995; Finlayson-Pitts and Pitts, 1997). Aussi, la prise en compte de l'effet combiné de ces deux facteurs est intéressante dans l'évaluation de l'importance relative des contributions de chaque composé dans la formation de l'ozone. Cette analyse reste qualitative et évalue la contribution à la formation de l'ozone de la masse d'air sur le site étudié car les espèces mesurées ont déjà en partie réagi entre la source et le site de mesure.

Pour cela, la méthode dite des concentrations en équivalent-propène (Chameides et al., 1988) établies pour chaque HCNM a été utilisée :

$$C_{\text{Equivalent-Propène}}(j) = C_j \times \frac{k_{OH}(j)}{k_{OH}(C_3H_6)} \quad \text{Eq. 63}$$

Cette concentration équivalente ou Equivalent-Propène (exprimée en ppb) pour un composé j est égale au produit de sa concentration (exprimée en ppb) par le ratio de sa constante de réactivité avec le radical OH ($k_{OH}(J)$) et de celle du propène ($k_{OH}(C_3H_6)$). Les valeurs de k_{OH} retenues sont celles reportées en annexe 3 (Atkinson and Arey, 2003). En particulier, celle du propène est égale à $26,3 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Cette échelle de

concentrations ne tient pas compte des autres voies d'oxydation des composés par l'ozone ou les nitrates qui peuvent être considérées comme secondaire.

Les concentrations moyennes en équivalent-Propène ont été calculées pour les trois sites, sur la période commune de 2002 à 2006, pour les saisons estivales allant d'avril à septembre où l'activité photochimique est la plus significative (Figure III. 6). Pour les trois sites, c'est l'isoprène qui occupe le 1^{er} rang indiquant sa forte réactivité photochimique associée à son abondance sur ces sites. Il contribue à 59% au Donon, à 73% à Peyrusse Vieille et à 33% à La Tardière de la concentration totale en HCNM. Une étude menée sur un site rural au nord de l'Italie (Duane et al., 2002) a montré que l'isoprène contribue pour 50 à 75% (des COVNM) à la formation d'ozone. Comparativement au classement suivant la médiane des concentrations (Figure III. 6), l'isoprène, l'éthène, le propène, l'isobutène et le 1-butène restent dans les 10 premiers rangs alors que les alcanes légers se placent à des rangs plus éloignés (19^{ème} pour l'éthane, 13^{ème} pour le propane). Bien que quantitativement majoritaire, ces composés ne constituent pas une fraction photochimiquement réactive. En revanche, les composés appartenant à la famille des alcènes en C₄-C₆ (butènes, trans2butène, cyclopentène) et des composés aromatiques parmi les plus réactifs (les mp-xylènes, le 1,2,3-triméthylbenzène et le toluène) viennent se placer parmi les premiers composés de la liste. Bien que minoritairement abondants, ces composés ont une contribution potentielle importante à la réactivité totale de la masse d'air.

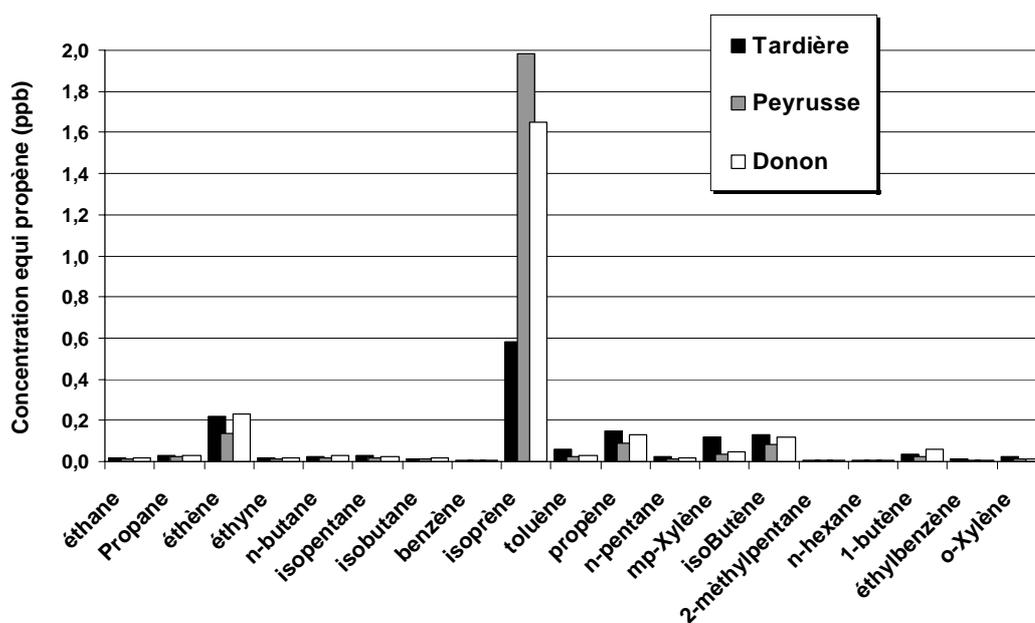


Figure III. 6 : Concentration moyenne en équivalent-propène (ppb) des espèces prépondérantes sur la période 2002-2006 pour les mois d'avril à septembre

2.4 Comparaison aux teneurs de sites influencés

Les niveaux moyens mesurés en 2002 sur les trois sites MERA ont été comparés (Figure III. 7) aux niveaux mesurés en 2002 sur des sites de différentes typologies (Troussier, 2006). Les sites de Marseille et de Dunkerque sont considérés comme site urbain, le site de Strasbourg est qualifié de site péri-urbain et le site proche de Grenoble est un site rural sous influence industrielle. Contrairement aux mesures du dispositif MERA, les concentrations en 31 HCNM ont été mesurées directement sur ces sites avec des outils analytiques on-line qui permettaient la mesure en continu sur les 24 heures de la journée.

Concernant les composés d'origine anthropiques comme l'éthène, l'iso pentane, le toluène ou les méta et para-xylènes, les teneurs mesurées sur les sites du dispositif MERA sont nettement inférieures à celles mesurées en zones plus influencées. Cela traduit le lien étroit entre ces espèces et l'activité humaine. A l'inverse, l'isoprène, composé essentiellement biogénique est moins présent dans les zones de moindre couverture végétale et de climat plus froid comme à Dunkerque ou à Strasbourg. Le site de La Tardière présente une concentration en isoprène moyenne voisine des villes de Grenoble et de Marseille alors que Donon et Peyrusse Vieille affichent des concentrations plus importantes. Le niveau de concentration élevé en toluène du site de La Tardière se distingue par rapport aux deux autres sites MERA, mais il reste inférieur aux niveaux mesurés sur des sites influencés.

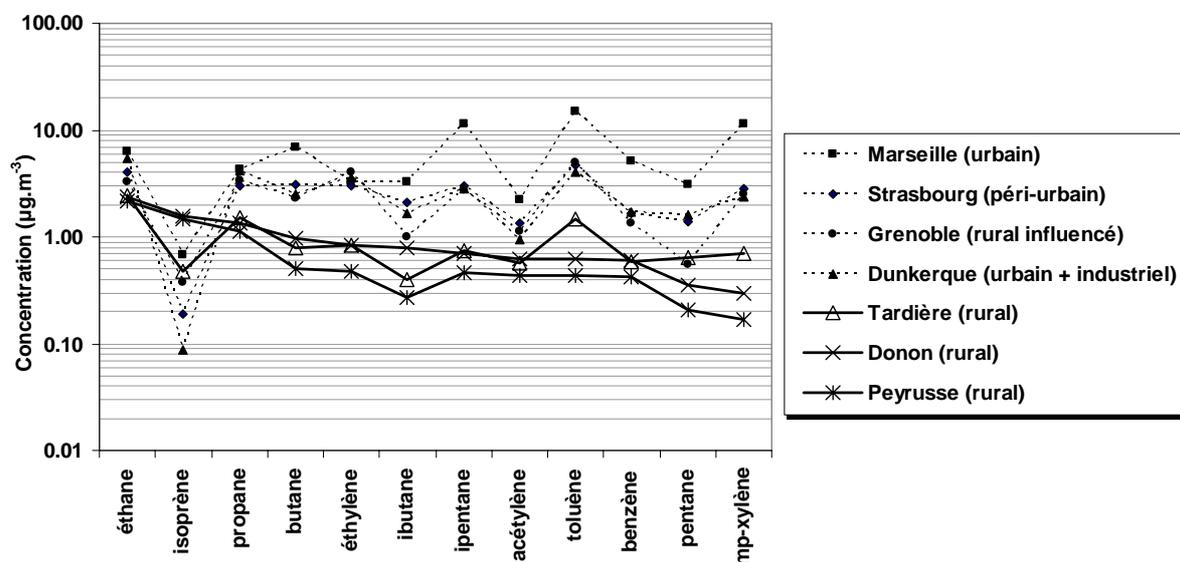


Figure III. 7 : Comparatif des teneurs moyennes mesurées des principaux HCNM sur différents types de sites en France en 2002

2.5 Comparaison avec d'autres sites ruraux (EMEP et autres)

Les mesures réalisées sur les sites MERA peuvent également être comparées, année par année, avec les mesures d'autres sites ruraux en Europe (EMEP). Ces sites sont localisés sur la carte présentée Figure III. 8. La méthode de mesure utilisée est la même que pour les sites MERA hormis pour le site de Rigi où la mesure est réalisée en continu avec un dispositif de prélèvement et d'analyse installé directement sur site.

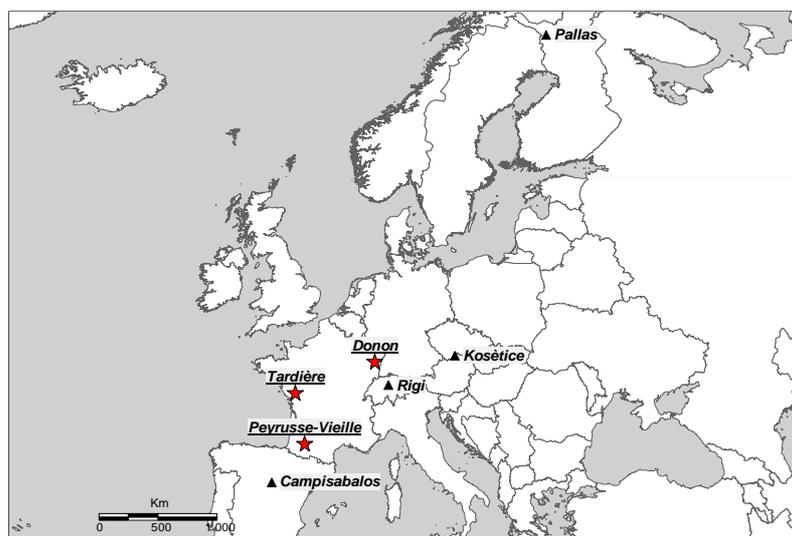


Figure III. 8 : Situation géographique de quelques autres sites EMEP (▲) et des sites MERA-EMEP (★)

Les mesures comparatives sont reportées dans le Tableau III. 3. Les concentrations en éthane sont très proches pour l'ensemble des sites hormis pour le site espagnol de Campisabalos qui présente des valeurs plus faibles d'un facteur 2. L'observation d'un gradient négatif Nord Sud est imputé au cumul des HCNM à longue durée de vie dans la troposphère du nord en hiver dû à un mélange efficace des masses d'air méridionales et un faible potentiel de photo-oxydation (Lindskog et al., 1995; Solberg et al., 1996). En revanche, les sites du sud de l'Europe sont situés sous le front polaire et donc plus influencés par les masses d'air subtropicales avec une oxydation plus efficace et des teneurs en HCNM moins importantes.

L'acétylène est généralement considéré comme principal traceur de l'échappement automobile (Grosjean et al., 1998). Les concentrations observées sur les sites de Košetice et de Rigi sont plus élevées et montrent le caractère plus influencé de ces sites. Celles relevées sur les sites français restent toutefois supérieures à celles du site de Campsabalos, corroborant le gradient Nord Sud évoqué précédemment.

Les teneurs en benzène sont assez proches pour l'ensemble des sites.

Enfin les sites français du Donon et de Peyrusse Vieille se distinguent par des valeurs beaucoup plus élevées d'un facteur 5 à 10 en isoprène. L'environnement des sites du Donon et de Peyrusse Vieille, marqué par une forte densité végétale, associé à la climatologie expliquent ces teneurs. Les teneurs du site de La Tardière se rapprochent de celles des autres sites européens.

Tableau III. 3 : Moyenne annuelle (ppb) en 2005 – Comparaison des sites MERA-EMEP avec d'autres sites EMEP

	Košetice Czech Republic	Rigi Switzerland	Pallas Finland	Campisabalos Spain	Donon France	Peyrusse Vieille France	Tardière France
ethane	1,641	1,717	1,542	0,843	1,653	1,658	1,785
acetylene	0,819	0,704	0,289	0,113	0,472	0,401	0,477
benzene	0,137	0,180	0,105	0,096	0,139	0,121	0,138
isoprene	0,026	0,052	0,021	0,065	0,362	0,472	0,150

Les mesures de la station du Donon sont également comparées aux mesures effectuées dans le monde (Tableau III. 4). Pour tenir compte des éventuelles tendances à long terme, les moyennes de l'année 1997 et de l'année 2002 sont présentées.

Tableau III. 4 : Concentrations en quelques HCNM mesurées (ppb) en zone rurale dans différents pays (tableau complet en Annexe 13).

Source	Derwent et al 2000	Guo et al 2006	Hagerman and Aneja (1997)	Mowrer and Lindstog (1991)	EMEP		MERA-EMEP	
Pays	UK	Chine	US (Alabama)	Suède	Espagne	Finlande	France	France
Site	Harwell	Tai O	Centreville	Rörvik	Campisabalos	Pallas	Donon	Donon
Méthode	On-line	Canisters	Canisters		Canisters	Canisters	Canisters	Canisters
Période	1996	2001-2002	1992-1993	1991	2002	2002	1997	2002
éthane	2.130	2.122	1.183	3.000	0.661	1.593	1.629	1.751
éthylène	0.930	1.674	0.674	0.650	0.304	0.173	0.721	0.633
propane	1.270	2.048	1.623	1.600	0.272	0.577	0.656	0.677
acétylène	2.790	2.772	0.589	1.100	0.321	0.231	0.600	0.499
butane	0.950	1.638	0.659	0.870	0.143	0.534	0.569	0.304
isoprène	0.050	0.427	1.204		0.211	0.016	0.449	0.335
ibutane	0.370	0.804	0.290	0.480	0.193	0.144	0.430	0.226
ipentane	0.670	0.804	0.489	0.460		0.081	0.367	0.178
toluène	0.600	5.670	0.179		0.625		0.252	0.147
benzène	0.380	0.869	0.151		0.285	0.123	0.214	0.175
propène	0.620	0.223	0.231		0.098		0.148	0.153
pentane	0.220	0.448	0.022	0.240	0.070	0.066	0.146	0.102
mp-xylène	0.380	0.970	0.088				0.099	0.061

Le site du Donon présente des valeurs inférieures aux sites ruraux chinois, anglais et suédois pour la plupart des espèces. Le site espagnol reste le site aux niveaux les plus faibles que ce soit pour les espèces à longue ou à faible durée de vie. Ce site se distingue toutefois par ses concentrations en benzène et toluène plus élevées qu'à la station du Donon.

Comme évoqué précédemment, le site du Donon semble être un site influencé, cependant ces résultats comparatifs confirment sa typologie rurale.

Les teneurs en isoprène du Donon sont les plus élevées du réseau EMEP, elles restent toutefois inférieures à celles du site américain de Centreville en Alabama. Ce site est situé en forêt dans une région où les températures peuvent être très élevées.

2.6 Analyse des tendances

L'étude des tendances des concentrations en HCNM est menée avec le test de Mann-Kendall (cf. Chapitre 1 §4.1.2.)

La Figure III. 9 présente l'évolution des concentrations de quelques espèces typiques. Les résultats concernant les autres espèces sont reportés en Annexe 14. Seules sont reportées les moyennes annuelles pour lesquelles le taux de représentativité (cf. Tableau III. 1) est supérieur à 75%. Compte tenu de la période couverte (Donon 10 ans, La Tardière 5 ans et Peyrusse-Vieille 7 ans), les indicateurs de tendances sont visualisés uniquement pour le site du Donon, avec la droite de pente égale au coefficient de Sen Q, et le taux de changement T.

Le traceur de l'échappement automobile comme l'**acétylène**, tend à diminuer au Donon avec un taux de changement peu significatif de $-1,5 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$. Des résultats similaires ont été enregistrés à Pallas avec une tendance de $-1,4 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ sur la période de 1994 à 2004 (Hakola et al., 2006). Cette tendance est à associer à la réduction des émissions du secteur transport routier avec un taux de changement significatif de $-7,7\%$ par an sur la période de 2002 à 2006 (Tableau III. 5).

Comme évoqué au paragraphe 1 du chapitre I, le **benzène** est un composé toxique et cancérigène, la valeur limite de sa concentration moyenne annuelle dans l'air a été fixée à 1,5 ppb dans la directive européenne 2000/69/CE. Les moyennes annuelles mesurées sur les trois sites sont inférieures d'un facteur 10. Une tendance à la baisse de $-3,5\%$ par an est observée au Donon sur la période de 1997 à 2006. Cette baisse est très prononcée avant l'année 2000 et confirme la tendance de $-11,4\%$ observées sur un site rural anglais sur la période de 1990 à 2000. Ce résultat peut être expliqué par la baisse des émissions du secteur « transport routier ». Depuis 2000, les concentrations continuent de baisser en zone urbaine (Simon et al., 2004) grâce notamment à la limitation à 1% du benzène dans les carburants suite à la mise en application de la directive 1998/70/CE. Le secteur résidentiel comprenant le chauffage domestique est maintenant la principale source de benzène (CITEPA, 2008).

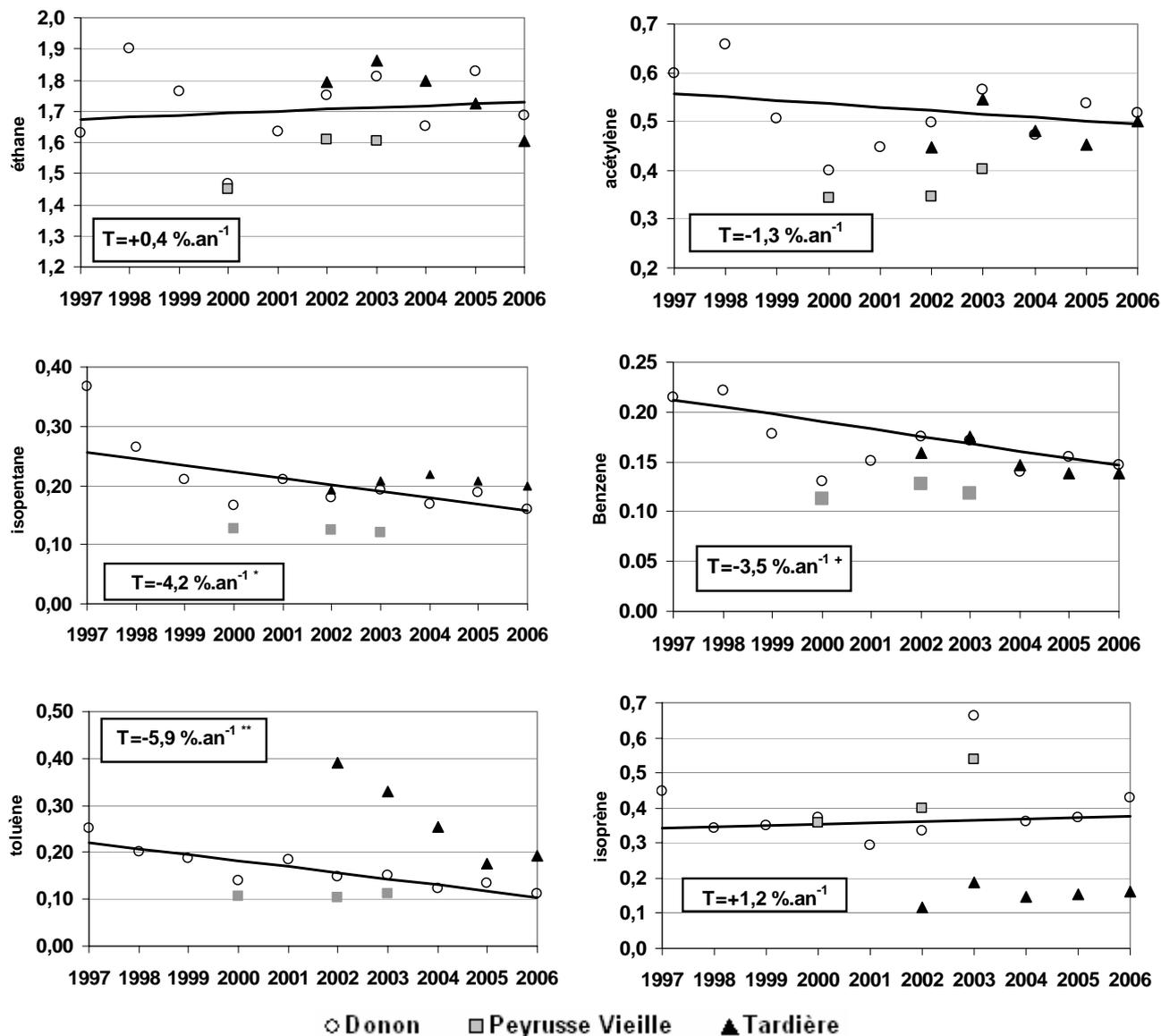


Figure III. 9 : Evolutions chronologiques de moyennes annuelles des concentrations en HCNM (ppb) pour les trois sises - Représentation du taux de changement (T) et de la droite de tendance (de pente le coefficient de Sen Q) pour les données du site du Donon

Tableau III. 5 : Taux de changement (T) des émissions françaises de COVNM par secteur d'activité sur la période de 1997 à 2006

	Combustion indus. Énergie et transformation	Combustion non-indus.	combustion dans indus. Manufact.	Processus de production	Extraction et distribution de fuels fossiles	usage de solvants	Transport routier	autres sources mobiles	Traitement des déchets	Agriculture	Total NMVOC
T %·y-1	-0,5%	0,4%	4,3%	-0,6% ⁺	-5,9% ^{***}	-2,7% ^{***}	-7,7% ^{***}	0,3%	-1,8% [*]	0,3%	-3,8% ^{***}

The significance of a trend is implicated by Mann-Kendall test (*** 0.001, ** 0.01, * 0.05, + 0.1)

Les concentrations en **iso-pentane** au Donon sont caractérisées par une tendance décroissante significative de $-4,2 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ sur la période 1997-2006. L'isobutane, le butane et le pentane tendent également à décroître ($-2,0$; $-4,4$ et $-2,4 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ respectivement). Un taux de changement voisin de $-19 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ pour l'isopentane a été déterminé pour des stations rurales en Angleterre sur la période 1995-2000 (Dollard et al., 2007). Une diminution de -5% a été observée pour l'isopentane à Pallas sur la période de 1994 à 2004 (Hakola et al., 2006). Ces composés sont essentiellement associés à l'évaporation des carburants, secteur montrant une tendance significative à la baisse des émissions ($-5,9\% \cdot \text{an}^{-1}$). Les améliorations apportées dans les activités de distribution et de stockage des carburants, notamment suite au décret 2001-379 évoqué au chapitre 2.2.3, peuvent expliquer ces tendances.

Le **Toluène** est considéré comme un traceur du secteur « usage de solvants », secteur qui est le plus gros émetteur de COVMN en Europe (environ 35% des émissions totales). Les concentrations moyennes mesurées sur le site du Donon pour cette espèce tendent à décroître très significativement de $-5,9\%$. Cette décroissance est à relier à la décroissance des émissions de ce secteur (de $-2,7\%$ par an sur la période de 1997 à 2006), conséquence attendue des objectifs de réduction et règles d'usage définis dans la directive européenne 1999/13/CE.

L'**éthane** et le **propane** montrent des tendances respectives de $+0,4$ et $+0,2\% \cdot \text{an}^{-1}$ jugées non significatives. Ces tendances, légèrement croissantes, ont également été observées (Hakola et al., 2006) sur les sites Finlandais de Pallas et de Üto avec une croissance respective de 16% et 8% pour l'éthane et de 6% et de 1% pour le propane sur la période de 1994 à 2004. Ces espèces à longue durée de vie s'accumulent dans l'atmosphère et sont sujets au transport sur de longues distances. Comparativement aux autres espèces anthropiques dont les tendances sont à la diminution, cette observation laisse supposer l'impact de l'augmentation des émissions au-delà de l'Europe et la contribution du transport intercontinental (Li et al., 2002; Stohl et al., 2003).

L'**isoprène** montre une tendance à la hausse ($+1,2 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$) peu significative. Les moyennes annuelles affichent un pic marqué en 2003, année marquée par la canicule. Comme le montre la Figure III. 10 et en cohérence avec d'autres études (Simon et al., 2006; Liakakou et al., 2007), la concentration en isoprène mesurée au Donon augmente de manière exponentielle à partir de 15°C . L'examen du suivi chronologique de la température ambiante moyenne relevée sur site lors des prélèvements de HCNM (Figure III. 11) ne montre pas de tendance significative à la hausse mais une augmentation de l'amplitude de variation et des valeurs extrêmes plus élevées en particulier pour les années 2003, 2004 et 2006. La hausse

des concentrations de cette espèce très réactive est à considérer dans l'évolution de la problématique de formation de l'ozone en France (Hauglustaine et al., 2005).

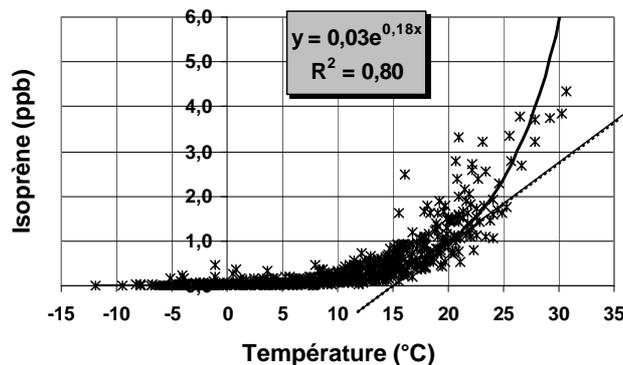


Figure III. 10 : Variations des teneurs en isoprène au Donon en fonction de la température (1997-2006)

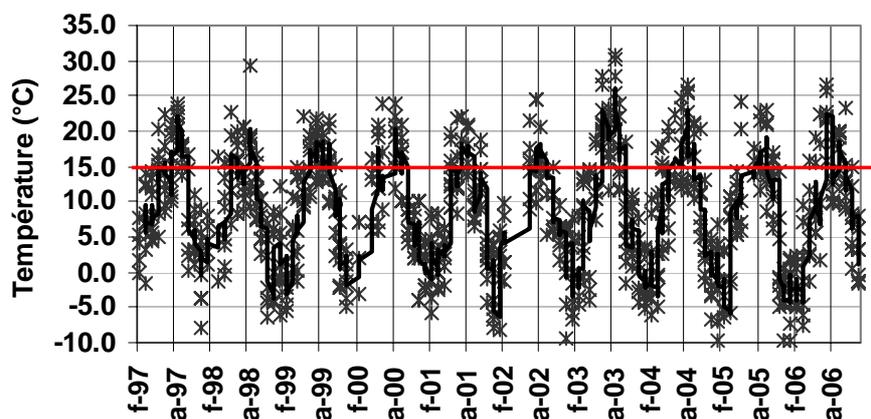


Figure III. 11 : Suivi chronologique de la température ambiante moyenne durant les prélèvements d'HCNM au Donon

Enfin, parmi les composés présentant une tendance remarquable, l'**isobutène** affiche un taux de changement très significatif de $+33,7 \text{ \%} \cdot \text{an}^{-1}$ (Annexe 14). Même si les valeurs moyennes annuelles restent faibles ($<0,14 \text{ ppb}$), les teneurs moyennes de Peyrusse Vieille et de La Tardière évoluent également à la hausse. Le profil saisonnier de l'isobutène n'est pas marqué, néanmoins les maxima apparaissent plutôt l'été. Les concentrations ont été particulièrement élevées en 2003. Un lien avec les sources biogéniques peut être envisagé. Une étude qualitative doit être menée pour écarter un éventuel problème d'identification chromatographique.

3 Etude de ratios d'espèces hydrocarbonées

Les premières analyses rendent compte du lien des principales sources d'HCNM avec les concentrations observées en zone rurale notamment concernant les variations saisonnières et l'évolution chronologique des teneurs à long terme. A ce stade, les espèces ont été attribuées à des types de sources suivant les éléments bibliographiques présentés au chapitre 1. Nous proposons l'analyse bi-variée comme approche complémentaire de manière à mettre en évidence des associations d'espèces spécifiques qui potentiellement peuvent conduire à l'identification de sources. En outre, l'étude de ratios permet d'une part, de s'affranchir des processus de dilution et, d'autre part, d'exploiter les différences de réactivité entre les espèces pour évaluer l'âge d'une masse d'air.

L'objectif de ce paragraphe est donc de caractériser en première approche les masses d'air arrivant sur les sites récepteur par l'étude ciblée de ratios d'HCNM.

3.1 Détermination de la typologie des observations

Dans le but d'identifier des sources d'HCNM autres que l'échappement automobile, il est intéressant d'étudier le ratio HCNM/Acétylène (Klemp et al., 1997; Derwent et al., 2000; Borbon et al., 2004) en considérant l'acétylène comme composé de référence de ce type de profil. En effet l'acétylène est un composé stable au regard de sa chimie avec le radical OH (durée de vie de 13 jours pour $[\bullet\text{OH}] = 10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$). C'est un produit de combustion et l'émission de gaz d'échappement automobile est généralement citée comme unique source significative d'acétylène en l'absence de source industrielle spécifique (Mayrsohn and Crabtree, 1976).

Il s'agit donc d'analyser les variations saisonnières de ces ratios en traçant suivant la saison, les teneurs en chacune des espèces en fonction des teneurs en acétylène correspondantes. Les graphes sont présentés Figure III. 12 pour quelques espèces pour les trois sites sur la période commune de 2002 à 2006. Il ressort les éléments suivants :

- L'éthane ne montre pas de différence de pente entre les données estivales ou hivernales. Les nuages de points sont peu dispersés et assez similaires pour les trois sites. Les graphes sont caractérisés par une ordonnée à l'origine non nulle, marquant le niveau de fond propre à cette espèce à longue durée de vie.
- L'éthène est associé aux procédés de combustion tout comme le 1,3-butadiène ou le propène. Ce composé est très bien corrélé avec l'acétylène, surtout pour les sites

de La Tardière ($R=0,91$ en hiver) et du Donon ($R=0,87$ en hiver) confirmant le caractère plus influencé de ces sites.

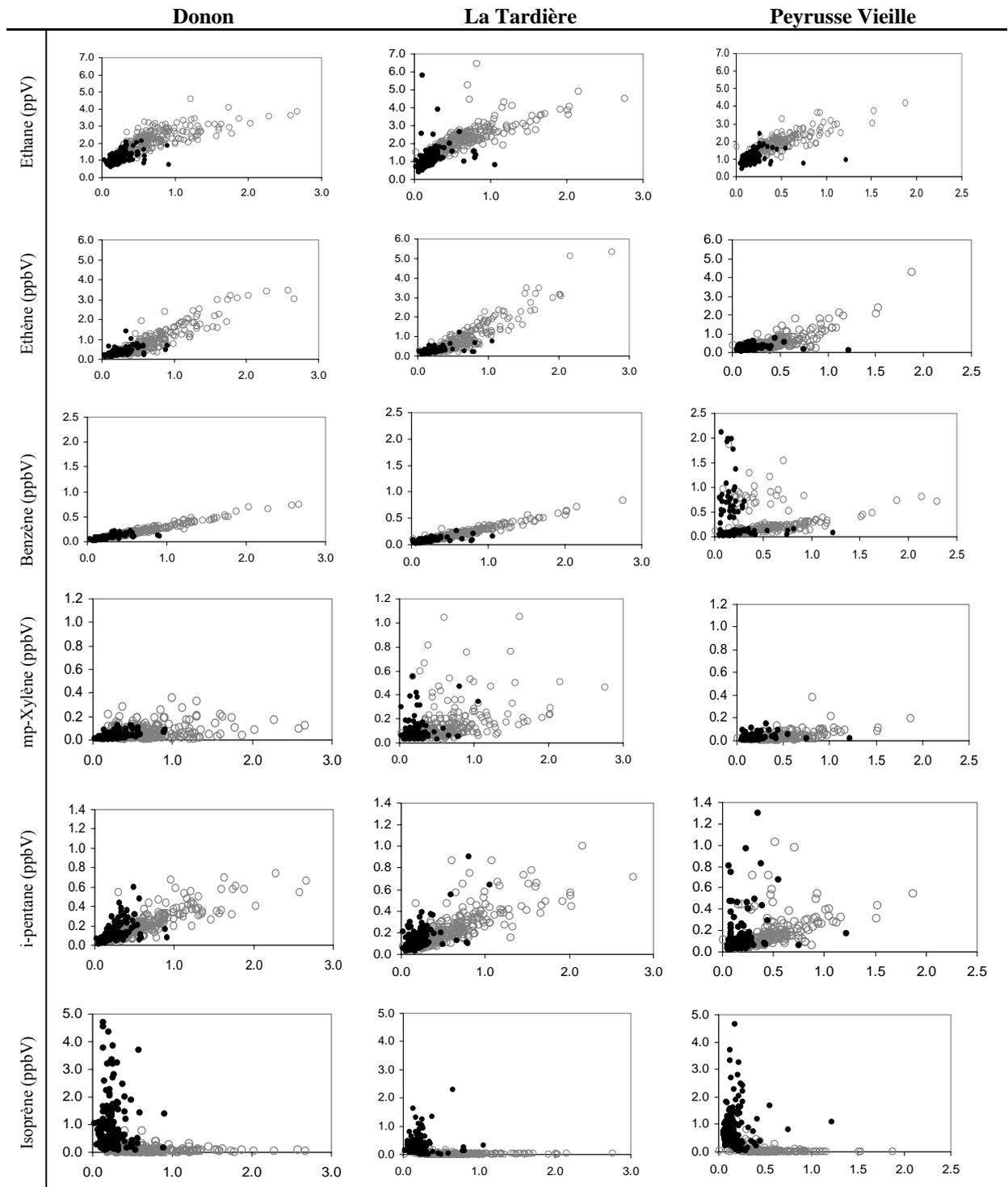


Figure III. 12 : Tracé de la concentration en HCNM en fonction de la concentration en acétylène. Les cercles gris représentent les données hivernales et les cercles noirs les données estivales.

- Le nuage de points du benzène en fonction de l'acétylène est très uniforme pour La Tardière et le Donon, indiquant que les sources de cette espèce sont associées aux émissions du secteur automobile. Le graphe de Peyrusse Vieille est marqué par deux nuages de points assez distincts. Si le trafic automobile reste une source importante pour ce site, une autre source indépendante est à considérer pour cette espèce
- L'analyse du ratio m+p xylènes/acétylène n'indique pas un lien très marqué entre ces deux espèces. Les teneurs en m+p xylènes sont assez faibles en hiver comme en été. Il faut cependant noter la particularité du site de La Tardière avec un nuage de points très dispersé et présentant une orientation différente l'été et l'hiver. Le graphe toluène en fonction de l'acétylène présente les mêmes caractéristiques. En plus des sources liées au transport, ces espèces contribuent fortement au profil du type « usage de solvants » (Chapitre I §2.2.4) qui semble influencer ce site.
- L'isopentane en fonction de l'acétylène montre un lien entre ces deux espèces. Le nuage de points associés aux données estivales est caractérisé par une pente plus forte. Cette observation peut être expliquée par la prise d'importance de la source associée à « l'évaporation de carburant ». Les graphes butane, isobutane et pentane en fonction de l'acétylène présentent les mêmes caractéristiques.
- Enfin, l'analyse du ratio isoprène/acétylène confirme que l'isoprène est une espèce de source biogénique uniquement. La source automobile apparente en zone urbaine (Borbon et al., 2003) est ici à écarter.

3.2 Estimation de l'âge photochimique des masses d'air

Pour caractériser les sites de mesure, il est intéressant d'examiner les ratios d'espèces mesurées sur un site par comparaison aux ratios d'espèces à l'émission. Sur la base de rapports de concentrations d'espèces plus réactives sur des concentrations d'espèces moins réactives, l'évolution des ratios peut renseigner sur l'éloignement des sources du fait de la déplétion plus rapide d'une espèce par rapport à une autre. La comparaison des ratios entre différents sites permet d'apprécier leur caractère plus ou moins influencé (Guo et al., 2007).

3.2.1 Analyse comparative de quelques ratios

Le Tableau III. 6 présente les moyennes de quelques ratios caractéristiques obtenus pour les sites MERA et d'autres sites dans le monde (Mowrer and Lindskog, 1991;

Hagerman et al., 1997; Derwent et al., 2000; Guo et al., 2006). Le ratio propane/éthane des trois sites MERA est très bas comparativement à d'autres sites ruraux avec des valeurs qui sont inférieures à 0,4. Ce ratio peut être supérieur à 1 en zone urbaine. Les ratios éthène/éthane confirment le caractère plus influencé du site du Donon et de La Tardière par rapport à Peyrusse-Vieille. Le ratio mp-xylène/éthylbenzène observés à La Tardière est élevé (3,1) par rapport à d'autres sites ruraux. Il correspond à ceux relevés dans des sites urbains (Marseille 3,3, Strasbourg 3,1) mais restent inférieurs à ceux observés à Sidney (3,6) ou à New York (4,3) (Nelson and Quigley, 1982). Ces composés sont typiques de profil d'émissions « usage de solvant » ou échappement automobile. Le site de La Tardière est manifestement influencé par l'un de ces profils. Enfin, les rapports toluène/benzène sont faibles pour Peyrusse Vieille et Donon au regard des autres sites présentés. Une source proche en toluène se confirme pour le site de La Tardière.

Tableau III. 6 : Moyennes de quelques ratios (ppb/ppb) obtenus sur les sites du dispositif MERA et d'autres sites ruraux relevés dans la littérature

Source	Derwent et al 2000	Guo et al 2006	Hagerman and Aneja (1997)	Mowrer and Lindstog (1991)	EMEP		MERA-EMEP			
					Espagne Campisabalos Canisters 2002	Finlande Pallas Canisters 2002	France Donon Canisters 1997	France Donon Canisters 2002	France Peyrusse V. Canisters 2002	France Tardière Canisters 2002
propane/éthane	0,60	0,97	1,37	0,53	0,41	0,36	0,40	0,39	0,33	0,37
éthène/éthane	0,44	0,79	0,57	0,22	0,46	0,11	0,44	0,36	0,23	0,31
mpxylènes/éthylbenzène	2,38	1,11	3,41				1,81	2,11	2,19	3,13
toluène/benzène	1,58	6,52	1,19		2,19		1,18	0,84	0,89	2,77

3.2.2 Principe d'estimation par les ratios d'alcane

Pour aider à la compréhension des processus mis en jeu durant le transport des polluants depuis la source jusqu'au site récepteur, il est utile de connaître l'âge d'un hydrocarbure c'est-à-dire l'intervalle de temps écoulé entre son émission et son prélèvement. Cet âge photochimique des masses d'air peut être estimé par une approche cinétique et notamment sur des alcanes compte tenu de leur plus grande durée de vie dans l'atmosphère (Parrish, 1992; Boudries, 1994; Jobson et al., 1994; Roemer et al., 1999; Parrish et al., 2007).

En considérant que la principale voie de disparition des alcanes est la réaction de pseudo 1^{er} ordre d'oxydation avec OH^{*} et en ne tenant pas compte de la dilution des polluants dans l'atmosphère, la relation donnant la variation de la concentration d'un alcane A peut s'écrire :

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_A [A] \cdot [OH^\bullet] \quad (\text{Eq. 64})$$

Avec comme solution :

$$[A] = [A]_0 e^{-k_A [OH^\bullet] \tau} \quad (\text{Eq. 65})$$

- $[A]_0$ est la concentration initiale en alcane A
- k_A est la constante de vitesse
- $[OH^\bullet]$ est la concentration moyenne en radicaux OH durant le temps t
- τ représente l'intervalle de temps entre l'émission et le prélèvement

Il est possible de s'affranchir des phénomènes de dilution, en étudiant la variation simultanée de la concentration d'un autre alcane. Il faudra cependant considérer que :

- l'air de dilution n'apporte pas une quantité significative des deux alcanes étudiés.
- les deux espèces considérées sont émises dans la même parcelle d'air

Le rapport des concentrations de ces deux espèces pourra alors s'écrire :

$$\ln\left(\frac{[A]}{[B]}\right) = \ln\left(\frac{[A]_0}{[B]_0}\right) - (k_A - k_B) [OH^\bullet] \tau \quad (\text{Eq. 66})$$

τ est appelé l'âge photochimique. Il peut être déterminé suivant la relation précédente à partir de $[A]$ et $[B]$ sous réserve de connaître les concentrations initiales $[A]_0$ et $[B]_0$ des espèces A et B et $[OH^\bullet]$. L'introduction d'un troisième composé C permet de s'affranchir de τ et $[OH^\bullet]$ en écrivant la relation suivante :

$$\ln\left(\frac{[C]}{[A]}\right) = \alpha \cdot \ln\left(\frac{[B]}{[A]}\right) + \beta \quad (\text{Eq. 67})$$

$$\text{avec } \alpha = \frac{k_C - k_A}{k_B - k_A} \text{ et } \beta = \ln\left(\frac{[C]_0}{[A]_0}\right) - \alpha \cdot \ln\left(\frac{[B]_0}{[A]_0}\right)$$

Si le processus suit les hypothèses établies préalablement, le tracé de $\ln([C]/[A])$ en fonction de $\ln([B]/[A])$ doit être une droite de pente α et d'ordonnée à l'origine β .

Les espèces choisies pour cette étude sont l'éthane, le propane et le butane car :

- elles sont éliminées de l'atmosphère principalement par la réaction d'oxydation avec les radicaux OH
- elles ont des temps de vie suffisamment longs et différenciés (respectivement 46, 11 et 5 jours pour $[\bullet\text{OH}] = 10^6 \text{ molécules.cm}^{-3}$) pour estimer l'âge photochimique d'une masse d'air ((Parrish, 1992).

Le tracé de $\ln([\text{butane}]/[\text{éthane}])$ en fonction de $\ln([\text{propane}]/[\text{éthane}])$ pour les observations des trois sites du dispositif MERA est présenté Figure III. 13.

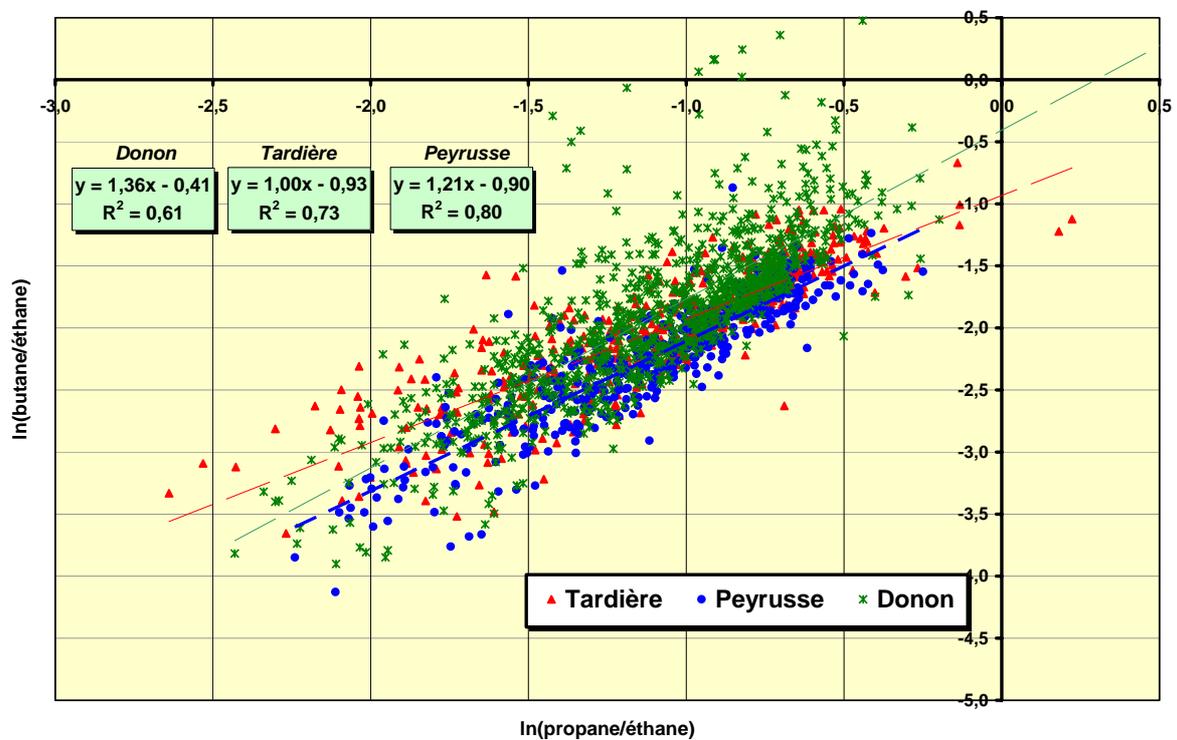


Figure III. 13 : Variation de $\ln(\text{butane}/\text{éthane})$ en fonction de $\ln(\text{propane}/\text{éthane})$ pour les trois sites MERA sur la période 2002-2006

Les coefficients de corrélation (R) sont compris entre 0,78 et 0,89, proches de ceux obtenus dans les études de données de sites de fond (Rudolph and Johnen, 1990; Parrish, 1992). Cela indique que le temps de trajet depuis les principales sources est suffisamment long pour permettre une déplétion, liée à la photochimie, distincte entre les espèces considérées pour ce tracé.

En revanche les pentes se situent entre 1,00 et 1,36 loin de la pente théorique de 2,4 calculée sur la base des constantes cinétiques mais du même ordre que les pentes obtenues dans d'autres études : 1,47 pour des données de Point Arena (USA) d'avril à mai 1985.

(Parrish, 1992); de 1,12 à 2,00 pour les données de Porspoder en 1992 (Boudries, 1994). Une pente de 1,3 en été et de 1,0 en hiver ont été obtenues pour des mesures de 1981 à 1991 sur le site de Moerdijk au Pays Bas (Roemer et al., 1999). L'écart avec la théorie montre que le modèle est insuffisant notamment s'agissant de l'hypothèse stipulant que la dilution des émissions s'effectue dans un air propre (McKeen, 1993; Boudries, 1994).

Néanmoins, les valeurs de ratios obtenues permettent d'évaluer qualitativement la typologie des masses d'air affectant les sites de mesures et notamment l'âge photochimique des masses d'air. Les niveaux de ratios obtenus avec les mesures d'autres sites sont reportés sur la Figure III. 14 sous forme de zones graphiques. Cela permet de distinguer les sites urbains (Tokyo, Sydney), les sites de fond continentaux (Niwt Ridge), les sites océaniques (Atlantic Ocean) et les sites de fond très reculés (Point Arena). Les résultats des sites français se situent assez loin des sites urbains. Le site de Donon apparaît comme le site aux masses d'air les plus jeunes. Les sites de La Tardière et de Peyrusse Vieille présentent une large gamme de valeurs et notamment quelques valeurs de ratios faibles typiques de masses d'air anciennes. Au regard du coefficient de corrélation obtenu et des valeurs de ratios globalement plus faibles, le site de Peyrusse Vieille est un site caractérisé par des observations associées à des masses d'air plus anciennes.

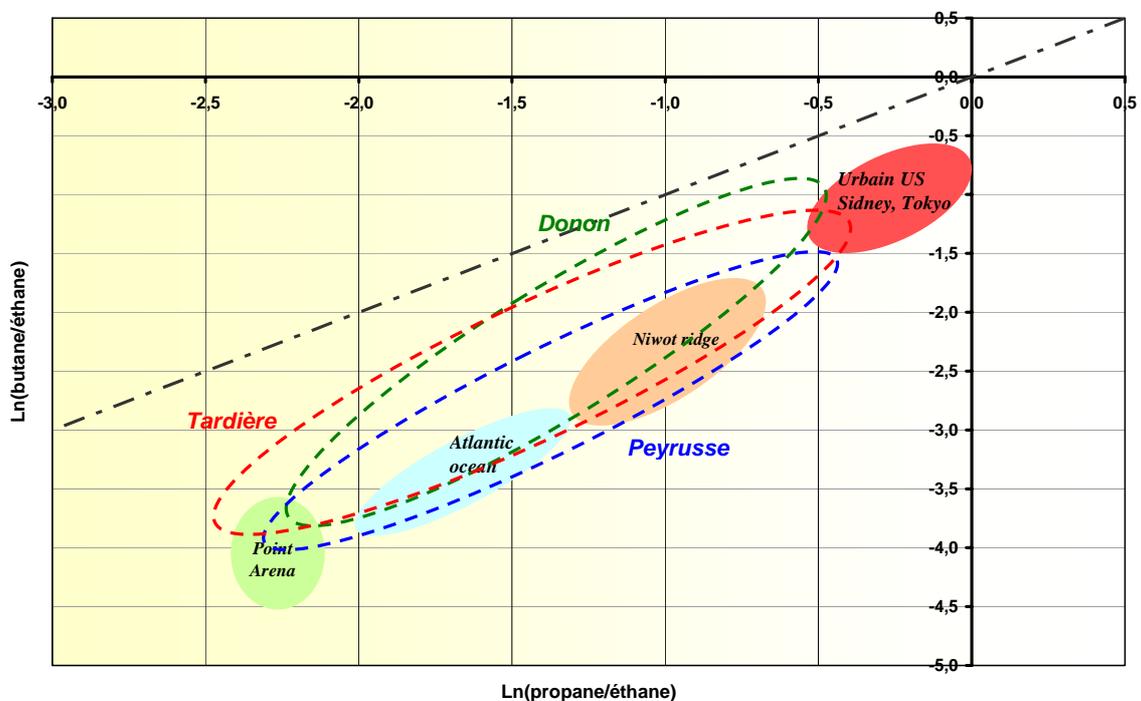


Figure III. 14 : Comparaison des zones graphiques couvertes par les nuages de points avec des données de la littérature

4 Analyse des teneurs en HCNM et des ratios par type de provenances des masses d'air

Suivant les résultats reportés précédemment, les concentrations en HCNM permettent de différencier les masses d'air sur un site de mesure. De nombreux travaux ont montré l'intérêt de prendre en considération l'histoire de la masse d'air pour l'identification de zones sources (Chapitre I §.4.4). Les concentrations en HCNM et les ratios spécifiques vont donc être examinés en fonction des secteurs de provenance des masses d'air.

Les prélèvements d'HCNM des trois sites ont pu être associés avec les rétrotrajectoires finissantes à 12hTU sur ce même site. Les rétrotrajectoires ont été obtenues auprès du BADC (British Atmospheric Data Center). Une rétrotrajectoire comprend un point toutes les trois heures de coordonnées longitude, latitude et altitude. La pression du point finissant est fixée à 950 hPa.

Afin d'améliorer la lisibilité des flux des différentes masses d'air, les rétrotrajectoires ont été regroupées en utilisant la méthode de classification non hiérarchique (K-means) décrite au paragraphe 4.4.2 du chapitre I. Le temps de remontée a été choisi à 3 jours. Le choix du nombre de classes a été fait par examen (Annexe 16) de la variation de la distance interclasse en fonction du nombre de classes (Dorling et al., 1992). Cette variation est examinée en reportant sur un graphe le coefficient de variation des distances interclasses (RSD) en fonction du nombre de classes (Annexe 16). Un minimum de RSD correspond à un nombre de classes optimal.

4.1 Site de La Tardière

Le résultat pour un nombre déterminé de 5 classes est présenté pour La Tardière Figure III. 15. Chaque classe est représentée par sa rétrotrajectoire moyenne. Cette représentation est à prendre avec précaution, il peut être complémentaire de visualiser le faisceau de rétrotrajectoires de manière à considérer la zone de provenance couverte (Annexe 17).

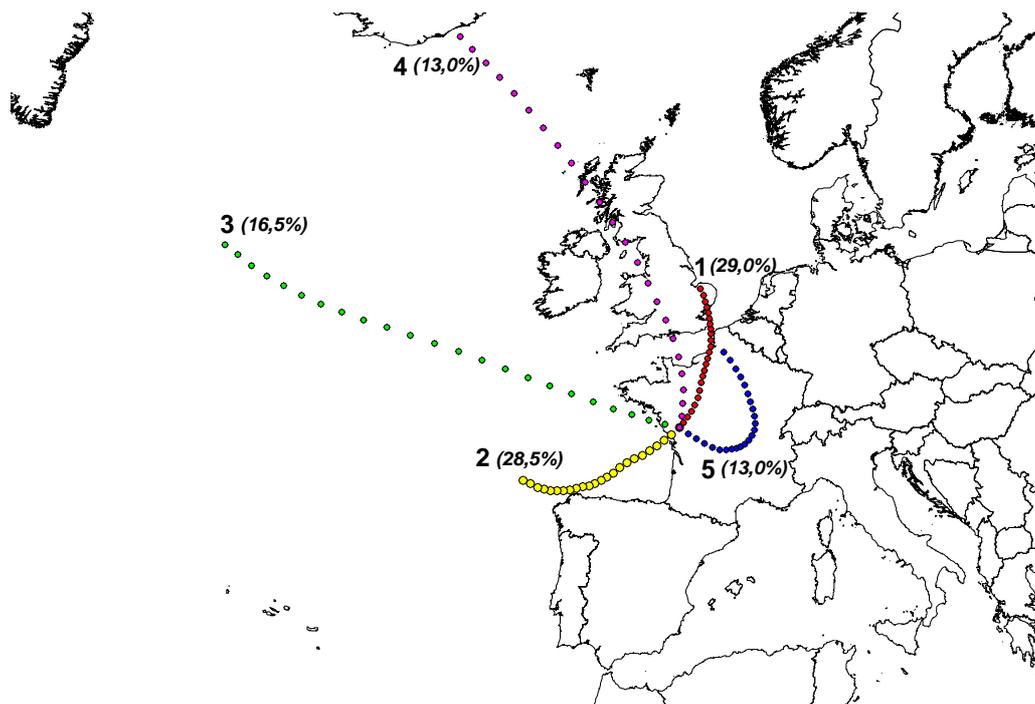


Figure III. 15 : Rétrotrajectoires moyennes représentant les 5 classes obtenues pour La Tardière de 2002 à 2006 (Taux de représentativité des classes, N=424).

Le Tableau III. 7 présente l'évolution du nombre de rétrotrajectoires par classe suivant les années et les saisons. Il n'apparaît pas d'évolution particulière. Les classes 1, 2 et 3 sont davantage représentées l'été alors que les classes 4 et 5 sont surtout constituées de rétrotrajectoires hivernales. Ce tableau présente également les données météorologiques mesurées sur le site et moyennées par classe. La **classe 1** est marquée par une étendue des températures plus élevée incluant les températures minimale et maximale. Elle correspond aux flux de Nord-Est associés aux conditions anticycloniques. Cette classe regroupe notamment des rétrotrajectoires à faible déplacement. La **classe 2**, indiquant les flux de Sud est marquée par des vents modérés et une température médiane assez élevée. Les **classes 4 et 5** présentent les températures médianes les plus basses et les médianes des vitesses du vent les plus élevées. La **classe 3**, associées aux flux océaniques, est caractérisée par des températures douces et des vents modérés. Les rétrotrajectoires peuvent cependant être longues en raison des vents renforcés sur l'océan.

Les moyennes des directions du vent (mesurées à 10 mètres) correspondent aux secteurs de provenance des classes de rétrotrajectoires hormis pour la classe 4 où la direction du vent indique le Sud alors que la classe regroupe des rétrotrajectoires provenant du Nord. La topographie du site semble influencer localement les vents correspondant à cette classe.

Tableau III. 7 : Evolution du nombre de rétrotrajectoires par classe suivant les années ou les saisons – Données météorologiques associées aux différentes classes de rétrotrajectoires (Site de La Tardière)

	CI1	CI2	CI3	CI4	CI5
2002	27	28	20	7	12
2003	28	27	8	11	12
2004	19	19	12	10	8
2005	30	25	15	15	6
2006	19	22	15	12	17
2002 à 2006	123	121	70	55	55
Eté	71	69	43	24	18
Hiver	52	52	27	31	37
médiane DV (°)	97	223	261	165	76
médiane VV (m/s)	1,8	1,7	2,0	2,7	2,1
Gamme VV (m/s)	0,3-7,7	0,0-4,1	0,6-4,6	0,4-5,9	0,5-7,1
médiane T (°C)	18,0	19,0	15,9	10,8	14,3
Gamme T (°C)	-2,9-37,2	4,2-32,1	4,6-26,5	-0,4-28,5	-0,3-31,1

DV : Direction de Vent VV : Vitesse de Vent T: Température

La Figure III. 16 montre la concentration moyenne et l'intervalle de confiance à 95% observés pour des espèces types en fonction des classes de rétrotrajectoires. Des différences significatives apparaissent suivant les classes. Les classes 1,4 et 5 montrent des concentrations en éthane nettement supérieures aux classes océaniques 2 et 3. La source principale d'éthane est l'exploitation du gaz naturel notamment dans les réseaux de distribution urbain. De plus, cette espèce à longue durée de vie s'accumule et peut être transportée sur de longues distances (Hellen et al., 2003). Les rétrotrajectoires moyennes, représentant les classes 4 et 5, traversent toute l'Europe du Nord et donc des zones à forte densité de population. Cette observation est également cohérente avec le gradient négatif Nord-Sud observé en Europe (Lindskog et al., 1995). La classe 1 provient du même secteur, mais est principalement constituée d'observations estivales. En conséquence, elle montre des niveaux en isoprène significativement plus élevés que pour les autres classes.

Le graphe concernant l'acétylène, l'un des principaux traceurs de l'échappement automobile, est assez similaire à celui de l'éthane. Les zones continentales à forte densité urbaine sont ciblées en tant que sources de cette espèce.

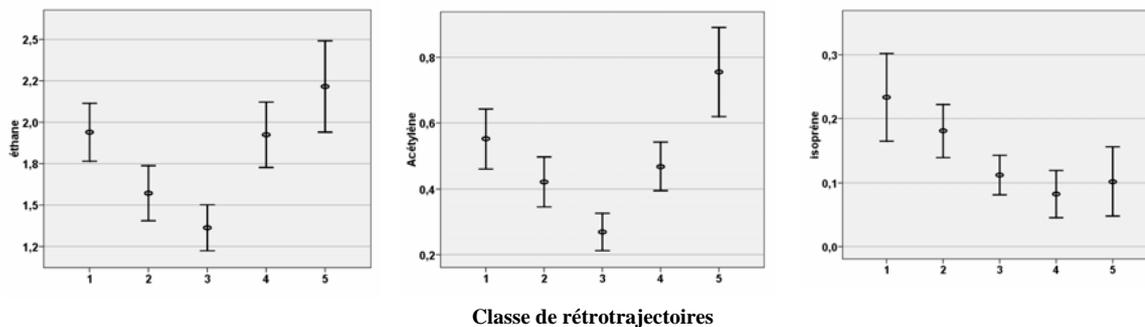


Figure III. 16 : Concentrations moyennes (ppb) et intervalles de confiance (95%) observés pour l'éthane, l'acétylène et l'isoprène à La Tardière de 2002 à 2006 en fonction des classes de rétrotrajectoires de masses d'air

Il est également intéressant de compléter l'étude des ratios HCNM/acétylène présentée au chapitre 3.1 par une analyse de l'évolution de ces ratios en fonction des classes de rétrotrajectoires. Les moyennes de deux ratios propène/acétylène et isopentane/ acétylène présentant les différences les plus significatives entre les classes de rétrotrajectoires sont reportées sur la Figure III. 17.

Les ratios propène/acétylène observés pour les classes 2 et 3 sont significativement supérieurs à ceux observés pour les autres classes. Cette observation indique une source de propène autre que l'échappement automobile. Il pourra s'agir d'autres processus de combustion comme le chauffage résidentiel mais il devrait être présent sur d'autres classes. La classe 3 étant quasiment purement océanique, la source naturelle océanique (Bonsang et al., 1988) en propène peut être envisagée.

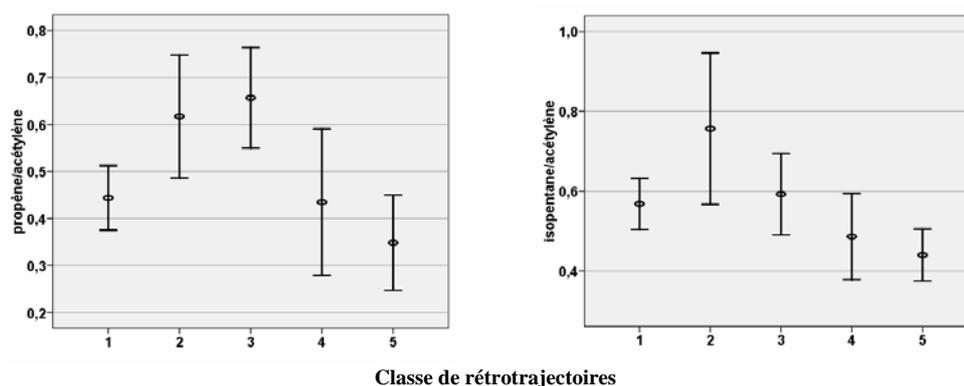


Figure III. 17 : Moyennes et intervalles de confiance (95%) des ratios propène/acétylène et isopentane/acétylène observés à La Tardière de 2002 à 2006 en fonction des classes de rétrotrajectoires de masses d'air.

Le ratio isopentane/acétylène est plus élevé, surtout en été, pour la classe 2 qui correspond aux flux de Sud. L'isopentane est un bon traceur des sources « évaporation de

carburants ». Cette observation met en évidence l'impact des stations de distribution de carburants de la Chataigneraie situées à 4 kilomètres au sud du site (Figure II. 4).

De même, l'étude qualitative de l'âge photochimique des masses d'air (paragraphe 3.2) peut être menée par classe de rétrotrajectoires. Il ressort que la classe 3 d'origine océanique montre les ratios d'alcane les plus faibles (points les plus bas et les plus à gauche du graphe) signifiant une classe de masses d'air plus anciennes (Figure III. 18). La classe 2 également à caractère océanique se distingue également par des ratios assez faibles alors que les classes 1,4 et 5 présentent au contraire des ratios supérieurs caractérisant des masses d'air plus jeunes.

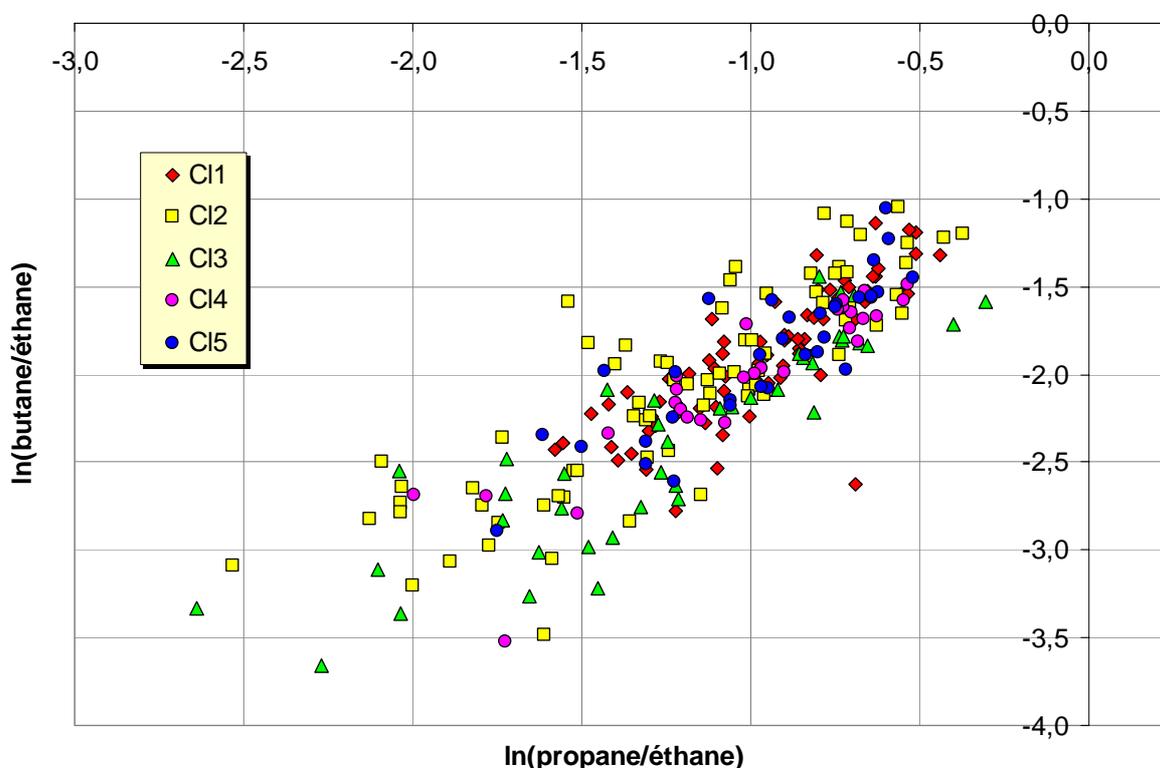


Figure III. 18 : Représentation de l'âge photochimique des masses d'air par le calcul des ratios d'alcane suivant les classes de rétrotrajectoires pour le site de La Tardière sur la période de 2002 à 2006

4.2 Site de Peyrusse Vieille

Le nombre de classes de rétrotrajectoires arrivant sur le site de Peyrusse Vieille a été choisi à 4 d'après l'examen des variations du RSD en fonction du nombre de classes (Annexe 18). Les rétrotrajectoires moyennes et leur représentativité sont présentées Figure III. 19 (et Annexe 19).

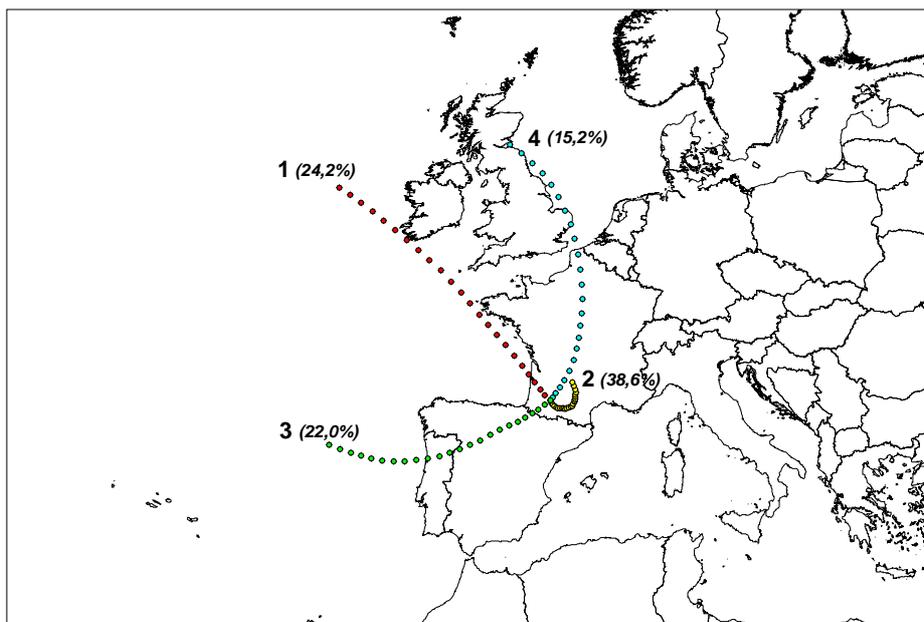


Figure III. 19 : Rétrotrajectoires moyennes représentant les 4 classes obtenues pour Peyrusse Vieille de 2000 à 2006 (Taux de représentativité des classes, N=396).

La nombre de rétrotrajectoires par classe et en fonction des saisons (Tableau III. 8) montre que la **classe 2** est dominante et plutôt estivale. Elle est marquée par des vents faibles et présente la médiane des températures la plus élevée. **La classe 1** est constituée de rétrotrajectoires provenant du secteur Nord-Ouest. Elle représente principalement les flux océaniques avec notamment des vents assez forts. Les classes 3 et 4 sont surtout hivernales, la **classe 3** comprend les rétrotrajectoires provenant du sud alors que la **classe 4** représente les flux de Nord amenant des températures plus basses. D'une manière générale, il n'y a pas d'évolution de la répartition des rétrotrajectoires par classe suivant les années. Les médianes des directions du vent correspondent bien aux secteurs de provenance des rétrotrajectoires associées aux classes.

L'examen des concentrations en fonction des classes (Figure III. 20) met en évidence des concentrations en éthane significativement plus élevées pour la classe 4 (continentale Nord) que les autres classes ce qui souligne à nouveau le gradient Nord Sud de ce type d'espèces. Les rétrotrajectoires associées à cette classe proviennent de l'Europe du Nord et passent par des zones à forte densité de population. La plupart des espèces anthropiques ont des concentrations plus importantes pour cette classe. En revanche la classe 2, essentiellement estivale, correspond à des conditions météorologiques propices aux émissions d'espèces biogéniques comme l'isoprène expliquant les concentrations significativement plus élevées mesurées pour cette classe.

Tableau III. 8 : Evolution du nombre de rétrotrajectoires par classe suivant les années ou les saisons – Données météorologiques associées aux différentes classes de rétrotrajectoires (Site de PeyrusseVieille)

	C11	C12	C13	C14
2000	6	26	15	6
2001	10	19	13	7
2002	21	20	15	14
2003	21	34	13	9
2004	18	17	10	10
2005	5	13	10	4
2006	15	24	11	10
2000 à 2006	96	153	87	60
Eté	59	102	23	20
Hiver	37	51	64	40
médiane DV (°)	274	119	233	128
médiane VV (m/s)	2,9	1,9	2,3	2,0
Gamme VV (m/s)	0,0-9,7	0,0-8,9	0,6-8,1	0,9-3,9
médiane T (°C)	15,6	22,7	16,0	12,7
Gamme T (°C)	-2,9-37,2	4,2-32,1	4,6-26,5	-0,4-28,5

DV : Direction de Vent VV : Vitesse de Vent T : Température

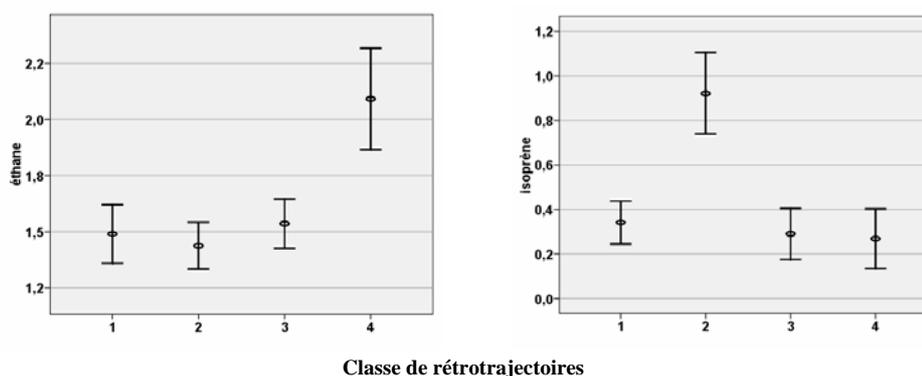


Figure III. 20: Concentrations moyennes (ppb) et intervalles de confiance (95%) observés pour l'éthane et l'isoprène à Peyrusse Vieille de 2000 à 2006 en fonction des classes de rétrotrajectoires de masses d'air

Les analyses comparatives des ratios par classe ont été menées pour Peyrusse Vieille. Seuls deux ratios représentatifs sont reportés (Figure III. 21).

Le ratio propène/Acétylène déterminé par classe est nettement plus faible pour la classe 4 (continentale Nord) en raison de teneurs plus élevées en acétylène. L'acétylène a une durée de vie relativement longue (~12 jours) et tend à s'accumuler contrairement au propène (~10 heures). Cela indique l'influence des zones sources relativement éloignées situées au nord du site.

Au regard du ratio benzène/acétylène, et comme évoqué précédemment au paragraphe 3.1, le site de Peyrusse vieille semble influencé par une source de benzène autre que la source automobile, en particulier pour la classe 2.

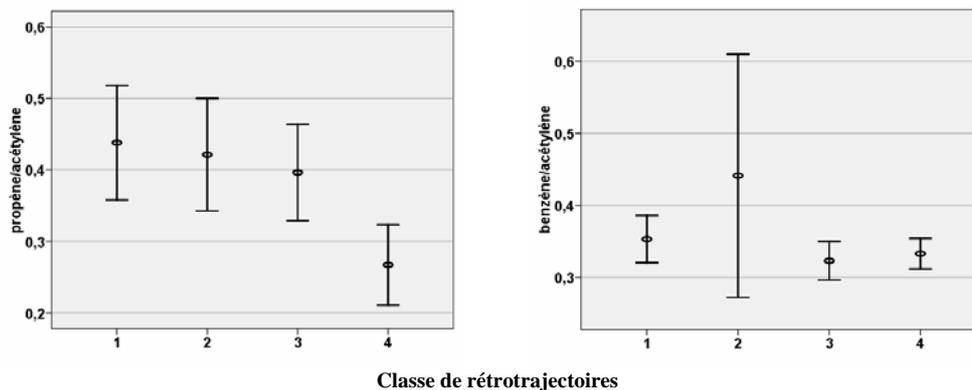


Figure III. 21 : Moyennes et intervalles de confiance (95%) des ratios propène/acétylène et benzène/acétylène observés à Peyrusse Vieille de 2000 à 2006 en fonction des classes de rétrotrajectoires de masses d'air

Les nuages de points de $\ln(\text{butane}/\text{éthane})$ versus $\ln(\text{propane}/\text{éthane})$ présentés Figure III. 22 sont moins étendus que pour le site de La Tardière. Néanmoins, la classe 1 océanique se distingue avec des valeurs plus faibles caractérisant des masses d'air plus anciennes.

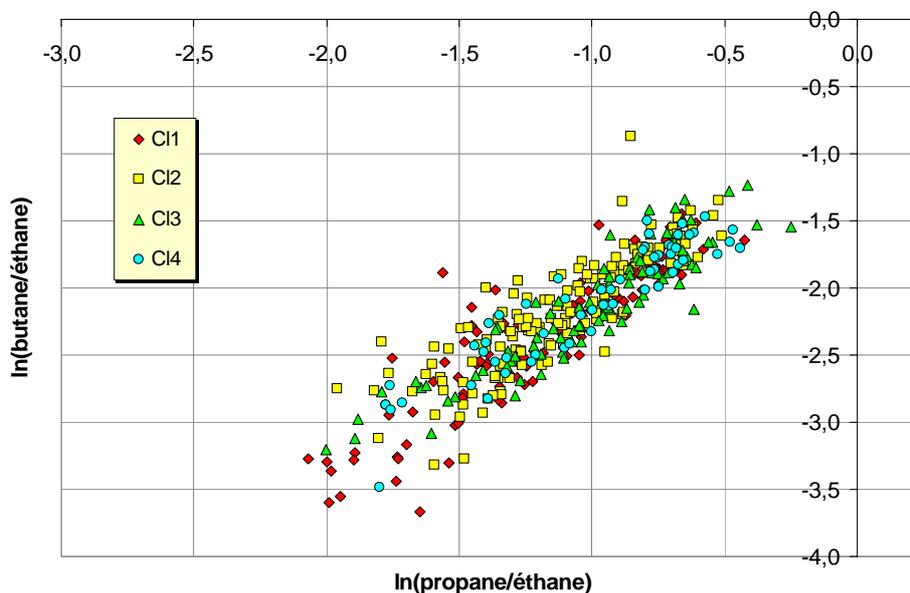


Figure III. 22 : Représentation de l'âge photochimique des masses d'air par le calcul des ratios d'alcane suivant les classes de rétrotrajectoires pour le site de Peyrusse Vieille pour la période de 2000 à 2006

4.3 Site du Donon

La classification non hiérarchique des rétrotrajectoires arrivant sur le site du Donon et correspondant aux prélèvements des années 1997 à 2006 conduit à un nombre optimal de 4 classes (Annexe 20). Leurs rétrotrajectoires moyennes sont représentées Figure III. 23.

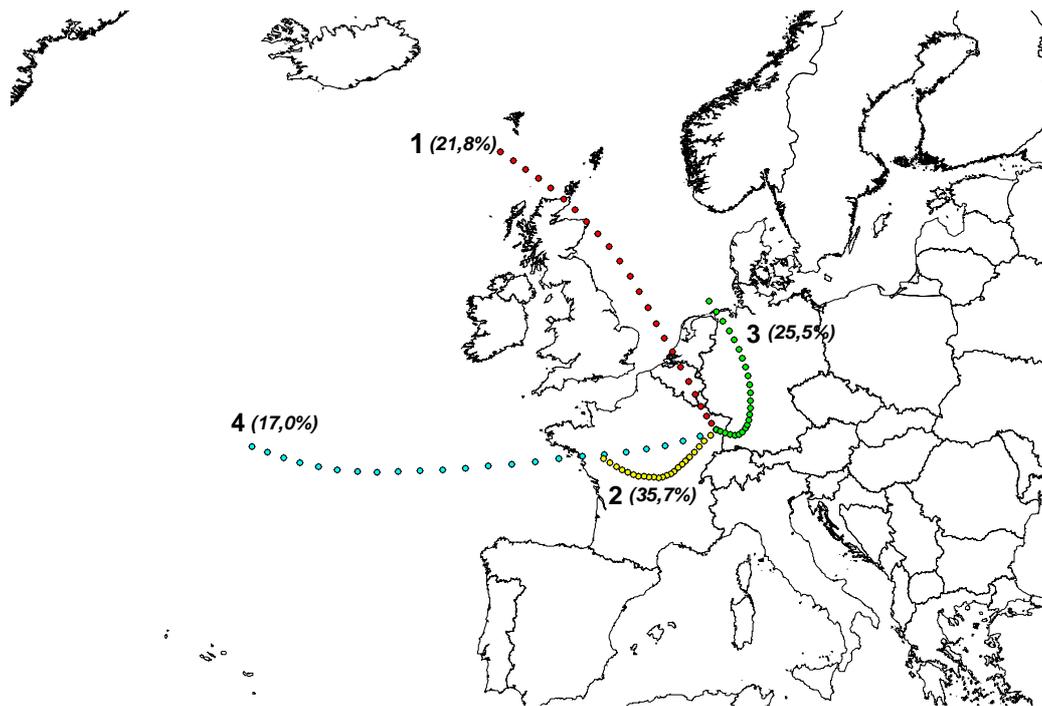


Figure III. 23 : Rétrotrajectoires moyennes représentant les 4 classes obtenues pour Donon de 1997 à 2006 (Taux de représentativité des classes, N=839).

C'est la classe 2 de secteur Sud Ouest qui est prépondérante puisque 35,6% des rétrotrajectoires lui sont affectées. Cette classe est principalement estivale, elle présente la médiane des températures la plus élevée et la médiane des vitesses du vent la plus faible (Tableau III. 9). Il faut noter que les vitesses du vent enregistrées au Donon sont plus élevées que pour les deux autres sites la mesure étant faite à 45 mètres contre 10 mètres à Peyrusse et à La Tardière. Les caractéristiques de la classe 2 expliquent donc les concentrations significativement plus fortes en isoprène observées pour cette classe (Figure III. 24).

Tableau III. 9 : Evolution du nombre de rétrotrajectoires par classe suivant les années ou les saisons – Données météorologiques associées aux différentes classes de rétrotrajectoires (Site du Donon)

	C11	C12	C13	C14
1997	14	32	30	12
1998	28	41	22	13
2000	16	46	17	18
2001	23	26	24	18
2002	11	29	22	24
2003	26	30	27	13
2004	24	33	24	19
2005	23	33	22	11
2006	18	29	26	15
1997 à 2006	183	299	214	143
Eté	83	186	90	57
Hiver	100	113	124	86
médiane DV (°)	288	265	113	278
médiane VV (m/s)	3,8	2,9	3,5	4,9
Gamme VV (m/s)	0,4-11,3	0,7-10,4	0,5-10,2	1,4-5,10,3
médiane T (°C)	3,3	12,8	7,9	6,7
Gamme T (°C)	-10,6-25,6	-6,5-30,2	-11,9-30,7	-3,0-21,6

DV : Direction de Vent et VV : Vitesse de Vent (mesurées à 45m) T: Température

Les classes 1 et 3 sont principalement hivernales et représentent les flux de Nord. Elles se différencient par des concentrations en éthane nettement plus élevées que pour les deux autres classes ce qui confirme le gradient Nord Sud pour cette espèce. En revanche, seule la classe 3 se différencie par des concentrations moyennes en acétylène plus élevées. Cette espèce est considérée comme principal traceur de l'échappement automobile et met en évidence l'impact de zones urbaines situées à l'est du site.

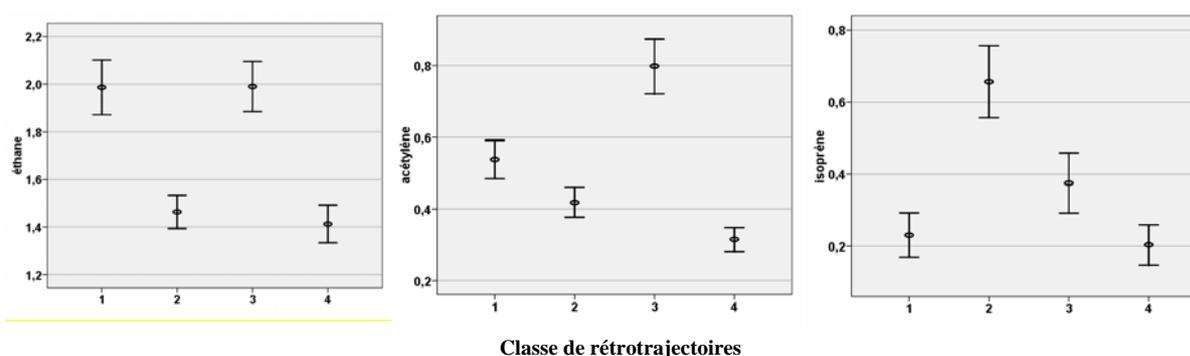


Figure III. 24 : Concentrations moyennes (ppb) et intervalles de confiance (95%) observés pour l'éthane, l'acétylène et l'isoprène au Donon de 1997 à 2006 en fonction des classes de rétrotrajectoires de masses d'air

La classe 4 représente les rétrotrajectoires provenant du secteur Ouest et dont la majorité des points se situent sur l'océan Atlantique (Annexe 20). Elle est également marquée par des vents forts et comprend une majorité de rétrotrajectoires hivernales. Le ratio propène/acétylène est significativement plus élevé pour cette classe (Figure III. 25) indiquant

une probable influence de la source océanique en propène déjà évoquée pour le site de La Tardière.

L'examen du ratio isopentane/acétylène semble indiquer, pour les classes 2 et 3, des sources d'isopentane autre que celles du type échappement automobile. L'isopentane peut être associé aux sources « évaporation de carburant » issues de station de distribution ou de stockage de carburants.

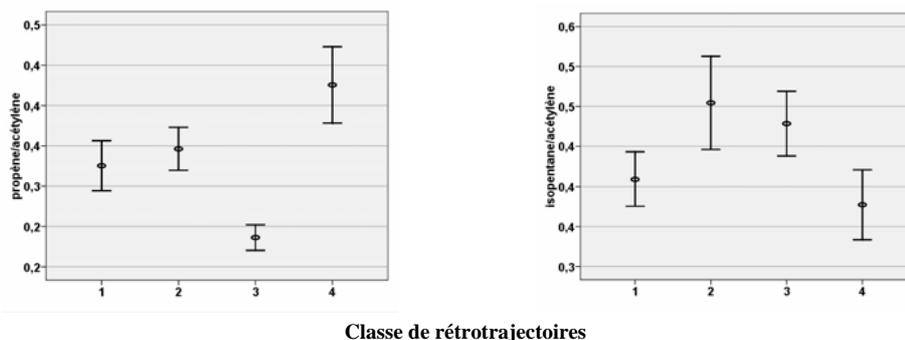


Figure III. 25 : Moyennes et intervalles de confiance (95%) des ratios propène/acétylène et isopentane/acétylène observés au Donon de 1997 à 2006 en fonction des classes de rétrotrajectoires de masses d'air

Les ratios $\ln(\text{butane}/\text{éthane})$ versus $\ln(\text{propane}/\text{éthane})$ sont représentés par classe (Figure III. 26). Les nuages de points se distinguent assez nettement suivant les classes. Les classes 2 et 4 sont composées de rétrotrajectoires de masses d'air plus anciennes alors que la classe 1, et plus particulièrement la classe 3, comprennent des masses d'air plus jeunes, ayant donc parcourues des zones d'émission plus proches.

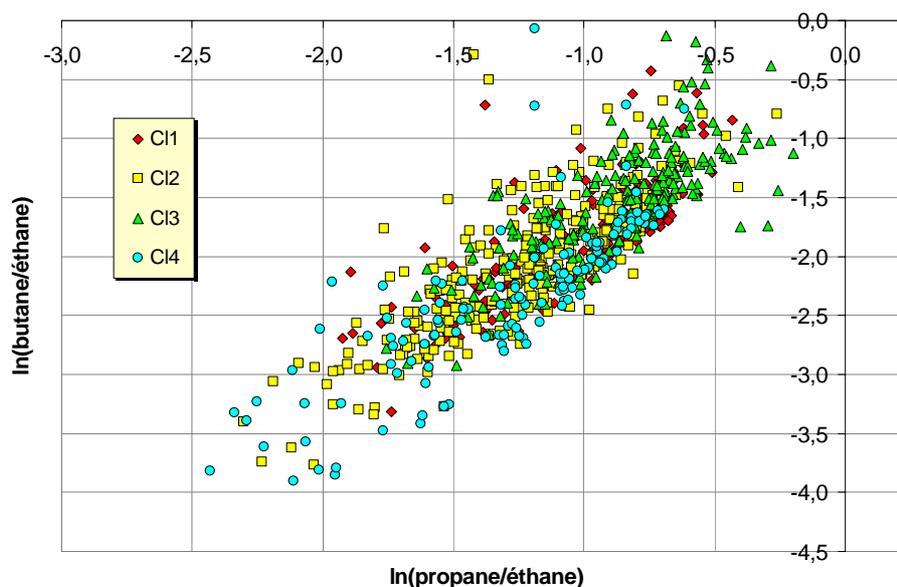


Figure III. 26 : Représentation de l'âge photochimique des masses d'air par le calcul des ratios d'alcane suivant les classes de rétrotrajectoires pour le site du Donon pour la période de 1997 à 2006

5 Conclusion

L'analyse descriptive de la base de données de 46 espèces hydrocarbonées mesurées depuis plus de 10 ans sur trois sites ruraux a eu pour objectif la compréhension des relations entre les émissions de ces espèces et les niveaux de fond mesurés tout en prenant en compte la réactivité des espèces analysées.

L'examen des tendances sur 10 ans de mesures met en évidence une décroissance des concentrations observées pour les espèces de sources anthropiques comme le benzène, l'acétylène ou l'isopentane. Ces résultats sont liés aux tendances à la baisse des émissions nationales en COVNM suite aux politiques de réduction des émissions engagées en Europe depuis les années 90. Néanmoins, les concentrations en espèces de longue durée de vie comme l'éthane ou le propane semblent se stabiliser voir augmenter légèrement, montrant l'impact probable de la hausse des émissions sur d'autres continents. En outre, l'isoprène montre une tendance à la hausse liée à l'évolution du climat.

L'analyse statistique a également permis de mettre en évidence les typologies de ces trois sites ruraux. Les teneurs en espèces anthropiques sont nettement inférieures aux teneurs mesurées dans des sites urbains, elles sont du même ordre de grandeur que celles mesurées dans d'autres sites ruraux dans le monde. Les sites français se distinguent toutefois par des fortes teneurs en isoprène, composé très réactif et prépondérant s'agissant de son potentiel de formation d'ozone.

Parmi les trois sites MERA, au regard des teneurs moyennes plus faibles, le site de Peyrusse Vieille est moins influencé par les émissions anthropiques. A partir de l'étude de ratios HCNM/Acétylène, le site de La Tardière apparaît comme localement influencé par des stations de distribution de carburant et par une source du type usage de solvants. L'analyse croisée de ratios d'alcane montre, en comparaison avec d'autres travaux, que les sites de La Tardière et de Peyrusse Vieille sont en partie influencés par des masses d'air d'âge photochimique plus important alors que le site du Donon est davantage marqué par des masses d'air jeunes. L'examen de ratios spécifiques confirme le caractère influencé du Donon notamment par la source échappement automobile.

Ces analyses ont été complétées par la prise en compte des rétrotrajectoires de masses d'air pour mettre en évidence les différents secteurs d'influence. La distinction a pu être faite entre des classes de masses d'air plus jeunes associées aux influences locales, les classes de masses d'air continentales provenant du secteur nord aux concentrations en espèces anthropiques (éthane, acétylène) plus élevées et enfin les classes de masses d'air océaniques plus âgées marquées par les concentrations les plus faibles.

L'analyse spatio-temporelle des concentrations en HCNM a donc permis de caractériser les trois sites quant à l'impact de sources plus ou moins lointaines. En première approche, la nature de ces sources a été supposée à partir des analyses uni-variées ou bi-variées (ratios) de traceurs connus. Pour continuer la démarche de recherche des types de sources influençant les sites ruraux, l'approche multidimensionnelle va permettre de déterminer des associations multi-espèces pouvant être comparées aux profils d'émission de sources types. Dans ce but, le chapitre 4 présente l'application et l'analyse des résultats du modèle sources-récepteur PMF.

CHAPITRE 4 : IDENTIFICATION ET CONTRIBUTION DES SOURCES DE HCNM EN ZONE RURALE

1 Introduction

Les inventaires d'émissions de HCNM sont des outils importants pour évaluer l'efficacité des politiques de réduction des émissions mises en place. Ils sont également essentiels en tant que données d'entrée des modèles de prévision. Cependant, compte tenu de la multiplicité des HCNM, de la variété des sources et de la variabilité spatio-temporelle des teneurs, les inventaires d'émission ne sont spécifiés que sur quelques zones d'échelle réduite. Les incertitudes sur les quantités émises sont très élevées, variant de 30 à 100% pour les COVNM (OMINEA, 2008). Certains travaux ont mis en doute les données d'émission : l'analyse de ratios des concentrations d'HCNM/acétylène a montré des écarts importants pour les alcanes et les composés oxygénés avec les ratios des émissions de ces mêmes espèces issus de la base National Emission Inventory de l'US EPA (Warneke et al., 2007). Les contributions modélisées par le CMB appliqué à des mesures de COVNM à Wuppertal (Allemagne) montrent un désaccord avec l'inventaire d'émissions allemand (Niedojadlo et al., 2007). De même, les ratios déterminés à partir de mesures ont mis en doute l'inventaire d'émissions américain (Parrish, 2006).

Il est donc complémentaire de confronter les résultats d'inventaires à des données d'observations notamment en s'appuyant sur les concentrations mesurées sur un site récepteur. Il s'agit de relier ces mesures aux sources par l'utilisation de modèles sources-récepteur. Outre la validation des inventaires d'émissions, la démarche va permettre d'identifier les signatures de sources ayant un impact sur les niveaux de fond en HCNM, d'évaluer et d'analyser leur contribution temporellement et géographiquement.

La comparaison des modèles sources-récepteur présentée au chapitre 1 (§4.3) a montré que le modèle PMF est le plus adapté pour notre cas d'étude. Ce modèle s'appuie sur le principe de conservation de la masse pour relier de manière linéaire les concentrations mesurées sur le site récepteur aux quantités d'espèces émises sans connaissance a priori des sources. Ce principe est discutable lorsqu'il s'agit de mesures en zones rurales éloignées des sources. En effet, les polluants émis sont impliqués dans plusieurs processus de transformation, de transport et de mélange qui rendent complexes les relations sources-récepteur. Néanmoins, les associations d'espèces mises en évidence par ce type d'approche peuvent révéler la signature de sources ou de catégorie de sources.

A notre connaissance, concernant les COVNM, le PMF n'a été appliqué qu'à des mesures réalisées en zone urbaine (Xie and Berkowitz, 2006) voire urbaine de fond (Lanz et al., 2008). Fort d'une base de données conséquente de 10 ans de mesure et pour 46 espèces

hydrocarbonées, l'application du PMF à des observations sur des sites récepteurs ruraux constitue une approche nouvelle. Le modèle intégrant l'incertitude des données d'entrée, il sera possible de pondérer la prise en compte des concentrations mesurées suivant la qualité de la mesure mais aussi suivant le potentiel de réactivité propre à chacune des espèces. Il s'agira également d'être prudent dans l'interprétation des résultats et de tester la sensibilité du modèle en fonction des données d'entrée et de son paramétrage.

2 Méthodologie d'application du PMF

2.1 Données d'entrée du modèle

2.1.1 Concentrations en HCNM mesurées

L'ensemble de la base de données correspondant aux mesures validées des 46 espèces listées au chapitre 2 (§2.1.2) a été pris en compte pour les prélèvements des périodes de 1997 à 2006 au Donon (N=977), de 2000 à 2006 à Peyrusse Vieille (N=505) et de 2002 à 2006 (N=485) à La Tardière. Afin de comparer les contributions des différents profils identifiés aux données d'émission exprimées en masse, les concentrations et les incertitudes associées ont été converties en $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Les mesures inférieures à la Limite de Détection (LD) de la méthode ont une signification et doivent être considérées comme non nulles. Par convention, ces mesures seront fixées à la valeur de la LD divisée par deux.

Suivant les recommandations de Hopke (2000), les données manquantes sont remplacées par la moyenne géométrique de l'espèce considérée pour l'ensemble de la période prise en compte pour le site concerné. Elles représentent en général moins de 2% des données pour la plupart des espèces, environ 15% des données pour l'o-xylène pour les 3 sites en raison de problèmes analytiques et 10% pour le benzène à Peyrusse Vieille suite à une contamination du système de prélèvement.

2.1.2 Incertitudes sur les concentrations mesurées

Le PMF est un modèle linéaire qui détermine une solution par itération en minimisant les résidus des valeurs modélisées en tenant compte de l'incertitude sur les données d'entrée. A chaque mesure et pour chaque espèce est associée une incertitude qui traduit la qualité de la donnée. L'incertitude de base considérée, est l'incertitude de la méthode de mesure déterminée pour chaque espèce par l'équation 62 définie au chapitre II.

Dans le cas des valeurs manquantes remplacées par la moyenne géométrique, l'incertitude sera fixée à quatre fois la moyenne géométrique pour l'espèce considérée. Cela permet de pondérer fortement ces données particulières et ainsi de limiter leur incidence sur les résultats du modèle. Pour les valeurs inférieures à la LD, l'incertitude associée sera égale aux 5/6^{èmes} de la LD (Hopke, 2000).

L'incertitude sur les valeurs mesurées dans le cas de l'application du modèle sources-récepteur à des espèces réactives n'est pas seulement composée de l'incertitude sur la méthode de mesure (Latella et al., 2005). En effet, la réactivité photochimique de l'espèce peut être prise en compte de manière à pondérer davantage les observations des espèces pour lesquelles la relation sources-récepteur est très dépendante de la photochimie. Latella et al (2005) ont proposé de diviser l'incertitude de mesure par un terme de stabilité de l'espèce. Ce terme est lié à la constante de réaction de l'espèce avec le radical OH, au temps de transport entre la source et le récepteur et à une estimation empirique de la concentration en radicaux OH à partir de la concentration en ozone mesurée sur le site. Ce mode de calcul conduit à des incertitudes très élevées relativement aux concentrations mesurées amenant des difficultés de résolution pour le PMF. Nous proposons donc une nouvelle méthode pour prendre en compte cette composante plus adaptée aux faibles niveaux de concentrations mesurées en zone rurale.

Il s'agit d'estimer une erreur potentielle E_j pour chaque espèce déterminée suivant l'équation 68 en considérant que la principale voie chimique de déplétion des HCNM est la réaction de pseudo 1^{er} ordre d'oxydation avec OH[•].

$$E_j = x_{ij} \left(1 - e^{-k_j [\cdot\text{OH}] \tau} \right) \quad (\text{Eq. 68})$$

- x_{ij} est la concentration mesurée en espèce j pour l'échantillon i
- k_j est la constante cinétique d'oxydation de l'espèce j par les radicaux OH (Atkinson and Arey, 2003)
- $[\cdot\text{OH}]$ est la concentration moyenne en radicaux OH.
- τ est le temps de transport entre la source et le récepteur. Il sera pris égal au temps de remontée de la rétrotrajectoire (72h ou 120h)

L'incertitude élargie finale S_{ij} de l'espèce j pour l'échantillon i est composée de l'incertitude de mesure U_{ij} et de l'incertitude E_j liée à la déplétion potentielle de l'espèce j.

Elle est déterminée en suivant les recommandations du guide d'expression de l'incertitude (ISO13005, 1995) par la relation suivante :

$$S_{ij} = 2 \times \sqrt{\left(\frac{U_{ij}}{2}\right)^2 + \left(\frac{E_j}{\sqrt{3}}\right)^2} \quad (\text{Eq. 69})$$

Le Tableau IV. 1 présente le niveau moyen d'incertitude relative obtenu pour divers scénarios pour quelques espèces et suivant les valeurs de $[\bullet\text{OH}]$ et de τ . $[\bullet\text{OH}]$ est estimée de 10^5 à 10^6 molécule.cm⁻³ d'hiver en été respectivement pour nos latitudes (Spivakovsky et al., 2000).

- Dans les scénarios II, III et IV, cette concentration sera considérée égale à une constante toute l'année.
- Le scénario V différencie l'été (de avril à septembre) de l'hiver (de octobre à mars) où la $[\bullet\text{OH}]$ est respectivement de 10^6 et 5.10^5 molécule.cm⁻³.
- Les scénarios VI et VII prendront en compte une variation journalière de $[\bullet\text{OH}]$ qui est estimée à partir de la concentration moyenne en ozone mesurée durant la phase de prélèvement des HCNM. Une relation empirique du type $[\bullet\text{OH}]=27000[\text{O}_3]$ avait été déterminée et utilisée par Latella et al (2005). Sur le même principe, nous proposons de relier de manière linéaire la gamme de variation de $[\bullet\text{OH}]$ (10^5 à 10^6 molécule.cm⁻³) à la gamme de variation de $[\text{O}_3]$ mesurée sur un site et sur toute la période de mesure considérée.

Le temps de transport τ entre les sources et le site récepteur sera arbitrairement fixé à 3 ou 5 jours. Cela correspond au temps nécessaire pour parcourir 780 ou 1300 kilomètres respectivement pour une vitesse du vent moyenne de 3 m.s⁻¹ mesurée sur les sites MERA. Ces temps correspondent également aux temps de remontée couramment utilisés en trajectographie de masses d'air.

Le Tableau IV. 1 montre clairement que l'incertitude relative augmente significativement lorsque la réactivité est prise en compte, particulièrement pour les espèces très réactives comme l'isoprène, l'éthène ou l'isobutène. Comme attendu, le scénario IV, où $[\bullet\text{OH}]$ et τ sont maximaux, présente les incertitudes les plus importantes. Les concentrations

en HCNM sont plus faibles en été, et proches de la LD pour certaines espèces, en conséquence l'incertitude de mesure est élevée relativement à la concentration. Si de plus, $[^{\bullet}\text{OH}]$ est considérée comme plus élevée en été, cette incertitude est encore augmentée. Cela conduira à une forte pondération des données estivales qui auront un poids limité dans les calculs du modèle.

Tableau IV. 1 : Comparaison des incertitudes relatives S_{ij}/x_{ij} (%) sur les données d'entrée du PMF pour quelques espèces déterminées pour le site du Donon sur la période de 1997 à 2006 pour différents scénarios

Scénario	Δ (h)	$[\text{OH}]$ (10^5 molécules.cm ⁻³)	Ethane	Ethylène	Acétylène	Isobutène	Isopentane	Isoprène	Benzène	Toluène
I		Sans réactivité	15,9	15,5	19,2	30,2	16,9	15,9	18,2	17,6
II	72	5	16,4	78,7	23,7	123,6	46,4	116,6	25,2	62,7
III	72	10	17,6	103,9	32,1	123,8	72,3	116,6	36,8	90,7
IV	120	10	34,0	116,8	55,6	138,5	97,5	119,9	60,6	111,8
V	72	5 hiver - 10 été	16,8	85,1	26,0	123,7	56,3	116,6	28,5	72,3
VI	72 max	f(O3)	16,5	36,9	23,4	54,8	41,1	66,6	24,4	41,7
VII	120 max	f(O3)	17,3	36,9	27,8	54,8	42,6	66,6	30,2	41,7

Dans un premier temps, l'identification des profils de sources et l'analyse de leur contribution présentées dans le paragraphe suivant ont été menées en appliquant le scénario III pour la détermination des incertitudes. Les autres scénarios ont ensuite été testés dans le cadre d'une étude de sensibilité du modèle présentée dans le paragraphe 4 de ce chapitre.

2.2 Protocole d'application du modèle PMF

Le PMF (version 2) a été appliqué de la même façon sur les trois sites du dispositif MERA. Un protocole d'application du PMF a été défini de manière à préciser le paramétrage du modèle ainsi que les démarches d'optimisation et de consolidation des résultats. Il est présenté sous forme d'un logigramme (Figure IV. 1) pour visualiser les différentes étapes de la démarche. Il s'appuie sur les éléments de base du modèle présentés au paragraphe 4.3.4 du chapitre I. Pour rappel, le nombre de facteurs n'est pas connu a priori, il est donc nécessaire d'exécuter le modèle pour un nombre variable de facteurs afin de déterminer la solution idéale. La validité de la solution retenue est ensuite confirmée en étudiant les résultats obtenus pour un nombre de facteurs variant de plus ou moins un. La stabilité du résultat est également examinée en fonction de la rotation des facteurs.

Enfin, le résultat final est complété par les indicateurs qualité de la solution qui sont listés dans le dernier élément du logigramme.

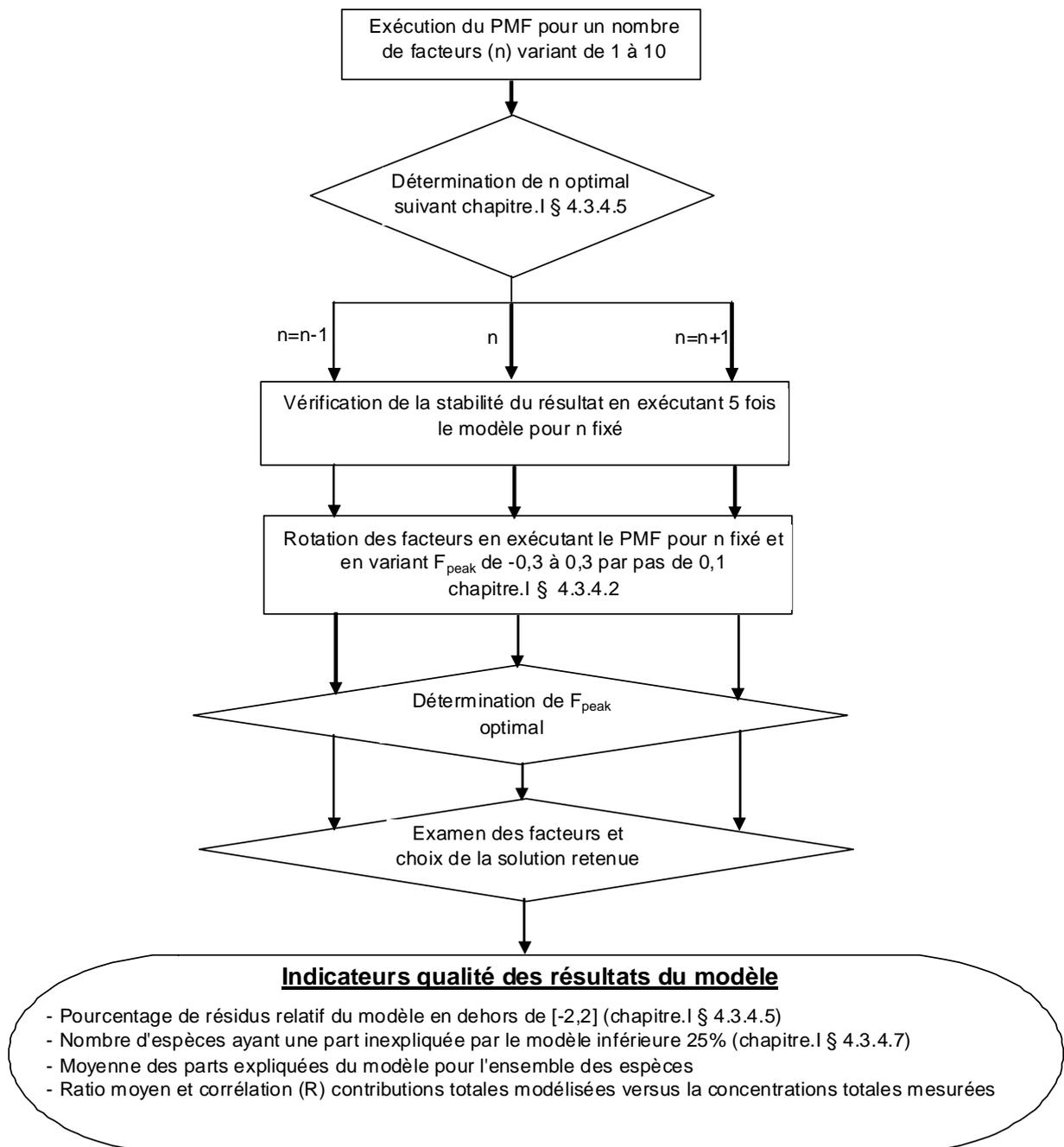


Figure IV. 1 : Logigramme représentant la méthodologie d'application du PMF pour cette étude

3 Modélisation des profils de sources et de leur contribution pour les trois sites MERA

La méthodologie présentée ci-avant a été appliquée aux données des trois sites du dispositif MERA. Les indicateurs qualité des résultats du modèle sont présentés en Annexe 22. Les résultats du modèle expliquent 86,7%, 84,5% et 88,3% de la concentration totale en HCNM mesurée respectivement pour les sites du Donon, de La Tardière et de Peyrusse Vieille. Entre 77 et 80% de la variabilité des concentrations des espèces sont expliqués par 6 facteurs modélisés. Les concentrations totales modélisées sont bien corrélées avec les concentrations totales mesurées puisque les coefficients de corrélation calculés sur l'ensemble des échantillons varient de 0,89 pour Peyrusse Vieille à 0,97 pour La Tardière.

3.1 Identification des facteurs modélisés

Les facteurs modélisés ont été comparés aux profils de sources connus issus de la littérature de manière à identifier des signatures de sources tout en tenant compte de la durée de vie des espèces. L'examen du profil saisonnier et, le cas échéant, de la représentation du CPF (Analyse par secteur de direction du vent présentée au chapitre I § 4.1.1) des contributions modélisées a permis de consolider l'identification. Les facteurs modélisés ainsi définis et les profils de source d'émission sont représentés sur des mêmes graphes. Cinq des six facteurs modélisés sont communs aux trois sites.

3.1.1 Sources « évaporation de carburants »

Le premier facteur commun aux trois sites est marqué principalement par l'éthane et le propane associés avec le butane, l'isobutane, le pentane et l'isopentane. Ces espèces sont généralement associées aux sources « évaporation de carburants » comme le montre le profil moyen d'émission « évaporation liée au stockage, l'extraction et la distribution de carburants » (Figure IV. 2). Le facteur ne fait pas apparaître de produits de combustion ou d'alcane plus lourds qui s'évaporent plus lentement (Watson et al., 2001), en revanche, l'éthane et le propane apparaissent en complément comme la signature du profil d'émission « fuites de gaz ou « raffineries de pétrole » (Passant, 2002). Les coefficients de corrélation calculés à partir des poids des 46 espèces (Tableau IV. 2) entre les trois sites sont supérieurs 0,98 montrant le lien élevé entre les facteurs.

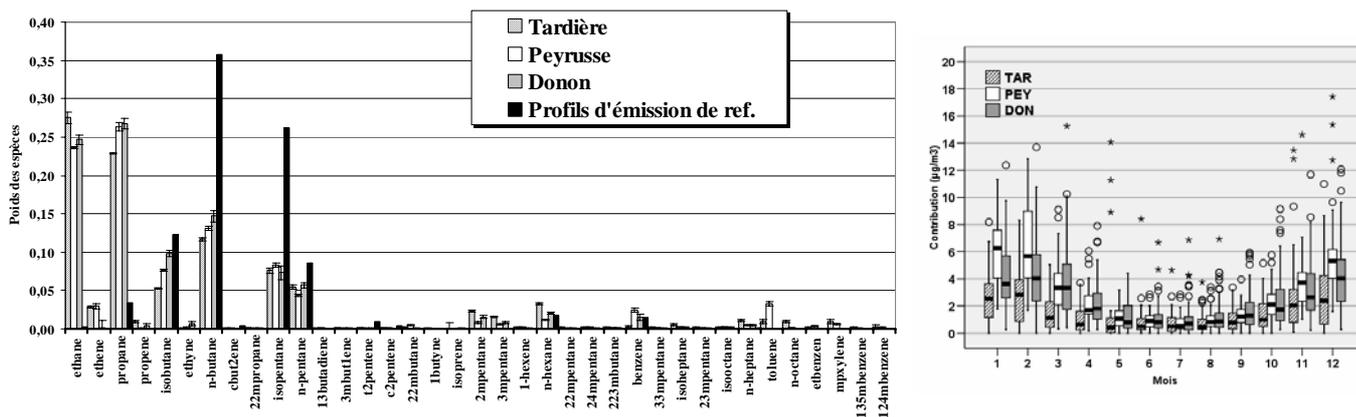


Figure IV. 2 : (à gauche) Composition normalisée du profil de source « évaporation de carburants » modélisé pour les trois sites et profil de source d'émission associé - (à droite) Boîtes à moustaches mensuelles des contributions des facteurs modélisés (en $\mu\text{g.m}^{-3}$)

Tableau IV. 2 : Comparaison des 6 facteurs modélisés par le PMF pour les 3 sites MERA. Le coefficient de corrélation (Pearson) est calculé en considérant les poids des 46 espèces pour chaque facteur.

	Evaporation de carburants	Chauffage résidentiel	Echappement automobile	Sources lointaines	Biogénique	Profil mixte
(Peyrusse) vs (Tardière)	0,98	0,56	0,79	0,97	0,89	0,55
(Peyrusse) vs (Donon)	0,99	0,67	0,62	1,00	1,00	0,13
(Tardière) vs (Donon)	0,98	0,97	0,89	0,98	0,89	0,14

L'examen du CPF (Figure IV. 3) permet de cibler des points particuliers comme une raffinerie de pétrole située à 120 km au Nord de La Tardière, une raffinerie à 100 km au Nord Ouest de Donon et, de manière moins évidente un site d'extraction de gaz naturel à 70 km au Sud Ouest de Peyrusse Vieille. Ces sources ne sont pas spécifiquement identifiées par le PMF, mais elles contribuent à un profil d'évaporation de combustible pétrolier provenant de différents secteurs d'activité.

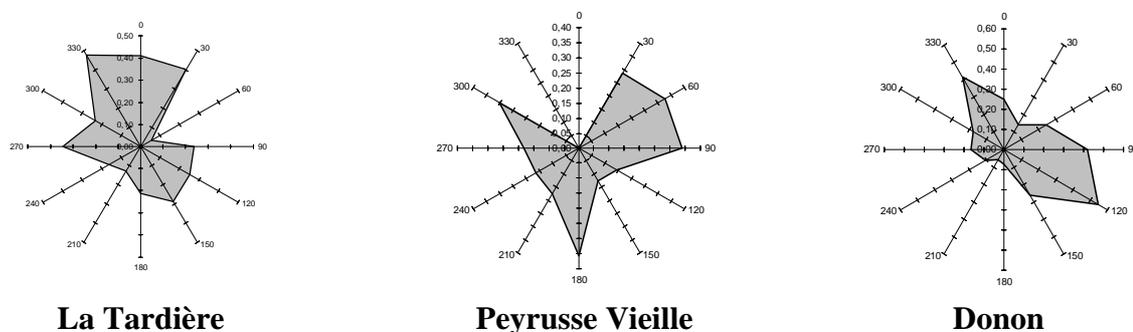


Figure IV. 3 : Fonction de Probabilité Conditionnelle (CPF) représentant, par secteur de vent, la probabilité de dépassement du 75^{ème} percentile des contributions du facteur « évaporation de carburants »

La représentation des boîtes à moustaches mensuelles (Figure IV. 2) permet de visualiser les profils saisonniers des contributions modélisées. Ce profil présente des contributions plus élevées en hiver comme pour le profil type de l'isopentane présenté au paragraphe 2.2 du chapitre 3. L'été est marqué par une activité photochimique plus soutenue et davantage de dispersion des polluants qui conduisent à des concentrations observées moins élevées même si le processus d'évaporation est renforcé avec la température.

3.1.2 Chauffage résidentiel

L'éthane, le propane, l'acétylène (éthyne), le butane, le benzène, le toluène et l'éthène présentent des poids significatifs pour les seconds facteurs communs modélisés (Figure IV. 4). Contrairement à un profil « échappement automobile », la contribution du benzène pour ce profil est deux fois supérieure à celle du toluène. Le profil ainsi modélisé est assez similaire au profil d'émission « chauffage résidentiel » calculé à partir de différents profils d'émission pour diverses sources d'énergie et issus de la base de données GENEMIS (Paragraphe 2.2.1 du chapitre I). L'éthène présente une contribution assez faible comparativement au profil d'émission probablement due à sa faible durée de vie. Cependant, la contribution de l'éthène pour le profil d'émission « chauffage mixte » semble élevée (37,5%) à cause du mode de chauffage au bois (38,7%). Celle du chauffage au fioul est plus modérée (7,9%).

Une plus faible corrélation est obtenue entre le profil associé à Peyrusse Vieille et ceux des sites de La Tardière et du Donon (Tableau IV. 2). Le site de Peyrusse Vieille est situé dans une zone plus tempérée et reste le plus éloigné des zones urbaines. En outre, Contrairement à ce site, les variations saisonnières des contributions des profils du Donon et de La Tardière (Figure IV. 4) sont très marquées avec des valeurs très faibles en été et plus élevées en hiver.

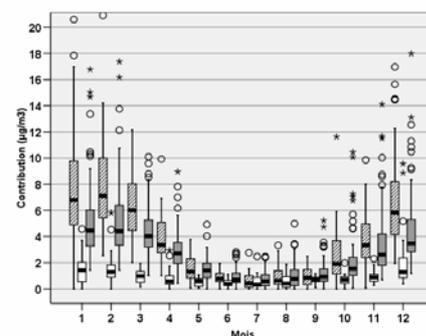
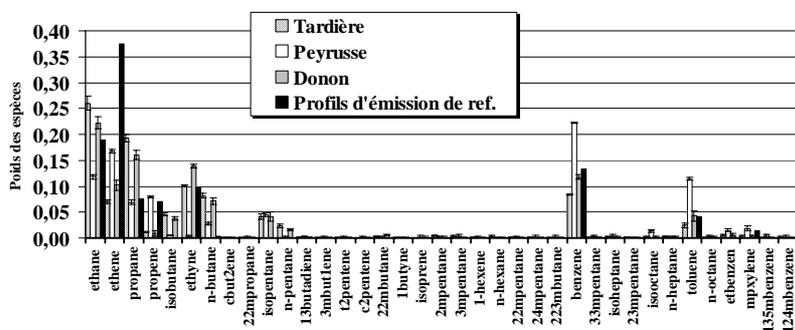


Figure IV. 4 : (à gauche) Composition normalisée du profil de sources « chauffage résidentiel » modélisé pour les trois sites et profil de source d'émission associé - (à droite) Boîtes à moustaches mensuelles des contributions des facteurs modélisés (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

3.1.3 Echappement automobile

Le troisième facteur commun est dominé par l'éthène, le toluène, les xylènes, le propylène et l'acétylène (Figure IV. 5). Les facteurs des trois sites sont assez bien corrélés (Tableau IV. 2). En outre, les contributions associées au facteur sont bien corrélées avec les concentrations moyennes en dioxyde d'azote (NO₂) mesurées aux heures de prélèvement d'HCNM (R=0,64 pour Donon ; R=0,75 pour La Tardière). Ces facteurs sont identifiés comme des profils d'échappement automobile par comparaison avec les profils d'émission obtenus pour un parc automobile représentatif du parc français (Fontaine and Galloo, 2002). Les contributions du facteur « échappement automobile » sont plus importantes en période hivernale compte tenu de la faible durée de vie des espèces concernées en été, des émissions renforcées lors du démarrage à froid des véhicules, et des conditions atmosphériques plus favorables à l'accumulation des polluants en hiver.

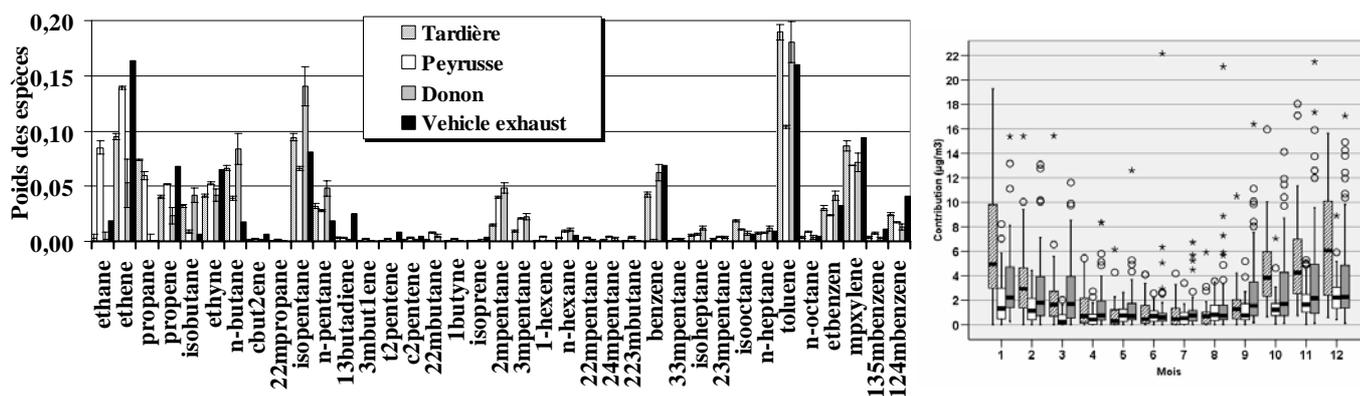


Figure IV. 5 : (à gauche) Composition normalisée du profil de source « échappement automobile » modélisé pour les trois sites et profil de source d'émission associé - (à droite) Boîtes à moustaches mensuelles des contributions des facteurs modélisés (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

3.1.4 Sources lointaines

L'éthane et le propane sont les composés dominant le quatrième facteur (Figure IV. 6). En raison de leur faible réactivité, ces espèces sont souvent associées à des masses d'air anciennes. Elles peuvent également être émises par des sources proches du type « fuite de gaz naturel ». En considérant que ces sources sont plutôt représentées par le profil « évaporation de carburant » et compte tenu de la typologie rurale des sites, ce profil est attribué aux niveaux de fond dus à des sources éloignées. Ce profil est communément appelé « Sources lointaines » (Hellen et al., 2003; Buzcu and Fraser, 2006). De plus, les contributions évoluent typiquement au cours des saisons montrant une augmentation

progressive de novembre à avril liée à l'accumulation des espèces avant une baisse prononcée à partir de mai en raison de la déplétion photochimique.

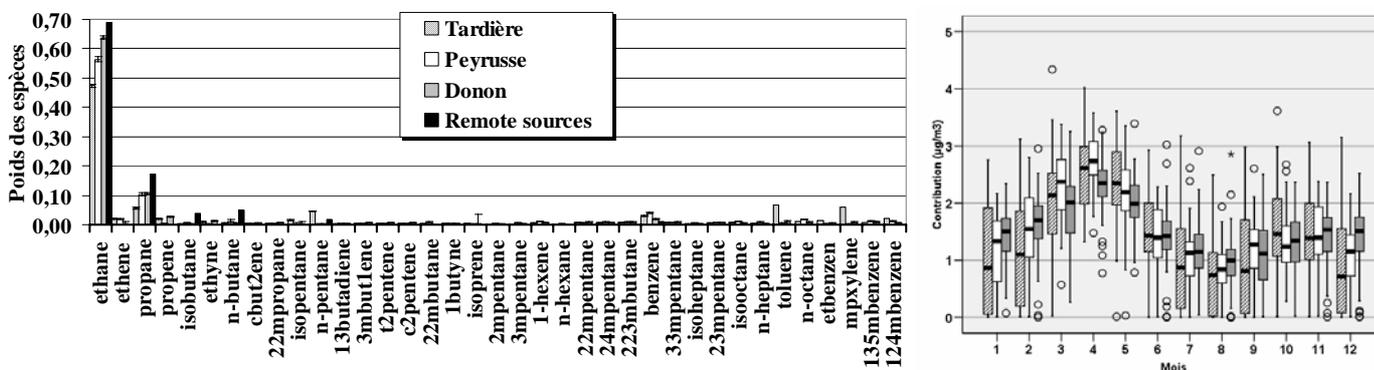


Figure IV. 6 : (à gauche) Composition normalisée du profil de source « sources lointaines » modélisé pour les trois sites et profil de source d'émission associé - (à droite) Boîtes à moustaches mensuelles des contributions des facteurs modélisés (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

3.1.5 Sources biogéniques

Le facteur 5 est labélisé « Sources biogéniques » avec l'isoprène comme seul composé dominant (Figure IV. 7). La contribution de la source automobile peut être écartée en zone rurale compte tenu de la durée de vie très limitée de cette espèce. Comme les émissions sont reliées à la température et à l'ensoleillement (Fuentes and Wang, 1999), la contribution de ce facteur est maximale en été et quasi nulle en hiver.

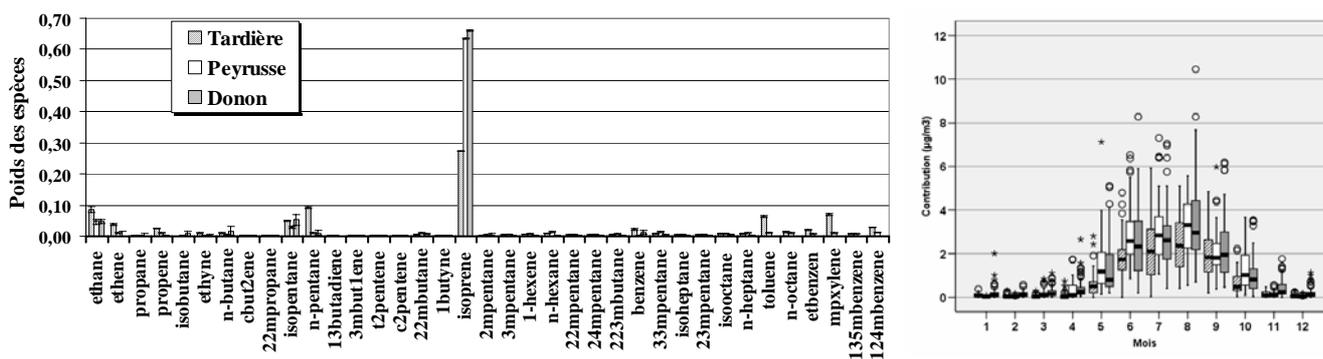


Figure IV. 7 : (à gauche) Composition normalisée du profil de source « biogénique » modélisé pour les trois sites et profil de source d'émission associé - (à droite) Boîtes à moustaches mensuelles des contributions des facteurs modélisés (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

3.1.6 Profils mixtes

Contrairement aux cinq profils communs présentés précédemment, les sixièmes profils sont assez différents pour les trois sites (Figure IV. 8). L'examen du CPF montre les mêmes secteurs de provenance de ce profil et des profils « chauffage résidentiel » et « échappement automobile » pour le site du Donon (Figure IV. 9). L'éthène est l'espèce prépondérante pour le profil de ce site. Compte tenu de la durée de vie de cette espèce, il s'agit probablement d'une source proche qui de plus, d'après le suivi chronologique des contributions, est apparue significativement à partir de fin 2003.

Ce sont les profils de La Tardière et de Peyrusse Vieille qui se ressemblent le plus (R=0,55). Ils sont marqués par des espèces comme l'éthane, l'acétylène ou l'isopentane qui peuvent être attribuées à un profil de source de combustion incomplète comme l'échappement automobile ou le chauffage résidentiel. Les contributions sont assez faibles comparativement aux autres facteurs et sont plus importantes en hiver surtout pour le site de Peyrusse Vieille. Elles ne montrent pas d'évolution annuelle. En outre, les CPF (Figure IV. 9) ne permettent pas de cibler une origine.

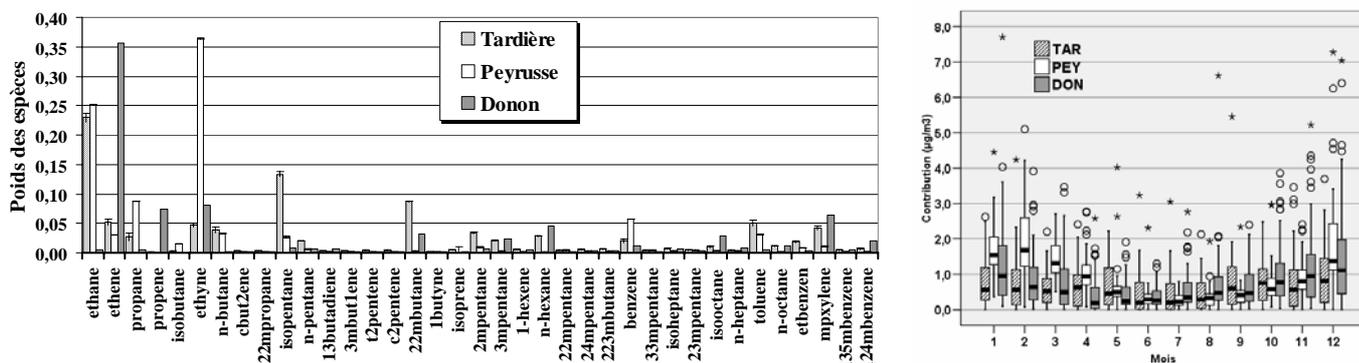


Figure IV. 8 : (à gauche) Composition normalisée des 6^{ème} profils de source modélisés pour les trois sites- (à droite) Boîtes à moustaches mensuelles des contributions des facteurs (en $\mu\text{g m}^{-3}$) Comparaison intersites des contributions

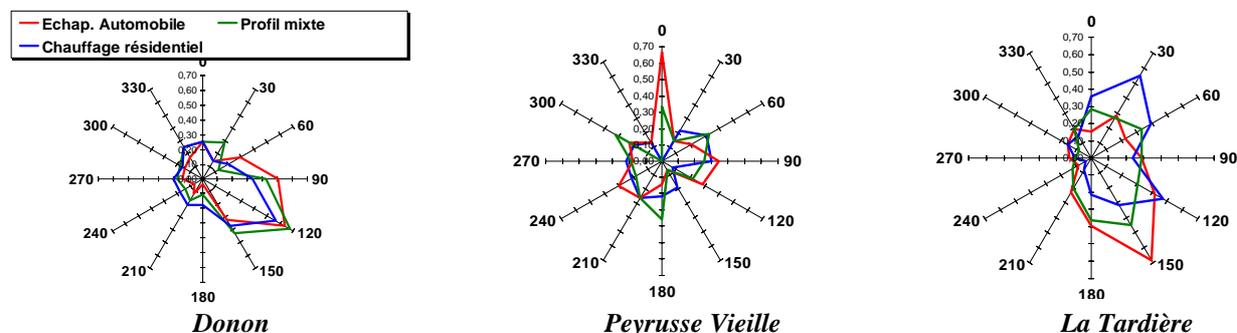


Figure IV. 9 : Fonction de Probabilité Conditionnelle (CPF) représentant, par secteur de vent, la probabilité de dépassement du 75^{ème} percentile des contributions du facteur « profil mixte ».

3.2 Analyse des contributions des facteurs modélisés

La contribution relative C_k de chaque facteur est calculée à partir de la contribution g_{ik} du facteur k pour l'échantillon i suivant la relation :

$$C_k = \frac{\sum_{i=1}^n g_{ik}}{\sum_{k=1}^p \sum_{i=1}^n g_{ik}} \times 100 \quad (\text{Eq. 70})$$

Les résultats comparatifs entre les trois sites pour chaque facteur modélisé et pour la période commune 2002-2006 sont représentés par des histogrammes, avec des barres représentant les incertitudes des contributions (Figure IV. 10). En effet, le modèle fournit une estimation des incertitudes sur les poids des espèces par facteur (F) et sur les contributions modélisées (G). Ces incertitudes sont calculées à partir des incertitudes sur les concentrations mesurées qui sont intégrées au calcul par régression.

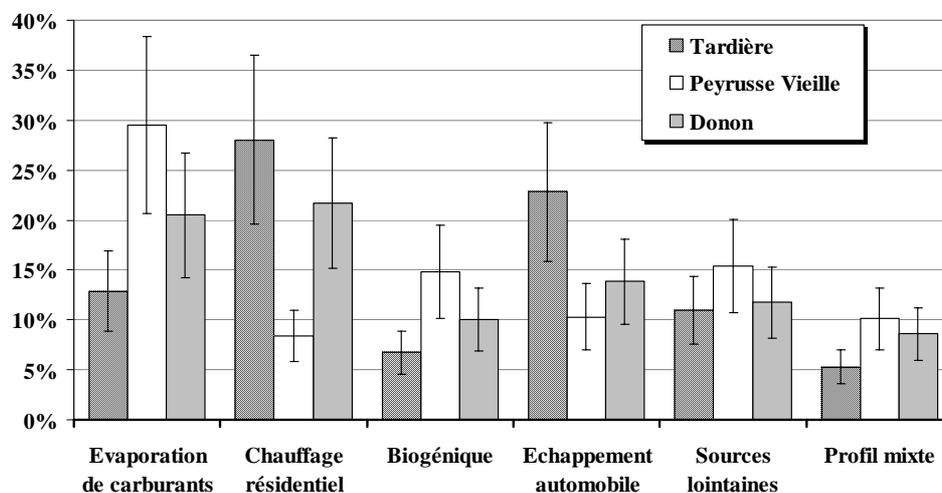


Figure IV. 10 : Contributions relatives moyennes des facteurs modélisés et incertitudes associées, pour les trois sites MERA pour la période 2002-2006

Le site de La Tardière est marqué par de plus grandes contributions du « chauffage résidentiel » (28,0%) et du facteur « échappement automobile » (22,8%). La proximité de la commune de La Chataigneraie au sud du site peut en être la cause. Les profils « chauffage résidentiel » (21,8%) et « évaporation de carburants » (20,3%) contribuent majoritairement

aux concentrations en HCNM mesurées sur le site du Donon. Ces éléments confirment le caractère plus influencé de ces deux sites par des sources anthropiques plutôt urbaines. Pour Peyrusse Vieille, c'est la contribution du profil « évaporation de carburants » (29,5%) qui prédomine largement. Comme mentionné précédemment le site de Lacq et les températures plus chaudes peuvent expliquer cette influence. En revanche ce site est moins influencé par des profils de sources de combustion de type urbain, la deuxième plus forte contribution étant celle du profil « sources lointaines ». Confirmant également l'analyse descriptive du chapitre III, le profil biogénique est significativement plus important à Peyrusse Vieille et au Donon avec des contributions moyennes de 14,8% et 10,0% respectivement contre 6,7% pour La Tardière.

3.2.1 Comparaison des contributions de facteurs aux inventaires d'émission

Les contributions relatives des différents facteurs peuvent être confrontées à l'inventaire d'émissions national sachant que cet inventaire concerne sans distinction tous les COVNM alors que notre étude se limite aux HCNM. Les profils d'émission modélisés sont rapprochés des secteurs d'émission pour lesquels les parts relatives aux émissions totales ont été déterminées (Tableau III. 5).

Le profil modélisé « **chauffage résidentiel** » contribue de $8,4 \pm 2,6\%$ à $28,0 \pm 8,5\%$ (moyenne de $19,4 \pm 6,4\%$) aux concentrations mesurées sur les 3 sites MERA. Ces résultats sont cohérents avec le secteur « combustions non industrielles » qui représente 13,7% des émissions totales sur la période 2002-2006. Une autre étude menée en vallée Alpine a estimé à 22% la contribution du chauffage résidentiel aux teneurs en COVNM en zone rurale (Rouvière et al., 2006).

Dans les inventaires d'émission, le secteur SNAP « Transport routier » inclut les émissions liées à l'évaporation des carburants des véhicules et à la combustion des moteurs. En conséquence, les contributions relatives des profils modélisés « **évaporation de carburants** » et « **échappement automobile** » ont été additionnées pour être comparées à la somme des secteurs d'émission « transport routier » et « extraction et distribution de fuels fossiles » qui représentent 31,6%. Les contributions relatives modélisées variant de $34,4 \pm 7,6\%$ à $39,8 \pm 9,5\%$ (moyenne $36,6 \pm 8,4\%$) sont comparables. Les secteurs « autres sources mobiles » (5,0%) et en partie le secteur « agriculture » (8,6%) comprennent également des émissions du type moteur thermique qui pourraient être associées au profil modélisé « échappement automobile ».

Le profil « **biogénique** » contribue de $6,7\pm 2,1\%$ à $14,8\pm 4,7\%$ avec une moyenne pour les trois sites de $10,5\pm 3,5\%$. Une étude réalisée dans le cadre du programme ESCOMPTE (Simon et al., 2006) avait estimé que les émissions d'isoprène représentent environ 15% des émissions en COVNM en France. La contribution moyenne de $10,5\pm 3,5\%$ obtenue à partir des trois sites MERA donne une bonne représentation des émissions biogéniques.

Finalement, la contribution du profil « **sources lointaines** » est en moyenne de $12,7\pm 3,9\%$ pour les trois sites. Ce résultat est assez cohérent avec les résultats d'autres études : cette contribution a été estimée à 17% dans la vallée de Chamonix en hiver (Rouvière et al., 2006), de 14% à 34% sur les sites urbains de Marseille, Grenoble et de Strasbourg (Troussier, 2006). Cette composante a également été évaluée à 17% en zone urbaine au Texas (Buzcu and Fraser, 2006).

Dans les inventaires d'émission, le secteur « usage de solvants » est important puisqu'il contribue à 32,4% des émissions des COVNM en France, même si les estimations de ce secteur sont remises en cause (Niedojadlo et al., 2007). Cependant, les résultats du PMF ne mettent pas en évidence un profil de ce type. Pour les inventaires d'émission, ce profil inclut, outre le toluène, une grande part de composés oxygénés et chlorés qui ne sont pas pris en compte dans cette étude. Néanmoins, il est possible que la contribution du toluène pour le profil modélisé « échappement automobile » soit surestimée intégrant une part associée au secteur « usage de solvants ». Géographiquement, ces deux sources peuvent être corrélées car toutes deux de type urbain.

3.2.2 Analyse des contributions par classe de rétrotrajectoires

Pour poursuivre l'interprétation des résultats, il est intéressant d'étudier les contributions des profils modélisés par classe de rétrotrajectoires. Pour chaque site et pour chaque classe, la distribution des contributions d'un facteur est représentée par des boîtes à moustaches (Figure IV. 11).

Cette analyse met en évidence pour les trois sites une origine océanique (Classe 4 pour Donon, 3 pour La Tardière et 1 pour Peyrusse Vieille) pour laquelle les contributions moyennes des profils « sources lointaines » sont majoritaires alors que celles des profils associés aux sources « chauffage résidentiel » et « échappement automobile » sont assez

basses comparativement aux autres classes. Ces classes sont caractérisées par des vitesses de vent élevées limitant l'impact des émissions de sources proches. L'analyse des ratios d'espèces menée au chapitre III (§4) avait montré que les masses d'air correspondantes sont les plus anciennes.

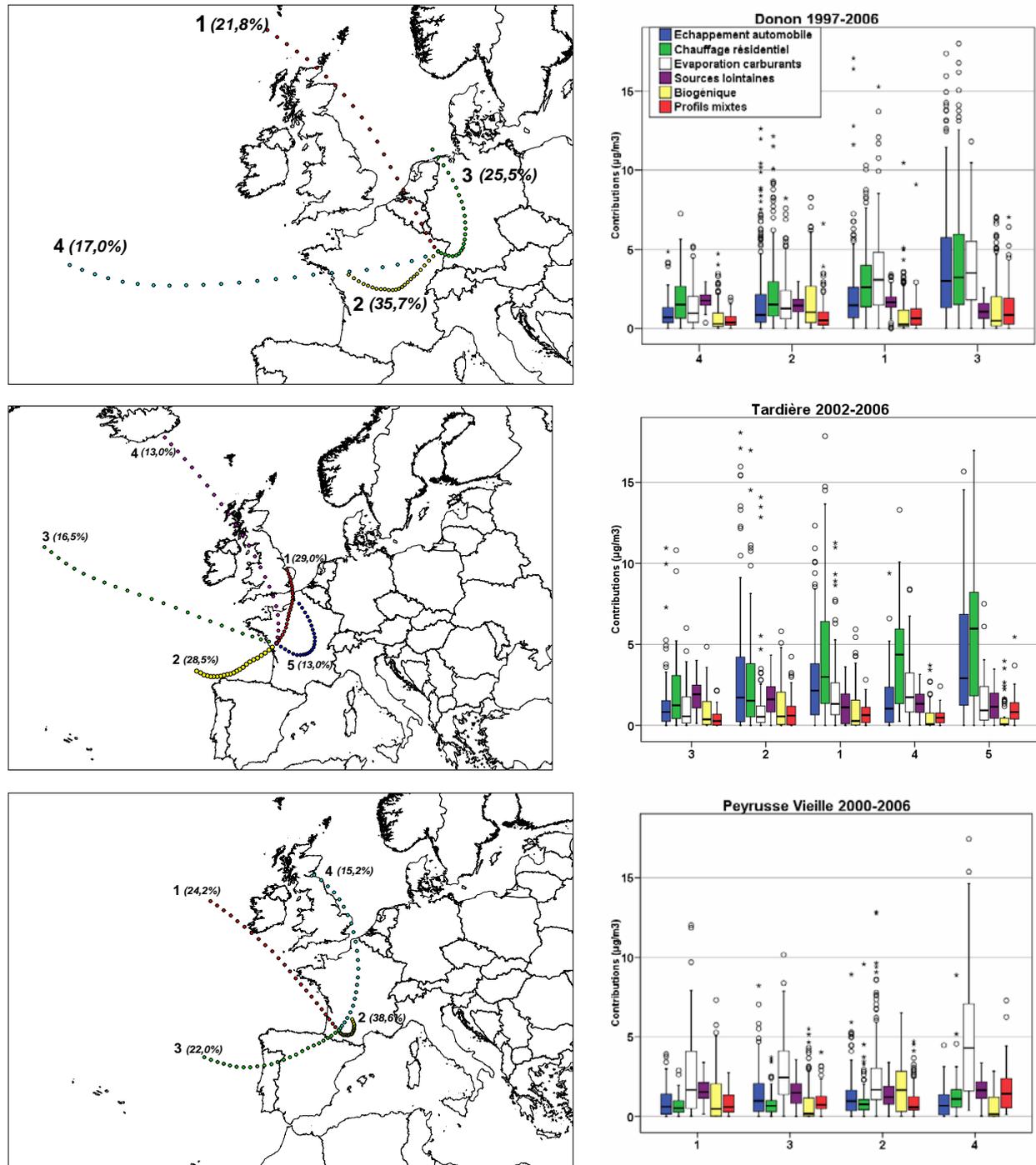


Figure IV. 11 : (colonne de gauche) Rétrotrajectoires moyennes représentant les classes de rétrotrajectoires arrivant sur le site - (colonne de droite) Distribution des contributions de profils de sources modélisés par le PMF suivant les classes de rétrotrajectoires

A l'inverse, les classes 1 et 3 du Donon et 4 et 5 de La Tardière sont marquées par des contributions moyennes significativement plus élevées pour les profils de sources « chauffage résidentiel », « échappement automobile » et « évaporation carburants », montrant l'influence de zones urbaines continentales. A noter que ces classes sont composées majoritairement de rétrotrajectoires hivernales provenant du Nord et traversant des zones de fortes émissions comme le Sud de l'Angleterre, le Nord de la France, le Benelux ou encore le Sud de l'Allemagne. Les classes de rétrotrajectoires courtes (classe 3 du Donon et classe 5 de La Tardière), pour des masses d'air qualifiées de jeunes, soulignent l'impact des zones les plus proches des sites de mesure.

Comme déjà évoqué dans les analyses précédentes, le site de Peyrusse Vieille se distingue car il apparaît comme moins influencé localement. C'est le profil « évaporation de carburants » qui montre la plus grande variabilité de sa contribution suivant les classes de rétrotrajectoires. La classe 4, représentant les masses d'air provenant du secteur Nord, est caractérisée par des contributions significativement plus élevées pour ce profil. C'est aussi une classe principalement hivernale, regroupant des rétrotrajectoires de masses d'air froides favorisant l'accumulation d'espèces peu réactives. La classe 1 est marquée par une forte amplitude de variation des contributions et la classe 3 par des valeurs assez fortes, ce qui peut être lié à l'influence du site de Lacq dans ces secteurs de provenance.

Les contributions du profil « biogénique » sont plus élevées pour les classes de masses d'air en période estivale, provenant du secteur Sud et caractérisées par des vents faibles (les classes 2 des trois sites). C'est particulièrement le cas pour Peyrusse Vieille, site pour lequel la classe 2 affiche la plus grande occurrence (38,6 %) avec les températures les plus élevées et par conséquent, les niveaux en isoprène les plus importants.

3.2.3 Contribution des profils modélisés à la formation de l'ozone

A partir des résultats du PMF, il est apparu intéressant de déterminer un potentiel de formation d'ozone pour chaque profil modélisé à partir du potentiel de formation de l'ozone de chaque espèce mesurée. Il s'agit d'évaluer les contributions relatives à la formation de l'ozone avec pour objectif de caractériser les différents profils, de comparer les 3 sites concernés et d'examiner les tendances éventuelles.

Plusieurs méthodes d'estimations de l'impact des HCNM à la formation de l'ozone ont été développées, le POCP (Potentiel Ozone Creating Potential) et le MIR (Maxima d'Incrément de Réactivité) sont les plus utilisées.

Le MIR est le résultat d'études expérimentales en chambre de simulation et par modélisation numérique (Carter, 1994). Il repose sur le concept d'un incrément de réactivité qui mesure l'augmentation de l'ozone provoquée par l'ajout, en faible quantité, d'un COVNM à un mélange réactionnel constitué d'un groupe de COVNM de référence et d'oxydes d'azote. Cet indice est basé sur les mécanismes réactionnels, en conséquence il met l'accent sur la production d'ozone in situ, à l'échelle urbaine.

Le POCP est quant à lui basé sur les résultats de modélisations numériques, il considère l'effet de suppression des émissions de l'un des COV d'un mélange organique sur les quantités maximales d'ozone formées au cours d'un épisode de pollution photochimique de plusieurs jours, notamment en utilisant un modèle lagrangien de trajectoire (Derwent et al., 1996). Plusieurs scénarios de transport, représentatifs des circulations générales observées en Europe lors d'épisodes photochimiques, ont été envisagés. Il met donc l'accent sur la production d'ozone à l'échelle régionale. Le POCP est donc le plus adapté à notre cas d'étude. Les POCP des différentes espèces mesurées dans le cadre du dispositif MERA sont reportés dans l'Annexe 25.

A partir du $POCP_j$ d'une espèce j , le $POCP_k$ d'un facteur k modélisé par le PMF est déterminé suivant la relation :

$$POCP_k = \sum_{j=1}^n f_{jk} \times POCP_j \quad (\text{Eq. 71})$$

avec f_{jk} la contribution de l'espèce j au facteur k .

La contribution relative à la formation de l'ozone h_{ik} de chaque facteur k pour l'échantillon i est alors calculée à partir de la contribution g_{ik} du facteur k pour l'échantillon i et du $POCP_k$ du facteur k :

$$h_{ik} = \frac{g_{ik} \times POCP_k}{\sum_{k=1}^p g_{ik} \times POCP_k} \times 100 \quad (\text{Eq. 72})$$

La distribution de ces contributions relatives (h_{ik}) est représentée par des boîtes à moustaches (Figure IV. 12) pour chaque facteur, pour les trois sites et déterminées pour les périodes estivales d'avril à septembre. Les facteurs « biogéniques » apparaissent comme contribuant majoritairement à la formation de l'ozone, de manière très supérieure pour les sites du Donon (38%) et de Peyrusse Vieille (46%). Cela corrobore les résultats précédents désignant l'isoprène comme contribuant le plus à la formation de l'ozone lorsque les espèces sont classées en équivalent propène, en particulier pour le site de Peyrusse Vieille (§2.3 du

chapitre III). Ces résultats sont en accord avec d'autres travaux qui ont montré l'impact significatif des émissions biogéniques ((Curci et al., 2008)). Cet impact a été estimé à +5ppb sur les maximas journaliers en région Méditerranéenne et à +1,3 ppb dans le Nord de l'Europe (au dessus des latitudes 47,5°N).

Individuellement, les profils « échappement automobile », « évaporation » des carburants », « chauffage résidentiel » et « sources lointaines » contribuent moins à la formation de l'ozone sur les sites étudiés. Le site de La Tardière apparaît comme le site le plus influencé par ces facteurs anthropiques avec respectivement des contributions moyennes de 16%, 9%, 15% et 20%. La somme des facteurs anthropiques contribue à 50% à Peyrusse Vieille et 60% à La Tardière en excluant le profil « mixte » non clairement identifié.

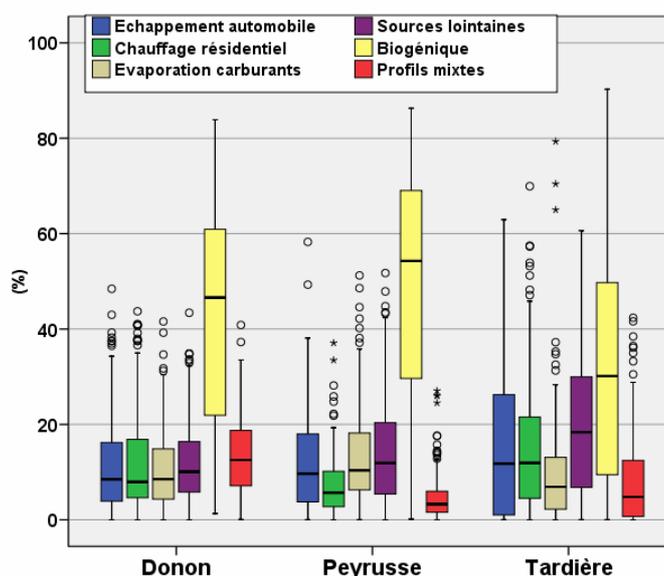


Figure IV. 12 : Distribution des contributions relatives à la formation de l'ozone (h_{ik} en %) des différents facteurs modélisés par le PMF pour les trois sites en été (d'avril à septembre) pour la période 2002-2006

L'examen de l'évolution des contributions à la formation de l'ozone illustre l'une des composantes actuelles de la problématique ozone (Tableau IV. 3 et Figure IV. 13). Les contributions des facteurs anthropiques tendent à diminuer, résultant des politiques de réduction des émissions. En revanche le facteur biogénique contribue de manière croissante, particulièrement pour les sites de Peyrusse Vieille (+6,6%.an⁻¹) et de La Tardière (+24,4%.an⁻¹).

Tableau IV. 3 : Tendence des contributions relatives à la formation de l’ozone des facteurs modélisés par le PMF pour la période estivale et tendance sur la concentration en ozone moyenne mesurée pendant la phase de prélèvement des HCNM

Période	Taux de changement (%/an)						
	Echap, automobile été	Chauffage résidentiel été	Biogénique été	Ozone été	Ozone hiver	année	
Donon 1997-2006	-7,9**	-4,9*	3,1	-0,81	1,20	-0,34	
Peyrusse Vieille 2000-2006	2	-13,6*	6,6*	2,64	1,47	2,75	
Tardière 2002-2006	-18,3 ⁺	-7,2	24,4 ⁺	1,17	0,24	-0,12	

Significativité des tendances (*** 0.001, ** 0.01, * 0.05, + 0.1)

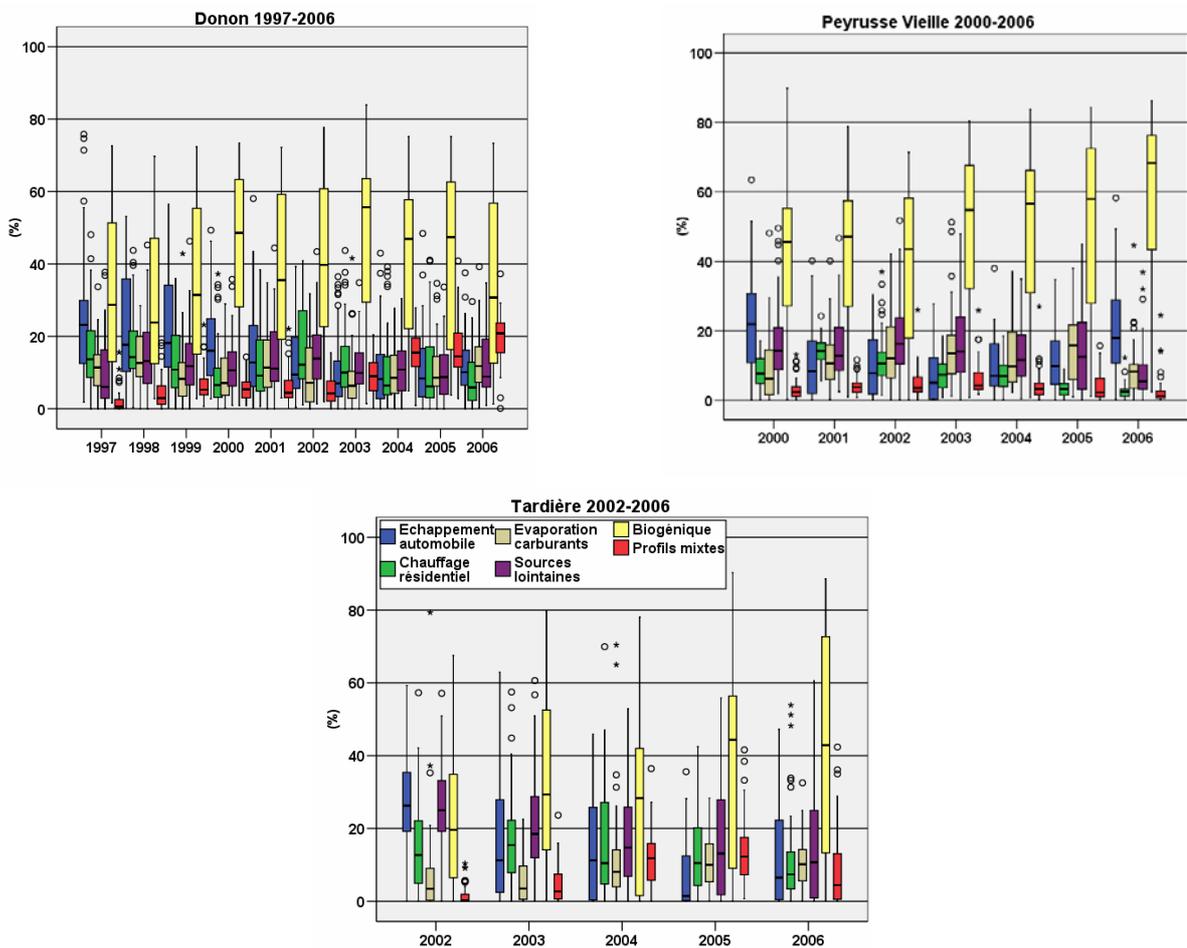


Figure IV. 13 : Evolution annuelle des contributions relatives à la formation de l’ozone (%) des facteurs modélisés par le PMF pour les trois sites en été (d’avril à septembre).

L'évolution des concentrations moyennes en ozone mesurées pendant la phase de prélèvement des HCNM sur la période 1997 à 2006 est présentée en Figure IV. 14. Une baisse d'occurrence des valeurs maximales d'ozone peut être observée, (longueur des moustaches hormis pour l'année atypique de 2003) alors que les faibles percentiles (bas et milieu de la boîte à moustaches) présentent une légère tendance à la hausse. Ces tendances ont également été observées pour des sites ruraux anglais sur la période de 1990 à 2006 (Jenkin, 2008). Le calcul des tendances sur les valeurs moyennes ne révèle pas de tendances très significatives (Tableau IV. 3). Une tendance à la hausse des valeurs moyennes pourra toutefois être soulignée pour le site Peyrusse Vieille, particulièrement pour les données estivales. En dépit des politiques de réduction des émissions en COVNM et en NO_x, les niveaux d'ozone stagnent ou continuent de croître. A partir de résultats de modèles, il a été montré que l'ozone produit sur un site rural en Angleterre provient pour un tiers de la production photochimique à l'échelle régionale, et pour deux tiers de l'advection de l'ozone et de ses précurseurs à l'échelle intercontinentale (Derwent, 2008). Les niveaux de fond en ozone continueront de croître en partie en raison de l'évolution des émissions anthropiques sur d'autres continents (particulièrement en Asie). Cependant, nos résultats confirment d'autres travaux (Meleux et al., 2007) qui montrent, qu'à l'échelle régionale, il faut également considérer l'accroissement des émissions en espèces biogéniques lié au changement climatique.

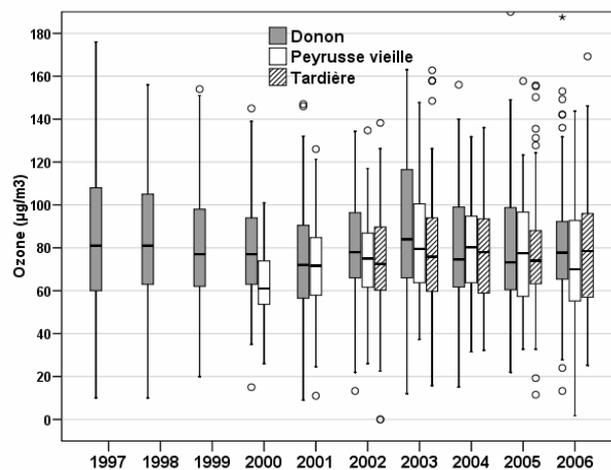


Figure IV. 14 : Evolution de la concentration moyenne en ozone mesurée pendant la période de prélèvement des HCNM, pour les trois sites MERA

4 Etude de sensibilité du modèle

La méthodologie d'utilisation a été appliquée en imposant des choix discutés en début de ce chapitre concernant les données d'entrée et notamment le modèle d'incertitude. Une étude de sensibilité de la méthode a donc été menée de manière à consolider les résultats obtenus

4.1 Sensibilité aux valeurs extrêmes

Le modèle PMF dispose d'un mode robuste (c.f. du chapitre 1) qui a été systématiquement activé. Cependant, il nous a paru important de connaître l'impact de valeurs extrêmes. Un même protocole méthodologique a donc été appliqué sur la base de données du Donon pour laquelle :

- tous les échantillons de concentration totale en HCNM supérieure au percentile 99 de l'ensemble des échantillons ont été supprimés
- seuls les échantillons de la période 2002-2006 ont été considérés.

La qualité des facteurs modélisés a été vérifiée en calculant le coefficient de corrélation sur les poids des espèces entre les facteurs de la base initiale et les facteurs modélisés pour les deux cas de figure. Comme le montre le Tableau IV. 4 il n'y a pas de différence observée, seul le facteur « profil mixte » est légèrement modifié ($R=0,71$) lorsque la période 2002-2006 est considérée. C'est en effet un facteur qui présente une contribution de plus en plus marquée à partir de l'année 2003. Concernant les contributions, comme le montre la Figure IV. 15, il n'y a pas de différence significative entre les contributions des facteurs suivant les cas de figure. Ces résultats confirment la robustesse de la méthode utilisée.

Tableau IV. 4 : Corrélations entre le profil des facteurs modélisés par le PMF à partir de la base de données du Donon sur la période 1997-2006 et les profils modélisés pour des variantes de cette même base

Base de données	Evap. Carburants	Biogénique	Sources lointaines	Profil mixte	Chauffage résidentiel	Echap. Automobile
Années 2002-2006 complètes	0,96	0,98	1,00	0,71	0,98	0,97
Années 1997-2006 sans les valeurs extrêmes	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00
Étés : années 1997-2006	1,00	1,00	1,00	0,91	0,92	0,97
Hivers : années 1997-2006	0,94		0,98	0,53	0,99	0,94

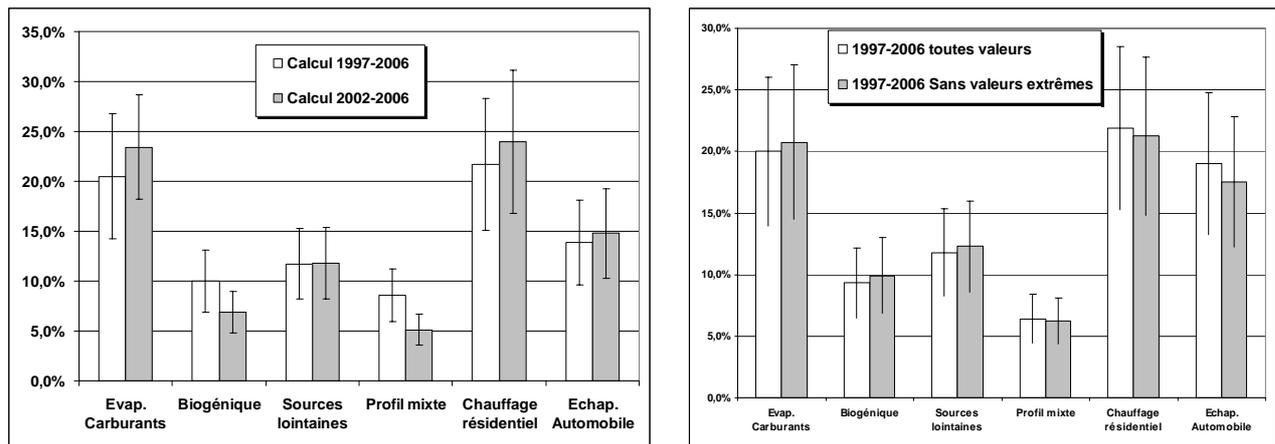


Figure IV. 15 : Comparaison des contributions relatives des facteurs modélisés sur la période 2002-2006, en ne prenant en compte qu'une partie de la période de mesure (à gauche) - avec et sans prise en compte de valeurs extrêmes (à droite)

4.2 Différentiation des données hivernales et estivales

Les concentrations en HCNM sont caractérisées par des profils saisonniers très marqués (paragraphe 2.2 du chapitre III). La question se posait alors de différencier dans le traitement du PMF les données hivernales (d'octobre à mars) des données estivales (d'avril à septembre). Le PMF a été appliqué aux données des deux périodes prises séparément. Les résultats mettent en évidence 5 facteurs pour les données hivernales contre 6 pour le traitement des données estivales et celui des données de toute l'année. Sans surprise, le facteur « biogénique » n'apparaît pas en hiver. L'évolution saisonnière du facteur « profil mixte » n'est pas très marquée pour le Donon, ce qui explique la faible corrélation du facteur déterminé avec les données d'hiver (Tableau IV. 4). La comparaison entre les contributions déterminées avec des données différenciées été hiver avec les contributions déterminées pour les années complètes ne met pas en évidence d'écart significatif (aux incertitudes près) (Figure IV. 16). La robustesse des résultats du modèle est ainsi confirmée et les données peuvent être traitées dans leur ensemble.

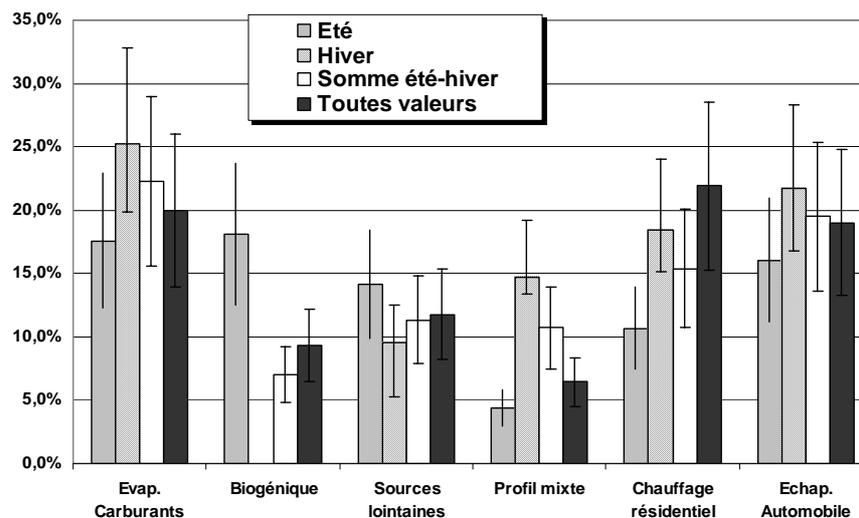


Figure IV. 16 : Comparaison des contributions des facteurs modélisés à partir des données du Donon de 1997-2006, différenciées été/hiver ou non différenciées. Les barres surmontant les histogrammes représentent les incertitudes sur les contributions

4.3 Impact du modèle d'incertitude

Le modèle d'incertitude présenté au paragraphe 2.1.2 peut conduire à des niveaux d'incertitude variables notamment en fonction des choix possibles de la composante de déplétion photochimique. Afin d'évaluer cet impact, le PMF a été appliqué sur les données du Donon pour la période de 1997-2006 avec les différents scénarios présentés dans le Tableau IV. 1. Le scénario III sert de base de comparaison dans les calculs des coefficients de corrélation. Il en résulte que les poids des facteurs sont dans l'ensemble peu sensibles au choix des niveaux d'incertitude (Tableau IV. 5). Toutefois, des différences apparaissent pour le facteur « évaporation de carburants », dans les scénarios I et IV. Les incertitudes de certaines espèces concernées comme l'isopentane ou l'isobutane peuvent effectivement varier d'un facteur 6 lorsque la déplétion n'est pas prise en compte (scénario I) ou lorsqu'elle est, à l'inverse, maximisée (scénario IV). Dans le premier cas, le profil modélisé diffère par une contribution en éthane et en propane plus faible. Dans le deuxième cas, ces contributions sont en augmentation pour le pentane, l'isopentane, le butane et l'isobutane. Les scénarios intermédiaires ne génèrent pas de variations significatives de ce facteur. Le facteur échappement automobile affiche un coefficient de corrélation relativement faible pour le scénario I. Au regard du Tableau IV. 1, l'incertitude sur le toluène est très différente entre ce scénario et les autres, or cette espèce contribue assez fortement à ce facteur.

Tableau IV. 5 : Coefficients de corrélation calculés sur les poids des facteurs modélisés pour différents scénarios de calcul d'incertitude

Scénarios	Evap. Carburants	Biogénique	Sources lointaines	Profil mixte	Chauffage résidentiel	Echap. Automobile
I	0,16	1,00	0,99	0,78	0,92	0,49
II	0,99	0,98	1,00	0,99	0,86	0,99
IV	0,46	1,00	1,00	0,99	0,95	0,87
V	1,00	1,00	1,00	0,99	1,00	1,00
VI	0,84	1,00	0,97	0,92	0,94	0,94
VII	0,88	1,00	0,97	0,78	0,93	0,95

La Figure IV. 17 présente les contributions des facteurs modélisés pour le site du Donon pour la période 1997-2006 en fonction des sept scénarios de calcul d'incertitude. Les résultats sont comparables pour les scénarios III à VII. Un écart significatif est observé entre les I et II en particulier pour les profils « évaporation de carburants » et « chauffage résidentiel ». L'examen des facteurs montre que la contribution de l'éthane est augmentée lors du passage du scénario I au II. Compte tenu des niveaux en éthane, cela conduit à des variations significatives des contributions de ces profils.

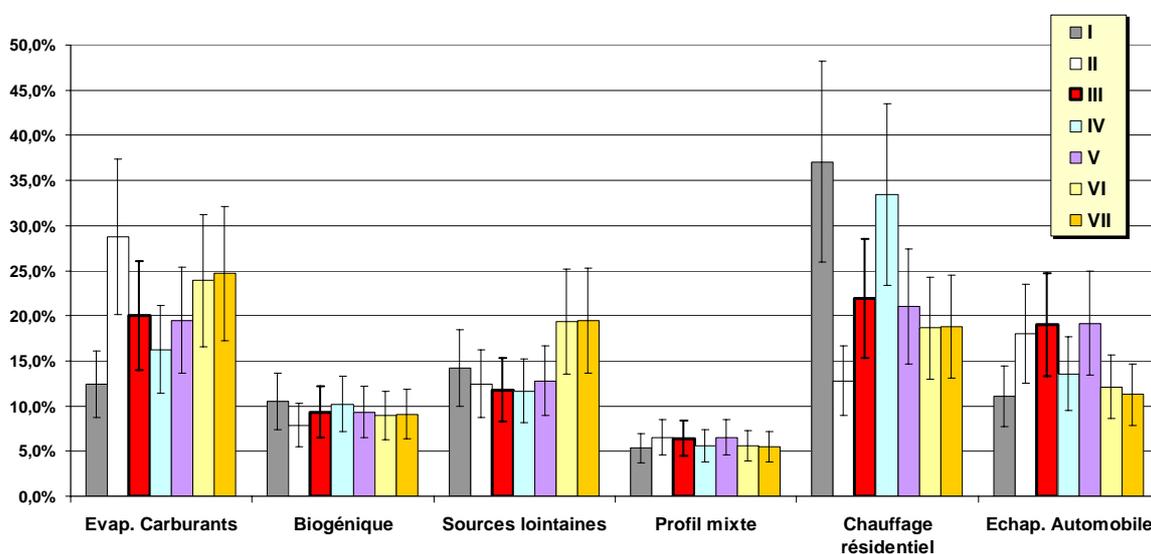


Figure IV. 17 : Contributions des profils modélisés pour le site du Donon sur la période de 1997-2006 en fonction des scénarios de calcul d'incertitude.

Le choix de la composante d'incertitude peut donc avoir un impact sur les résultats du modèle lorsque des scénarios extrêmes sont considérés. Ne pas prendre en compte la déplétion photochimique n'est pas recevable dans notre cas de figure puisque les sites de mesure sont éloignés des sources. A l'inverse considérer un temps de transport constant de 5 jours pour toutes les espèces est excessif au regard de leur durée de vie dans l'atmosphère. Les scénarios intermédiaires sont plus réalistes et le choix des variantes (influence de la $[\bullet\text{OH}]$) n'influence pas significativement les résultats du modèle.

5 Conclusion

Le modèle sources-récepteur PMF a été appliqué à la base de données comprenant 46 espèces hydrocarbonées mesurées sur les 3 sites du dispositif MERA. Ce modèle a permis de mettre en évidence des associations entre les espèces et d'identifier des profils de sources à l'origine des concentrations mesurées sur le site récepteur. L'application de ce type de modèle sur des sites ruraux, éloignés des sources et à des espèces réactives comme les HCNM constitue une nouvelle approche. L'hypothèse de la conservation des masses sur lequel s'appuie le modèle peut ne pas être vérifiée compte tenu de la réactivité différente des espèces. La réactivité est prise en compte par l'ajout d'une composante d'incertitude comme données d'entrée du modèle de manière à pondérer les espèces suivant leur réactivité potentielle.

Les résultats du PMF ont mis en évidence cinq facteurs communs aux trois sites MERA. La comparaison de ces facteurs aux profils d'émissions issus de la littérature permet d'identifier assez distinctement les signatures de sources suivantes : « évaporation de carburants » ; « chauffage résidentiel », « échappement automobile », « sources lointaines » et « biogéniques ». Le sixième facteur différent d'un site à l'autre est difficile à identifier. Il regroupe des espèces généralement associées aux processus de combustion. Les contributions des profils modélisés mettent en évidence le caractère plus influencé du site de La Tardière. Les profils « chauffage résidentiel (28,0%) » et « échappement automobile » (22,8%) contribuent majoritairement aux concentrations mesurées sur ce site. C'est également le profil « chauffage résidentiel » (21,8%) qui domine pour Donon alors que le profil « évaporation de carburants » est prépondérant (29,5%) à Peyrusse Vieille. Le profil « biogénique » contribue davantage à Peyrusse Vieille (14,8%) comparativement aux sites du Donon (10%) et de La Tardière (6,7%).

L'analyse de ces contributions par classe de rétrotrajectoires de masses d'air met en évidence la part d'influence locale, la part continentale où les profils de sources urbaines contribuent davantage et la part d'influence océanique dominée par le profil « sources lointaines ».

Il est apparu intéressant de confronter les données d'inventaire d'émissions aux contributions relatives des profils modélisés par le PMF. Les secteurs « transport routier » et « extraction et distribution de carburants » ont été regroupés (31,6%) et sont comparables à la somme des profils « échappement automobile » et « évaporation de carburants » ($36,6 \pm 8,4\%$). Les résultats sont également cohérents entre le secteur « combustion non industrielle » (13,7%) et le profil « chauffage résidentiel » ($19,4 \pm 6,4\%$).

Les contributions des profils « biogéniques » ($10,5 \pm 3,5\%$) et « sources lointaines » ($12,7 \pm 3,9\%$) sont assez proches des estimations d'autres études.

Les contributions des profils à la formation d'ozone ont été calculées, pour la période estivale, à partir du potentiel de formation d'ozone de chaque espèce. Il s'agissait d'évaluer les contributions relatives à la formation de l'ozone in situ des facteurs modélisés, de comparer les 3 sites concernés et d'examiner les tendances éventuelles. C'est la contribution relative du profil « biogénique » qui est prépondérante. Elle représente à elle seule de 38% à 46% des contributions totales respectivement pour La Tardière et Peyrusse Vieille. L'examen des tendances de ces contributions confirme les observations rapportées dans d'autres études quant à la décroissance significative des profils anthropiques associée aux baisses des émissions et à l'augmentation de la part imputable aux émissions biogéniques. Cela semble constituer une des explications à la non-décroissance des teneurs de fond en ozone.

Enfin, une étude de sensibilité du modèle a permis de consolider les résultats obtenus par rapport aux choix méthodologiques. Les résultats ont montré la robustesse de la méthode.

CHAPITRE 5 : LOCALISATION DE ZONES SOURCES PAR APPLICATION D'UN MODELE RECEPTEUR ORIENTE

1 Introduction et objectif de l'étude

Après avoir identifié les signatures de sources contribuant majoritairement aux concentrations en HCNM mesurées en zone rurale, cette dernière partie a pour objectif de localiser des zones d'influence pour les trois sites du dispositif MERA. Comme présenté au chapitre I, la connaissance des relations sources-récepteur est cruciale pour permettre de définir les politiques d'abattement des émissions les plus efficaces à mettre en place afin de réduire les niveaux de polluants. Cependant ces relations sources-récepteur ne dépendent pas uniquement des quantités émises de précurseurs mais aussi d'un certain nombre de processus incluant le mélange de masses d'air, la transformation des espèces pendant le transport ou encore divers phénomènes météorologiques comme le lessivage atmosphérique des polluants. Ces différents paramètres rendent complexe l'identification des relations sources-récepteur. Toutefois, une approche simplifiée combinant les concentrations en polluants mesurées avec les informations associées aux rétrotrajectoires de masses d'air permet d'identifier l'origine des composés et d'établir des liens entre les émissions et les observations réalisées sur un site récepteur. Ces méthodes statistiques sont basées sur le traitement d'un grand nombre d'observations réalisées sur un site récepteur associées à des rétrotrajectoires. Plus le nombre d'observations est important, plus les modèles récepteurs orientés ont la capacité de localiser les zones d'influence potentielles ayant un impact sur les teneurs mesurées sur le site récepteur. La classification des rétrotrajectoires utilisée au chapitre III a permis notamment d'analyser la typologie des observations en fonction des secteurs de provenance des masses d'air. Les modèles récepteurs orientés vont approfondir la recherche des zones d'influence en les localisant sur une carte géographique. Les zones d'influence se définissent comme des zones émettrices de polluants ou des régions traversées par les masses d'air associées à des épisodes de fortes concentrations sur le site récepteur.

Les études comparatives présentées au paragraphe 4.4.3 du chapitre I conduisent à retenir le modèle CF (Concentration Fields) car il permet l'examen des relations quantitatives entre les concentrations mesurées sur le site récepteur et les émissions. La combinaison des modèles sources-récepteur PMF et récepteur orienté CF pourra améliorer la résolution des résultats. L'application portera sur les facteurs anthropiques « évaporation de carburants », « échappement automobile » et « chauffage résidentiel » modélisés au chapitre IV. L'intérêt de l'approche multi-sites sera évalué. En outre, une évolution du modèle sera proposée sur les bases de l'analyse de ratios présentée au chapitre III, elle vise à prendre en compte l'âge photochimique des masses d'air arrivant sur le site récepteur.

2 Présentation de la méthodologie

2.1 Calcul des concentrations et cartographie

Les résultats du modèle sont visualisés sur une carte de l'Europe sur laquelle est placée une grille qui décompose la carte en unité de maille de $0,5^\circ \times 0,5^\circ$. Les positions des points de la rétrotrajectoire repérés par les coordonnées de latitude et de longitude sont projetées sur cette grille. Chaque point d'une rétrotrajectoire est donc associé à une unité de maille d'appartenance.

Le modèle CF attribue à chaque unité de maille une concentration moyenne exprimée dans une échelle logarithmique et calculée à partir des concentrations en polluants mesurées au site récepteur. Cette grandeur est pondérée par le temps passé par les masses d'air dans l'unité de maille considérée. Elle est définie par la relation suivante :

$$\log \bar{C}_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M n_{ijl} \times \log C_l}{\sum_{l=1}^M n_{ijl}} \quad (\text{Eq. 38})$$

- \bar{C}_{ij} est la concentration en polluant attribuée à la maille (i,j),
- $l = 1 \dots M$, les indices des rétrotrajectoires,
- M le nombre total de rétrotrajectoires,
- C_l la concentration mesurée au site récepteur et associée à la rétrotrajectoire l
- n_{ijl} le nombre de points de trajectoire correspondant à la rétrotrajectoire l et attribués à l'unité de maille (i,j).

Une valeur élevée pour une unité maille ij , signifie que les masses d'air traversant cette zone géographique sont en moyenne associées avec de fortes concentrations mesurées sur le site récepteur. Cependant, en raison de l'attribution à l'identique de la concentration à toutes les mailles traversées par la rétrotrajectoire, le modèle va avoir tendance à déformer le gradient spatial des émissions (Stohl, 1996). Une autre contrainte est que chaque site est marqué par ses propres régions d'influence ce qui signifie que certaines régions de fortes émissions et peu traversées par les masses d'air n'apparaîtront pas sur la carte produite par le modèle (Reimann et al., 2004).

Le degré de confiance à accorder aux concentrations affectées aux mailles de la grille dépend du nombre de points de rétrotrajectoires associés. Nous avons choisi, arbitrairement de ne pas tenir compte des mailles comprenant moins de 5 points de trajectoires.

La résolution des cartes de zones de sources probables repose en partie sur la précision du tracé des rétrotrajectoires. Or, l'incertitude sur les coordonnées des points de rétrotrajectoires peut dépasser la taille d'une cellule de la maille après un temps de remontée de 24 heures. Un lissage des valeurs affectées aux mailles (Charron et al., 1998) a donc été appliqué de manière à pondérer la concentration affectée à une maille par les concentrations des mailles voisines. La concentration lissée C_{ij-l} est alors calculée suivant la relation :

$$C_{ij-l} = \frac{\left(\sum_{p=1}^8 C_p + C_{ij} \right)}{9} \quad (\text{Eq. 73})$$

Où C_{ij} est la concentration déterminée pour la maille avant lissage et C_p ($p=1$ à 8) sont les concentrations déterminées pour les 8 mailles voisines.

Il n'est pas tenu compte des mailles pour lesquelles aucune des mailles voisines n'est renseignée ($C_p=0$).

2.2 Rétrotrajectoires de masses d'air

2.2.1 Coordonnées des points trajectoires

Les prélèvements d'HCNM ont été associés avec les rétrotrajectoires finissantes à 12hTU sur les 3 sites récepteurs du dispositif MERA. Les rétrotrajectoires ont été obtenues auprès du BADC (British Atmospheric Data Center). Une rétrotrajectoire est composée d'une série de points espacés de trois heures et repérés par les coordonnées de longitude et de latitude. La pression du point finissant est fixée à 980 hPa pour La Tardière et Peyrusse Vieille et 920 hPa pour Donon.

2.2.2 Temps de remontée des rétrotrajectoires

Deux approches sont envisagées dans cette étude : le modèle CF et une évolution nommée le modèle CF⁺.

- Pour le modèle CF, le temps de remontée des rétrotrajectoires est fixé à 5 jours quels que soient les facteurs PMF étudiés. Au regard des principales espèces

composant les facteurs modélisés par le PMF, ce temps est inférieur au temps de vie des espèces comme l'éthane (>46 jours pour $[\bullet\text{OH}] = 10^6 \text{ molécule.cm}^{-3}$), le propane (>10 jours), le benzène (>9 jours), le butane (5 jours), l'isobutane (>5 jours). Il est toutefois supérieur au temps de vie du pentane (3 jours) et de l'isopentane (> 3 jours) si $[\bullet\text{OH}]$ est considérée à la valeur haute de $10^6 \text{ molécule.cm}^{-3}$. Il reste bien inférieur pour ces deux espèces (durée de vie > 6 jours) en condition intermédiaire pour $[\bullet\text{OH}] = 5 \cdot 10^5 \text{ molécule.cm}^{-3}$.

- Le modèle CF⁺ constitue une proposition d'évolution de la méthode. Il s'agit d'utiliser l'analyse menée au chapitre 3 concernant l'âge photochimique des masses d'air. Le temps de remontée de la rétrotrajectoire est déterminé pour chaque évènement suivant l'âge de la masse d'air estimé à partir de ratios d'espèces spécifiques au facteur étudié. La méthode de détermination est développée ci-après.

2.2.3 Prise en compte de l'âge photochimique des masses d'air.

A partir de l'expression de déplétion photochimique (Eq.67) présentée au paragraphe 3.2 du chapitre 3, l'âge de la masse d'air associée à une observation peut être estimé à partir du ratio de deux espèces suivant la relation :

$$\tau = \frac{1}{(k_B - k_A)[\bullet\text{OH}]} \times \left[\ln\left(\frac{[\text{B}]_0}{[\text{A}]_0}\right) - \ln\left(\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}\right) \right] \quad (\text{Eq. 74})$$

- $\frac{[\text{B}]}{[\text{A}]}$ le ratio des concentrations mesurées sur le site récepteur pour les espèces A et B
- $\frac{[\text{B}]_0}{[\text{A}]_0}$ le ratio des concentrations initiales en espèces A et B à la source
- $[\bullet\text{OH}]$ est la concentration en radicaux OH
- k_A et k_B les constante de vitesse de réaction entre les espèces A et B avec le radical OH

Ce calcul est valable pour les espèces dont la principale voie d'oxydation est la réaction avec les radicaux OH. Le choix des espèces ne se portera donc pas sur les alcènes qui réagissent significativement avec l'ozone. En outre, pour aider au choix des espèces A et B, les ratios (B/A) sont comparés avec le ratio (C/A) d'une troisième espèce C. En effet, un

coefficient de corrélation élevé entre $\ln(B/A)$ et de $\ln(C/A)$ indique que le temps de trajet depuis les principales sources a été suffisamment long pour permettre une déplétion, liée à la photochimie, distincte entre les espèces (cf. §3.2 du chapitre III). Le choix de trois espèces a été fait parmi les HCNM ayant un poids significatif pour le facteur considéré (modélisé PMF). Le tableau V.1 précise les espèces choisies et les éléments d'appréciation de la régression de $\ln(C/A)$ versus $\ln(B/A)$ suivant le facteur et le site considérés.

Pour le profil « évaporation de carburants », des coefficients de corrélation assez élevés (0,76 à 0,84) et des pentes proches des pentes théoriques indiquent que le ratio isobutane/isopentane permettra une bonne estimation de l'âge photochimique des masses d'air. Avec des éléments de régression assez corrects pour le facteur « chauffage résidentiel », le choix pour ce profil se porte sur le ratio benzène/éthane. Concernant le facteur « échappement automobile », même si les pentes sont plus éloignées de la théorie, les coefficients de corrélation élevés confortent le choix du ratio isopentane/acétylène.

Tableau V. 1 : Détermination de la classe de temps de remontée des rétrotrajectoires à partir de l'âge estimé de la masse d'air

Site	Facteur	Espèces			ln(C/A) vs ln(B/A)			Ratio urbain (Lille) (Bo/Ao)	Effectif par classe d'âge déterminée à partir de ln (B/A)			
		A	B	C	R	pente	pente théorique		30h	60h	90h	120h
Donon	Evaporation carburants	isopentane	isobutane	butane	0.84	0.62	0.84	0.60	259	55	76	90
	Chauffage résidentiel	éthane	benzène	propane	0.72	0.69	0.87	0.21	256	62	41	116
	Echap. Automobile	éthylène	isopentane	toluène	0.79	0.82	1.75	1.11	371	77	26	6
Peyrusse	Evaporation carburants	isopentane	isobutane	butane	0.76	0.64	0.84	0.60	251	38	24	22
	Chauffage résidentiel	éthane	benzène	propane	0.50	0.51	0.87	0.21	135	32	40	126
	Echap. Automobile	éthylène	isopentane	toluène	0.78	0.71	1.75	1.11	252	48	20	16
Tardière	Evaporation carburants	isopentane	isobutane	butane	0.78	0.57	0.84	0.60	385	49	33	14
	Chauffage résidentiel	éthane	benzène	propane	0.58	0.65	0.87	0.21	275	46	34	125
	Echap. Automobile	éthylène	isopentane	toluène	0.64	0.83	1.75	1.11	429	35	15	4

Pour déterminer un ratio à l'émission de chacun des facteurs (B_0/A_0), des ratios de type urbain ont été déterminés, à partir de mesures en continu des espèces concernées, pour deux sites urbains, Lille et Douai. Ces sites sont de type urbain sans influence industrielle. De même, les ratios moyens hiver et été ont été comparés au ratio moyen pour l'année. Les résultats (Tableau V. 2) montrent peu de différence entre les deux villes et entre les saisons pour les ratios isobutane/isopentane et benzène/éthane. Les écarts sont légèrement plus

marqués pour le ratio isopentane/acétylène. Néanmoins, compte tenu de la faible amplitude de variation, les ratios utilisés dans les calculs seront choisis égaux aux ratios moyens sur l'année du site de Lille.

Tableau V. 2 : Ratios moyens (B/A) déterminés entre les concentrations de l'espèce B et les concentrations de l'espèce A, sur deux sites urbains, sur l'année, l'hiver (de octobre à mars) ou l'été (d'avril à septembre).

A	B	Lille			Douai		
		année	hiver	été	année	hiver	été
isopentane	isobutane	0.60	0.66	0.54	0.58	0.64	0,64
éthane	benzène	0.21	0.22	0.21	0.23	0.25	0,21
éthyne	isopentane	1.11	0.76	1.39	0.75	0.62	0,89

La concentration en radicaux OH a été considérée constante et égale à 10^6 molécule.cm⁻³. En effet, plusieurs essais ont été conduits pour le modèle CF⁺ en faisant varier [•OH], de 10^5 à 10^6 molécule.cm⁻³, suivant la saison ou en fonction de la concentration en ozone. Aucune amélioration notable des résultats du modèle n'a été constatée.

L'âge photochimique de la masse d'air peut alors être calculé suivant l'équation 74. Compte tenu des choix décrits précédemment, puisqu'il s'agit d'une estimation présentant de larges incertitudes, les résultats sont répartis en 4 classes d'égales durées [0 à 30h] ; [30 à 60h] ; [60 à 90h] ; [90 à 120h]. Les effectifs par classe, par facteur et par site sont reportés dans le Tableau V. 1. Le facteur « chauffage résidentiel » est principalement associé à des masses d'air anciennes alors que les facteurs « évaporation de carburants » et « échappement automobile » présentent des répartitions homogènes entre les classes. En particulier, le site de La Tardière est marqué par davantage de masses d'air jeunes pour ces deux profils anthropiques indiquant des zones d'émission plus proches.

Le modèle CF⁺ peut alors être appliqué sur l'ensemble des échantillons auxquels sont associées des rétrotrajectoires. Le temps de remontée de la rétrotrajectoire pris en compte est égal à la borne supérieure de la classe d'âge auquel l'échantillon est associé.

3 Analyse des cartes de zones sources modélisées

3.1 Apport de l'approche multi-sites

Des travaux ont montré que la combinaison de plusieurs sites de mesure permet d'améliorer les résultats des modèles récepteurs orientés (Hsu et al., 2003; Xie and Berkowitz, 2007). Ce premier paragraphe a pour objet d'évaluer l'intérêt de combiner les trois sites de mesure dans notre cas d'application. En considérant par exemple, le profil « évaporation de carburants », les cartes obtenues pour le facteur « évaporation de carburant » lorsque le modèle CF⁺ est appliqué aux données des sites pris séparément et la carte résultant de la combinaison des trois sites sont représentées figure V.1.

Lorsque les sites sont considérés séparément, les cartes mettent en évidence des zones différentes qui semblent influencer spécifiquement chacun des sites avec une étendue géographique assez limitée. Il apparaît que le site de La Tardière est quantitativement moins influencé que les deux autres sites pour le profil « évaporation de carburants », ce résultat a déjà été souligné au paragraphe 3.2 du chapitre IV. Lorsque les trois sites sont combinés, les zones de forte influence de chaque site comme le Sud de l'Allemagne, le Nord de l'Italie (Donon) et le Nord de l'Espagne (Peyrusse Vieille) sont maintenues. Toutefois la zone du Sud Ouest de la France apparaît de manière plus modérée du fait du « moyennage » entre les observations faibles pour le Donon et La Tardière et élevées pour Peyrusse Vieille. En revanche, cette combinaison présente l'avantage de mettre en évidence d'autres zones d'influence non révélées (Sud de l'Angleterre et Nord de la France) lorsque les sites sont considérés séparément.

En conclusion, la prise en compte des données de plusieurs sites permet de localiser davantage de zones d'influence avec une meilleure définition. Cette approche a un intérêt lorsqu'il s'agit de comparer les résultats du modèle aux inventaires d'émissions. Toutefois, il ne peut être envisagé à ce stade de considérer que ces trois sites suffisent à déterminer toutes les zones d'émission ayant un impact sur le territoire français. Par ailleurs, en combinant les trois sites, il n'est plus possible d'étudier quantitativement l'impact de zones d'influence sur un site en particulier.

Par rapport à l'objectif de ce chapitre qui est de localiser les principales zones d'influence pour les trois sites dans leur ensemble et de les confronter aux cartes d'inventaires, le choix se porte sur l'approche multi-sites.

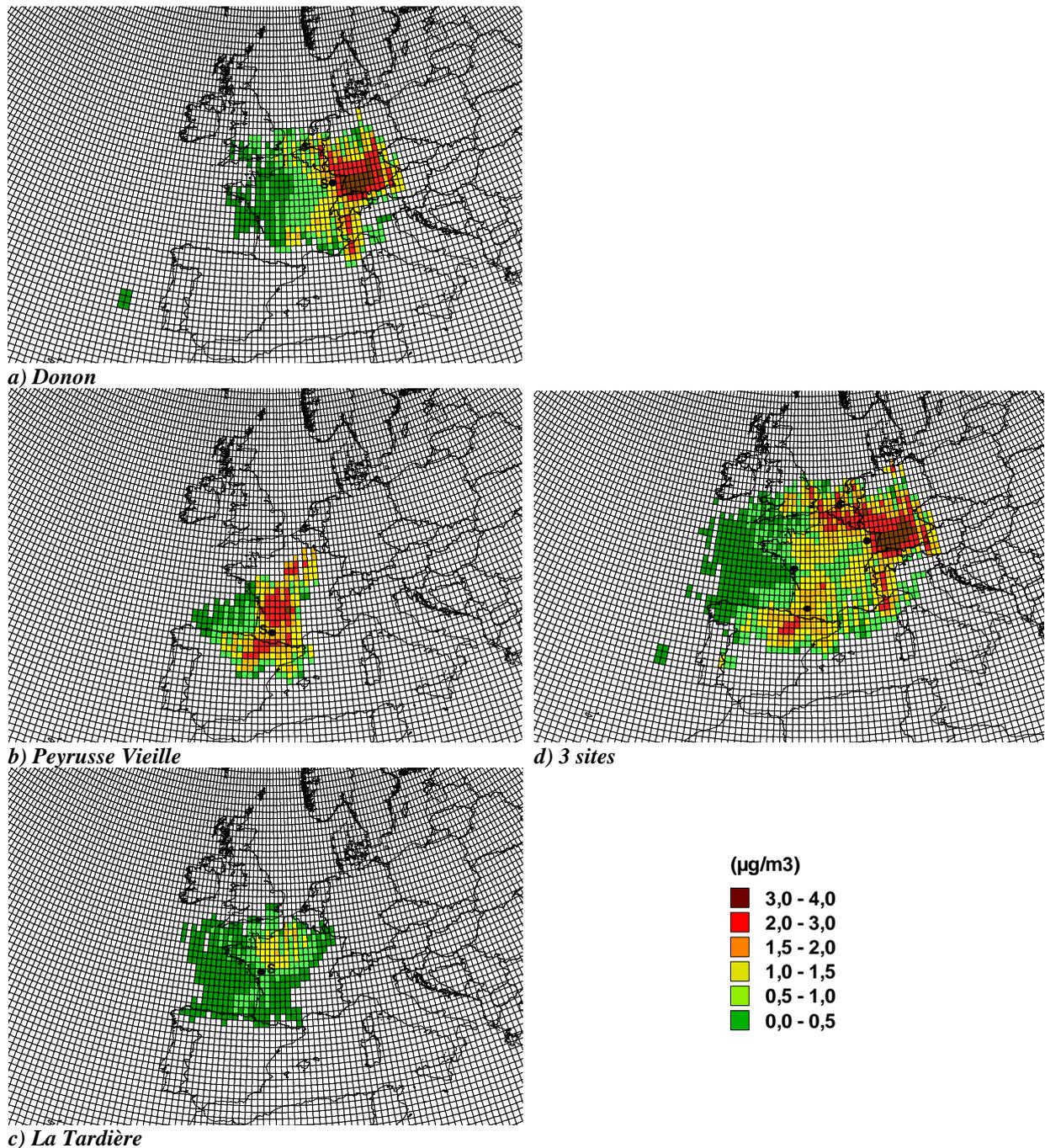


Figure V. 1 : Cartes des contributions modélisées par le modèle CF⁺ pour le facteur « évaporation de carburants » pour les trois sites pris séparément (a, b, c) et pour les trois sites combinés (d) pour la période de 2002 à 2006

3.2 Examen des cartes modélisées par profil de source

L'examen des cartes modélisées va permettre, d'une part, de comparer les modèles CF et CF⁺ et, d'autre part, d'identifier les zones sources modélisées comparativement à l'inventaire européen des émissions pour les COVNM. L'évaluation des relations entre les contributions calculées avec les modèles CF et CF⁺ et les émissions européennes a été réalisée

en s'appuyant sur l'analyse des coefficients de corrélation. Ces coefficients ont été déterminés à partir des logarithmes des contributions et des émissions en raison de la forte disparité des valeurs. En effet, il est conseillé de transformer les valeurs lorsque les rapports entre les plus fortes et les plus faibles valeurs sont supérieurs à 20 (Hoaglin et al., 1983). Les transformations logarithmiques ont tendance à améliorer les coefficients de corrélation entre les deux séries de données.

3.2.1 Zones d'influence déterminées pour le facteur « évaporation de carburants »

La Figure V. 2 représente les cartes modélisées par le modèle CF⁺ et le modèle CF pour le facteur « évaporation de carburants ». L'étendue des mailles significatives est plus réduite pour le modèle CF⁺. En revanche il cible des zones d'influence plus proches des sites de mesure, comme le Nord de l'Espagne, le Nord de la France ou le Benelux qui ne sont pas mises en évidence par le modèle CF. Cela montre l'intérêt de prendre en compte une estimation de l'âge de la masse d'air et de ne pas attribuer à tous les points d'une rétrotrajectoire (sur 5 jours) une concentration élevée en particulier en période estivale où la déplétion photochimique est plus importante. En outre, pour le profil « évaporation de carburants », les coefficients de corrélation (Tableau V. 3) entre les contributions des facteurs obtenus pour le modèle CF⁺ et les émissions sont supérieurs à ceux obtenus avec le modèle CF confirmant la meilleure révélation des zones sources par le modèle CF⁺.

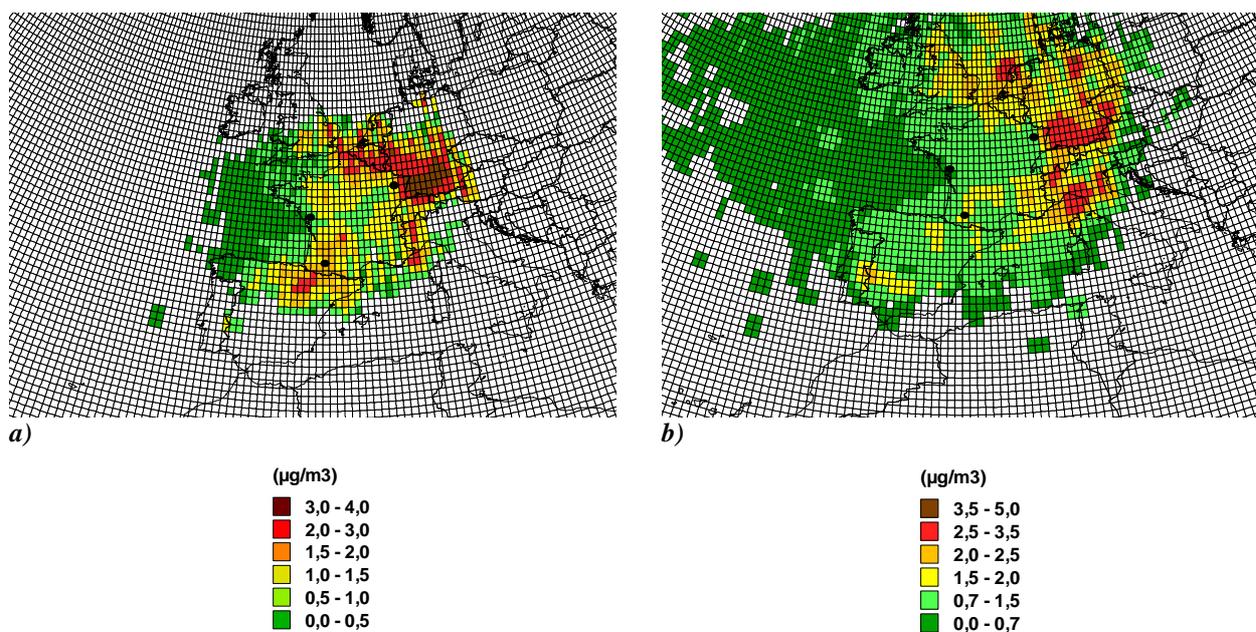


Figure V. 2 : Cartes des contributions modélisées par le modèle CF⁺ (a) et par le modèle CF (b) pour le facteur « évaporation de carburants » pour les trois sites combinés sur la période 2002 à 2006.

Tableau V. 3 : Coefficients de corrélation entre les contributions modélisés du facteur « évaporation de carburants » par les modèles CF et CF⁺ et les émissions européennes de l'année 2006 pour la somme des secteurs « distribution & extraction de fuels fossiles » (S5) et « transport routier » (S7).

Modèle	Site	Evap. carburants	
		S5+S7	Total
CF	3 sites	0,30*	0,71*
CF+	3 sites	0,41*	0,76*

* Corrélation significative au niveau de confiance de 99%

Les zones géographiques contribuant à des niveaux élevés d'observations sur les trois sites du dispositif MERA correspondent bien à des zones identifiées dans les inventaires d'émissions européens pour les secteurs « transport routier » (S7) et « distribution & extraction de fuels fossiles » (S5) (Figure V. 3). La zone la plus marquée se situe au Sud de l'Allemagne. Ce secteur présente des émissions en COVNM élevées en raison de la présence d'agglomérations importantes comme Munich (1,2Million ha), Stuttgart (580 000 ha) ou encore Nuremberg (490000 ha) qui semblent contribuer notablement à l'élévation des niveaux d'HCNM observés sur le site du Donon. L'application du modèle CF sur des concentrations en butane (une des espèces majeures du profil « évaporation de carburants ») mesurées sur le site Suisse de Jungfraujoch (Figure V. 4a) a également mis en évidence cette zone d'influence (Legreid et al., 2008).

Le Benelux, le Nord de la France y compris l'Île de France, le Sud de l'Angleterre et le Nord de l'Espagne apparaissent aussi assez nettement sur la carte du modèle CF⁺ (Figure V. 2a). C'est également le cas d'une partie du Bassin du Pô en Italie. Ce sont des régions à forte densité de population où les émissions sont importantes. Les zones d'influence sont cohérentes avec l'inventaire EMEP. La zone marquée au Nord de l'Espagne est toutefois légèrement décalée à l'Ouest par rapport à l'inventaire d'émissions qui cible les agglomérations de Bilbao et San Sébastien.

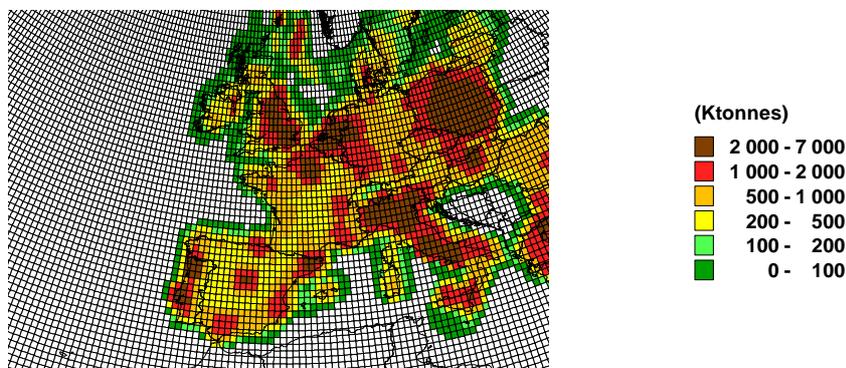
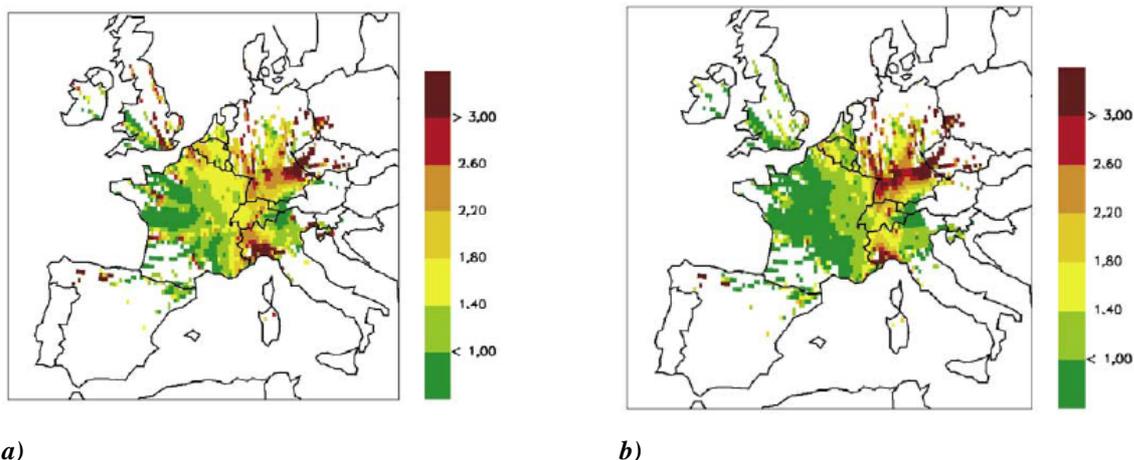


Figure V. 3 : Carte européenne de la somme des émissions des secteurs « distribution & extraction de fuels fossiles » (S5) et « transport routier » (S7) pour l'année 2006 (Source EMEP).



a)

b)

Figure V. 4 : Régions sources potentielles déterminées pour le butane (a) et le benzène (b) déterminées par application du modèle CF sur 4 mois de mesure sur le site de Jungfraujoch en Suisse (Legreid et al., 2008).

La corrélation est nettement améliorée si les contributions modélisées sont comparées aux émissions européennes totales en COVNM ($R=0,76$). Les émissions totales en COVNM regroupent les émissions de l'ensemble des secteurs d'activité incluant les émissions liées au trafic maritime (Figure V. 5). Cela conduit à une carte plus complète sur le pourtour du continent, avec davantage de mailles définies, en particulier, des mailles présentant des émissions significatives autour des grandes zones portuaires et dans le chenal de la Manche où le trafic maritime est important. De même, les mailles positionnées au large des côtes sont définies comme faiblement émettrices. Par conséquent, comme le montre la Figure V. 6, le nombre de mailles définies à comparer avec les cartes modélisées est plus important et la gamme de variation des données est plus large, la corrélation s'en trouve améliorée.

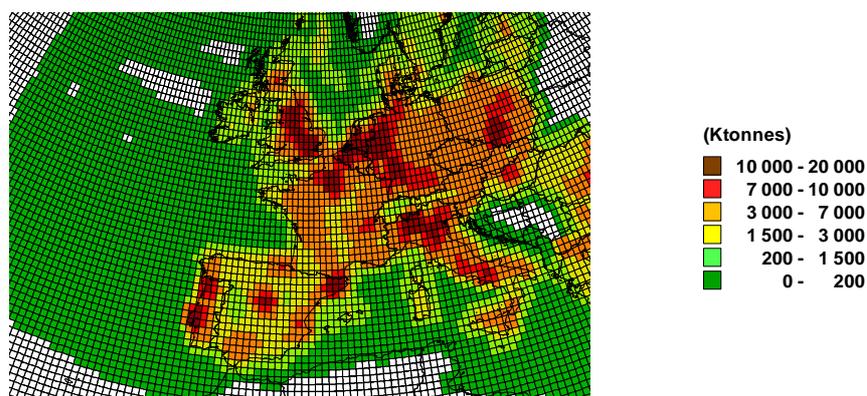


Figure V. 5 : Carte européenne des émissions totales en COVNM pour l'année 2006 (Source EMEP)

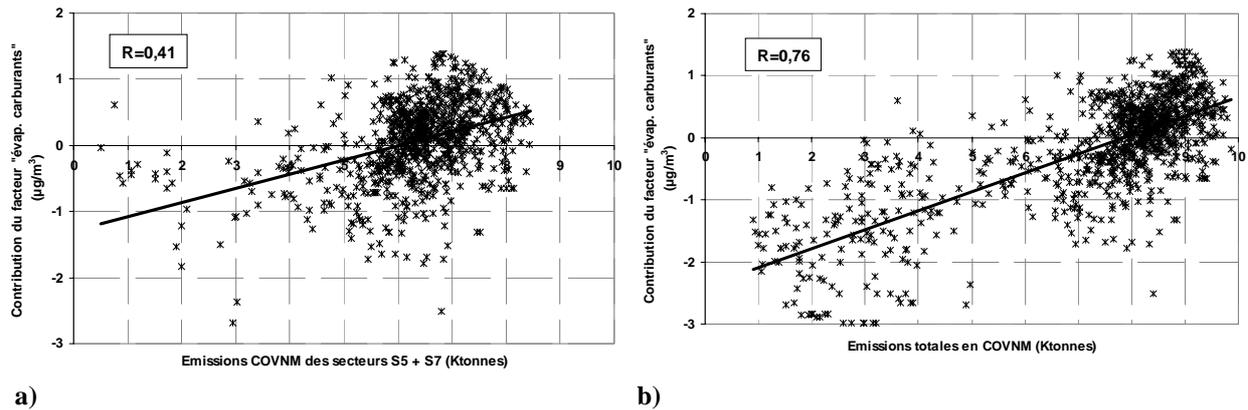


Figure V. 6 : Tracé du logarithme des contributions modélisées (CF^+) pour le facteur « évaporation de carburants » en fonction de la somme des secteurs « distribution & stockage de fuels fossiles » et « transport routier » (a) ou en fonction des émissions totales en COVNM (b).

3.2.2 Contributions modélisées du facteur « chauffage résidentiel »

La carte des émissions produites par EMEP pour le secteur « combustion non industrielle » (S2) (Figure V. 7) montre que la répartition des sources est plus diffuse et s'étend du territoire français à la Pologne. C'est également le cas pour la carte des contributions modélisées pour le facteur « chauffage résidentiel » par le modèle CF^+ alors que le modèle CF met en évidence une large zone d'influence située à l'Est du territoire Français (Figure V. 8). Pour les deux modèles, une zone aberrante apparaît en mer Méditerranée sans explication apparente. Les résultats du modèle CF montrent des contributions faibles en France alors que le modèle CF^+ cible plus clairement des zones d'émission plus marquées. Ces éléments expliquent que les coefficients de corrélation sont sensiblement plus élevés pour le modèle CF^+ lorsque les contributions sont comparées aux émissions du secteur « combustion non industrielle » (Figure V. 3).

L'Allemagne apparaît comme la principale zone d'influence majoritaire pour les concentrations en HCNM mesurées sur les 3 sites MERA. Des mailles avec des valeurs élevées apparaissent au Sud de l'Allemagne ou au Nord de l'Italie, où se situent les grandes agglomérations déjà évoquées pour le facteur « évaporation de carburants ». Ces résultats sont également en accord avec la carte modélisées pour les teneurs en benzène mesurées sur le site Suisse de Jungfrauoch (Figure V. 4b) issue des travaux de Legreid et al (2008). Les contributions modélisées sont plus faibles en France. Le couloir rhodanien et le bassin parisien apparaissent de manière assez modérée. La comparaison avec la carte d'émissions du secteur concerné est visuellement difficile compte tenu du caractère diffus des émissions.

Néanmoins, le coefficient de corrélation ($R=0,40$) indique un lien significatif entre les valeurs d'émission de l'inventaire et les valeurs de contributions modélisées (Tableau V. 4). Comme pour le facteur précédent, le coefficient est nettement supérieur ($R=0,76$) lorsque les émissions totales en COVNM sont considérées. Si l'identification des facteurs par le PMF et les contributions modélisées par le modèle CF^+ ont des parts d'incertitude non négligeables, la carte des émissions peut susciter quelques interrogations. En effet, les émissions sont particulièrement élevées en France (cf Figure I. 3 du chapitre I et Figure V. 7) comparativement aux autres pays. L'Angleterre est peu marquée par ce secteur tout comme les pays Scandinaves et l'Allemagne où le climat est pourtant plus froid.

Tableau V. 4 : Coefficients de corrélation entre les contributions modélisés du facteur « chauffage résidentiel » par les modèles CF et CF^+ et les émissions européennes de l'année 2006 pour le secteur « combustions non industrielles » (S2).

Modèle	Site	Chauffage résidentiel	
		S2	Total
CF	3 sites	0,40*	0,70*
CF^+	3 sites	0,46*	0,74*

* Corrélation significative au niveau de confiance de 99%

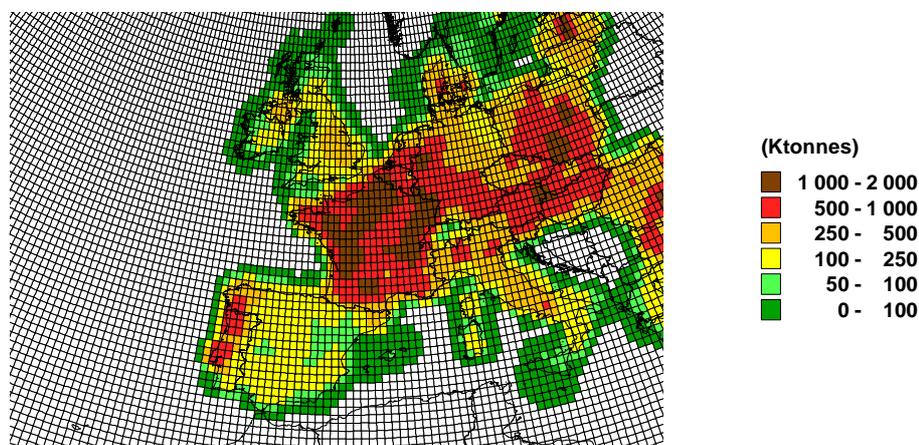


Figure V. 7 : Carte européennes des émissions du secteur « combustion non industrielle » pour l'année 2006 (Source EMEP)

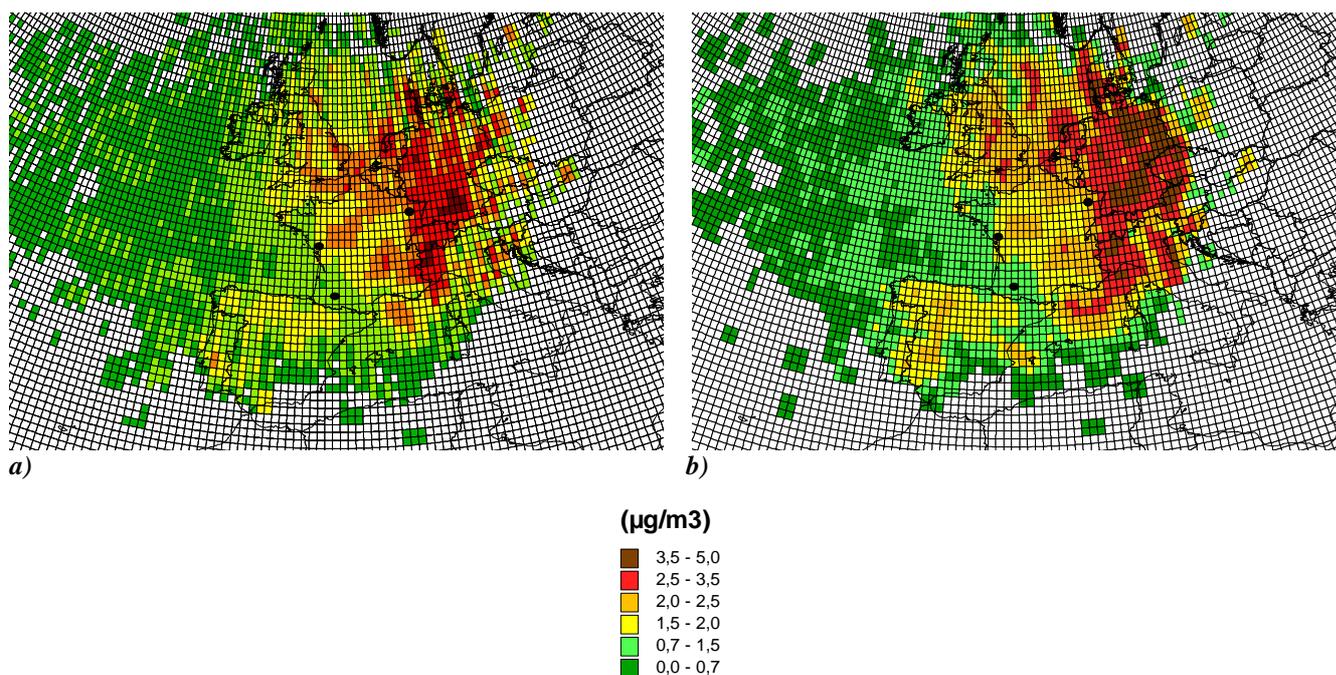


Figure V. 8 : Carte des contributions modélisées par le modèle CF⁺ (a) et par le modèle CF (b) pour le facteur « Chauffage résidentiel » pour les trois sites combinés par la période de 2002 à 2006

3.2.3 Contributions modélisées du facteur « échappement automobile »

Les résultats des modèles CF et CF⁺ pour le facteur « échappement automobile » sont présentés Figure V. 10 sont assez proches. Toutefois le modèle CF montre des zones marquées et non justifiées en mer Méditerranée ou sur l'Océan Atlantique. Les résultats du modèle CF⁺ semblent plus cohérents et montrent l'intérêt de la prise en compte de l'âge de la masse d'air dans le temps de remontée des rétrotrajectoires, en particulier pour ce facteur composé d'espèces plus réactives. Dans le cas du modèle CF les concentrations sont réparties sur les 5 jours de la rétrotrajectoire conduisant à identifier des zones trop lointaines. La comparaison des résultats aux valeurs des émissions ne montre cependant pas d'amélioration de la corrélation en considérant le modèle CF⁺.

Les résultats du modèle CF⁺ mettent en évidence des zones assez distinctes et non aberrantes correspondant à de grandes agglomérations où les émissions liées à l'automobile sont plus intenses. Le Sud de l'Allemagne reste toujours la zone géographique contribuant le plus aux concentrations en HCNM pour ce secteur. Le Nord de l'Allemagne, le Nord de l'Italie, les agglomérations de Lyon et de Bordeaux, le nord du Portugal sont autant de zones d'influence (Figure V. 9) qui semblent avoir un impact sur l'élévation des niveaux de

concentrations mesurées sur les sites MERA. Toutefois, ces résultats ne sont pas exhaustifs, des zones fortement émettrices semblent ne pas contribuer aux concentrations mesurées sur les trois sites du dispositif. Les coefficients de corrélation sont médiocres ($R=0,39$ et $0,26$) lorsque les valeurs modélisées sont comparées avec les émissions du secteur « transport routier » (S7) (Tableau V. 5). Il faut rappeler que le secteur S7 comprend la part d'échappement automobile et la part d'évaporation des carburants des réservoirs. Comme pour les autres facteurs, le coefficient de corrélation est nettement plus élevé ($R=0,65$) lorsque les émissions totales sont considérées.

Tableau V. 5 : Coefficients de corrélation entre les contributions modélisés du facteur « échappement automobile » par les modèles CF et CF⁺ et les émissions européennes de l'année 2006 pour le secteur « transport routier » (S7).

Modèle	Site	Echappement	
		S7	Total
CF	3 sites	0,39*	0,64*
CF+	3 sites	0,26*	0,65*

* Corrélation significative au niveau de confiance de 99%

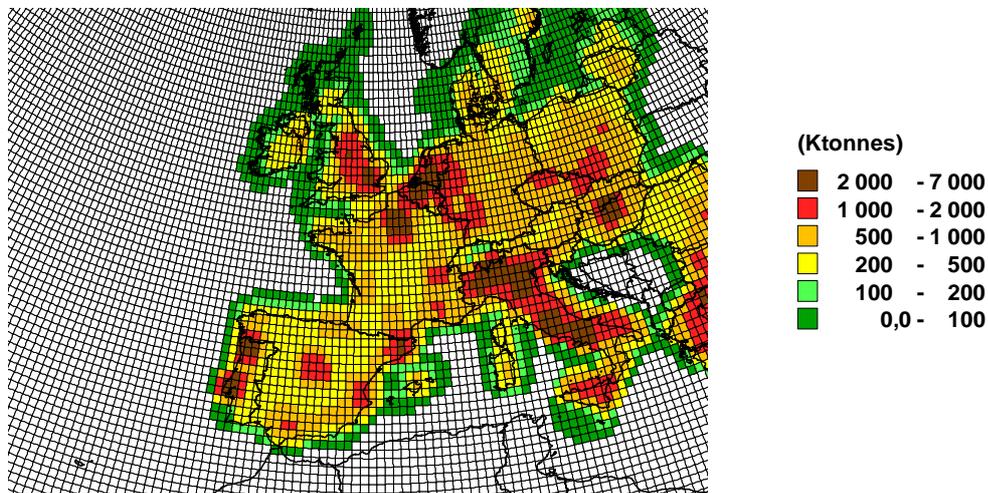


Figure V. 9 : Carte européennes des émissions du secteur « *Transport routier » pour l'année 2006 (Source EMEP)

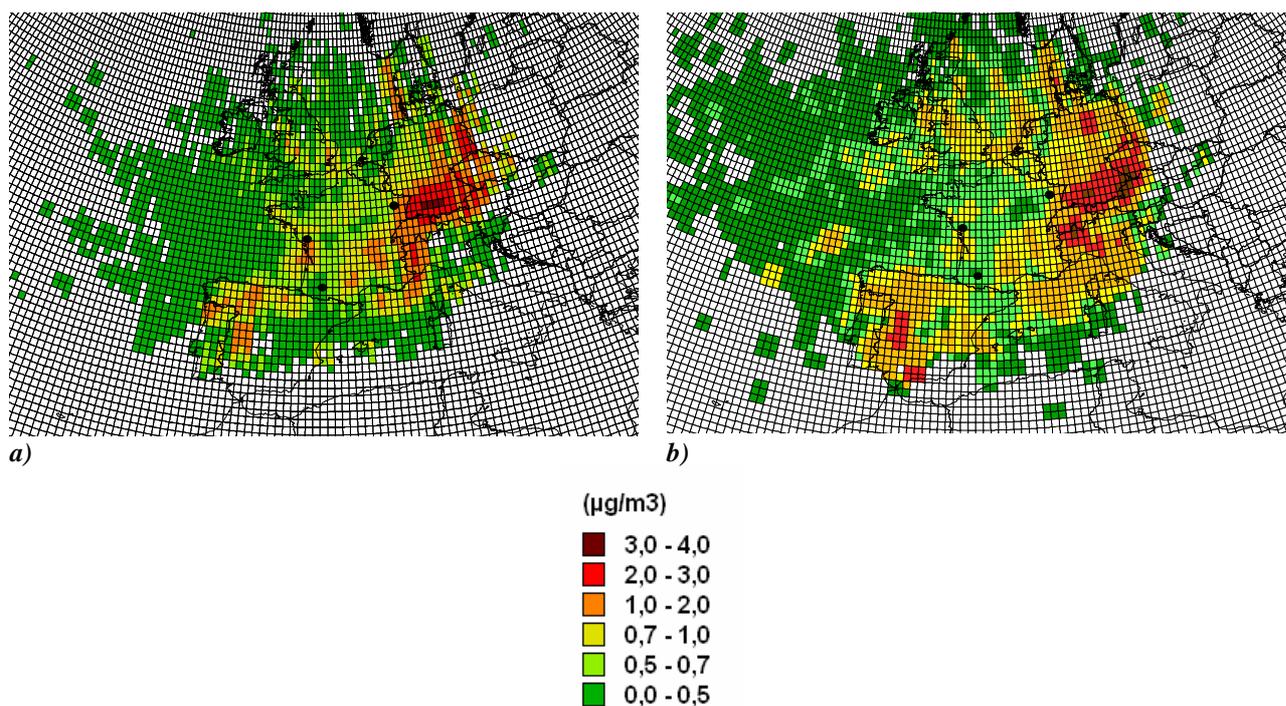


Figure V. 10 : Carte des contributions modélisées par le modèle CF⁺ (a) et par le modèle CF (b) pour le facteur « échappement automobile » pour les trois sites combinés pour la période de 2002 à 2006

4 Étude du lien entre les cartes modélisées pour les HCNM et l’ozone

Les résultats précédents ont permis de déterminer les principales zones d’influence expliquant les teneurs en HCNM mesurées sur les sites du dispositif MERA. La poursuite de la compréhension des relations sources-récepteur conduit à rechercher des liens avec les teneurs en ozone mesurées sur ces mêmes sites.

Des cartes modélisées ont été produites à partir d’une base de données de plusieurs années en considérant les quatre saisons. Les concentrations en HCNM d’origine anthropique sont plus élevées en hiver et les contributions modélisées sont par conséquent plus fortes en hiver. La réactivité des espèces étant moindre durant cette saison, les relations sources-récepteur sont moins complexes et les résultats permettent de mettre en exergue les principales zones d’influence avec une bonne résolution. En période estivale, ces zones d’émissions ont un impact significatif concernant la part d’ozone formée dans la basse troposphère. Cet impact est estimé au niveau européen avec le modèle UNIFIED EMEP (Simpson et al., 2003) qui permet de calculer les matrices des échanges de polluants entre les pays. Ce modèle est basé sur un modèle Lagrangien qui intègre les données d’émissions anthropiques et biogéniques à l’échelle de l’Europe. L’indicateur relatif à la protection de la

santé concernant les niveaux de fond en ozone est celui recommandé par l’OMS (l’Organisation Mondiale de la Santé). Il s’agit du SOMO35 correspondant à la somme sur une année des concentrations dépassant 35 ppb en maximum journalier. Le maximum journalier est considéré comme la moyenne glissante des concentrations sur 8 heures. A titre d’information, les SOMO35 des trois sites MERA calculés pour l’année 2006 sont de 3824, 1971 et 2413 ppb.jours respectivement pour les sites du Donon, Peyrusse Vieille et La Tardière. Les résultats du modèle EMEP peuvent être fournis sous forme d’une matrice sources-récepteur par pays, pour un scénario de réduction des émissions de polluants. Les résultats concernant l’impact d’une baisse de 15% des émissions de l’année 2006 des COVNM sur le SOMO35 en France sont reportés dans le Tableau V. 6. L’Allemagne est le pays pour lequel une baisse des émissions a le plus grand impact sur les niveaux de fond en ozone en France. Suivent ensuite l’Italie, l’Espagne et la Grande Bretagne. Ces éléments sont en accord avec les principales zones d’influence de HCNM révélées par l’application des modèles récepteurs orientés.

Tableau V. 6 : Impact de la réduction de 15% des émissions en COVNM de différents pays sur le SOMO35 moyen en France déterminé à partir des données d’émissions et météorologiques de l’année 2006 (en ppb.jours).

	France	Allemagne	Italie	Grande Bretagne	Espagne	Pologne	Pays Bas	Belgique
Baisse du SOMO35 en France (ppb.jours) pour 15% de réduction des émissions COVNM dans différents pays	39	19	15	11	12	6	3	3

Les résultats du modèle EMEP peuvent également être présentés sous forme de cartes de contribution des émissions en COVNM au SOMO35. Ces cartes sont présentées Figure V. 11 pour les principaux pays limitrophes de la France. Elles permettent de retrouver les principales zones d’influence identifiées par les modèles récepteurs orientés. C’est particulièrement le cas pour la carte SOMO35 de l’Allemagne qui montre l’influence marquée du Sud de l’Allemagne commune à celle révélée par les modèles récepteurs orientés. De même, le Nord de l’Italie, le Nord de l’Espagne et le Sud de l’Angleterre sont des zones d’influence qui ont également été révélées par le modèle récepteur orienté pour les HCNM et qui d’après le modèle UNIFIED EMEP ont un impact significatif sur les niveaux d’ozone en France.

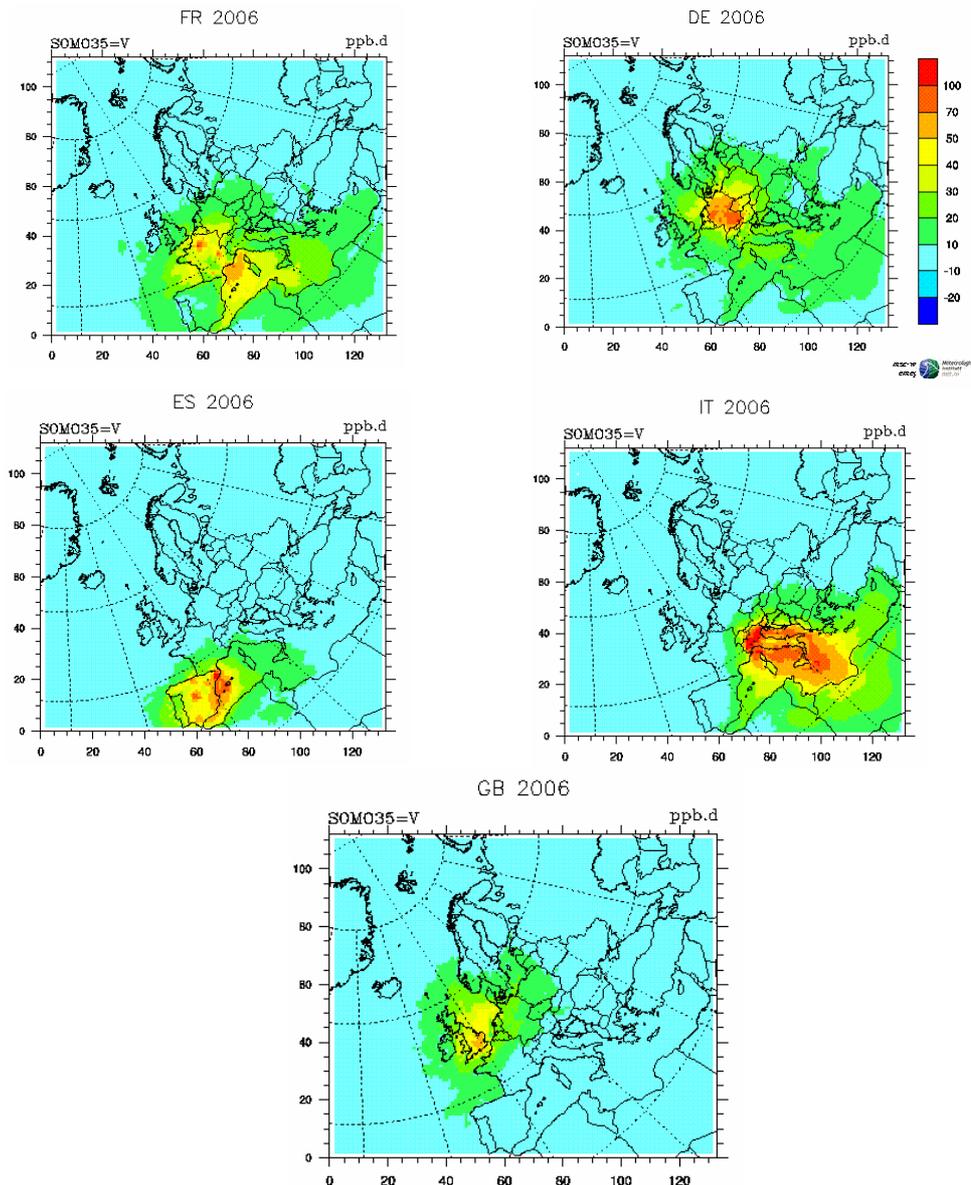


Figure V. 11 : Impact d'une réduction de 15% des émissions de COVNM sur le SOMO35 (ppb. jours) déterminé à partir des données d'émissions et météorologiques de l'année 2006 (Source EMEP)

Les trois sites récepteurs étudiés dans ces travaux sont équipés d'un analyseur d'ozone. A chaque séquence de mesure des HCNM, peut donc être associée la moyenne de la concentration en ozone mesurée. Le modèle CF a donc pu être appliqué aux concentrations en ozone mesurées sur les trois sites pendant la période estivale. Il s'agit de mettre en évidence les zones traversées par les masses d'air et associées à des concentrations élevées en ozone sur les sites récepteurs. Les résultats (Figure V. 12) montrent des zones marquées autour des sites de mesures mais également des zones plus éloignées qui corroborent les zones d'influence déterminées par le modèle EMEP. Le Sud de l'Allemagne et le Nord de l'Espagne sont des

zones ayant un impact significatif sur les concentrations en ozone mesurées sur les trois sites étudiés.

Les résultats présentés au chapitre IV ont montré que le facteur biogénique contribue majoritairement à la formation d’ozone en zone rurale suivi des facteurs « échappement automobile » et « évaporation de carburants ». Si les sources biogéniques sont très proches des sites récepteur, les sources anthropiques sont plus éloignées. Les profils anthropiques sont plutôt âgés, ils présentent de faibles contributions car les espèces ont réagi au cours du transport pour conduire notamment à la formation d’ozone. Pour comparaison, le modèle récepteur orienté CF^+ a été appliqué, pour les données estivales (d’avril à septembre), aux facteurs « évaporation de carburants » et « échappement automobile ». Les cartes obtenues (Figure V. 13) révèlent les mêmes zones d’influence que pour la carte ozone. La corrélation entre les deux cartes est significative ($R=0,59$) ce qui montre un lien étroit entre les zones de forte influence sur les concentrations en HCNM d’origine anthropique et les zones de forte influence sur les teneurs en ozone mesurées sur les trois sites (Figure V. 14).

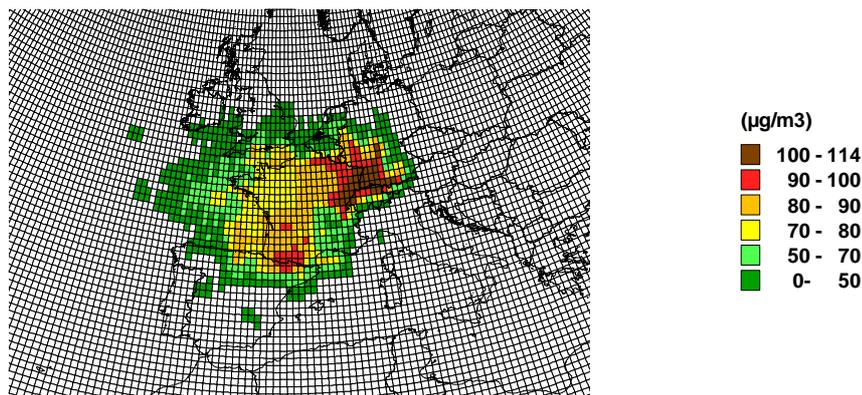


Figure V. 12 : Carte modélisée par le modèle CF des contributions aux concentrations en ozone mesurées sur les 3 sites du dispositif MERA en période estivales de 2002 à 2006.

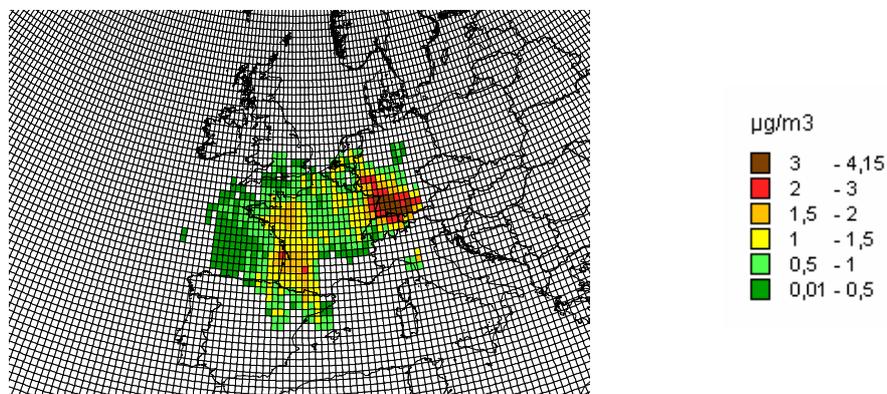


Figure V. 13 : Carte des contributions modélisées par le modèle CF^+ pour la somme des facteurs « évaporation de carburants » et « échappement automobile » pour les trois sites combinés pour les périodes estivales (d’avril à septembre) de 2002 à 2006.

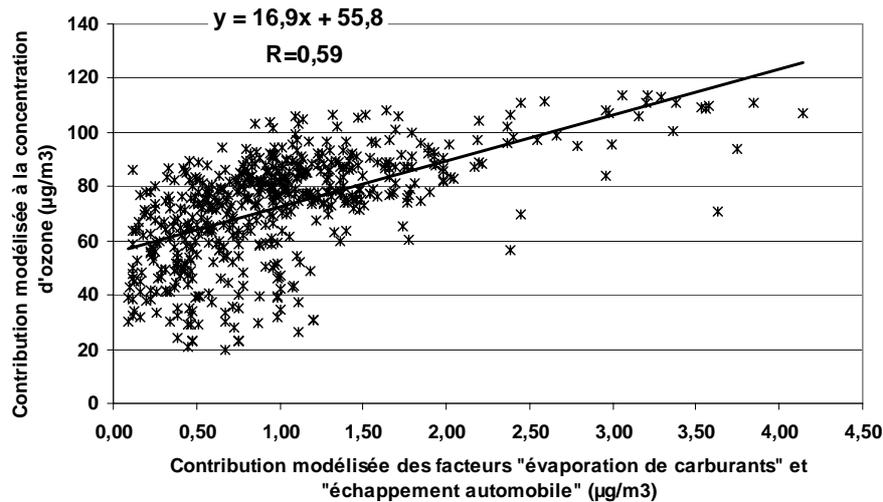


Figure V. 14 : Relation entre les contributions modélisées pour l’ozone et les contributions modélisées pour la somme des facteurs « évaporation de carburants » et « échappement automobile ».

La carte modélisée par le modèle CF pour l’ozone montre également que les mesures sur ces trois sites ne suffisent pas à estimer les contributions des autres zones d’émission mises en évidence précédemment. Cela constitue une perspective de travail à explorer puisque le dispositif MERA comprend 6 autres sites de mesure pour l’ozone. L’application du modèle CF aux mesures d’ozone de l’ensemble du dispositif devrait permettre de compléter le lien entre les zones d’émission déterminées pour les HCNM et les concentrations en ozone mesurées.

5 Conclusion

L’objectif de ce chapitre était de localiser les zones géographiques ayant un impact sur les concentrations en HCNM mesurées sur les sites du dispositif MERA. Le chapitre IV a permis de déterminer des signatures de sources, d’en estimer les contributions et de caractériser les différents secteurs de provenance. L’application du modèle récepteur orienté CF (Concentration Fields) intégrant un grand nombre de rétrotrajectoires a permis d’affiner la recherche de sources en tentant de localiser des zones d’émission influençant les sites étudiés. L’approche multi-sites et l’application du modèle aux contributions modélisées par le modèle PMF ont permis d’améliorer la résolution des cartes modélisées.

Pour prendre en compte la réactivité des espèces étudiées, une évolution de la méthode a été proposée en associant le temps de remontée des rétrotrajectoires à l’âge

photochimique des masses d'air estimé à partir de l'analyse de ratios d'espèces. La comparaison avec le modèle CF initial montre une sensible amélioration qualitative des cartes modélisées et une meilleure cohérence avec les cartes d'émissions.

Les corrélations significatives obtenues entre les résultats de la version évoluée du modèle et les cartes de l'inventaire d'émissions EMEP montrent que les principales zones géographiques contribuant aux concentrations en HCNM mesurées sur les trois sites du dispositif MERA correspondent à des zones de forte densité de population. Le Sud de l'Allemagne et, dans une moindre mesure, le bassin du Pô en Italie semblent être des zones de plus forte influence pour les trois facteurs considérés : « évaporation de carburant », « chauffage résidentiel » et « échappement automobile ». Le Nord Est de l'Allemagne, le Sud de l'Angleterre et le Benelux apparaissent également pour le facteur « chauffage résidentiel ». De façon secondaire, la région Lyonnaise, le Nord de la France et l'Ile de France sont des zones sources associées aux profils « échappement automobile » et « chauffage résidentiel ». Enfin, le Nord de l'Espagne et le Sud Ouest de la France sont mis en évidence s'agissant du facteur « évaporation de carburants ».

L'identification des facteurs du PMF comporte indéniablement une part d'incertitude. L'approche simplifiée pour déterminer les relations sources-récepteur occulte un certain nombre de processus atmosphériques qui doivent être gardés à l'esprit dans l'interprétation des résultats. Cependant, les inventaires d'émissions alimentant les modèles déterministes sont également entachés d'incertitudes particulièrement pour les espèces étudiées dans ces travaux. Les résultats de ce chapitre montrent que la méthode appliquée permet une confrontation des données d'inventaires de COVNM aux observations d'HCNM réalisées sur des sites récepteurs. Cela constitue une approche complémentaire aux modèles déterministes pour l'évaluation des relations sources-récepteur.

Enfin, le lien avec la formation d'ozone a été étudié, dans un premier temps, en comparant des cartes modélisées obtenues avec le modèle récepteur orienté et les résultats donnés par le modèle déterministe UNIFIED EMEP. Les résultats sont en accord quant aux principales zones d'influence ayant un lien avec des concentrations élevées en ozone. Dans un deuxième temps, le modèle sources-récepteur orienté CF a été appliqué aux données d'ozone, la carte obtenue est très proche de celle déterminée sur la même période pour les facteurs anthropiques « évaporation de carburants » et « échappement automobile ».

CONCLUSION GENERALE

Ces travaux de recherche s'inscrivent dans la thématique de la pollution photo-oxydante. **Ils ont pour but d'améliorer la connaissance des relations sources-récepteur concernant les composés hydrocarbonés non méthaniques (HCNM).** Plus précisément, il s'agissait de mettre en œuvre des outils d'analyse de données appropriés pour **étudier l'origine et le comportement spatio-temporel de ces espèces.**

Pour répondre à son engagement pris lors de la convention de Genève sur la pollution transfrontière, la France a créé le dispositif MERA composé de sites de mesure en zone rurale. Trois de ces sites sont concernés par la mesure des HCNM : Donon, La Tardière et Peyrusse Vieille. La méthode de mesure et l'assurance qualité mises en place de manière harmonisée sur les 3 sites ont été présentées dans le chapitre II. L'incertitude de mesure est un préalable important lorsqu'il s'agit d'interpréter finement des données. En outre, le modèle sources-récepteur utilisé ensuite tient compte de l'incertitude sur chacune des données dans son principe de calcul. **Une méthode d'estimation de l'incertitude de mesure a donc été proposée.** Elle intègre tout le processus de mesure du prélèvement à l'analyse. La démarche a permis notamment de distinguer le poids des différents facteurs d'influence de la méthode. Le résultat est exprimé sous forme d'une combinaison entre une contribution proportionnelle à la concentration variant de 11 à 28% suivant l'espèce et une contribution constante basée sur la limite de détection de la méthode (0,01 ppb). La partie analytique présente une composante d'incertitude assez faible, l'étalonnage restant l'étape cruciale pour la justesse des mesures. La partie prélèvement pénalise la reproductibilité de la méthode pour certaines espèces.

L'analyse descriptive reportée au chapitre III a eu pour objet l'analyse du comportement spatio-temporel des HCNM en zone rurale. **L'étude des tendances** a montré une baisse significative (sur la période 1997 à 2006) d'espèces typiques de sources automobiles (toluène $-5,9\%.an^{-1}$), ou d'évaporation de carburants (isopentane $-4,2\%.an^{-1}$) en cohérence avec la baisse des émissions des secteurs concernés (transport routier $-7,7\%.an^{-1}$ et extraction et distribution de fuel fossile $-5,9\%.an^{-1}$). Cela souligne l'impact des politiques de réduction mises en place sur les émissions qui ont eu pour conséquence une réduction des concentrations mesurées en zone rurale. En revanche les espèces à longue durée de vie comme l'éthane et le propane semblent se stabiliser voir augmenter légèrement montrant l'impact probable de la hausse des émissions sur d'autres continents. En outre, l'isoprène

montre une tendance à la hausse qui peut être liée à l'évolution du climat. Ces premiers résultats ont fait l'objet d'une communication au congrès de l'IUAPPA en septembre 2007.

L'analyse bi-variée complétée par la prise en compte des trajectoires des masses d'air a permis d'une part, de mettre en évidence les types de sources influençant les mesures d'HCNM et, d'autre part, de caractériser les masses d'air arrivant sur les trois sites du dispositif en fonction du secteur de provenance. Peyrusse Vieille est le site présentant les concentrations en HCNM les plus basses, La Tardière et Donon sont plus influencés par des sources de combustion. Les masses d'air arrivant sur le site de Peyrusse Vieille ont un âge photochimique plus important alors que le site du Donon est davantage marqué par des masses d'air jeunes. La classification des rétrotrajectoires a distingué : les masses d'air jeunes associées à l'influence de sources anthropiques locales, les masses d'air continentales provenant du secteur Nord et caractérisées par des concentrations en espèces d'HCNM anthropiques plus élevées (éthane, acétylène) et les masses d'air océaniques plus âgées marquées par les concentrations les plus faibles.

L'analyse multi-variée a alors été menée avec le modèle PMF dans le but d'identifier les profils de sources contribuant aux concentrations mesurées sur le site récepteur. Cette application à des données de fond constitue une nouvelle approche. L'éloignement des sources a été considéré en ajoutant une composante de réactivité aux incertitudes prises en compte par le modèle. Cinq signatures de sources communes aux trois sites ont été identifiées. Le profil « chauffage résidentiel » (28,0%) et « échappement automobile » (22,8%) contribuent majoritairement sur le site de La Tardière. C'est également le « chauffage résidentiel » qui domine au Donon (21,8%) alors que le profil « évaporation de carburant » est prépondérant (29,5%) à Peyrusse Vieille. Ces résultats ont été comparés aux données d'inventaire d'émissions. Les secteurs « transport routier » et « extraction & distribution de carburants » ont été regroupés (31,6%) et sont comparables à la somme des profils « échappement automobile » et « évaporation de carburants » (36,6±8,4%). Les résultats sont cohérents entre le secteur « combustion non industrielle » (13,7%) et le profil « chauffage résidentiel » (19,4±6,4%). Les profils biogéniques contribuent en moyenne à 10,5±3,5% sur les trois sites, un profil identifié comme « sources lointaines » représentant les niveaux de fond pour des espèces à longue durée de vie présente une contribution moyenne de 12,7±3,9%. Ces estimations sont en accord avec celles d'autres études. Ces résultats ont fait l'objet d'une présentation à la conférence Air Pollution XV et d'un article, en révision, dans la revue Atmospheric Environment (Annexe 26).

La contribution relative à la formation de l'ozone de chaque facteur modélisé a été estimée à partir du potentiel de formation d'ozone de chaque espèce. Celle du facteur biogénique (42% en moyenne) est majoritaire et tend à augmenter significativement alors que les contributions des profils anthropiques diminuent. C'est une des composantes expliquant l'évolution des niveaux de fond en ozone.

Enfin la dernière partie a eu pour objectif de **localiser les zones géographiques ayant un impact sur les concentrations en HCNM en zone rurale en France**. L'application du modèle récepteur orienté en multi-sites sur les contributions modélisées par le PMF a permis de distinguer les principaux secteurs d'émission recensés dans les inventaires d'émissions comme le Sud de l'Allemagne, le Nord de l'Italie. Une évolution de la méthode a été proposée afin de tenir compte de la réactivité des espèces étudiées. Les résultats montrent une sensible amélioration de la résolution des cartes. La comparaison des cartes modélisées par le modèle récepteur orienté avec les données de sortie du modèle déterministe UNIFIED EMEP a montré l'accord quant aux principales zones d'influence ayant un lien avec des concentrations élevées en ozone. En outre, le modèle récepteur orienté a été appliqué aux données estivales d'ozone, la carte obtenue est très proche de celle déterminée pour les facteurs anthropiques « évaporation de carburants » et « échappement automobile ».

A notre connaissance, peu de travaux ont été menés sur les teneurs en HCNM en zone rurale. L'analyse de la base de données constituée depuis 10 ans et l'application de méthodes statistiques avancées ont permis de mettre en évidence des informations pertinentes quant à la connaissance des relations sources-récepteur. L'étude montre l'intérêt de ce type d'observations à long terme comme éléments complémentaires aux inventaires d'émissions et aux modèles déterministes. Tout au long de la démarche, l'accent a été mis sur la consolidation des résultats obtenus par l'examen de la qualité des données et les études de sensibilité des modèles.

Ces conclusions conduisent à envisager des perspectives de travail. Les analyses réalisées dans ces travaux ont permis de distinguer les espèces pertinentes pour une mesure en zone rurale dans le cadre de la problématique de pollution photo-oxydante. A cette problématique s'est ajoutée celle des aérosols organiques secondaires qui fait actuellement l'objet de nombreuses études. En conséquence, la liste des 46 espèces recommandée par EMEP évolue vers une nouvelle liste proposée dans le cadre du programme GAW (Global Atmospheric Watch). Elle comprend des espèces traceurs à plus longue durée de vie comme

les composés chlorés, des espèces oxygénées (regroupant les carbonylés, des alcools), des espèces ciblées comme précurseurs de la formation des AOS (espèces à au moins 10 atomes de carbone, les biogéniques comme les terpènes). Pour établir cette liste, des développements de méthodes de mesure sont nécessaires tant sur le volet analytique que sur les méthodes de prélèvement. Des campagnes de mesure concertées sur des sites EMEP sont programmées avec comme axe de recherche la formation des aérosols. Outre le développement et la mise en œuvre de méthodes de mesure, les outils d'analyse de données utilisés dans ces travaux pourront être réemployés pour l'étude des relations sources-récepteur sur cette problématique.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Académie des Sciences (1993) Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère, Rapport de l'Académie des Sciences 262p

Anderson, M. J., E. P. Daly, S. L. Miller and J. B. Milford (2002). Source apportionment of exposures to volatile organic compounds: II. Application of receptor models to TEAM study data. *Atmospheric Environment* 36(22): 3643.

Anderson, M. J., S. L. Miller and J. B. Milford (2001). Source apportionment of exposure to toxic volatile organic compounds using positive matrix factorization. *Journal Of Exposure Analysis And Environmental Epidemiology* 11(4): 295-307.

Apel, E. C., J. G. Calvert, T. M. Gilpin, F. C. Fehsenfeld, D. D. Parrish and W. A. Lonneman (1999). The Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): Task 3. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 104(D21): 26069-26086.

Ashbaugh, L. L. (1983). A statistical trajectory technique for determining air pollution source regions. *Journal of the Air Pollution Control Association* 33(11): 1096-1098.

Ashbaugh, L. L., W. C. Malm and W. Z. Sadeh (1985). A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon national park. *Atmospheric Environment* 19(8): 1263-1270.

Atkinson, R. and J. Arey (2003). Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews* 103(12): 4605-4638.

Aumont, B. (1994). Modélisation de la chimie de la basse troposphère continentale: développement et tests d'un modèle chimique condensé, Université de Paris VII. PhD Thesis.

Badol, C. (2005). Caractérisation des composés organiques volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle : de l'identification à la contribution des sources. Ecole des Mines de Douai, Université des Sciences et Technologies de Lille. Doctorat: 270.

Baker, A. K., A. J. Beyersdorf, L. A. Doezema, A. Katzenstein, S. Meinardi, I. J. Simpson, D. R. Blake and F. Sherwood Rowland (2008). Measurements of nonmethane hydrocarbons in 28 United States cities. *Atmospheric Environment* 42(1): 170-182.

Ballesta, P. P., R. Field and E. De Saeger (2001). Interlaboratory exercises for volatile organic compound determination. *Atmospheric Environment* 35(33): 5729-5740.

Bonsang, B., M. Kanakidou, L. G. and M. P. (1988). The marine source of C₂-C₆ aliphatic hydrocarbons. *J Atmos Chem* 6: 3-20.

Borbon, A. (2002). Le comportement des hydrocarbures non-méthaniques en zone urbaine : identification et contribution des sources. Ecole des Mines de Douai, Douai, Université des Sciences et Technologies de Lille. Doctorat: 243.

Borbon, A., P. Coddeville, N. Locoge and J.-C. Galloo (2004). Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France. *Chemosphere* 57(8): 931.

Borbon, A., H. Fontaine, N. Locoge, M. Veillerot and J. C. Galloo (2003). Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air--Part I: source identification. *Atmospheric Environment* 37(29): 4051.

- Borbon, A., N. Locoge, M. Veillerot, J. C. Galloo and R. Guillermo** (2002). Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources. *The Science of The Total Environment* 292(3): 177-191.
- Boudries, H.** (1994). Mesure et comportement des hydrocarbures non méthaniques en atmosphère naturelle - expérimentation à la pointe de Bretagne. PARIS, PARIS 7. Doctorat: 164.
- Boudriès, H.** (1994). Mesure et comportement des hydrocarbures non méthaniques en atmosphère naturelle : expérimentation à la pointe Bretagne. UFR de Chimie. Paris, Université de Paris VII
- Bouscaren, P. and M. Leygonie** (1989). Le programme européen CORINAIR. *Pollution atmosphérique* 124: 445-455.
- Brankov, E., S. T. Rao and P. S. Porter** (1998). A trajectory-clustering-correlation methodology for examining the long-range transport of air pollutants. *Atmospheric Environment* 32(9): 1525.
- Broadgate, W. J., G. Malin, F. C. Kupper, A. Thompson and P. S. Liss** (2004). Isoprene and other non-methane hydrocarbons from seaweeds: a source of reactive hydrocarbons to the atmosphere. *Marine Chemistry* 88(1-2): 61.
- Brown, S. G., A. Frankel and H. R. Hafner** (2007). Source apportionment of VOCs in the Los Angeles area using positive matrix factorization. *Atmospheric Environment* 41(2): 227.
- Buzcu, B. and M. P. Fraser** (2006). Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX. *Atmospheric Environment* 40(13): 2385.
- Buzcu, B. and M. P. Fraser** (2006). Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX. *Atmospheric Environment* 40(13): 2385-2400.
- Cape, J. N., J. Methven and L. E. Hudson** (2000). The use of trajectory cluster analysis to interpret trace gas measurements at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment* 34(22): 3651.
- Carter, W. P. L.** (1994). Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds. *Journal of Air and Waste Management Association* 44: 881-899.
- Chameides, W. L., R. W. Lindsay, J. Richardson and C. S. Kiang** (1988). The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. *Science* 241(4872): 1473-5.
- Charron, A.** (2001) Etude des relations sources récepteurs influençant les retombées atmosphériques des stations MERA,
- Charron, A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J. C. Galloo and R. Guillermo** (1998). Intercomparison between three receptor-oriented models applied to acidic species in precipitation. *The Science of The Total Environment* 223(1): 53-63.
- Cheng, M.-D., P. K. Hopke, L. Barrie, A. Rippe, M. Olson and S. Landsberger** (1993). Qualitative determination of source regions of aerosol in Canadian high Arctic. *Environmental Science and Technology* 27(10): 2063-2071.

Choi, Y.-J. and S. H. Ehrman (2004). Investigation of sources of volatile organic carbon in the Baltimore area using highly time-resolved measurements. *Atmospheric Environment* 38(5): 775.

Chueinta, W., P. K. Hopke and P. Paatero (2000). Investigation of sources of atmospheric aerosol at urban and suburban residential areas in Thailand by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment* 34(20): 3319.

CITEPA (2008) Les émissions dans l'air en France métropole - Substances relatives à l'acidification, l'eutrophisation et à la pollution photochimique, Centre Interprofessionnel d'Etudes de la pollution Atmosphérique, 17p

Colette, A., G. Ancellet and F. Borchi (2005). Impact of vertical transport processes on the tropospheric ozone layering above Europe. Part I: Study of air mass origin using multivariate analysis, clustering and trajectories. *Atmospheric Environment* 39(29): 5409.

Crawford, J., S. Chambers, D. D. Cohen, L. Dyer, T. Wang and W. Zahorowski (2007). Receptor modelling using Positive Matrix Factorisation, back trajectories and Radon-222. *Atmospheric Environment* 41(32): 6823-6837.

Curci, G., M. Beekmann, R. Vautard, G. Smiatek, R. Steinbrecher, J. Theleke and R. Friedrich (2008). Modelling study of the impact of isoprene and terpene biogenic emissions on European ozone levels. *Atmospheric Environment* In Press, Accepted Manuscript.

de Leeuw, F. A. A. M. (2000). Trends in ground level ozone concentrations in the European Union. *Environmental Science & Policy* 3(4): 189.

Derwent, R. G. (2008). New Directions: Prospects for regional ozone in north-west Europe. *Atmospheric Environment* 42(8): 1958-1960.

Derwent, R. G., T. J. Davies, M. Delaney, G. J. Dollard, R. A. Field, P. Dumitrescu, P. D. Nason, B. M. R. Jones and S. A. Pepler (2000). Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C₂-C₈ hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmospheric Environment* 34(2): 297.

Derwent, R. G., M. E. Jenkin and S. M. Saunders (1996). Photochemical ozone creation potentials for a large number of reactive hydrocarbons under European conditions. *Atmospheric Environment* 30(2): 181-199.

Derwent, R. G., D. S. Stevenson, W. J. Collins and C. E. Johnson (2004). Intercontinental transport and the origins of the ozone observed at surface sites in Europe. *Atmospheric Environment* 38(13): 1891-1901.

Diaz, A. M., J. P. Diaz, F. J. Exposito, P. A. Hernandez-Leal, D. Savoie and X. Querol (2006). Air masses and aerosols chemical components in the free troposphere at the subtropical Northeast Atlantic region. *Journal of Atmospheric Chemistry* 53(1): 63-90.

Dollard, G. J., P. Dumitrescu, S. Telling, J. Dixon and R. G. Derwent (2007). Observed trends in ambient concentrations of C₂-C₈ hydrocarbons in the United Kingdom over the period from 1993 to 2004. *Atmospheric Environment* 41(12): 2559-2569.

Dorling, S. R., T. D. Davies and C. E. Pierce (1992). Cluster analysis: A technique for estimating the synoptic meteorological controls on air and precipitation chemistry--Method and applications. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26(14): 2575.

Dorling, S. R., T. D. Davies and C. E. Pierce (1992). Cluster analysis: A technique for estimating the synoptic meteorological controls on air and precipitation chemistry--Results from Eskdalemuir, South Scotland. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26(14): 2583.

Du, S. and L. A. Rodenburg (2007). Source identification of atmospheric PCBs in Philadelphia/Camden using positive matrix factorization followed by the potential source contribution function. *Atmospheric Environment* 41(38): 8596-8608.

Duane, M., B. Poma, D. Rembges, C. Astorga and B. R. Larsen (2002). Isoprene and its degradation products as strong ozone precursors in Insubria, Northern Italy. *Atmospheric Environment* 36(24): 3867.

Duffy, B. L., P. F. Nelson, Y. Ye and I. A. Weeks (1999). Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles. *Atmospheric Environment* 33(2): 291-307.

Duncan, B. N. and I. Bey (2004). A modeling study of the export pathways of pollution from Europe: Seasonal and interannual variations (1987-1997). *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D8).

Ehhalt, D. H. (1994). On the photochemical oxidation of natural trace gases and man-made pollutants in the troposphere. *The Science of the Total Environment* 143: 1-15.

EMEP European Monitoring Evaluation Program.

EURACHEM (2000). Guide EURACHEM/CITAC Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques, Guide CITAC n°4,121p

Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts (1986). *Atmospheric chemistry : Fundamentals and experimental techniques*. Ed. B.J. Finlayson-Pitts et J.N. Pitts, John Wilhey & Sons, New York: 1098.

Finlayson-Pitts, B. J. and J. N. Pitts (1997). Tropospheric air pollution : ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. *Science* 276: 1045-1052.

Foltescu, V. L., E. S. Lindgren, J. Isakson, M. Öblad, R. Tiede, J. Sommar, J. M. Pacyna and K. Toerseth (1996). Airborne concentrations and deposition fluxes of major and trace species at marine stations in southern Scandinavia. *Atmospheric Environment* 30(22): 3857-3872.

Fontaine, H. and J.-C. Galloo (2002) Volatile organic compound emission factors in the exhaust gases of light duty vehicles: uncertainties, influence of fuel formulation and new data, Technical report, Department of Chemistry and Environment, Ecole des Mines de Douai, Douai, France, Final report PRIMEQUAL-PREDIT 1999, March 2002

Forster, C., A. Stohl, P. Wind and A. Benedictow (2005) Intercontinental air pollution transport, Transboundary Acidification, Eutrophication and ground level ozone in europe in 2003, EMEP Report 1/2005, Norwegian Meteorological Institute, Norway 127-153

François, S., C. Boissard, P. Mirabel, J. Noppe and J. L. Ponche (2004). *Méthodologie des cadastres d'émissions atmosphériques : Application au programme Escompte* 493-500, Publications de l'Association internationale de Climatologie

Fuentes, J. D. and D. Wang (1999). On the seasonality of isoprene emissions from a mixed temperate forest. *Ecological Applications* 9(4): 1118-1131.

Fujita, E., J. G. Watson, J. C. Chow and K. L. Magliano (1995). Receptor model and emissions inventory source apportionments of nonmethane organic gases in California's San Joaquin Valley and San Francisco Bay area. *Atmospheric Environment* 29(21): 3019-3035.

Fujita, E. M. (2001). Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study. *The Science of The Total Environment* 276(1-3): 171-184.

Fujita, E. M. (2001). Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study. *The Science of The Total Environment* 276(1-3): 171.

GEMENIS Base de données Institute for Energy Economics and rational use of energy, Université de Stuttgart.

Goldstein, A. H., S. M. Fan, M. L. Goulden, J. W. Munger and S. C. Wofsy (1996). Emissions of ethene, propene, and 1-butene by a midlatitude forest. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 101(D4): 9149-9157.

Grosjean, D., E. Grosjean and I. E. L. Williams (1994). Thermal decomposition of PAN, PPN and vinyl-PAN. *Journal of Air and Waste Management Association* 44: 391-396.

Grosjean, E., R. A. Rasmussen and D. Grosjean (1998). Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment* 32(20): 3371-3379.

Guibet, J. C. (1997) Carburants et Moteurs : technologies-énergies-environnement, Institut Français du Pétrole, Paris 830

Guo, H., K. L. So, I. J. Simpson, B. Barletta, S. Meinardi and D. R. Blake (2007). C1-C8 volatile organic compounds in the atmosphere of Hong Kong: Overview of atmospheric processing and source apportionment. *Atmospheric Environment* 41(7): 1456.

Guo, H., T. Wang, D. R. Blake, I. J. Simpson, Y. H. Kwok and Y. S. Li (2006). Regional and local contributions to ambient non-methane volatile organic compounds at a polluted rural/coastal site in Pearl River Delta, China. *Atmospheric Environment* 40(13): 2345.

Guo, H., T. Wang and P. K. K. Louie (2004). Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: Application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model. *Environmental Pollution* 129(3): 489.

Hagerman, L. M., V. P. Aneja and W. A. Lonneman (1997). Characterization of non-methane hydrocarbons in the rural southeast United States. *Atmospheric Environment* 31(23): 4017.

Hakola, H., H. Hellen and T. Laurila (2006). Ten years of light hydrocarbons (C2-C6) concentration measurements in background air in Finland. *Atmospheric Environment* 40(19): 3621.

Han, Y. J., T. M. Holsen, P. K. Hopke, J. P. Cheong, H. Kim and S. M. Yi (2004). Identification of source locations for atmospheric dry deposition of heavy metals during yellow-sand events in Seoul, Korea in 1998 using hybrid receptor models. *Atmospheric Environment* 38(31): 5353-5361.

Harley, R. A., M. P. Hannigan and G. R. Cass (1992). Respeciation of organic gas emissions and the detection of excess unburned gasoline in the atmosphere. *Environmental Science and Technology* 26: 2395-2408.

- Hauglustaine, D. A., J. Lathiere, S. Szopa and G. A. Folberth** (2005). Future tropospheric ozone simulated with a climate-chemistry-biosphere model. *Geophysical Research Letters*. 32: L24807, doi:10.1029/2005GL024031.
- Hellen, H., H. Hakola and T. Laurila** (2003). Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60 degrees N, 25 degrees E) using chemical mass balance and the Unmix multivariate receptor models. *Atmospheric Environment* 37(11): 1413-1424.
- Henry, R. C.** (2003). Multivariate receptor modeling by N-dimensional edge detection. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 65(2): 179.
- Hoaglin, D. C., F. Mosteller and J. W. Tukey** (1983). *Understanding robust and exploratory data analysis*. Toronto
- Holland, D. M., P. P. Principe and J. E. Sickles** (1999). Trends in atmospheric sulfur and nitrogen species in the eastern United States for 1989-1995. *Atmospheric Environment* 33(1): 37-49.
- Hopke** (2000). A guide to positive Matrix Factorization. EPA Workshop proceedings materials from the workshop on UNMIX and PMF as applied to PM2.5.
- Hopke, P. K., L. A. Barrie, S. M. Li, M. D. Cheng, C. Li and Y. Xie** (1995). Possible sources and preferred pathways for biogenic and non-sea-salt sulfur for the high Arctic. *Journal of Geophysical Research* 100(D8): 16595-16603.
- Hopke, P. K., C. L. Li, W. Ciszek and S. Landsberger** (1995). The use of bootstrapping to estimate conditional probability fields for source locations of airborne pollutants. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 30: 69-79.
- Hsu, Y.-K., T. M. Holsen and P. K. Hopke** (2003). Comparison of hybrid receptor models to locate PCB sources in Chicago. *Atmospheric Environment* 37(4): 545.
- Hwang, I. and P. K. Hopke** (2007). Estimation of source apportionment and potential source locations of PM2.5 at a west coastal IMPROVE site. *Atmospheric Environment* 41(3): 506.
- ISO13005** (1995). *Guide to the expression of uncertainty in Analytical measurement*. Geneva (ISBN 92-67-10188-9).
- ISO/CEI17025** (2005). *Prescriptions générales concernant la compétence des laboratoires d'étalonnage et d'essais*.
- Jenkin, M. E.** (2008). Trends in ozone concentration distributions in the UK since 1990: Local, regional and global influences. *Atmospheric Environment* 42(21): 5434-5445.
- Jobson, B. T., Z. Wu and H. Niki** (1994). Seasonal trends of isoprene, C2-C5 alkanes and acetylene at a remote boreal site in Canada. *Journal of Geophysical Research* 99: 1589-1699.
- Jorquera, H. and B. Rappengluck** (2004). Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile. *Atmospheric Environment* 38(25): 4243.
- Kaiser, H. F.** (1958). The varimax criterion for analytic rotation in factor analysis. *Psychometrika* 23: 187-200.

- Kim, E., S. G. Brown, H. R. Hafner and P. K. Hopke** (2005). Characterization of non-methane volatile organic compounds sources in Houston during 2001 using positive matrix factorization. *Atmospheric Environment* 39(32): 5934.
- Kim, E. and P. K. Hopke** (2007). Comparison between sample-species specific uncertainties and estimated uncertainties for the source apportionment of the speciation trends network data. *Atmospheric Environment* 41(3): 567.
- Kim, J., S.-C. Yoon, A. Jefferson, W. Zahorowski and C.-H. Kang** (2005). Air mass characterization and source region analysis for the Gosan super-site, Korea, during the ACE-Asia 2001 field campaign. *Atmospheric Environment* 39(35): 6513.
- Klemp, D., D. Kley, F. Kramp, H. J. Buers, G. Pilwat, F. Flocke, H. W. Patz and A. Volzthomas** (1997). Long-term measurements of light hydrocarbons (C-2-C-5) at Schauinsland (Black Forest). *Journal of Atmospheric Chemistry* 28(1-3): 135-171.
- Lanz, V. A., C. Hueglin, B. Buchmann, M. Hill, R. Locher, J. Staehelin and S. Reimann** (2008). Receptor modeling of C₂-C₇ hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: changes between 1993-1994 and 2005-2006. *Atmos. Chem. Phys.* 8(9): 2313-2332.
- Latella, A., G. Stani, L. Cobelli, M. Duane, H. Junninen, C. Astorga and B. R. Larsen** (2005). Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003. *Journal Of Chromatography A* 1071(1-2): 29-39.
- Lawrence, M. G., P. J. Rasch, R. von Kuhlmann, J. Williams, H. Fischer, M. de Reus, J. Lelieveld, P. J. Crutzen, M. Schultz, P. Stier, H. Huntrieser, J. Heland, A. Stohl, C. Forster, H. Elbern, H. Jakobs and R. R. Dickerson** (2003). Global chemical weather forecasts for field campaign planning: predictions and observations of large-scale features during MINOS, CONTRACE, and INDOEX. *Atmos. Chem. Phys.* 3(1): 267-289.
- Lawrimore, J. H. and V. P. Aneja** (1997). A chemical mass balance analysis of nonmethane hydrocarbon emissions in North Carolina. *Chemosphere* 35(11): 2751-2765.
- Lee, E., C. K. Chan and P. Paatero** (1999). Application of positive matrix factorization in source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong. *Atmospheric Environment* 33(19): 3201.
- Lee, J. H. and P. K. Hopke** (2006). Apportioning sources of PM_{2.5} in St. Louis, MO using speciation trends network data. *Atmospheric Environment* 40(Supplement 2): 360.
- Legreid, G., D. Folini, J. Staehelin, J. B. Loov, M. Steinbacher and S. Reimann** (2008). Measurements of organic trace gases including oxygenated volatile organic compounds at the high alpine site Jungfrauoch (Switzerland): Seasonal variation and source allocations. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 113(D5).
- Li, Q. B., D. J. Jacob, I. Bey, P. I. Palmer, B. N. Duncan, B. D. Field, R. V. Martin, A. M. Fiore, R. M. Yantosca, D. D. Parrish, P. G. Simmonds and S. J. Oltmans** (2002). Transatlantic transport of pollution and its effects on surface ozone in Europe and North America. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107(D13).
- Liakakou, E., M. Vrekoussis, B. Bonsang, C. Donousis, M. Kanakidou and N. Mihalopoulos** (2007). Isoprene above the Eastern Mediterranean: Seasonal variation and

contribution to the oxidation capacity of the atmosphere. *Atmospheric Environment* 41(5): 1002.

Lin, C. H. and L. F. W. Chang (2002). Relative source contribution analysis using an air trajectory statistical approach. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres* 107(D21).

Lin, C. H., Y. L. Wu, K. H. Chang and C. H. Lai (2004). A method for locating influential pollution sources and estimating their contributions. *Environmental Modeling & Assessment* 9(2): 129-136.

Lindskog, A., S. Solberg, M. Roemer, D. Klemp, R. Sladkovic, H. Boudries, A. Dutot, H. Hakola, R. Schmitt and H. Areskoug (1995). The distribution of NMHC in Europe: Results from the Eurotrac TOR project. *Water Air And Soil Pollution* 85(4): 2027-2032.

Locoge, N. and J.-c. Galloo (1998) Analyse des COV en zone rurale, 143-173

Mayrsohn, H. and J. H. Crabtree (1976). Source reconciliation of atmospheric hydrocarbons. *Atmospheric Environment* 10: 137-143.

McKeen, S. A. (1993). Hydrocarbon ratios and photochemical history of air masses. *Geophysical research letters* 20(21): 2363-2366.

Meleux, F., F. Solmon and F. Giorgi (2007). Increase in summer European ozone amounts due to climate change. *Atmospheric Environment* 41(35): 7577-7587.

Miller, J. M., J. L. Moody, J. M. Harris and A. Gaudry (1993). A 10-year trajectory flow climatology for Amsterdam Island, 1980-1989. *Atmospheric Environment* 27A(12): 1909-1916.

Miller, S. L., M. J. Anderson, E. P. Daly and J. B. Milford (2002). Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data. *Atmospheric Environment* 36(22): 3629-3641.

Miller, S. L., M. J. Anderson, E. P. Daly and J. B. Milford (2002). Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data. *Atmospheric Environment* 36(22): 3629.

Moody, J. L., S. J. Oltmans, H. Levy and J. T. Merrill (1995). Transport, Climatology of Tropospheric Ozone - Bermuda, 1988-1991. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 100(D4): 7179-7194.

Moody, J. L. and P. J. Samson (1989). The influence of atmospheric transport on precipitation chemistry at two sites in the midwestern United States. *Atmospheric Environment* 23(10): 2117-2132.

Mowrer, J. and A. Lindskog (1991). Automatic unattended sampling and analysis of background levels of C₂---;C₅ hydrocarbons. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 25(9): 1971.

Moy, L. A., R. R. Dickerson and W. F. Ryan (1994). Relationship Between Back Trajectories and Tropospheric Trace Gas Concentrations in Rural Virginia. *Atmospheric Environment* 28(17): 2789-2800.

Munn, R. E., G. E. Likens, B. Weisman, J. W. Hornbeck, C. W. Martin and F. H. Bormann (1984). A meteorological analysis of the precipitation chemistry event samples at Hubbard brook (N.H.). *Atmospheric Environment* 18(12): 2775-2779.

Nelson, P. F. and Q. M. Quigley (1982). Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Sydney, Australia. *Environmental Science and Technology* 16: 650-655.

NF-ENV-13005, N. (1999). Guide pour l'expression de l'incertitude. N. ENV, AFNOR. NF EN13005: 105.

Niedojadlo, A., K. H. Becker, R. Kurtenbach and P. Wiesen (2007). The contribution of traffic and solvent use to the total NMVOC emission in a German city derived from measurements and CMB modelling. *Atmospheric Environment* 41(33): 7108-7126.

Ogulei, D., P. K. Hopke, L. Zhou, J. Patrick Pancras, N. Nair and J. M. Ondov (2006). Source apportionment of Baltimore aerosol from combined size distribution and chemical composition data. *Atmospheric Environment* 40(Supplement 2): 396.

OMINEA (2008). National inventories of air emissions in France : Organisation and methodology, CITEPA: 1026p.

Paatero, P. (1997). A weighted non-negative least squares algorithm for three-way 'PARAFAC' factor analysis. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 38(2): 223-242.

Paatero, P. and P. K. Hopke (2002). Utilizing wind direction and wind speed as independent variables in multilinear receptor modeling studies. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 60(1-2): 25.

Paatero, P., P. K. Hopke, B. A. Begum and S. K. Biswas (2005). A graphical diagnostic method for assessing the rotation in factor analytical models of atmospheric pollution. *Atmospheric Environment* 39(1): 193.

Paatero, P., P. K. Hopke, X.-H. Song and Z. Ramadan (2002). Understanding and controlling rotations in factor analytic models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 60(1-2): 253.

Paatero, P. and U. Tapper (1994). Positive Matrix Factorization : a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5: 111-126.

Parrish (1992). Indication of photochemical histories of pacific air masses from measurements of atmospheric trace species at point Arena, California. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres*.

Parrish, D. D. (2006). Critical evaluation of US on-road vehicle emission inventories. *Atmospheric Environment* 40(13): 2288-2300.

Parrish, D. D., A. Stohl, C. Forster, E. L. Atlas, D. R. Blake, P. D. Goldan, W. C. Kuster and J. A. de Gouw (2007). Effects of mixing on evolution of hydrocarbon ratios in the troposphere. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 112(D10).

Passant, N. R. (1995). Source inventories and control strategies for VOCs. Volatile organic compounds in the atmosphere. Ed. R.E. Hester & R.M. Harrison, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK: 51-58.

Passant, N. R. (2002) Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, AEA Technology, Report No. AEAT/ENV/R/0545 Issue 1,

- Plaisance, H., P. Coddeville, I. Roussel and R. Guillermo** (1996). A qualitative determination of the source locations of precipitation constituents in Morvan, France. *Environmental Technology* 17: 977-986.
- Poirot, R. L., P. R. Wishinski, P. K. Hopke and A. V. Polissar** (2001). Comparative application of multiple receptor methods to identify aerosol sources in northern Vermont. *Environmental Science & Technology* 35(23): 4622-4636.
- Ponche, J. L., R. Gannouchi, V. Oudin and P. Mirabel** (2000). Methodology and results of the Reklip atmospheric emission inventory of the upper Rhine valley transborder region. *Water, Soil and Air Pollution* 124: 61-93.
- Qin, Y., K. Oduyemi and L. Y. Chan** (2002). Comparative testing of PMF and CFA models. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 61(1-2): 75.
- Ramadan, Z., B. Eickhout, X.-H. Song, L. M. C. Buydens and P. K. Hopke** (2003). Comparison of Positive Matrix Factorization and Multilinear Engine for the source apportionment of particulate pollutants. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 66(1): 15.
- Rappengluck, B., E. Apel, M. Bauerfeind, J. Bottenheim, P. Brickell, P. Cavolka, J. Cech, L. Gatti, H. Hakola and J. Honzak** (2006). The first VOC intercomparison exercise within the Global Atmosphere Watch (GAW). *Atmospheric Environment* 40(39): 7508.
- Rasmussen, R. A.** (1972). What do the hydrocarbons from trees contribute to air pollution? *Journal of the Air Control Association* 22: 537-543.
- Reimann, S., D. Schaub, K. Stemmler, D. Folini, M. Hill, P. Hofer, B. Buchmann, P. G. Simmonds, B. R. Grealley and S. O'Doherty** (2004). Halogenated greenhouse gases at the Swiss High Alpine Site of Jungfrauoch (3580 m asl): Continuous measurements and their use for regional European source allocation. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 109(D5): 12.
- Rivière, E.** (2000). Synergie entre les inventaires nationaux, régionaux et locaux. Atelier CITEPA sur les inventaires d'émissions dans l'air à l'échelle locale et régionale.
- Roemer, M., P. Bultjes, P. Esser, R. Guicherit and T. Thijsse** (1999). C-2-C-5 hydrocarbon measurements in the Netherlands 1981-1991. *Atmospheric Environment* 33(22): 3579-3595.
- Rouvière, A., G. Brulfert, P. Baussand and J.-P. Chollet** (2006). Monoterpene source emissions from Chamonix in the Alpine Valleys. *Atmospheric Environment* 40(19): 3613-3620.
- Rudolph, J. and F. J. Johnen** (1990). Measurements of light atmospheric hydrocarbons over the atlantic in regions of low biological activity. *Journal of Geophysical Research* 97: 6181-6186.
- Ruoho-Airola, T., P. Anttila and T. Salmi** (2004). Airborne sulfur and nitrogen in Finland - trends and exposure in relation to air transport sector. *Journal of Environmental Monitoring* 6(1): 1-11.
- Russell, A., J. Milford, M. Bergin and e. al** (1995). Urban ozone control and atmospheric reactivity of organic gases. *Science* 169: 491-495.
- Saporta, G.** (1990). Probabilités, analyse des données statistiques Ed. Technip Paris: 488.

Scheff, P. A., J. Chung and R. A. Wadden (1996). Development of ozone-precursor relationships using VOC receptor modeling. *Atmospheric environment* 30: 3167-3179.

Scheff, P. A. and R. A. Wadden (1993). Receptor modeling of volatile organic compounds: 1. Emission inventory and validation. *Environmental Science and Technology* 27(4): 617-625.

Seibert, P., H. Kromp-Kolb, U. Baltensperger, D. T. Jost, M. Schwikowski, A. Kasper and H. Puxbaum (1994). Trajectory analysis of aerosol measurements at high alpine sites. EUROTRAC Symposium' 94, Garmish-Partenkirchen, Germany, Academic Publishing bv, The Hague.

Sicard, P. (2006). Caractérisation des retombées atmosphériques en France en zone rurale sous forme de précipitations, gaz et aérosols. analyse des tendances spatio-temporelles et des séries chronologiques. Ecole des Mines de Douai. Douai, Université des Sciences et Technologies de Lille. Doctorat: 329.

Sicard, P., P. Coddeville, S. Sauvage and J. C. Galloo (2007). Trends in chemical composition of wet-only precipitation at rural French monitoring stations over the 1990-2003 period. *Water Air and Soil Pollution* 7(1-3): 49-58.

Simmonds, P. G., R. G. Derwent, A. L. Manning and G. Spain (2004). Significant growth in surface ozone at Mace Head, Ireland, 1987-2003. *Atmospheric Environment* 38(28): 4769-4778.

Simon, V., M. Baer, L. Torres, S. Olivier, M. Meybeck and J. P. Della Massa (2004). The impact of reduction in the benzene limit value in gasoline on airborne benzene, toluene and xylenes levels. *Science of the Total Environment* 334-35: 177-183.

Simon, V., L. Dumergues, J.-L. Ponche and L. Torres (2006). The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France: Application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France). *Science of The Total Environment* 372(1): 164-182.

Simon, V., L. Dumergues, J.-L. Ponche and L. Torres (2006). The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France: Application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France). *Science of The Total Environment* 372(1): 164.

Simpson, D., H. Fagerli, J. E. Jonson, S. Tsyro, P. Wind and J.-P. Tuovinen (2003) Transboundary acidification and eutrophication and ground level ozone in Europe: Unified EMEP Model Description, EMEP Status Report 1/2003 Part I, EMEP/MS-CW Report, , The Norwegian Meteorological Institute, Oslo, Norway

Simpson, D., W. Winiwarter, G. Borjesson, S. Cinderby, A. Ferreira, A. Guenther, C. N. Hewitt, R. Janson, M. A. K. Khalil, S. Owen, T. E. Pierce, H. Puxbaum, M. Shearer, U. Skiba, R. Steinbrecher, L. Tarrason and M. G. Oquist (1999). Inventorying emissions from nature in Europe. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 104(D7): 8113-8152.

Singh, H. and P. B. Zimmerman (1992). Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons. Gaseous pollutants : characterization and cycling. Ed. Nriagu J.O New York, USA, John Wiley and Sons Inc: 177-235.

Sirois, A. and J. W. Bottenheim (1995). "Use Of Backward Trajectories To Interpret The 5-Year Record Of Pan And O-3 Ambient Air Concentrations At Kejimikujik National-Park, Nova-Scotia". *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 100(D2): 2867-2881.

- Sirois, A. and R. J. Vet** (1994) The comparability of precipitation chemistry measurements between the Canadian air and precipitation monitoring network (CAPMoN) and three other North American networks, EMEP Workshop on the accuracy of measurements. Passau, 1993 Edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research, EMEP/CCC-Report 2/94, pp. 88-114
- Slemr, J., F. Slemr, R. Partridge, H. D'Souza and N. Schmidbauer** (2002). Accurate Measurements of Hydrocarbons in the Atmosphere (AMOHA): Three European intercomparisons. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres* 107(D19).
- Solberg, S., C. Dye, N. Schmidbauer, A. Herzog and R. Gehrig** (1996). Carbonyls and nonmethane hydrocarbons at rural European sites from the Mediterranean to the Arctic. *J Atmos Chem* 25(1): 33-66.
- Song, Y., W. Dai, M. Shao, Y. Liu, S. Lu, W. Kuster and P. Goldan** (2008). Comparison of receptor models for source apportionment of volatile organic compounds in Beijing, China. *Environmental Pollution* 156(1): 174-183.
- Song, Y., Y. Zhang, S. Xie, L. Zeng, M. Zheng, L. G. Salmon, M. Shao and S. Slanina** (2006). Source apportionment of PM_{2.5} in Beijing by positive matrix factorization. *Atmospheric Environment* 40(8): 1526.
- Sopauskiene, D. and D. Budvytyte** (1994). Chemical characteristics of atmospheric aerosol in rural site of Lithuania. *Atmospheric Environment* 28(7): 1291-1296.
- Spivakovsky, C. M., J. A. Logan, S. A. Montzka, Y. J. Balkanski, M. Foreman-Fowler, D. B. A. Jones, L. W. Horowitz, A. C. Fusco, C. A. M. Brenninkmeijer, M. J. Prather, S. C. Wofsy and M. B. McElroy** (2000). Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 105(D7): 8931-8980.
- Sportisse, B.** (2008). *Pollution Atmosphérique : Des processus à la modélisation*, Springer, 323pp
- Stemmler, K., M. Ammann, C. Donders, J. Kleffmann and C. George** (2006). Photosensitized reduction of nitrogen dioxide on humic acid as a source of nitrous acid. *Nature* 440: 195-198.
- Stohl, A.** (1996). Trajectory statistics- A new method to establish source-receptor relationships of air pollutants and its application to the transport of particulate sulfate in Europe. *Atmospheric Environment* 30(4): 579-587.
- Stohl, A.** (1996). Trajectory statistics-A new method to establish source-receptor relationships of air pollutants and its application to the transport of particulate sulfate in Europe. *Atmospheric Environment* 30(4): 579-587.
- Stohl, A.** (1998). Computation, accuracy and applications of trajectories--A review and bibliography. *Atmospheric Environment* 32(6): 947-966.
- Stohl, A.** (1998). Computation, accuracy and applications of trajectories--A review and bibliography. *Atmospheric Environment* 32(6): 947.
- Stohl, A., C. Forster, S. Eckhardt, N. Spichtinger, H. Huntrieser, J. Heland, H. Schlager, S. Wilhelm, F. Arnold and O. Cooper** (2003). A backward modeling study of intercontinental pollution transport using aircraft measurements. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108(D12).

- Stohl, A. and H. Scheifinger** (1994). A weather pattern classification by trajectory clustering. *Meteorologische Zeitschrift* 6: 333-336.
- Tranchant, J., J. F. Gardais, P. GORIN, A. Prévôt, J. Serpinet and G. Untz** (1982). *Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse*. Paris, Ed Masson, 504p
- Troussier, F.** (2006). "Caractérisation du comportement spatio-temporel des composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine". PhD Thesis, Ecole des Mines de Douai. Douai, Université des Sciences et Technologies de Lille. PhD Thesis, Ecole des Mines de Douai: 351.
- US-EPA** (1997). Compendium method TO-14: determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography Second version. EPA/625/R-96/010b Cincinnati.
- Vasconcelos, L. A. D., J. D. W. Kahl, D. S. Liu, E. S. Macias and W. H. White** (1996). Spatial resolution of a transport inversion technique. *Journal Of Geophysical Research-Atmospheres* 101(D14): 19337-19342.
- Vet, R. J. and D. McNaughton** (1994) The precision, comparability and uncertainty of air and precipitation chemistry measurements made during the Canada-United States Eulerian Model Evaluation Field Study (EMEFS), EMEP Workshop on the accuracy of measurements. Passau, 1993. Edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 2/94). pp. 115-134.
- Virkkula, A., M. Mäkinen, R. Hillamo and A. Stohl** (1995). Atmospheric aerosol in the Finnish Arctic : Particle number concentrations, chemical characteristics, and source analysis. *Water, Air and Soil Pollution* 85: 1997-2002.
- Warneke, C., S. A. McKeen and J. A. G. de Gouw, P. D.; Kuster, W. C.; Holloway, J. S.; Williams, E. J.; Lerner, B. M.; Parrish, D. D.; Trainer, M.; Fehsenfeld, F. C.; Kato, S.; Atlas, E. L.; Baker, A.; Blake, D. R.** (2007). Determination of urban volatile organic compound emission ratios and comparison with an emissions database *Journal of geophysical research* 112.
- Watson, J. G., J. C. Chow and E. M. Fujita** (2001). Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. *Atmospheric Environment* 35(9): 1567.
- Wilks, D. S.** (1995). "Statistical methods in the atmospheric sciences". Ed. Library of Cataloging-in-publication, Academic Press. San Diego (CA), USA: 465.
- Wotawa, G., H. Kröger and A. Stohl** (2000). Transport of ozone towards the Alps - results from trajectory analyses and photochemical model studies. *Atmospheric Environment* 34(9): 1367-1377.
- Xie, Y.-L., P. K. Hopke, P. Paatero, L. A. Barrie and S.-M. Li** (1999). Locations and preferred pathways of possible sources of Arctic aerosol. *Atmospheric Environment* 33: 2229-2239.
- Xie, Y. and C. M. Berkowitz** (2006). The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies: An application to hydrocarbon emissions in Houston, Texas. *Atmospheric Environment* 40(17): 3070.
- Xie, Y. and C. M. Berkowitz** (2006). The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies: An application to hydrocarbon emissions in Houston, Texas. *Atmospheric Environment* 40(17): 3070-3091.

Xie, Y. and C. M. Berkowitz (2007). The use of conditional probability functions and potential source contribution functions to identify source regions and advection pathways of hydrocarbon emissions in Houston, Texas. *Atmospheric Environment In Press*, Accepted Manuscript.

Young, V. L., B. N. Kieser, S. P. Chen and H. Niki (1997). Seasonal trends and local influences on nonmethane hydrocarbon concentrations in the Canadian boreal forest. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 102(D5): 5913-5918.

Yuan, Z. B., A. K. H. Lau, H. Y. Zhang, J. Z. Yu, P. K. K. Louie and J. C. H. Fung (2006). Identification and spatiotemporal variations of dominant PM10 sources over Hong Kong. *Atmospheric Environment* 40(10): 1803-1815.

Zeng, Y. and P. Hopke (1990). Comparison of the source locations and their seasonal patterns for sulfur species in precipitation and ambient particles in ontario, Canada. Measurement of toxic and related air pollutants. EPA/A and WMA International Symposium., Raleigh, North Carolina, US, Research Triangle Institute.

Zou, S. C., S. C. Lee, C. Y. Chan, K. F. Ho, X. M. Wang, L. Y. Chan and Z. X. Zhang (2003). Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China. *Chemosphere* 51(9): 1015.

LISTES DES ILLUSTRATIONS

1 Liste des tableaux

<i>Tableau I. 1: Toxicité de certains HCNM</i>	14
<i>Tableau I. 2: Nomenclature SNAP (Seleted Nomenclature for Atmospheric pollution) (SNAP 97 version 1.0 du 20.03.98 source CITEPA)</i>	19
<i>Tableau I. 3 : Les composés majoritaires des profils d'émission du « chauffage résidentiel » suivant le type de combustible (Passant, 2002^a et GENEMIS^b)</i>	23
<i>Tableau I. 4 : Profil d'émission automobile en COV pour le parc roulant français en 2002 (Fontaine and Galloo, 2002)</i>	24
<i>Tableau I. 5 : Les 10 composés majoritaires du profil « évaporation essence » (cf. calcul en annexe 1)</i>	25
<i>Tableau I. 6: Les composés majoritaires du profil « gaz naturel » (Passant, 2002)</i>	26
<i>Tableau I. 7: Profil d'émission en HCNM pour le secteur « usage de solvants » (moyenne de 5 profils, cf. détail du calcul en annexe 2)</i>	27
<i>Tableau I. 8 : Constante de vitesse de réaction avec le radical OH et durée de vie atmosphérique des principaux HCNM</i>	34
<i>Tableau II. 1: Liste des HCNM mesurés dans le cadre du dispositif MERA</i>	75
<i>Tableau II. 2 : Détail du calcul de l'incertitude type sur la valeur du coefficient de réponse de l'éthane</i>	82
<i>Tableau III. 1: Taux de représentativité (%) des mesures d'HCNM et nombre total de données sur la période 1997-2006</i>	91
<i>Tableau III.2 : Statistiques descriptives des concentrations (ppb) en HCNM mesurées sur les trois sites MERA</i>	92
<i>Tableau III. 3 : Moyenne annuelle (ppb) en 2005 – Comparaison des sites MERA-EMEP avec d'autres sites EMEP</i>	102
<i>Tableau III. 4 : Concentrations en quelques HCNM mesurées (ppb) en zone rurale dans différents pays (tableau complet en Annexe 13)</i>	102
<i>Tableau III. 5 : Taux de changement (T) des émissions françaises de COVNM par secteur d'activité sur la période de 1997 à 2006</i>	104
<i>Tableau III. 6 : Moyennes de quelques ratios (ppb/ppb) obtenus sur les sites du dispositif MERA et d'autres sites ruraux relevés dans la littérature</i>	110
<i>Tableau III. 7 : Evolution du nombre de rétrotrajectoires par classe suivant les années ou les saisons – Données météorologiques associées aux différentes classes de rétrotrajectoires (Site de La Tardière)</i>	116
<i>Tableau III. 8 : Evolution du nombre de rétrotrajectoires par classe suivant les années ou les saisons – Données météorologiques associées aux différentes classes de rétrotrajectoires (Site de Peyrusse Vieille)</i>	120
<i>Tableau III. 9 : Evolution du nombre de rétrotrajectoires par classe suivant les années ou les saisons – Données météorologiques associées aux différentes classes de rétrotrajectoires (Site du Donon)</i> . 123	
<i>Tableau IV. 1 : Comparaison des incertitudes relatives S_{ij}/x_{ij} (%) sur les données d'entrée du PMF pour quelques espèces déterminées pour le site du Donon sur la période de 1997 à 2006 pour différents scénarios</i>	132

<i>Tableau IV. 2 : Comparaison des 6 facteurs modélisés par le PMF pour les 3 sites MERA. Le coefficient de corrélation (Pearson) est calculé en considérant les poids des 46 espèces pour chaque facteur.....</i>	<i>135</i>
<i>Tableau IV. 3 : Tendances des contributions relatives à la formation de l’ozone des facteurs modélisés par le PMF pour la période estivale et tendance sur la concentration en ozone moyenne mesurée pendant la phase de prélèvement des HCNM.....</i>	<i>147</i>
<i>Tableau IV. 4 : Corrélations entre le profil des facteurs modélisés par le PMF à partir de la base de données du Donon sur la période 1997-2006 et les profils modélisés pour des variantes de cette même base.....</i>	<i>149</i>
<i>Tableau IV. 5 : Coefficients de corrélation calculés sur les poids des facteurs modélisés pour différents scénarios de calcul d’incertitude</i>	<i>152</i>
<i>Tableau V. 1 : Détermination de la classe de temps de remontée des rétrotrajectoires à partir de l’âge estimé de la masse d’air.....</i>	<i>160</i>
<i>Tableau V. 2 : Ratios moyens (B/A) déterminés entre les concentrations de l’espèce B et les concentrations de l’espèce A, sur deux sites urbains, sur l’année, l’hiver (de octobre à mars) ou l’été (d’avril à septembre).....</i>	<i>161</i>
<i>Tableau V. 3 : Coefficients de corrélation entre les contributions modélisés du facteur « évaporation de carburants » par les modèles CF et CF⁺ et les émissions européennes de l’année 2006 pour la somme des secteurs « distribution & extraction de fuels fossiles » (S5) et « transport routier » (S7).</i>	<i>165</i>
<i>Tableau V. 4 : Coefficients de corrélation entre les contributions modélisés du facteur « chauffage résidentiel » par les modèles CF et CF⁺ et les émissions européennes de l’année 2006 pour le secteur « combustions non industrielles » (S2).....</i>	<i>168</i>
<i>Tableau V. 5 : Coefficients de corrélation entre les contributions modélisés du facteur « échappement automobile » par les modèles CF et CF⁺ et les émissions européennes de l’année 2006 pour le secteur « transport routier » (S7).</i>	<i>170</i>
<i>Tableau V. 6 : Impact de la réduction de 15% des émissions en COVNM de différents pays sur le SOMO35 moyen en France déterminé à partir des données d’émissions et météorologiques de l’année 2006 (en ppb.jours).</i>	<i>172</i>

2 Liste des figures

Figure I. 1 : Schéma simplifié de la méthodologie d'inventaire. (Bouscaren and Leygonie, 1989).....	18
Figure I. 2 : Evolution des émissions de COVNM en France de 1997 à 2006 (source EMEP).....	21
Figure I. 3 : Emissions de COVNM dans l'air en 2006, par secteur d'activité, en France et dans les pays limitrophes (Source EMEP).....	22
Figure I. 4 : Formation de l'ozone en présence de COV.	30
Figure I. 5 : Schéma des différents flux intercontinentaux de polluants pour l'hémisphère nord - Flèches oranges, transport dans la troposphère libre, flèches blanches transport dans la CLA (Forster et al., 2005).....	38
Figure I. 6 : Analyse des contributions de facteurs deux à deux – a) bord de nuage parallèle, rotation considérée bonne b) bord de nuage oblique, rotation à optimiser.....	47
Figure I. 7 : Représentation graphique de Q, IM et IS en fonction du nombre de facteurs – Détermination du nombre de facteur optimal	50
Figure I. 8 : Exemple de calcul des probabilités de temps de résidence d'après la méthode RTA.....	57
Figure I. 9 : Exemple de calcul des concentrations suivant la méthode CF.....	60
Figure I. 10 : Exemple de calcul des nouvelles concentrations affectées aux points de trajectoire dans le modèle RCF.....	61
Figure II. 1 : Situation géographique des sites du dispositif MERA (o) et sites concernés par les mesures d'HCNM (★).....	67
Figure II. 2 : Environnement du site du Donon et cartographie des principaux émetteurs de COVNM dans l'air (Symbole de taille proportionnel aux quantités émises en 2004).	68
Figure II. 3 : Environnement du site de La Tardière et cartographie des principaux émetteurs de COVNM dans l'air (Symbole de taille proportionnelle aux quantités émises en 2004).	69
Figure II. 4 : Situation du site de La Tardière – Les points 1,2 et 3 localisent des stations de distribution de carburants.....	69
Figure II. 5 : Environnement du site de Peyrusse Vieille et cartographie des principaux émetteurs de COVNM dans l'air (Symbole de taille proportionnelle aux quantités émises en 2004).	70
Figure II. 6 : Photo et schéma fluide du système de prélèvement AVOCS.....	72
Figure II. 7 : 1 ^{er} étape de séparation lors de l'analyse des HCNM.....	74
Figure II. 8 : 2 nd étape de séparation lors de l'analyse des HCNM.....	74
Figure II. 9 : Diagramme des causes-effets des différentes sources d'incertitude de la méthode de mesure des HCNM sur le dispositif MERA	79
Figure II. 10 : Contribution proportionnelle à la concentration (s_1) de l'incertitude de mesure des espèces mesurées sur les sites MERA – Histogramme de la répartition des variances des différentes composantes de l'incertitude.....	87
Figure III. 1: Distribution des valeurs et graphique de log-normalité pour les concentrations en acétylène mesurées sur le site du Donon.....	90
Figure III. 2 : Pourcentages moyens représentatifs des familles d'HCNM (ppb/ppb) pour les trois sites sur la période commune 2002-2006.....	93
Figure III. 3 : Classement des espèces prépondérantes suivant la médiane des concentrations observées (ppb) sur la période 2002-2006.....	94
Figure III. 4 : Profils saisonniers des concentrations en éthane, acétylène, benzène et propène pour les trois sites sur la période de 2002 à 2006	95

Figure III. 5 : Profils saisonniers de l'isoprène, du cyclopentène et du 1,2,3-triméthylbenzène sur la période 2002-2006	97
Figure III. 6 : Concentration moyenne en équivalent-propène (ppb) des espèces prépondérantes sur la période 2002-2006 pour les mois d'avril à septembre.....	99
Figure III. 7 : Comparatif des teneurs moyennes mesurées des principaux HCNM sur différents types de sites en France en 2002.....	100
Figure III. 8 : Situation géographique de quelques autres sites EMEP (▲) et des sites MERA-EMEP (★).....	101
Figure III. 9 : Evolutions chronologiques de moyennes annuelles des concentrations en HCNM (ppb) pour les trois sites - Représentation du taux de changement (T) et de la droite de tendance (de pente le coefficient de Sen Q) pour les données du site du Donon.....	104
Figure III. 10 : Variations des teneurs en isoprène au Donon en fonction de la température (1997-2006).....	106
Figure III. 11 : Suivi chronologique de la température ambiante moyenne durant les prélèvements d'HCNM au Donon.....	106
Figure III. 12 : Tracé de la concentration en HCNM en fonction de la concentration en acétylène. Les cercles gris représentent les données hivernales et les cercles noirs les données estivales.	108
Figure III. 13 : Variation de ln(butane/éthane) en fonction de ln(propane/éthane) pour les trois sites MERA sur la période 2002-2006.....	112
Figure III. 14 : Comparaison des zones graphiques couvertes par les nuages de points avec des données de la littérature.....	113
Figure III. 15 : Rétrotrajectoires moyennes représentant les 5 classes obtenues pour La Tardière de 2002 à 2006 (Taux de représentativité des classes, N=424).....	115
Figure III. 16 : Concentrations moyennes (ppb) et intervalles de confiance (95%) observés pour l'éthane, l'acétylène et l'isoprène à La Tardière de 2002 à 2006 en fonction des classes de rétrotrajectoires de masses d'air	117
Figure III. 17 : Moyennes et intervalles de confiance (95%) des ratios propène/acétylène et isopentane/acétylène observés à La Tardière de 2002 à 2006 en fonction des classes de rétrotrajectoires de masses d'air.	117
Figure III. 18 : Représentation de l'âge photochimique des masses d'air par le calcul des ratios d'alcane suivant les classes de rétrotrajectoires pour le site de La Tardière sur la période de 2002 à 2006.....	118
Figure III. 19 : Rétrotrajectoires moyennes représentant les 4 classes obtenues pour Peyrusse Vieille de 2000 à 2006 (Taux de représentativité des classes, N=396).....	119
Figure III. 20: Concentrations moyennes (ppb) et intervalles de confiance (95%) observés pour l'éthane et l'isoprène à Peyrusse Vieille de 2000 à 2006 en fonction des classes de rétrotrajectoires de masses d'air.....	120
Figure III. 21 : Moyennes et intervalles de confiance (95%) des ratios propène/acétylène et benzène/acétylène observés à Peyrusse Vieille de 2000 à 2006 en fonction des classes de rétrotrajectoires de masses d'air	121
Figure III. 22 : Représentation de l'âge photochimique des masses d'air par le calcul des ratios d'alcane suivant les classes de rétrotrajectoires pour le site de Peyrusse Vieille pour la période de 2000 à 2006.....	121
Figure III. 23 : Rétrotrajectoires moyennes représentant les 4 classes obtenues pour Donon de 1997 à 2006 (Taux de représentativité des classes, N=839).....	122
Figure III. 24 : Concentrations moyennes (ppb) et intervalles de confiance (95%) observés pour l'éthane, l'acétylène et l'isoprène au Donon de 1997 à 2006 en fonction des classes de rétrotrajectoires de masses d'air	123

Figure III. 25 : Moyennes et intervalles de confiance (95%) des ratios propène/acétylène et isopentane/acétylène observés au Donon de 1997 à 2006 en fonction des classes de rétrotrajectoires de masses d'air.....	124
Figure III. 26 : Représentation de l'âge photochimique des masses d'air par le calcul des ratios d'alcanes suivant les classes de rétrotrajectoires pour le site du Donon pour la période de 1997 à 2006.....	124
Figure IV. 1 : Logigramme représentant la méthodologie d'application du PMF pour cette étude ..	133
Figure IV. 2 : (à gauche) Composition normalisée du profil de source « évaporation de carburants » modélisé pour les trois sites et profil de source d'émission associé - (à droite) Boîtes à moustaches mensuelles des contributions des facteurs modélisés (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	135
Figure IV. 3 : Fonction de Probabilité Conditionnelle (CPF) représentant, par secteur de vent, la probabilité de dépassement du 75 ^{ème} percentile des contributions du facteur « évaporation de carburants »	135
Figure IV. 4 : (à gauche) Composition normalisée du profil de sources « chauffage résidentiel » modélisé pour les trois sites et profil de source d'émission associé - (à droite) Boîtes à moustaches mensuelles des contributions des facteurs modélisés (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	136
Figure IV. 5 : (à gauche) Composition normalisée du profil de source « échappement automobile » modélisé pour les trois sites et profil de source d'émission associé - (à droite) Boîtes à moustaches mensuelles des contributions des facteurs modélisés (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	137
Figure IV. 6 : (à gauche) Composition normalisée du profil de source « sources lointaines » modélisé pour les trois sites et profil de source d'émission associé - (à droite) Boîtes à moustaches mensuelles des contributions des facteurs modélisés (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).....	138
Figure IV. 7 : (à gauche) Composition normalisée du profil de source « biogénique » modélisé pour les trois sites et profil de source d'émission associé - (à droite) Boîtes à moustaches mensuelles des contributions des facteurs modélisés (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$).....	138
Figure IV. 8 : (à gauche) Composition normalisée des 6 ^{ème} profils de source modélisés pour les trois sites- (à droite) Boîtes à moustaches mensuelles des contributions des facteurs (en $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) Comparaison intersites des contributions.....	139
Figure IV. 9 : Fonction de Probabilité Conditionnelle (CPF) représentant, par secteur de vent, la probabilité de dépassement du 75 ^{ème} percentile des contributions du facteur « profil mixte ».....	140
Figure IV. 10 : Contributions relatives moyennes des facteurs modélisés et incertitudes associées, pour les trois sites MERA pour la période 2002-2006.....	140
Figure IV. 11 : (colonne de gauche) Rétrotrajectoires moyennes représentant les classes de rétrotrajectoires arrivant sur le site - (colonne de droite) Distribution des contributions de profils de sources modélisés par le PMF suivant les classes de rétrotrajectoires	143
Figure IV. 12 : Distribution des contributions relatives à la formation de l'ozone (h_{ik} en %) des différents facteurs modélisés par le PMF pour les trois sites en été (d'avril à septembre) pour la période 2002-2006	146
Figure IV. 13 : Evolution annuelle des contributions relatives à la formation de l'ozone (%) des facteurs modélisés par le PMF pour les trois sites en été (d'avril à septembre).	147
Figure IV. 14 : Evolution de la concentration moyenne en ozone mesurée pendant la période de prélèvement des HCNM, pour les trois sites MERA.....	148
Figure IV. 15 : Comparaison des contributions relatives des facteurs modélisés sur la période 2002-2006, en ne prenant en compte qu'une partie de la période de mesure (à gauche) - avec et sans prise en compte de valeurs extrêmes (à droite).....	150
Figure IV. 16 : Comparaison des contributions des facteurs modélisées à partir des données du Donon de 1997-2006, différenciées été/hiver ou non différenciées. Les barres surmontant les histogrammes représentent les incertitudes sur les contributions.....	151

<i>Figure IV. 17 : Contributions des profils modélisés pour le site du Donon sur la période de 1997-2006 en fonction des scénarios de calcul d'incertitude.</i>	<i>152</i>
<i>Figure V. 1 : Cartes des contributions modélisées par le modèle CF⁺ pour le facteur « évaporation de carburants » pour les trois sites pris séparément (a, b, c) et pour les trois sites combinés (d) pour la période de 2002 à 2006.....</i>	<i>163</i>
<i>Figure V. 2 : Cartes des contributions modélisées par le modèle CF⁺ (a) et par le modèle CF (b) pour le facteur « évaporation de carburants » pour les trois sites combinés sur la période 2002 à 2006..</i>	<i>164</i>
<i>Figure V. 3 : Carte européenne de la somme des émissions des secteurs « distribution & extraction de fuels fossiles » (S5) et « transport routier » (S7) pour l'année 2006 (Source EMEP).....</i>	<i>165</i>
<i>Figure V. 4 : Régions sources potentielles déterminées pour le butane (a) et le benzène (b) déterminées par application du modèle CF sur 4 mois de mesure sur le site de Jungfraujoch en Suisse (Legreid et al., 2008).....</i>	<i>166</i>
<i>Figure V. 5 : Carte européenne des émissions totales en COVNM pour l'année 2006 (Source EMEP)</i>	<i>166</i>
<i>Figure V. 6 : Tracé du logarithme des contributions modélisées (CF⁺) pour le facteur « évaporation de carburants » en fonction de la somme des secteurs «distribution & stockage de fuels fossiles» et « transport routier » (a) ou en fonction des émissions totales en COVNM (b).....</i>	<i>167</i>
<i>Figure V. 7 : Carte européennes des émissions du secteur « combustion non industrielle » pour l'année 2006 (Source EMEP).....</i>	<i>168</i>
<i>Figure V. 8 : Carte des contributions modélisées par le modèle CF⁺ (a) et par le modèle CF (b) pour le facteur « Chauffage résidentiel » pour les trois sites combinés par la période de 2002 à 2006</i>	<i>169</i>
<i>Figure V. 9 : Carte européennes des émissions du secteur « combustion non industrielle » pour l'année 2006 (Source EMEP).....</i>	<i>170</i>
<i>Figure V. 10 : Carte des contributions modélisées par le modèle CF⁺ (a) et par le modèle CF (b) pour le facteur « échappement automobile » pour les trois sites combinés pour la période de 2002 à 2006</i>	<i>171</i>
<i>Figure V. 11 : Impact d'une réduction de 15% des émissions de COVNM sur le SOMO35 (ppb. jours) déterminé à partir des données d'émissions et météorologiques de l'année 2006 (Source EMEP)...</i>	<i>173</i>
<i>Figure V. 12 : Carte modélisée par le modèle CF des contributions aux concentrations en ozone mesurées sur les 3 sites du dispositif MERA en période estivales de 2002 à 2006.....</i>	<i>174</i>
<i>Figure V. 13 : Carte des contributions modélisées par le modèle CF⁺ pour la somme des facteurs « évaporation de carburants » et « échappement automobile » pour les trois sites combinés pour les périodes estivales (d'avril à septembre) de 2002 à 2006.....</i>	<i>174</i>
<i>Figure V. 14 : Relation entre les contributions modélisées pour l'ozone et les contributions modélisées pour la somme des facteurs « évaporation de carburants » et « échappement automobile ».....</i>	<i>175</i>

ANNEXES

Liste des annexes

<i>Annexe 1 : Calcul détaillé du profil moyen « évaporation d'essence » - Contribution relative normalisée (%) des espèces (HCNM).....</i>	3
<i>Annexe 2 : Calcul détaillé du profil « usage de solvants » - Contribution relative normalisée (%) des espèces (HCNM).....</i>	3
<i>Annexe 3 : Constante de réaction avec le radical OH et temps de vie atmosphérique de certains HCNM</i>	4
<i>Annexe 4 : Les boîtes à moustaches</i>	5
<i>Annexe 5 : Les méthodes de régression.....</i>	6
<i>Annexe 6 : L'Analyse en Composantes Principales (ACP) (Saporta, 1990; Wilks, 1995)</i>	8
<i>Annexe 7 : Les méthodes de la classification</i>	12
<i>Annexe 8 : Programme de température de l'unité d'analyse - Profils chromatographiques d'un échantillon de la station de La Tardière</i>	14
<i>Annexe 9 : Résidus maximales obtenus lors du test de linéarité du dispositif analytique.....</i>	17
<i>Annexe 10 : Résultat d'un essai d'évaluation de l'effet mémoire sur le système analytique</i>	18
<i>Annexe 11 : Evolution de la concentration en HCNM (ppb) en fonction du temps entre le prélèvement et l'analyse pour trois prélèvements sur trois sites différents.....</i>	19
<i>Annexe 12 : Estimation de l'incertitude de reproductibilité de la méthode de mesure des 46 HCNM. 20</i>	
<i>Annexe 13 : Concentrations en HCNM mesurées (ppb) dans d'autres sites dans le monde.....</i>	21
<i>Annexe 14 : Tendances des concentrations moyennes annuelles en HCNM (ppb) calculées selon le modèle de Sen Mann-kendall</i>	22
<i>Annexe 15 : Moyenne annuelle des concentrations mesurées ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) sur différents types de sites en 2002.....</i>	23
<i>Annexe 16 : Classification des rétrotrajectoires du site de La Tardière - Variation du RSD (Residual Square Distance) interclasse en fonction du nombre de classes.....</i>	24
<i>Annexe 17 : Représentation des faisceaux de rétrotrajectoires (3jours) affectées à une classe et rétrotrajectoire moyenne de la classe – cas du site de La Tardière.....</i>	24
<i>Annexe 18 : Classification des rétrotrajectoires du site de Peyrusse Vieille - Variation du RSD (Residual Square Distance) interclasse en fonction du nombre de classes.....</i>	25
<i>Annexe 19 : Représentation des faisceaux de rétrotrajectoires (3jours) affectées à une classe et rétrotrajectoire moyenne de la classe – cas du site de Peyrusse Vieille.....</i>	25
<i>Annexe 20 : Classification des rétrotrajectoires du site du Donon - Variation du RSD (Residual Square Distance) interclasse en fonction du nombre de classes.....</i>	26
<i>Annexe 21 : Représentation des faisceaux de rétrotrajectoires (3jours) affectées à une classe et rétrotrajectoire moyenne de la classe – cas du site du Donon.....</i>	26
<i>Annexe 22 : Indicateurs qualité des résultats du modèle PMF appliqué aux trois sites du dispositif MERA</i>	27
<i>Annexe 23 : Indicateurs qualité des résultats du modèle PMF appliqué aux mesures du site du Donon pour l'étude de sensibilité concernant les valeurs extrêmes et la saisonnalité des données</i>	28
<i>Annexe 24 : Indicateurs qualité des résultats du modèle PMF appliqué aux mesures du site du Donon pour l'étude de sensibilité en fonction du scénario utilisé pour le calcul d'incertitude</i>	28
<i>Annexe 25 : Valeurs de POCP (Photochemical Ozone Creation Potential) et de MIR (Maximum d'Indice de Réactivité) par espèce</i>	29
<i>Annexe 26 : Article soumis et révisé en décembre 2008 dans la revue Atmospheric Environment</i>	30

Annexe 1 : Calcul détaillé du profil moyen « évaporation d'essence » - Contribution relative normalisée (%) des espèces (HCNM)

Composé	Hellen	Hellen	Scheff	Fujita	Speciate	Scheff	Harley	Duffy	Duffy	moyenne	Ecart-type
	Helsinki, Finlande	Helsinki, Finlande	Michigan, USA	San Francisco, USA	USA	Chicago, USA	Californie, USA	Australie	Australie		
	2003	2003	1996	1995		1993	1992	1999	1999		
1,3-butadiène	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,22	0,11	0,04	0,08
1-butène	1,14	1,10	0,00	0,51	0,00	0,00	1,64	1,09	0,80	0,70	0,60
1-pentène	0,00	0,00	2,67	2,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	1,10
acétylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,01	0,04
cis-2-butène	0,00	0,00	1,63	1,36	4,11	0,00	1,77	0,00	0,00	0,98	1,40
cis-2-pentène	0,00	0,00	1,67	2,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,93
éthane	0,00	1,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,33	0,23	0,21	0,36
éthylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,23	0,04	0,08
isobutane	9,09	8,79	6,81	3,82	21,46	14,55	14,38	20,57	10,76	12,25	6,01
isopentane	15,91	12,09	33,61	40,99	27,05	34,09	28,12	23,18	21,28	26,26	9,21
isoprène	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,11	0,11	0,05	0,09
n-butane	50,00	63,74	29,73	16,76	43,52	32,79	37,83	29,82	18,08	35,81	15,02
n-pentane	9,09	3,30	11,54	13,63	0,00	14,33	7,94	7,94	9,38	8,57	4,62
propane	3,41	5,49	1,20	0,84	0,00	0,42	2,65	10,88	5,61	3,39	3,49
propène	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,11	0,11	0,03	0,05
trans-2-butène	2,27	2,20	2,18	1,36	0,00	0,00	1,39	1,20	0,92	1,28	0,87
trans-2-pentène	1,14	0,00	3,05	4,55	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	1,68
1,2,3-triméthylbenzène	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,03	0,06
1,2,4-triméthylbenzène	0,00	0,00	0,08	0,60	0,00	0,00	0,38	0,11	1,83	0,33	0,60
1,3,5-triméthylbenzène	0,00	0,00	0,03	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,08	0,16
1-hexène	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,02
benzène	1,14	0,00	0,98	1,51	1,30	0,54	0,88	0,98	5,72	1,45	1,66
éthylbenzène	0,00	0,00	0,13	0,36	0,13	0,04	0,00	0,11	1,26	0,22	0,40
méta+para-xylène	1,14	1,10	0,39	1,14	0,00	0,04	0,13	0,54	5,61	1,12	1,75
n-heptane	0,00	0,00	0,28	0,57	0,00	0,00	0,25	0,11	0,46	0,18	0,22
n-hexane	2,27	0,00	2,21	2,64	2,37	2,17	1,39	0,87	2,29	1,80	0,87
n-octane	0,00	0,00	0,05	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,04	0,08
ortho-xylène	0,00	0,00	0,13	0,43	0,00	0,04	0,00	0,22	1,83	0,29	0,59
toluène	3,41	1,10	1,66	3,38	0,00	0,98	0,88	1,52	12,59	2,84	3,83

Annexe 2 : Calcul détaillé du profil « usage de solvants » - Contribution relative normalisée (%) des espèces (HCNM)

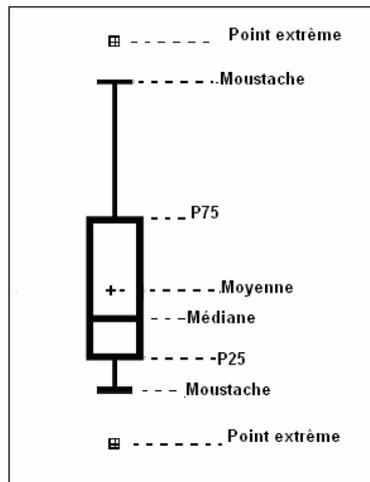
Composé	Lawrimore	Fujita	Fujita	Scheff	Scheff	moyenne	écart-type
	North Carolina, USA	Californie, USA	Texas, USA et Mexico	Michigan, USA	Chicago, USA		
	1997	1995	2001	1996	1993		
1,2,4-triméthylbenzène	0,00	0,00	20,77	0,00	0,00	4,15	9,29
1,3,5-triméthylbenzène	0,00	0,00	7,73	0,00	0,00	1,55	3,45
benzène	0,00	0,00	0,00	0,26	0,28	0,11	0,15
éthylbenzène	1,16	13,12	7,13	1,32	1,45	4,83	5,27
méta+para-xylène	8,04	7,93	28,74	7,81	8,38	12,18	9,26
n-heptane	0,00	0,00	2,93	6,49	0,00	1,88	2,87
n-hexane	0,00	63,17	0,00	0,00	0,00	12,63	28,25
n-octane	0,00	0,00	6,42	0,00	0,00	1,28	2,87
ortho-xylène	9,59	0,00	13,40	8,37	8,90	8,05	4,91
toluène	81,21	15,78	12,89	75,75	81,00	53,33	35,68

Annexe 3 : Constante de réaction avec le radical OH et temps de vie atmosphérique de certains HCNM

Espèces	K_{OH} ($10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) Atkinson and Arey (2003)	Durée de vie (Jours) [OH]= $1 \cdot 10^6$ molécules. cm^{-3}
isoprène	100.00	0.12
cyclopentène	67.00	0.17
trans2pentène	67.00	0.17
13butadiène	66.60	0.17
cis2pentène	65.00	0.18
trans2butène	64.00	0.18
135triméthylbenzène	56.70	0.20
cis2butène	56.40	0.21
isobutène	51.40	0.23
1-hexène	37.00	0.31
124triméthylbenzène	32.50	0.36
3méthyl1butène	31.80	0.36
1-butène	31.40	0.37
propène	26.30	0.44
mpxylènes	23.10	0.50
123triméthylbenzène	21.70	0.53
o-xylène	13.60	0.85
éthylène	8.52	1.36
octane	8.11	1.43
1butyne	8.00	1.45
ethylbenzène	7.00	1.65
cyclohexane	6.97	1.66
heptane	6.76	1.71
isohéptan	6.76	1.71
propyne	5.90	1.96
23diméthylbutane	5.78	2.00
toluène	5.63	2.06
hexane	5.61	2.06
2méthylpentane	5.20	2.23
3méthylpentane	5.20	2.23
24diméthylpentane	4.77	2.43
223triméthylbutane	3.81	3.04
pentane	3.80	3.05
isopentan	3.60	3.22
isooctane	3.34	3.47
butane	2.36	4.90
22diméthylbutane	2.23	5.19
isobutane	2.12	5.46
benzène	1.22	9.49
propane	1.09	10.62
acétylène	0.90	12.86
22diméthylpropane	0.83	13.94
éthane	0.25	46.30

Annexe 4 : Les boîtes à moustaches

Les boîtes à moustaches qui sont des représentations graphiques permettant de réunir sur un même tracé plusieurs caractéristiques pour un jeu de variables numériques. La boîte à moustache se présente sous la forme d'un rectangle représentant les valeurs comprises entre le 25^{ème} percentile (P25) et le 75^{ème} percentile (P75) de l'ensemble des données. Les moustaches, segments issus de la boîte, s'étirent jusqu'à 1,5 fois l'espace interquartile. Une croix représente la moyenne arithmétique des données et le segment qui partage la boîte symbolise la médiane. Enfin les points hors des moustaches sont appelés points extrêmes.



Signification de la représentation d'une boîte à moustaches

Annexe 5 : Les méthodes de régression

Pour mettre en évidence des relations entre deux séries d'observations, **la régression** pourra être utilisée. **La méthode des moindres carrés** permet d'établir une relation linéaire de la forme : $y = b_0 + b_1x$. La méthode des moindres carrés consiste à chercher les valeurs des paramètres b_0 et b_1 qui rendent minimale la somme des carrés des écarts résiduels (SS_r : Sum of Squared residuals) entre les valeurs observées y_i et les valeurs calculées d' y :

$$SS_r = \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{y}_i)^2$$

où n est le nombre de points et $\hat{y}_i = b_0 + b_1x_i$

$$\text{d'où } SS_r = \sum_{i=1}^N (y_i - b_0 - b_1x_i)^2 = \phi(b_0, b_1)$$

En annulant la dérivé de SS_r , la pente b_1 et l'ordonnée à l'origine b_0 de la droite de régression sont exprimées :

$$b_0 = \frac{\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i x_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2} \quad \text{et} \quad b_1 = \frac{N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i}{N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2}$$

Il faut noter que La régression est une méthode très influencée par les valeurs extrêmes du nuage de points.

Le **coefficient de détermination R^2** représente la part des variations de y qui est « expliquée » par x . Il est donné par la relation suivante :

$$R^2 = \left(\frac{Cov(x, y)}{\sqrt{Var(x)Var(y)}} \right)^2$$

Le coefficient de corrélation R (ou coefficient de corrélation de Bravais-Pearson) mesure l'association linéaire entre x et y . Il est affecté du signe + ou - selon que la pente de la droite (b_1) est positive ou négative. R est toujours compris entre -1 et 1,

Un coefficient de corrélation proche de 1 ne signifie pas toujours qu'il existe une relation de cause à effet entre les deux variables. La corrélation peut être liée à une troisième variable, qui agit de manière indépendante sur les deux premières. De même, un faible coefficient de corrélation ne signifie pas forcément l'indépendance des deux caractères. Il se peut que la relation entre ces deux caractères soit non linéaire.

La Régression multiple est définie comme un outil permettant d'étudier et de mesurer la relation existant entre une variable Y , dite variable expliquée, et d'autres variables X_i , dites variables explicatives.

la relation peut s'écrire :

$$Y_x = B_0 + B_1X_{1a} + B_2X_{2a} + \dots + B_pX_{pa} + d_a$$

où d_a représente le résidu.

La somme des produits des écarts aux moyennes SPE et la somme des carrés des écarts à la moyenne SCE s'écrivent :

$$SPE = \left(\sum_{i=1}^N x_i y_i - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right) \left(\sum_{i=1}^N y_i \right) \right)$$

$$SCE = \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 - \frac{1}{N} \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right)$$

Pour exemple, dans le cas de deux variables explicatives, l'équation recherchée est de la forme :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2$$

où y est la variable à expliquer et X_1 et X_2 les variables explicatives. Les coefficients de régression partielle b_1 et b_2 sont donnés par :

$$b_1 = \frac{SPE_{(x_1y)}SCE_{(x_2)} - SPE_{(x_1x_2)}SPE_{(x_2y)}}{SCE_{(x_1)}SCE_{(x_2)} - SPE^2_{(x_1x_2)}} \quad \text{et} \quad b_2 = \frac{SPE_{(x_2y)}SCE_{(x_1)} - SPE_{(x_1x_2)}SPE_{(x_1y)}}{SCE_{(x_1)}SCE_{(x_2)} - SPE^2_{(x_1x_2)}}$$

L'ordonnée à l'origine est déterminée par la relation :

$$b_0 = \bar{Y} - b_1 \bar{X}_1 - b_2 \bar{X}_2$$

et le coefficient de corrélation multiple est de la forme suivante :

$$r = \sqrt{1 - \frac{SCE_{yx}}{SCE_y}}$$

Annexe 6 : L'Analyse en Composantes Principales (ACP) (Saporta, 1990; Wilks, 1995)

Un jeu de données comportant la mesure de m polluants pour n échantillons peut s'écrire sous forme matricielle : $X = x_{i,j}$ avec $1 < i < n$ et $1 < j < m$. Soit \vec{e}_i le vecteur représentant la $i^{\text{ème}}$ observation ou $i^{\text{ème}}$ ligne de la matrice X . Soit \vec{X}_i , le vecteur représentant la $j^{\text{ème}}$ variable ou $j^{\text{ème}}$ colonne de la matrice X . La matrice X représente les coordonnées d'un nuage de n points dans un espace à m dimensions défini par les vecteurs \vec{X}_i .

La variance d'un nuage de points

La variance totale d'un nuage de points s'écrit :

$$v = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \|e_i - e_g\|^2 \quad (\text{Eq. 75})$$

e_i est le vecteur de l'observation i .

e_g est le vecteur du centre d'inertie du nuage de points.

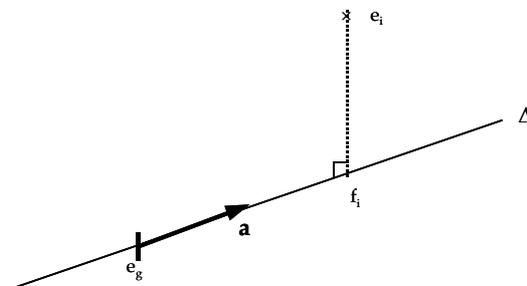
n est le nombre de points du nuage.

Considérons un axe Δ engendré par le vecteur unitaire \vec{a} et passant par le centre d'inertie du nuage de points, en définissant f_i , la projection orthogonale de l'observation e_i sur Δ , la variance totale peut se décomposer de la façon suivante :

$$v = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \|e_i - f_i\|^2 + \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \|f_i - e_g\|^2 \quad (\text{Eq. 76})$$

$\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \|f_i - e_g\|^2$ représente la part de variance totale projetée sur la droite.

Ajuster la droite Δ au nuage de points revient à chercher la droite qui décrit le mieux les directions qui le structurent. Le critère d'ajustement des moindres carrés vise à minimiser la distance au carré entre les points et la droite ou à maximiser la variance du nuage de points projetée sur la droite Δ .



Projection orthogonale de e_i sur l'axe Δ (d'après Saporta, 1990).

Centrage et réduction des variables

Le centrage et la réduction des variables constituent généralement une première étape à la mise en œuvre d'une ACP. Les variables observées sont redimensionnées de façon à ce que leurs moyennes soient égales à zéro et leurs normes égales à 1. La relation entre les concentrations $x_{i,j}$ et les concentrations centrées-réduites $z_{i,j}$ s'écrit :

$$z_{i,j} = \frac{x_{i,j} - \bar{x}_j}{\sigma_j} \quad (\text{Eq. 77})$$

\bar{x}_j est la moyenne de la variable j.

σ_j est l'écart-type de la variable j.

Le centrage place le centre de gravité du nuage d'observations à l'origine du système de coordonnées. La réduction permet d'harmoniser le poids de variables dont les tailles ou les unités sont différentes.

Réduction de l'espace de représentation

Les observations sont initialement représentées dans l'espace des variables à m dimensions. Le but d'une ACP est d'exprimer la plus grande part possible de l'inertie totale des observations avec un nombre réduit de vecteurs appelés composantes principales. Ces composantes principales sont des combinaisons linéaires des variables initiales.

Le choix du nouveau système d'axes est réalisé selon les critères suivants :

- la part de variance projetée sur la première composante doit être maximale,
- la seconde composante doit être orthogonale à la première et la part de variance résiduelle du nuage de points projetée sur le plan formé par les deux composantes doit être maximale,
- la $i^{\text{ème}}$ composante doit être orthogonale à toutes celles qui la précèdent et la variance projetée dans l'espace formé par les i composantes doit être maximale.
-

Le calcul des composantes principales peut être déduit à l'aide d'une décomposition en valeurs singulières de la matrice X. A chaque valeur singulière est associée un vecteur propre qui correspond à une composante. Les coordonnées des observations peuvent être décrites dans le nouveau repère formé par les composantes :

$$X - M = P A^T \quad (\text{Eq. 78})$$

Avec :

- X, matrice de dimension (n×m), représente les coordonnées des observations dans le repère initial

- M , matrice de dimension $(n \times m)$, représente la moyenne des variables. La $j^{\text{ème}}$ colonne de la matrice est un vecteur de dimension n dont les coordonnées sont égales à $\overline{X_j}$. Dans le cas de variables centrées, cette matrice M est nulle.
- A^T est la transposée de A . A , matrice de dimension $(m \times m)$ (matrice des Poids), représente les coordonnées des composantes P_j dans le repère formé par les variables X_j ,
- P , matrice de dimension $(n \times m)$ (matrice des scores), représente les coordonnées des observations dans le nouveau repère formé par les composantes P_j .

Chaque valeur propre λ_i exprime la part de variance du nuage de points portée par la composante i . Les composantes dont la valeur propre est faible sont jugées peu intéressantes car portant une faible quantité d'informations. Elles ne sont pas prises en compte dans l'ACP.

Les observations sont alors représentées dans un espace à p dimensions correspondant à p composantes principales ($p < m$) :

$$X - M = {}_pP {}_pA^T + {}_pE \quad (\text{Eq. 79})$$

- ${}_pP$ est la matrice de dimension $(n \times p)$ obtenue en sélectionnant les p premières colonnes de P ,
- ${}_pA$ est la matrice de dimension $(m \times p)$ obtenue en sélectionnant les p premières colonnes de A ,
- ${}_pE$ est la matrice de dimension $(n \times m)$ contenant la partie de l'inertie des observations non projetées dans l'espace engendré par les composantes principales. Elle dépend du nombre de composantes principales retenues.

Rotation (Kaiser, 1958)

Pour faciliter l'interprétation des composantes principales, il est souvent nécessaire d'exécuter une rotation sur la solution retenue. Dans le cas d'une rotation orthogonale, l'équation (3) devient :

$$X - M = {}_pP (TT^T) {}_pA^T + {}_pE \quad (\text{Eq. 80})$$

T est une matrice telle $T^T T = T T^T = I$ (matrice identité)

Si on pose : ${}_pP^R = {}_pP T$ et ${}_pA^R = {}_pA T$, on obtient :

$$X - M = {}_pP^R ({}_pA^R)^T + {}_pE \quad (\text{Eq. 81})$$

- ${}_pA^R$ représente la matrice des coordonnées des composantes principales après rotation dans l'espace des variables X_j . La rotation orthogonale conserve l'orthogonalité entre les facteurs.
- ${}_pP^R$ représente les coordonnées des observations dans le repère formé par les composantes principales après rotation

La rotation la plus utilisée est la rotation Varimax. Elle maximise la somme $\sum v(a_{i,j})^2$ qui est la variance des termes au carré de la colonne j de la matrice ${}_pA^R$. Cette rotation permet d'obtenir des composantes principales très corrélées avec certaines variables et peu corrélées avec d'autres.

Annexe 7 : Les méthodes de la classification

Le principe de la classification est de grouper des observations semblables en classe. Le but est d'obtenir des classes de telle sorte que la variance des observations intra classe soit le plus petite possible et la variance inter classes soit maximale.

En imaginant chaque observation comme un point dans un espace à p dimensions (Variables), les classes peuvent être décrites comme des régions avec de fortes densité de points séparées par des régions de faibles densités. Mathématiquement, le critère de similarité entre les points sera associé à la notion de distance. La distance la plus communément utilisée est la distance euclidienne définie comme suit entre deux observations i et j dans un espace à p dimensions :

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^p (x_{ik} - x_{jk})^2}$$

Cette distance peut être dominée par des variables de gamme de variation différentes. C'est pourquoi il est recommandé de standardiser les variables avant le calcul de cette distance.

Deux types de classification peuvent être distingués : la classification hiérarchique et la classification par partition (dite non hiérarchique).

La classification hiérarchique

La classification hiérarchique consiste en une succession de divisions ou de fusions de classes. Dans ce type de classification, l'observation est affectée à une classe de manière irrévocable. Le plus couramment, les méthodes par agglomération sont utilisées. Il s'agit de démarrer par une classe par objet puis de regrouper les classes jusqu'à ce que tous les objets constituent une seule classe.

Ce type de classification se décline en plusieurs méthodes suivant leur mode de calcul. La méthode « single linkage » détermine la distance entre classe par la distance entre les objets les plus proches. La méthode « complete linkage » considérera la distance entre les objets les plus éloignés. La méthode « average linkage » tend à minimiser la distance moyenne entre toutes les paires d'objets. Celle-ci est robuste et permet d'obtenir des classes assez homogènes. La méthode « centroid » calcule la distance entre les centres de gravité des deux classes. Cette méthode tend à produire des classes très hétérogènes. Enfin, la méthode de Ward s'appuie sur la variance des distances intra classe. Cette technique tend à grouper les

classes avec peu d'objets pour aboutir à des classes de même effectif, elle est très sensible aux points extrêmes.

La méthode de classification hiérarchique se fait sans connaissance à priori du nombre de classes. Le nombre optimal de classe est déterminé graphiquement à partir du dendrogramme qui représente la hiérarchie des classes et les distances entre classe.

La classification par partition (dite non hiérarchique)

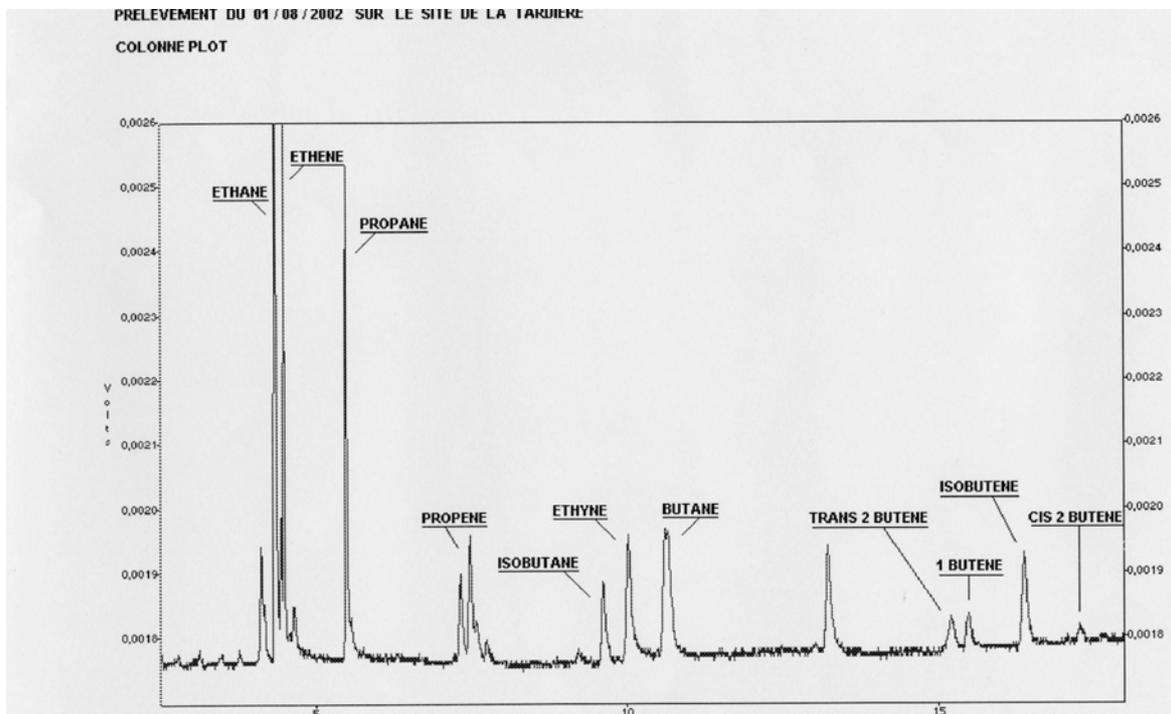
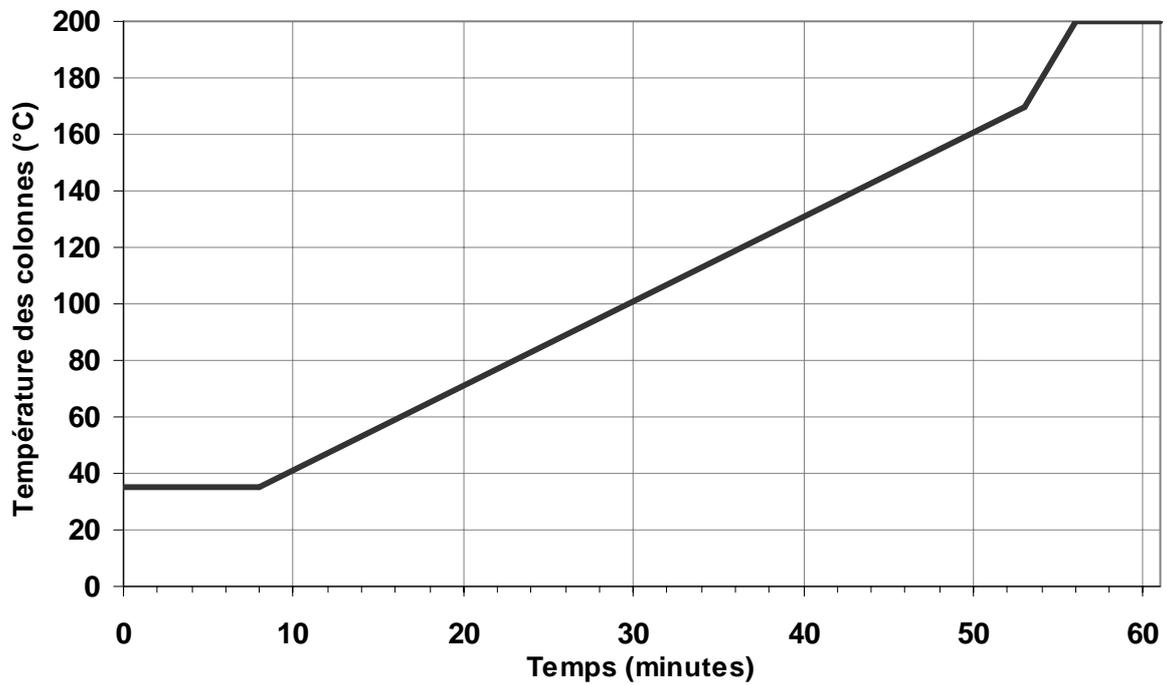
Cette technique classe les objets, en partition homogène, en optimisant la distance intra classe (minimale) et inter classe (maximale). Le nombre de classes est fixé au préalable. Contrairement à la classification hiérarchique l'affectation d'un objet à une classe n'est pas irrévocable. Dans ce type de classification, un algorithme de réaffectation améliore progressivement la qualité des classes.

L'algorithme de partitionnement le plus utilisé est la méthode « K-means » déclinée en méthode des centres mobiles et méthode des nuées dynamiques. Cet algorithme affecte chaque objet à l'un des k (k défini au préalable) centres de gravité le plus proche (par exemple : distance euclidienne minimale). A la première itération, ces centres sont pris aléatoirement parmi les objets. Il en résulte k classes. Les centres des classes sont alors recalculés (centres mobiles). Les objets sont ensuite réaffectés, si nécessaire, suivant leur distance aux nouveaux centres. Le calcul se poursuit jusqu'à ce que les centres varient peu.

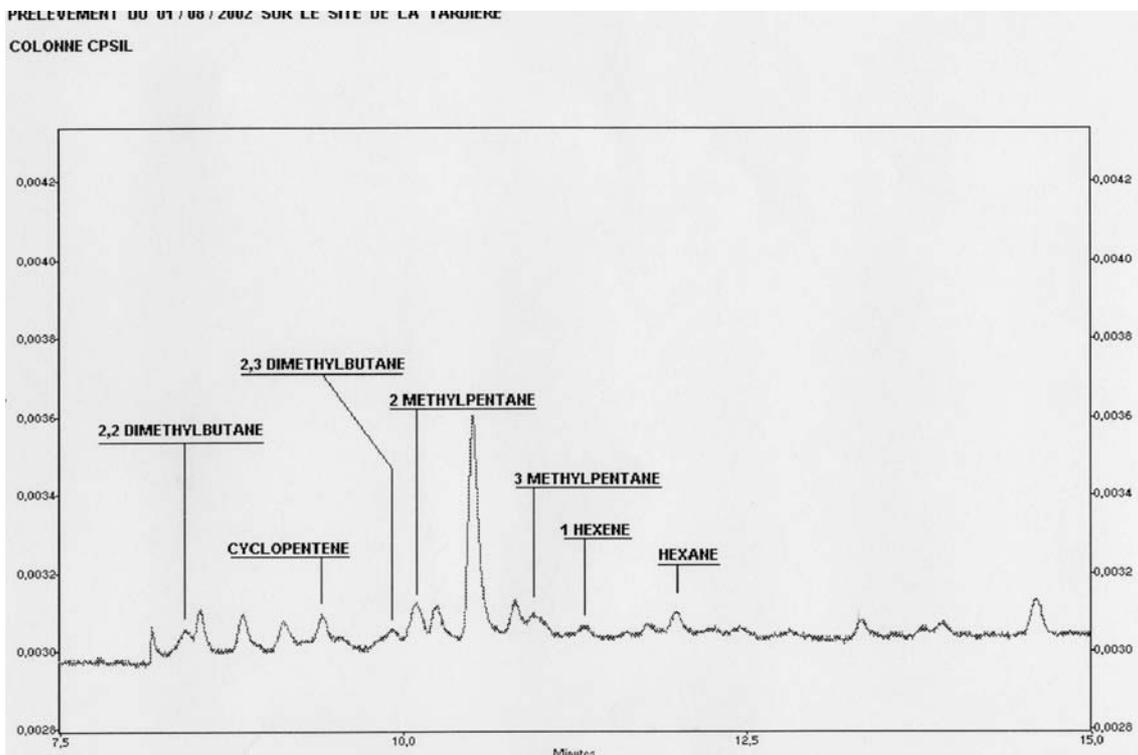
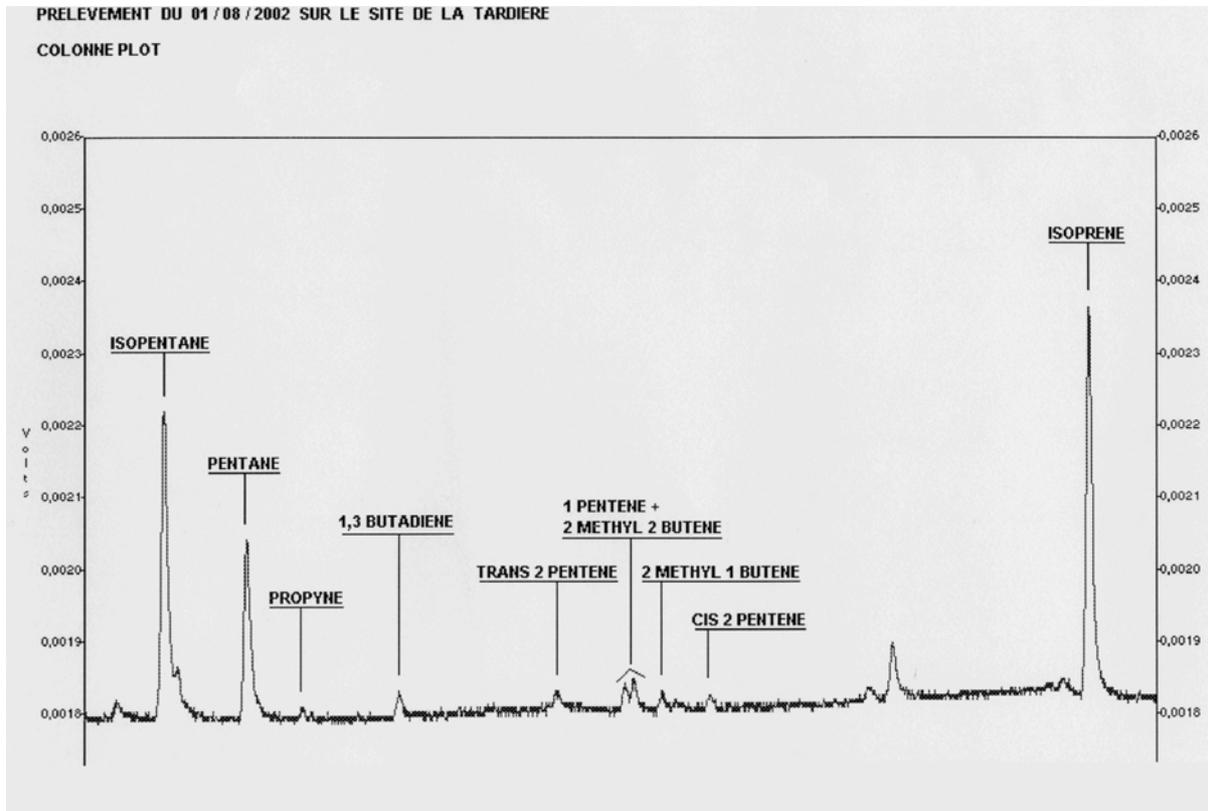
Le principe d'itération de la méthode par nuées dynamiques est le même sauf que le représentant de la classe n'est pas le centre de gravité mais un ensemble d'individus (noyau) issu, par exemple, d'une classification préalable sur un échantillon d'objet ou d'une connaissance à priori d'éléments du résultat final.

La classification par partition est robuste. Elle permet de classer un grand nombre d'individus. La difficulté réside dans le choix du nombre de classes.

Annexe 8 : Programme de température de l'unité d'analyse - Profils chromatographiques d'un échantillon de la station de La Tardière

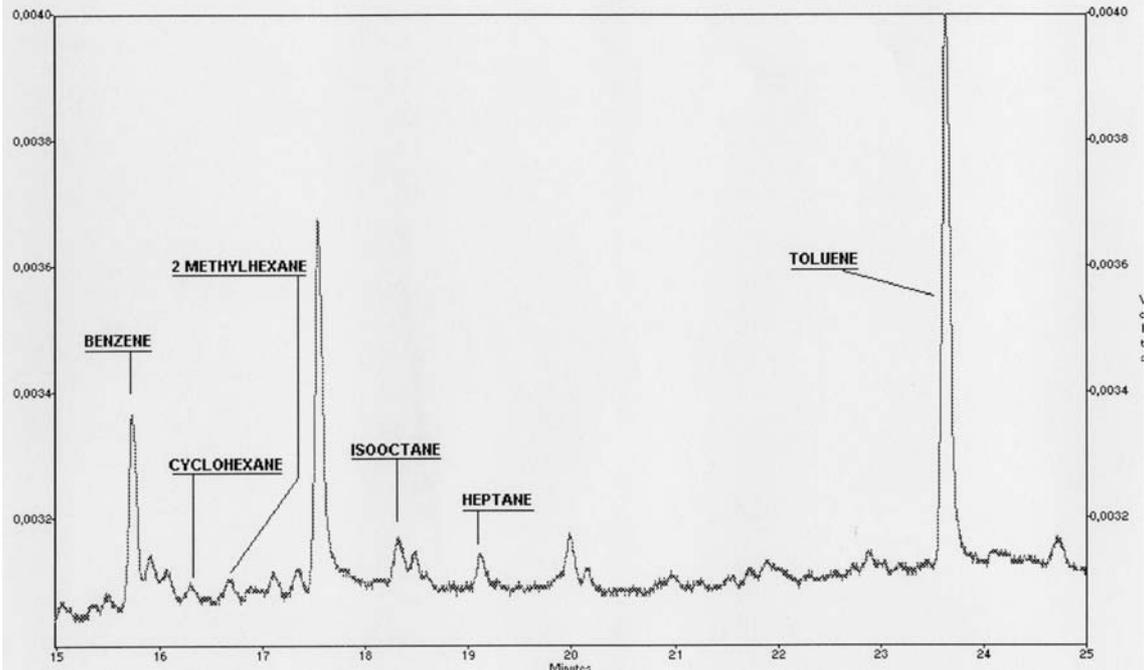


Suite annexe 8

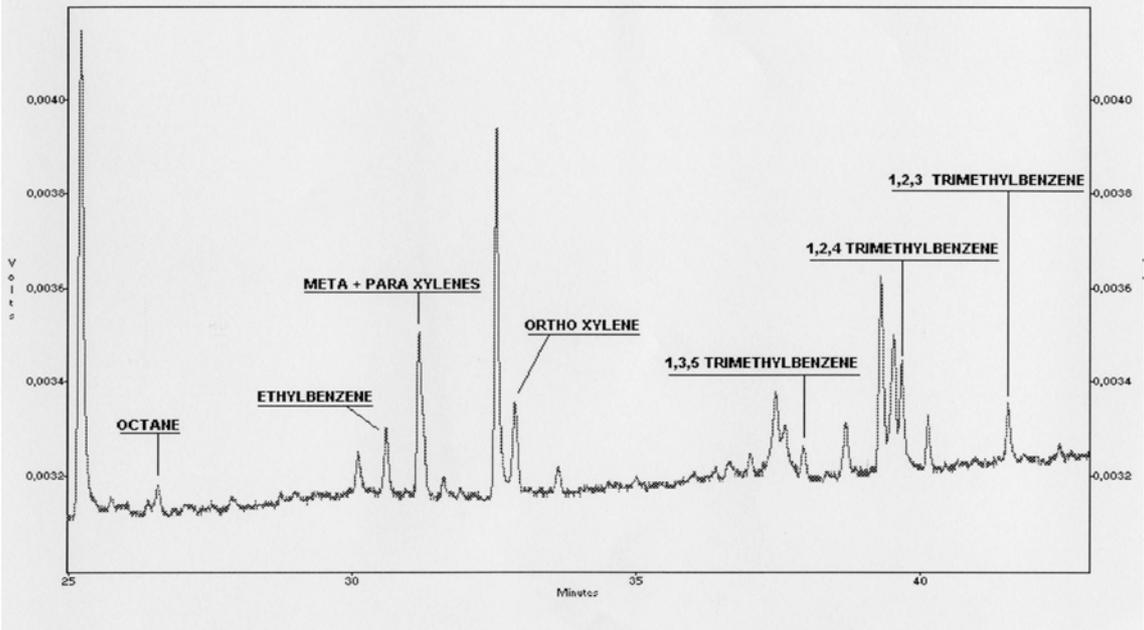


Suite annexe 8

PRELEVEMENT DU 01/08/2002 SUR LE SITE DE LA TARDIERE
COLONNE CPSIL



PRELEVEMENT DU 01/08/2002 SUR LE SITE DE LA TARDIERE
COLONNE CPSIL



Annexe 9 : Résidus maximales obtenus lors du test de linéarité du dispositif analytique

Espèce	Résidu max(%)
éthane	3.2%
éthylène	4.4%
propane	3.9%
propène	5.2%
acétylène	11.7%
isobutane	2.8%
n-butane	4.2%
trans2butène	2.0%
1-butène	4.1%
isobutène	3.0%
cis2butène	2.2%
2,2-diméthylpropane	2.8%
isopentane	1.8%
n-pentane	1.8%
propyne	6.2%
1,3-butadiène	6.8%
3-méthylbut-1-ène	5.1%
cyclopentène	2.9%
trans2pentène	3.5%
cis2pentène	2.5%
2,2-diméthylbutane	5.0%
1-butyne	5.0%
isoprène	3.7%
2,3-diméthylbutane	2.1%
2-méthylpentane	2.5%
3-méthylpentane	2.9%
1-hexène	4.1%
n-hexane	3.5%
2,2-diméthylpentane	2.7%
2,4-diméthylpentane	3.1%
2,2,3-triméthylbutane	3.0%
benzène	10.8%
3,3-diméthylpentane	8.1%
cyclohexane	3.2%
isoheptane	4.1%
2,3-diméthylpentane	7.9%
isooctane	3.6%
n-heptane	5.4%
toluène	8.2%
n-octane	7.0%
éthylbenzène	9.5%
m,p-xylène	10.1%
o-xylène	10.9%
1,3,5-triméthylbenzène	12.7%
1,2,4-triméthylbenzène	14.4%
1,2,3-triméthylbenzène	16.1%

Annexe 10 : Résultat d'un essai d'évaluation de l'effet mémoire sur le système analytique

Espèce	blanc air	TARDIERE prélèv. 25/08/08		blanc air générateur	
	générateur			humide	
	humide	inj 1	inj 2	inj 1	inj 2
	analysé le :	analysé le :	analysé le :	analysé le :	analysé le :
	04/09/2008	04/09/2008	04/09/2008	04/09/2008	04/09/2008
	ppb	ppb	ppb	ppb	ppb
éthane	<0,01	0,69	0,69	<0,01	<0,01
éthylène	0,02	0,17	0,17	<0,01	<0,01
propane	<0,01	0,16	0,17	<0,01	<0,01
propène	<0,01	0,05	0,05	<0,01	<0,01
acétylène	<0,01	0,08	0,09	<0,01	<0,01
isobutane	<0,01	0,05	0,06	<0,01	<0,01
n-butane	<0,01	0,06	0,07	<0,01	<0,01
trans2butène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
1-butène	<0,01	0,02	0,02	<0,01	<0,01
isobutène	<0,01	0,12	0,13	<0,01	<0,01
cis2butène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2,2-diméthylpropane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
isopentane	<0,01	0,13	0,14	<0,01	<0,01
n-pentane	<0,01	0,43	0,45	<0,01	<0,01
propyne	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
1,3-butadiène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
3-méthylbut-1-ène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
cyclopentène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
trans2pentène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
cis2pentène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2,2-diméthylbutane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
1-butyne	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
isoprène	<0,01	0,33	0,36	<0,01	<0,01
2,3-diméthylbutane	<0,01	0,02	0,03	<0,01	<0,01
2-méthylpentane	<0,01	0,02	0,02	<0,01	<0,01
3-méthylpentane	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01
1-hexène	<0,01	0,02	0,02	<0,01	<0,01
n-hexane	<0,01	0,06	0,07	<0,01	<0,01
2,2-diméthylpentane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2,4-diméthylpentane	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01
2,2,3-triméthylbutane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
benzène	<0,01	0,06	0,06	<0,01	<0,01
3,3-diméthylpentane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
cyclohexane	<0,01	0,09	0,09	<0,01	<0,01
2-méthylhexane	<0,01	0,08	0,08	<0,01	<0,01
2,3-diméthylpentane	<0,01	0,03	0,03	<0,01	<0,01
isooctane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
n-heptane	<0,01	0,16	0,17	<0,01	<0,01
toluène	<0,01	0,07	0,08	<0,01	<0,01
n-octane	<0,01	0,03	0,03	<0,01	<0,01
éthylbenzène	<0,01	0,04	0,04	<0,01	<0,01
m,p-xylène	<0,01	0,12	0,13	<0,01	<0,01
o-xylène	<0,01	0,02	0,02	<0,01	<0,01
1,3,5-triméthylbenzène	<0,01	0,01	0,01	<0,01	<0,01
1,2,4-triméthylbenzène	<0,01	0,04	0,05	0,02	0,01
1,2,3-triméthylbenzène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Annexe 11 : Evolution de la concentration en HCNM (ppb) en fonction du temps entre le prélèvement et l'analyse pour trois prélèvements sur trois sites différents.

Espèce	Miramont			Douai			Peyrusse Vieille		
	J	J+4	j+8	J	j+4	j+8	J	j+7	j+15
éthane	2.21	2.17	2.19	0.72	0.71	0.72	0.65	0.62	0.62
éthylène	0.68	0.70	0.70	0.27	0.26	0.26	0.11	0.13	0.13
propane	1.46	1.44	1.44	0.29	0.30	0.28	0.16	0.16	0.16
propène	0.21	0.21	0.23	0.05	0.04	0.06	0.02	0.03	0.03
acétylène	0.46	0.47	0.46	0.12	0.11	0.11	0.09	0.08	0.08
isobutane	0.34	0.33	0.34	0.08	0.08	0.09	0.02	0.02	0.02
n-butane	0.50	0.50	0.50	0.17	0.17	0.17	0.04	0.04	0.04
trans2butène	0.01	0.01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
1-butène	0.03	0.03	0.03	0.01	0.01	0.01	<0,01	0.01	0.01
isobutène	0.05	0.08	0.08	0.03	0.04	0.03	0.03	0.03	0.03
cis2butène	0.01	<0,01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
neopentane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
isopentane	0.45	0.45	0.45	0.17	0.17	0.16	0.05	0.05	0.05
n-pentane	0.27	0.27	0.27	0.07	0.07	0.07	0.02	0.02	0.02
propyne	0.01	<0,01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
1,3-butadiène	0.02	0.02	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
3-méthylbut-1-ène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
cyclopentène	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	0.02	<0,01	<0,01
trans2pentène	0.03	0.03	0.03	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
cis2pentène	0.02	0.01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2,2-diméthylbutane	0.02	0.02	0.02	0.04	0.02	0.02	0.01	<0,01	<0,01
1-butyne	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
isoprène	0.01	0.01	0.01	0.09	0.07	0.07	0.60	0.58	0.58
2,3-diméthylbutane	0.03	0.03	0.03	0.01	<0,01	0.01	0.09	<0,01	<0,01
2-méthylpentane	0.14	0.14	0.14	0.04	0.04	0.04	0.05	0.08	0.08
3-méthylpentane	0.09	0.08	0.09	0.02	0.01	0.02	<0,01	<0,01	<0,01
1-hexène	0.01	0.01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
n-hexane	0.15	0.15	0.15	0.02	0.02	0.02	<0,01	<0,01	<0,01
2,2-diméthylpentane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2,4-diméthylpentane	0.01	0.01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
2,2,3-triméthylbutane	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
benzène	0.12	0.11	0.12	0.04	0.04	0.04	0.02	0.03	0.03
3,3-diméthylpentane	<0,01	0.01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
cyclohexane	0.04	0.04	0.05	0.01	0.01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01
2-méthylhexane	0.05	0.05	0.05	0.01	0.01	0.01	<0,01	<0,01	<0,01
2,3-diméthylpentane	0.02	0.02	0.02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
isooctane	0.02	0.02	0.02	<0,01	<0,01	<0,01	0.01	0.01	0.01
n-heptane	0.08	0.08	0.08	0.02	0.02	0.02	<0,01	<0,01	<0,01
toluène	0.35	0.34	0.35	0.10	0.10	0.09	0.03	0.04	0.04
n-octane	0.04	0.04	0.05	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
éthylbenzène	0.04	0.04	0.04	0.01	0.01	0.02	<0,01	<0,01	<0,01
m,p-xylène	0.13	0.13	0.13	0.04	0.05	0.04	0.01	<0,01	<0,01
o-xylène	0.05	0.04	0.04	0.01	0.01	0.02	<0,01	<0,01	<0,01
1,3,5-triméthylbenzène	0.02	0.02	0.02	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
1,2,4-triméthylbenzène	0.06	0.10	0.05	0.11	0.05	0.02	0.06	0.12	0.12
1,2,3-triméthylbenzène	0.01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

Le jour j correspond à la première analyse du canister

Annexe 12 : Estimation de l'incertitude de reproductibilité de la méthode de mesure des 46 HCNM

<u>Espèces</u>	<u>CoV (%)</u>
éthyne	3.10%
éthylène	4.80%
éthane	2.20%
propyne	5.00%
propylène	7.10%
propane	3.80%
1-butyne	5.00%
1,3-butadiène	5.00%
1-butène	5.00%
cis-2-Butène	5.00%
isoButène	5.00%
trans2Butène	5.00%
butane	2.40%
isobutane	3.50%
cyclopentène	5.00%
isoprène	5.20%
3-Methyl-1-butène	5.00%
cis-2-Pentène	5.00%
trans-2-Pentène	5.00%
2,2-diméthylpropane	5.00%
pentane	8.50%
benzène	6.90%
1-hexène	5.00%
cyclohexane	5.00%
isopentane	6.20%
2,2-diméthylbutane	5.00%
2,3-diméthylbutane	5.00%
2-méthylpentane	5.00%
3-méthylpentane	5.00%
n-hexane	5.00%
toluène	5.50%
2,2,3-triméthylbutane	5.00%
2,2-diméthylpentane	5.00%
2,3-diméthylpentane	5.00%
2,4-diméthylpentane	5.00%
3,3-diméthylpentane	5.00%
n-heptane	5.00%
isoheptane	5.00%
éthylbenzène	5.00%
mp-xylène	7.90%
o-xylène	5.00%
isooctane	5.00%
n-octane	5.00%
1,2,3-triméthylbenzène	5.00%
1,2,4-triméthylbenzène	5.00%
1,3,5-triméthylbenzène	5.00%

Les valeurs en italique ont été estimées

Annexe 13 : Concentrations en HCNM mesurées (ppb) dans d'autres sites dans le monde

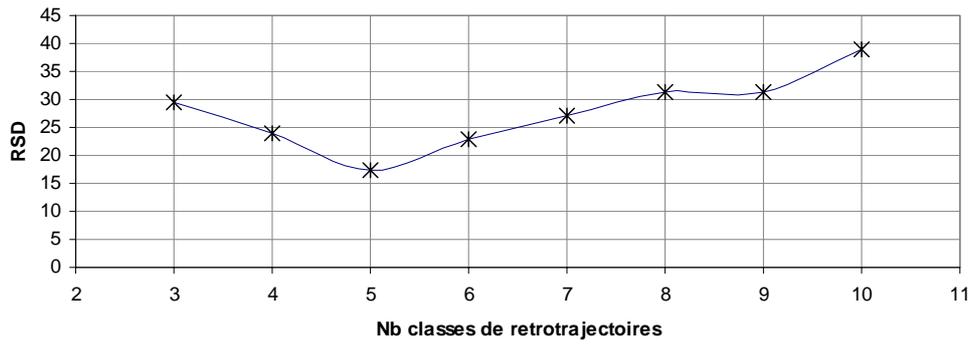
Source	Derwent et al 2000	Guo et al 2006	Hagerman and Aneja (1997)	Mowrer and Lindstog (1991)	EMEP		MERA-EMEP	
Pays	UK	Chine	US (Alabama)	Suède	Espagne	Finlande	France	France
Site	Harwell	Tai O	Centreville	Rörvik	Campisabalos	Pallas	Donon	Donon
Méthode	On-line	Canisters	Canisters		Canisters	Canisters	Canisters	Canisters
Période	1996	2001-2002	1992-1993	1991	2002	2002	1997	2002
éthane	2.130	2.122	1.183	3.000	0.661	1.593	1.629	1.751
éthylène	0.930	1.674	0.674	0.650	0.304	0.173	0.721	0.633
propane	1.270	2.048	1.623	1.600	0.272	0.577	0.656	0.677
acétylène	2.790	2.772	0.589	1.100	0.321	0.231	0.600	0.499
butane	0.950	1.638	0.659	0.870	0.143	0.534	0.569	0.304
isoprène	0.050	0.427	1.204		0.211	0.016	0.449	0.335
ibutane	0.370	0.804	0.290	0.480	0.193	0.144	0.430	0.226
ipentane	0.670	0.804	0.489	0.460		0.081	0.367	0.178
toluène	0.600	5.670	0.179		0.625		0.252	0.147
benzène	0.380	0.869	0.151		0.285	0.123	0.214	0.175
propène	0.620	0.223	0.231		0.098		0.148	0.153
pentane	0.220	0.448	0.022	0.240	0.070	0.066	0.146	0.102
mp-xylène	0.380	0.970	0.088				0.099	0.061
2méthylpentane		0.466	0.249				0.0891	0.0337
étbenzène	0.160	0.874	0.026				0.0548	0.0290
hexane	0.070	0.503	0.089		0.260	0.019	0.0540	0.0252
3méthyl pentane		0.410	0.120				0.0464	0.0226
o-xylène	0.200	0.375	0.022				0.0424	0.0304
tbutène	0.230		0.001		0.027	0.003	0.0382	0.0137
23diméthylbutane		0.135					0.0373	0.0167
octane		0.058	0.018		0.052		0.0323	0.0127
124tmbenzène		0.153					0.0316	0.0167
cbutène	0.050				0.232	0.003	0.0261	0.0103
22diméthylbutane		0.038					0.0253	0.0165
heptane	0.050	0.333			0.050	0.020	0.0243	0.0166
1-butène	0.110	0.069			0.073	0.006	0.0243	0.0192
123tmbenzène						0.310	0.0226	0.0348
i-octane							0.0218	0.0145
Cyclohexane			0.020			0.028	0.0204	0.0171
cpentène	0.030		0.001				0.0180	0.0101
i-butène		0.110					0.0169	0.0285
23m pentane	0.21						0.0152	0.0103
24 diméthylpentane							0.0146	0.0103
tpentène	0.050		0.008				0.0142	0.0100
butadiène	0.070	0.029			0.048		0.0134	0.0142
1-hexène							0.0131	0.0100
135tmbenzène		0.059					0.0127	0.0108

**Annexe 14 : Tendances des concentrations moyennes annuelles en HCNM (ppb)
calculées selon le modèle de Sen Mann-kendall**

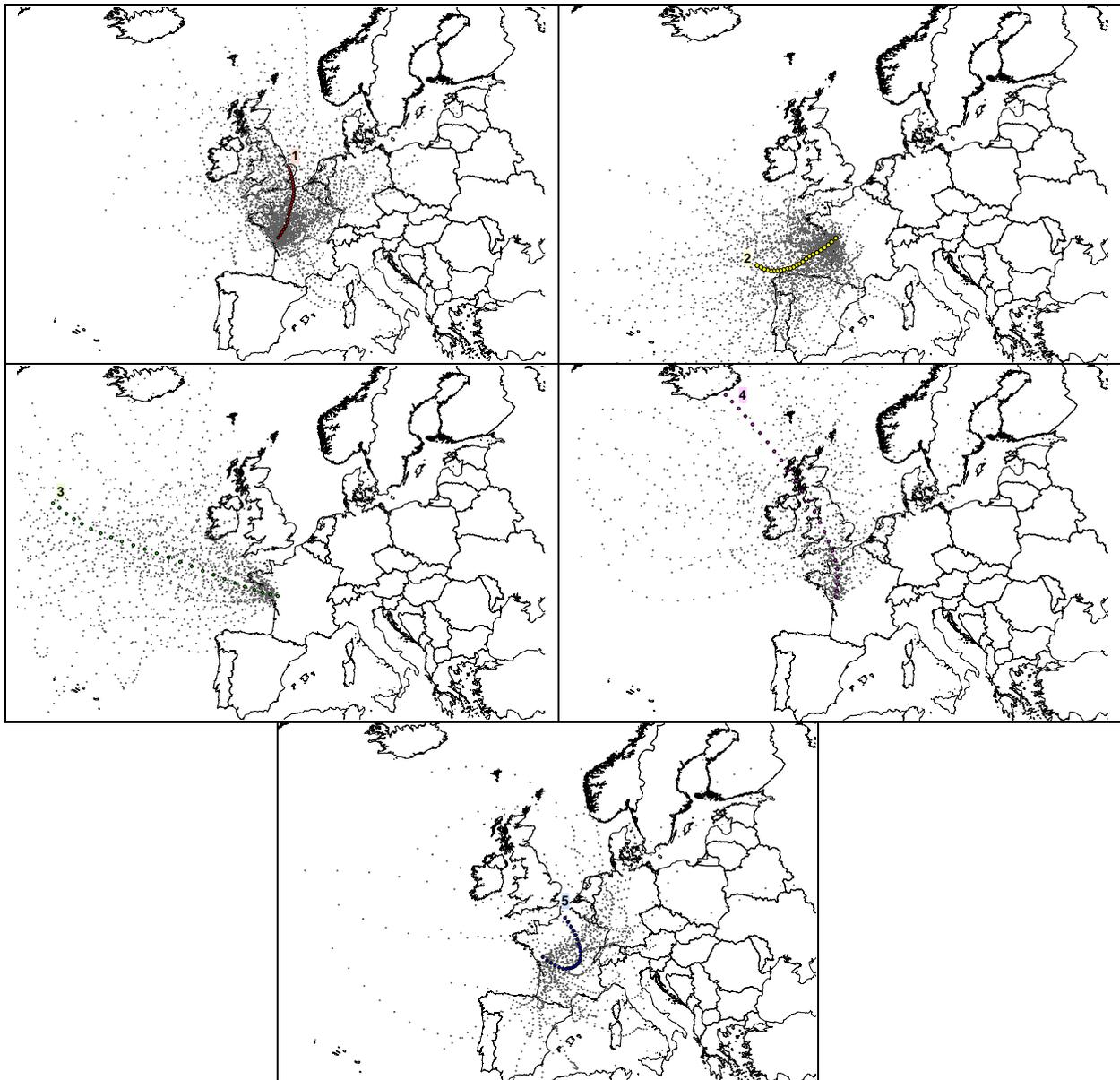
Donon Période 1997-2006		
Espèces	Signific.	T (%.an ⁻¹)
butadien		1,2
1-butene		12,0
tbut2ene		-3,3
acetylen		-1,3
benzene	+	-3,5
i-butane		-2,0
butane	+	-4,4
cbu2ene		-1,0
ethane		0,4
ethylene		2,9
etbenzen	**	-6,2
heptane		-2,5
hexane		0,0
1-hexene		6,6
isoprene		1,2
isooctan		3,4
octane		9,2
i-pentan	*	-4,2
pentane		-2,4
propane		0,2
propene		-1,5
toluene	**	-5,9
123mbenz	+	10,1
124mbenz		-3,2
135mbenz	*	-4,7
mpxylene	*	-4,5
o-xylene		-4,7
22mpropa		0,0
i-butene	***	33,7
3mbut1en		-1,4
3mpentan		-0,5
2mpentan	*	-4,7
23mbutan		-4,4
22mbutan		2,9
1butyne		0,0
22mpenta		0,0
24mpenta		-4,0
223mbuta	+	0,5
33mpenta		-0,2
cyhexane		6,7
i-heptan	+	-3,2
23mpenta		-2,2
propyne		7,0
c2penten		-3,7
t2penten		-1,6
cypenten		11,4
C5coélué		3,4
Alcane		-1,3
Alcènes		1,7
Alcynes		-1,1
Aromatiques	**	-4,8
Total		-1,0
NO		-5,0
NO2		-1,3
O3		-0,3
T	+	-2,8

Annexe 15 : Moyenne annuelle des concentrations mesurées ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) sur différents types de sites en 2002

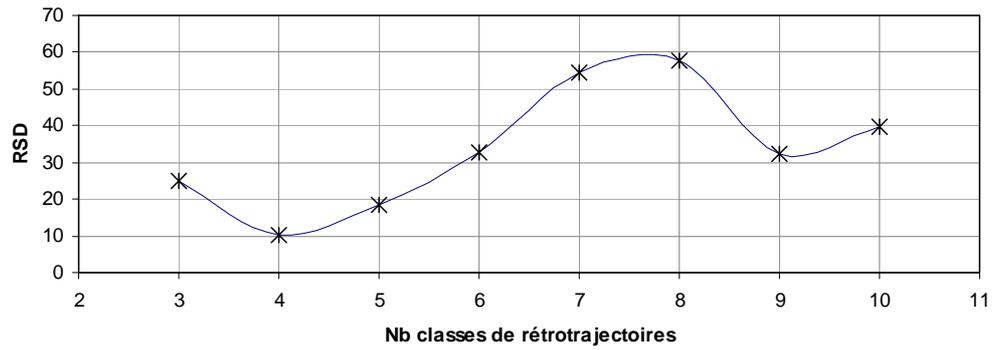
Espèce	Marseille	Strasbourg	Grenoble	Dunkerque	Tardière	Donon	Peyrusse
	Urbain	Périurbain	Rural influencé indus	Urbain	Rural	Rural	Rural
éthane	6.320	4.090	3.270	5.500	2.448	2.386	2.147
isoprène	0.670	0.190	0.370	0.088	0.473	1.562	1.454
propane	4.300	3.030	3.370	4.180	1.503	1.356	1.131
butane	6.980	3.080	2.320	2.489	0.786	0.969	0.508
éthylène	3.300	3.000	4.020	3.570	0.829	0.832	0.476
ibutane	3.290	2.100	1.000	1.643	0.402	0.799	0.273
ipentane	11.400	3.000	2.760	2.820	0.750	0.697	0.459
acétylène	2.250	1.360	1.140	0.943	0.574	0.619	0.434
toluène	14.760	4.630	4.970	4.063	1.482	0.614	0.441
benzène	5.140	1.680	1.340	1.723	0.580	0.603	0.427
pentane	3.060	1.370	0.560	1.590	0.648	0.349	0.204
mp-xylène	11.340	2.850	2.500	2.341	0.702	0.294	0.170
propène	2.200	1.320	0.860	1.873	0.300	0.255	0.166
123tmbenzène	1.170	0.590	0.410	0.350	0.084	0.248	0.107
1-butène	0.800	0.350	0.260	0.327	0.078	0.210	0.047
o-xylène	3.510	1.140	1.120	0.883	0.254	0.147	0.139
étbenzène	3.490	0.930	0.910	0.751	0.223	0.135	0.083
tbutène	0.570	0.370	0.210	0.187	0.033	0.126	0.028
hexane	1.360	0.640	0.190	0.788	0.115	0.117	0.089
cbutène	0.530	0.280	0.140	0.163	0.028	0.093	0.025
124tmbenzène	2.580	1.030	0.710	0.700	0.180	0.093	0.075
i-octane	0.990	0.530	0.400	0.238	0.112	0.091	0.071
heptane	1.000	0.450	0.260	0.458	0.100	0.085	0.068
octane	0.400	0.270	0.130	0.238	0.086	0.074	0.114
135tmbenzène	0.980	0.380	0.210	0.250	0.064	0.057	0.056
1-hexène	0.510	0.130	0.030	0.105	0.043	0.039	0.044
butadiène	0.520	0.290	2.230	0.163	0.042	0.036	0.025
cpentène	0.360	0.160	0.080	0.058	0.034	0.032	0.032
tpentène	0.610	0.290	0.130	0.175	0.032	0.031	0.031
1-pentène	0.370	0.140	0.100	0.088	0.032	0.031	0.031



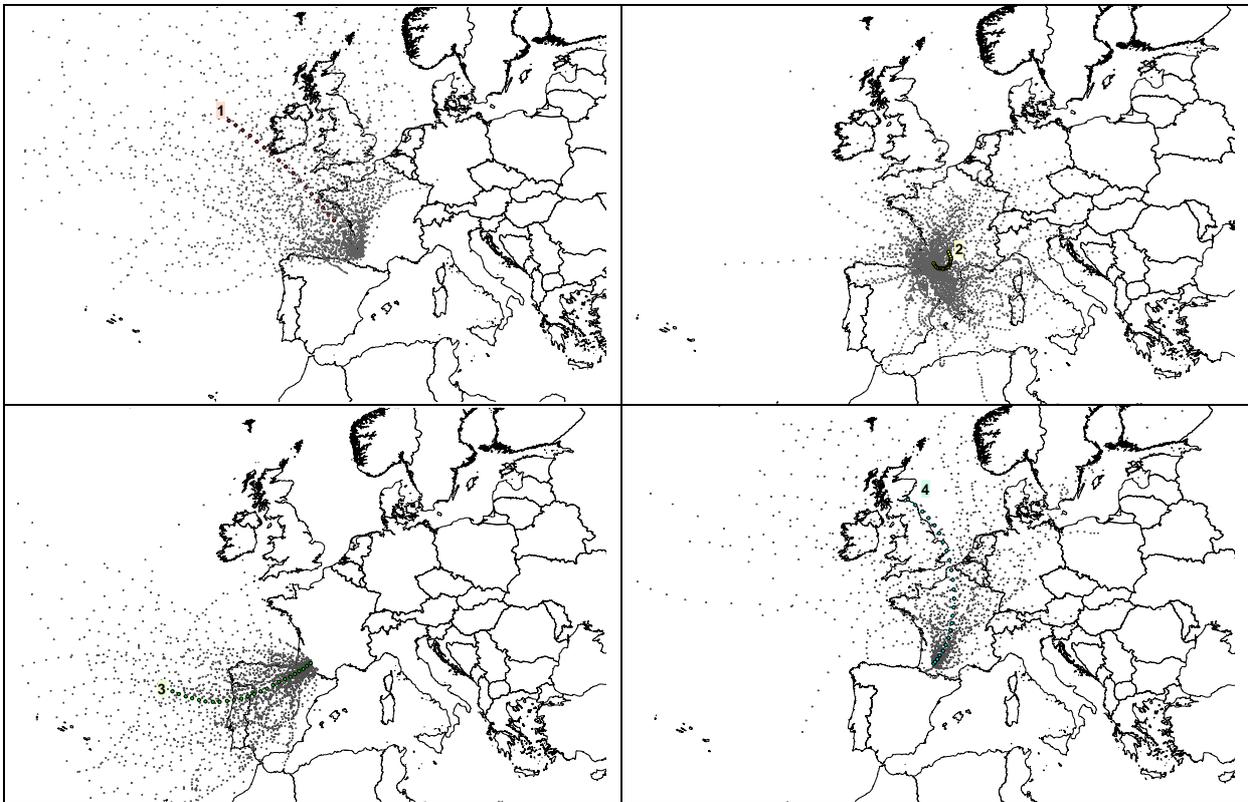
Annexe 16 : Classification des rétrotrajectoires du site de La Tardière - Variation du RSD (Residual Square Distance) interclasse en fonction du nombre de classes



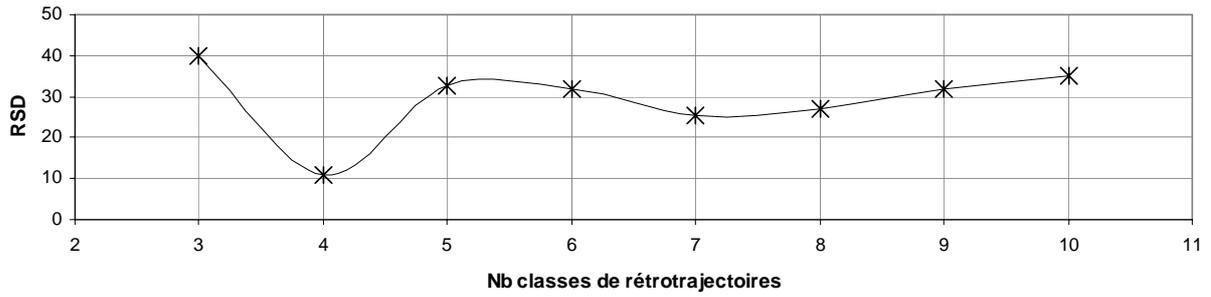
Annexe 17 : Représentation des faisceaux de rétrotrajectoires (3jours) affectées à une classe et rétrotrajectoire moyenne de la classe – cas du site de La Tardière



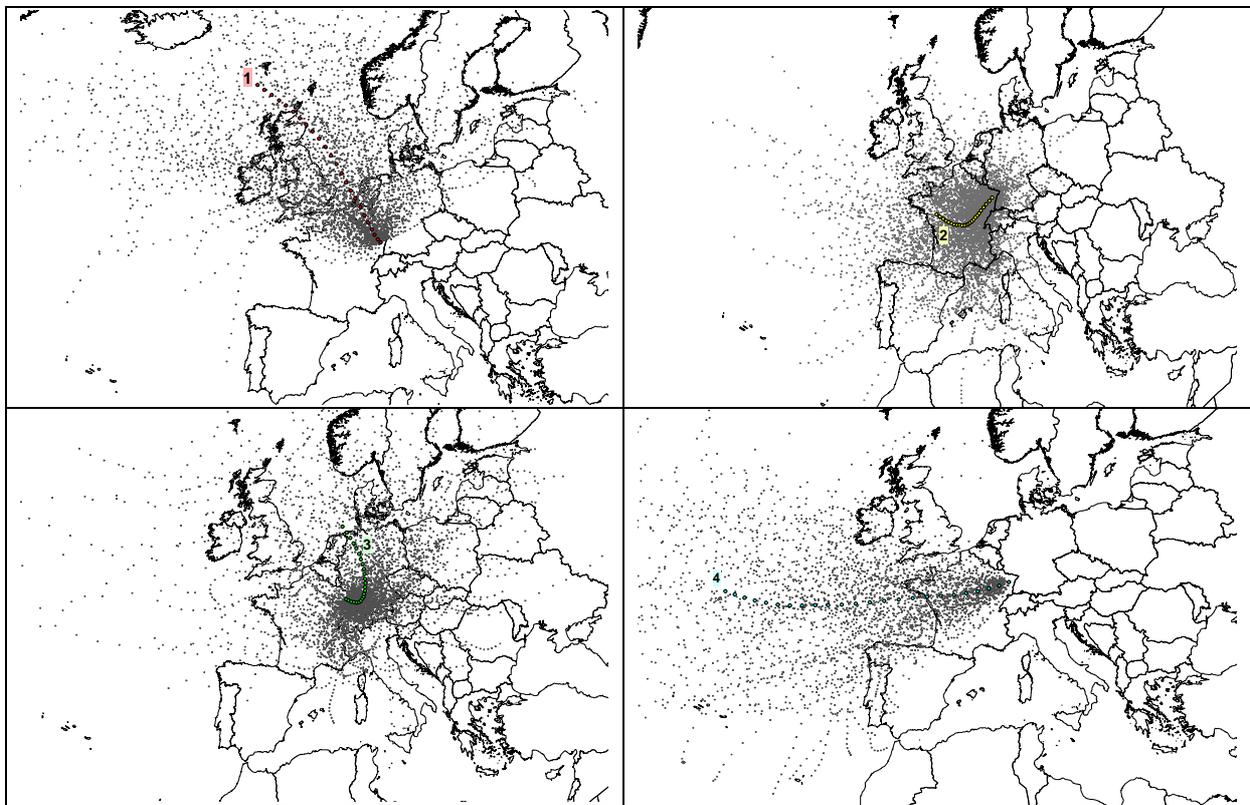
Annexe 18 : Classification des rétrotrajectoires du site de Peyrusse Vieille - Variation du RSD (Residual Square Distance) interclass en fonction du nombre de classes



Annexe 19 : Représentation des faisceaux de rétrotrajectoires (3jours) affectées à une classe et rétrotrajectoire moyenne de la classe – cas du site de Peyrusse Vieille



Annexe 20 : Classification des rétrotrajectoires du site du Donon - Variation du RSD (Residual Square Distance) interclasse en fonction du nombre de classes



Annexe 21 : Représentation des faisceaux de rétrotrajectoires (3jours) affectées à une classe et rétrotrajectoire moyenne de la classe – cas du site du Donon

Annexe 22 : Indicateurs qualité des résultats du modèle PMF appliqué aux trois sites du dispositif MERA

	DON	TAR	PEY
n (échantillons)	977	484	505
m (espèces)	46	46	46
k (facteurs)	6	6	6
Q (modèle)	3902	1943	1679
F_{peak}	0,0	-0,2	-0,1
Ratio moyen NMHC_{modélisé}/NMHC_{mesuré}	86,7%	84,5%	88,3%
Moyenne des parts expliquées (46 espèces)	79,5%	79,4%	77,3%
Nbre espèces ayant une part expliquée < 25%	14	12	20
NMHC_{modélisé} vs NMHC_{mesuré} (R)	0,90	0,97	0,89

Annexe 23 : Indicateurs qualité des résultats du modèle PMF appliqué aux mesures du site du Donon pour l'étude de sensibilité concernant les valeurs extrêmes et la saisonnalité des données

Site	Donon	Donon	Donon	Donon (sans valeurs extrêmes)	Donon (avril à septembre)	Donon (Octobre à Mars)
Période prise en compte	1997-2006	2002-2006	1997-2006	1997-2006	1997-2006	1997-2006
Période d'analyse des contributions	2002-2006	2002-2006	1997-2006	1997-2006	1997-2006	1997-2006
n (échantillons)	977	481	977	957	480	497
m (espèces)	46	46	46	46	46	46
k (facteurs)	6	6	6	6	6	5
Q (modèle)	3902	2931	3902	4727	1978	2523
F _{peak}	0,0	0,1	0,0	-0,1	0,0	-0,2
Ratio moyen NMHC _{modélisé} /NMHC _{mesuré}	86,7%	86,1%	87,2%	88,4%	84,7%	90,9%
Moyenne des parts expliquées (46 espèces)	79,5%	79,6%	79,5%	79,6%	78,8%	79,8%
Nbre espèces ayant une part expliquée < 25%	14	16	14	13	17	9
NMHC _{modélisé} vs NMHC _{mesuré} (R)	0,90	0,94	0,87	0,95	0,85	0,92

Annexe 24 : Indicateurs qualité des résultats du modèle PMF appliqué aux mesures du site du Donon pour l'étude de sensibilité en fonction du scénario utilisé pour le calcul d'incertitude

Scénarios	I	II	III	IV	V	VI	VII
n (échantillons)	977	977	977	957	977	977	977
m (espèces)	46	46	46	46	46	46	46
k (facteurs)	6	6	6	6	6	6	6
Q (modèle)	38009	6198	3902	2145	4969	8897	14848
F _{peak}	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	-0,2
Ratio moyen NMHC _{modélisé} /NMHC _{mesuré}	92,5%	83,9%	87,2%	89,2%	86,6%	86,7%	87,0%
Moyenne des parts expliquées (46 espèces)	79,3%	78,8%	79,5%	80,2%	79,5%	79,5%	80,2%
Nbre espèces ayant une part expliquée < 25%	11	15	14	1	13	14	12
NMHC _{modélisé} vs NMHC _{mesuré} (R)	0,93	0,89	0,90	0,91	0,90	0,90	0,90

**Annexe 25 : Valeurs de POCP (Photochemical Ozone Creation Potential) et de MIR
(Maximum d'Indice de Réactivité) par espèce**

Espèces	POPC (Derwent et al 1996)	MIR (Carter 1994)
acétylène	28,0	0,5
éthylène	100,0	7,4
éthane	14,0	0,25
propyne	<u>30,0</u>	1,07
propène	107,9	9,4
propane	41,1	0,48
1-butyne	<u>50,0</u>	2,7
1,3-butadiène	<u>100,0</u>	10,9
1-butène	113,2	8,9
cis2-butène	99,3	10
isobutène	70,3	5,3
trans2butène	99,3	10
butane	59,9	1,02
isobutane	42,6	1,21
cyclopentène	<u>68,5</u>	7,7
isoprène	117,8	9,1
3-méthyl1-butène	118,4	6,2
cis2pentène	95,3	8,8
trans2pentène	95,3	8,8
2,2-méthylpropane	<u>20,4</u>	0,37
pentane	59,8	1,04
benzène	33,4	0,42
1-hexène	<u>80,0</u>	4,4
cyclohexane	59,5	1,28
isopentane	59,8	1,38
2,2-méthylbutane	32,1	0,82
2,3-méthylbutane	94,3	1,07
2-méthylpentane	77,8	1,5
3-méthylpentane	66,1	1,5
hexane	64,8	0,98
toluène	77,1	2,7
2,2,3-méthylbutane	<u>30,0</u>	1,32
2,2-méthylpentane	<u>30,0</u>	1,31
2,3-méthylpentane	<u>30,0</u>	1,31
2,4-méthylpentane	<u>30,0</u>	1,5
3,3-méthylpentane	<u>30,0</u>	0,71
heptane	77,0	0,81
isoheptane	71,9	1,08
ethylbenzène	80,8	2,7
mp-xylène	101,8	7,4
o-xylène	83,1	6,5
isooctane	69,4	0,96
octane	68,2	0,6
1,2,3-triméthylbenzène	124,5	8,9
1,2,4-triméthylbenzène	132,4	8,8
1,3,5-triméthylbenzène	129,9	10,1

Les valeurs soulignées ont été estimées approximativement

Annexe 26 : Article soumis et révisé en décembre 2008 dans la revue *Atmospheric Environment*

LONG TERM MEASUREMENT AND SOURCE APPORTIONMENT OF NON-METHANE HYDROCARBONS IN THREE FRENCH RURAL AREAS

S. Sauvage*, H. Plaisance, N. Locoge, A. Wroblewski, P. Coddeville, J.C. Galloo

Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul
BP 838, 59508 Douai, France.

* Corresponding author: sauvage@ensm-douai.fr

Abstract

Since 1990, the MERA (MEsure des Retombées Atmosphériques, French acronym for background air pollution monitoring) network has been focused on the composition of the lower troposphere within the EMEP program. In particular, 46 non-methane hydrocarbon (NMHC) concentrations have been measured between 1997 and 2006 at three MERA sites.

The analysis of temporal trends using Man-Kendall and Sen methods showed a global decrease of anthropogenic NMHC. These results are in accordance with the trends observed on other sites in Europe and follow the decrease of VOCs emissions in France. Nevertheless the concentrations of long-life species like ethane seem to remain steady showing the growing influence of most distant source areas. In addition isoprene concentrations are typically higher in France than in other countries in Europe and slightly rising. Data analysis was performed using positive matrix factorization (PMF). Five similar PMF factors are identified as aged profiles for the three sites. The examination of factor contributions made it possible to determine a hierarchy in source influence. A higher contribution of evaporative sources was observed on the southern site while residential heating was the main factor for the other two. This work was completed by a clustering analysis (K-means) of air mass trajectories in order to apportion source contribution depending on air mass origins. Two main groups have been distinguished: (1) older and diluted air masses from an oceanic origin; and (2) anthropogenic and closer sources indicating continental influence.

Keywords: ambient non-methane hydrocarbons, rural atmosphere, source apportionment, positive matrix factorization, backward trajectories.

Introduction

During the last two decades, emission reduction strategy of ozone precursors in Europe was followed by a downward trend of episodic peak ozone levels in Europe (Derwent et al., 2003; Solberg et al., 2005). Yet at the same time, the background ozone level has increased in the lower troposphere of central Europe (Simmonds et al., 2004). Long-range transport (Solberg et al., 2005) or climate change were given as explanations and highlighted the difficulties in controlling ozone levels despite reduced emissions.

It has been well established that non-methane hydrocarbons (NMHCs) play an important role as precursors of ozone and other secondary pollutants. Their distribution is the result of three major combined processes: (1) sources of primary NMHC, which are both anthropogenic and biogenic. Major anthropogenic sources are related to fossil fuel combustion (vehicle exhaust, heat generation, industrial processes), storage and distribution of fuels (evaporation) and solvent use (Friedrich et al., 1999); (2) formation and removal processes, NMHC oxidation being mainly induced by the OH radical during daytime, by the NO₃ radical at night, and by ozonolysis for unsaturated compounds (Atkinson, 1990); (3) mixing processes, closely related to meteorological conditions within the mixing boundary layer, tend to redistribute the pollutants through advective and convective transport on a regional or long-range scale, especially for long lifetime species (ethane, propane). Considering the relative importance of these factors can provide relevant information for a better understanding of NMHC impact on tropospheric chemistry.

The EMEP program is part of the UNECE convention on long-range transboundary air pollution (LRTAP 1979). The purpose of this program is to provide scientific information to support development and evaluation of international protocols on emission reduction. In 1990, the French ministry of Environment and the ADEME environmental agency have implemented the MERA (MEsure des Retombées Atmosphériques) background air pollution monitoring program including 10 rural sites. NMHCs are measured at three rural sites well distributed on a national scale (Figure 1). Measurements have been performed since 1992 at Donon, 2000 at Peyrusse-Vieille and 2002 at Tardière. VOC monitoring has been carried out firstly to estimate their background concentration levels and trends, and secondly to provide observation data for model validation and quality check of VOC emission inventories.

VOC emission inventories have been an important factor to evaluate the effectiveness of tropospheric ozone reducing strategies. Given the complexity of geographical location of VOC source areas, especially for those emitted by fugitive sources, emission inventories are given with high uncertainties. In order to provide an independent check of their quality, a quantitative assessment of the contributions from different sources to ambient VOC levels can be obtained using receptor models, which are statistical tools used to identify the sources of

ambient air pollution and quantifying their impact on a given site by analyzing concentration data obtained at a receptor site without using emission inventories (Hopke, 2003). Source apportionment tools such as Principal Component Analysis (Wilks, 1995; Plaisance et al., 1997), UNMIX (Henry, 2003) or Positive Matrix Factorization (PMF) (Paatero and Tapper, 1994) have been developed. Knowledge of sources and their specific profiles is not explicitly required. Studies show that PMF models are more efficient in identifying source profiles (Miller et al., 2002; Jorquera and Rappenglück, 2004). PMF has thus been used in many source identification studies regarding VOCs (Latella et al., 2005; Buzcu and Fraser, 2006; Lanz et al., 2008). The general concept of this receptor model is mass conservation (Hopke, 2003). Consequently, the computed factors may not be directly related to emission profiles when reactive species are examined but can nonetheless be interpreted as aged emission profiles.

Besides, many studies have demonstrated the influence of atmospheric transport patterns on pollutant concentrations by considering air mass trajectories (Dorling et al., 1992; Cape et al., 2000). Transport paths and source areas are identified by coupling chemical observations and meteorological data. The uncertainties and limits of trajectory calculations have been well described by (Stohl, 1998). However a statistical approach involving a significant number of trajectories gives a good representation of large scale atmospheric motions. Trajectories presenting the same behavior are grouped via a cluster analysis.

The objective of this work was to improve our knowledge of VOCs in background areas by examining an extensive dataset of NMHC measurements and surface meteorological information. Firstly the temporal trends of the main NMHC concentrations over the period 1997 to 2006 have been examined. Secondly, we used the receptor model PMF in order to identify NMHC source types and to apportion their contributions. Finally, we apportioned local and regional source contributions by examining the air mass trajectories associated to observations.

1 Dataset and methods

1.1 NMHC sampling and analysis

Sampling is carried out twice a week on Tuesdays and Thursdays over 4 hours around 12:00 GMT. Stainless steel canisters (6L) are used to collect NMHC samples according to the well-established TO-14 method for many non-polar VOC (US-EPA, 1997) used in the EMEP network. Air is sampled into the canister with an automatic sampler from Andersen Instruments Inc. NMHC analysis was performed by a GC-FID technique (VOCAA from Chrompack equipped with an auto TCT/CP9000-GC). Separation is performed by a dual capillary column system equipped with a switching device. Four main steps constitute the

QA/QC program: (1) the establishment of standard operating procedures, (2) canister cleaning and certification (<0.02ppbv), (3) regular intercomparison exercises, (4) in-situ tests with collocated sampling in field conditions.

The standard is pressurised cylinder containing 1 ppm of propane in air. The propane concentration is certified by a laboratory accredited according to ISO-CEI 17025 (September 2005). This standard is first diluted in purified air using mass flow controllers which are NIST traceable and then analyzed in order to obtain a response coefficient of propane at a level near 10 ppb. The FID response is proportional to the Effective Carbon Number (ECN) in the molecule. The response coefficient k_i of each compound i can thus be calculated from the response coefficient of propane, the ECN of propane and compound i (Badol et al., 2004). In addition, a pressurized cylinder containing a mixture of 35 compounds is used as a working standard every three weeks. Taking into account the different sampling and analytical parameters, measurement uncertainty U_{ij} has been estimated using the ISO guide for uncertainty (ISO13005, 1995):

$$U_{ij} = \frac{DL_j}{3} + 0.15x_{ij} \quad (1)$$

where x_{ij} is the measured concentration of the species j in sample i and DL_j the analytical detection limit for the species j .

Samples from the three sites have been analyzed since 1997 by the Ecole des Mines de Douai laboratory following the method described above. In order to keep the same quality level of data, only the data over the period 1997 to 2006 have been retained.

1.2 Detection and estimation of trends

In order to examine temporal trend in environmental data, a non-parametric method was used in previous air quality studies (de Leeuw, 2000; Sicard et al., 2007). This technique is based on the following model:

$$x_i = f(t_i) + \varepsilon_i \quad (2)$$

with x_i the observation of the compound i and $f(t_i)$ a continuous monotonic increase or decrease according to time. The residuals ε_i are assumed to belong to the same symmetrical distribution with zero mean.

The Mann-Kendall test

The Mann-Kendall test is a non-parametric statistical test to detect the presence of a monotonic increasing or decreasing trend within a time series. The Mann-Kendall test is limited to annual mean concentrations to be free from the seasonal variation and autocorrelation.

Considering a sequence of observations x_1, x_2, \dots, x_n the method consists in testing the following hypothesis: H_0 , the observations x_i are randomly ordered, no trend, against the alternative hypothesis, H_1 where there is an increasing or decreasing monotonic trend. For time series with less than 10 values, the S test is defined (Gilbert, 1987) as followed:

$$S = \sum_{k=1}^{n-1} \sum_{j=k+1}^n \text{Sgn}(x_j - x_k) \quad (3)$$

$$\text{With Sgn}(x_j - x_k) = \begin{cases} 1 & \text{si } x_j - x_k > 0 \\ 0 & \text{si } x_j - x_k = 0 \\ -1 & \text{si } x_j - x_k < 0 \end{cases}$$

where x_j and x_k are the annual values for the year j and k ($j > k$) and expectation values $E(S) = 0$. If $S > 0$, we noted an increasing monotonic trend and if $S < 0$, the trend is decreasing and monotonous.

The α level is the probability of rejecting the null hypothesis H_0 when it is true. The smaller the value of α , the more confidence there is that the null hypothesis is really false. The test is used for four different levels α : 0.1, 0.05, 0.01 and 0.001.

Sen's estimator Slope

For quantifying the trend, a consistent non-parametric estimator for the coefficients of a linear regression was proposed and modified (Sen, 1968) to include the tie cases of observations. We consider that $f(t_i)$ in the relation (2) is equal to $f(t) = Ct + B$ where C is the slope and B is a constant. The first estimator assumes that no seasonal cycle is present in data. If there are n values for the pairs (t_i, x_i) , the coefficient of the linear relation is defined as the n values of

$$A_{ij} = \frac{(x_i - x_j)}{(t_i - t_j)} \times 100 \quad \text{for } i = 1, 2, \dots, n \quad (j = 1, 2, \dots, n; j > i; t_i < t_j).$$

C is the median of these n values A_{ij} . B is estimated by calculating the median of the n values $x_i - Ct_i$. The changes rate is determined following the relation (4)

$$T(\%, \text{year}^{-1}) = \frac{C}{B} \times 100 \quad (4)$$

1.3 Positive Matrix Factorization (PMF)

PMF method was described by (Paatero and Tapper, 1994). The PMF2 program and additional guidance on the use of PMF (Hopke, 2000) were used for this study. The observed concentration of a species at the receptor site can be expressed in terms of the contribution from independent sources to all NMHC species in a sample as follows:

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj} + e_{ij} \quad (5)$$

where x_{ij} is the j^{th} species concentration measured in the i^{th} sample, g_{ik} is the mass contribution of the k^{th} source to the i^{th} sample, f_{kj} is the j^{th} species mass fraction from the k^{th} source, p is the number of independent sources and e_{ij} is the residual associated with the concentration of the j^{th} species in the i^{th} sample.

The solution of equation (5) is obtained by minimizing the residual sum of squares Q given by:

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \frac{e_{ij}^2}{s_{ij}^2} = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left(\frac{x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{ik} f_{kj}}{s_{ij}} \right)^2 \quad (6)$$

with $f_{kj} \geq 0$ and $g_{ik} \geq 0$ and where n is the number of samples, m the number of considered species, s_{ij} an uncertainty estimate for the j^{th} species measured in the i^{th} sample.

The overall uncertainty in ambient concentrations does not only consist of uncertainty of the measurement method when short-lived species are considered (Latella et al., 2005). Photochemical reactivity has then to be taken into account. A potential error $E_j(\text{reactivity})$ was thus estimated for each compound considering (1) a pseudo first-order reaction kinetic and (2) a photochemical removal mainly driven by OH reactions:

$$E_j(\text{reactivity}) = x_{ij} \left(1 - e^{-k_j [\text{OH}] \tau} \right) \quad (7)$$

k_j is the second-order rate constant of the reaction between a compound j and OH (Atkinson and Arey, 2003). $[\text{OH}]$ is the temporally and spatially averaged OH concentration as reported by (Spivakovsky et al., 2000). The maximum of the range (10^6 molecule cm^{-3}) was chosen to consider the strongest possible photochemical decay. τ is the source-receptor time of transport, arbitrary fixed at 72 hours. The impact of these choices is discussed in section 2.4.

Composed uncertainty used in the PMF model can then be computed following the ISO guide rule for uncertainty (ISO13005, 1995) as:

$$s_{ij} = 2 \times \sqrt{\left(\frac{U_{ij}(\text{measure})}{2} \right)^2 + \left(\frac{E_j(\text{reactivity})}{\sqrt{3}} \right)^2} \quad (8)$$

Missing data and values below the detection limit were replaced respectively by the geometric mean and the half of the detection limit. The corresponding uncertainties were respectively 4 times the geometric mean and 5/6 of the detection limit.

1.4 Air mass trajectories and clustering analysis

Each sample was associated with its 3-day back-trajectory arriving at the sampling station at 12:00 GMT (P=950 hPa). These trajectories were calculated by the British Atmospheric Data Centre (<http://badc.nerc.ac.uk>). The BADC trajectory model derives the parcel paths from a set of analyzed wind fields from the European Centre for Medium-Range Weather Forecasts (ECMWF). The segment endpoints are calculated from linear spatial and temporal interpolations using central and lateral advances. This trajectory model is suitable to follow the atmospheric transport of pollutants (Martin et al., 1990). The K-means clustering algorithm was used to group these trajectories depending on their direction, their speed and their altitude (Sirois and Bottenheim, 1995). Distances between trajectories were computed using simple Euclidean distance in order to maximize between-group variance and to minimize within-group variance. For each back-trajectory, 24 xyz coordinates of the trajectory endpoint every 3 hours are retained and used as standardized input variables for the clustering algorithm. Latitude and longitude (x,y) information were converted into distances by projection on the EMEP Grid. Pressure representing altitude (z) made it possible to take into account vertical movements. Nevertheless, the consideration of z made insignificant differences to the results of clustering analysis. The use of partitioning method assumes that the number of clusters is specified in advance. This method consists in plotting the percentage of change in Root-Mean-Square Deviation (RMSD) against the number of clusters in order to provide a criterion to select the number of clusters to retain (Dorling et al., 1992). The RMSD is calculated as the root-mean-square deviation of each trajectory compared with its cluster average. For each cluster, an average back-trajectory is then calculated from all individual trajectories belonging to the cluster.

2 Results and discussion

2.1 Levels and trends

A statistic summary of the dataset for the three sites is reported in Table 1. Regarding the average concentration, the most abundant NMHCs included ethane, propane followed by butane, ethene, isopentane and ethyne. Concentrations of ethane, ethyne and benzene are similar to those measured at other rural EMEP sites located in northern Europe (see Table 2 and Figure 1). Concentrations of ethyne measured at Košetice (Czech Republic) and Rigi (Switzerland) remain higher probably due to a more important local influence. Campisabalos denotes by lower concentrations in ethane, ethyne and benzene. This seems to show the impact of more intense photochemical processes in southern Europe. Besides, French sites denote by their higher concentrations of isoprene due to a higher vegetation density combined to a summer climate marked by long hot periods.

Time series of annual means are reported in Figure 2 for the three sites and for typical compounds associated to the main emission sectors. The linear trends were examined using the Sen and Mann-Kendall methods only for the Donon site because of its longest historic dataset.

Ethane presents the highest measured concentrations in French rural sites. The concentration of this species appears to be stable with a non significant trend of 0.4% per year. This result is coherent with those observed at other sites in Europe despite the general decrease of VOC emissions. Ethane concentrations have increased by 16% and 8% at the EMEP sites of Pallas and Üto (Finland), respectively, over the period 1994-2004 period (Hakola et al., 2006). Due to its low reactivity and its accumulation in the troposphere, this species usually shows a significant background level especially in the northern hemisphere (Solberg et al., 1996). Moreover, remote sources and intercontinental transport can contribute to the observed concentrations (Li et al., 2002; Stohl et al., 2003).

Concerning Benzene, a downward trend of -3.5% per year is observed at Donon over the period 1997-2006. This trend was particularly strong before 2000. Similarly, an important decreasing trend of -11.4% per year was observed in UK rural areas over the period 1990-2000 (Derwent et al., 2003). These results can be explained by technical progress concerning automobile exhausts and stricter gasoline regulations (benzene being limited to 1% in 2000 by the 1998/70/CE European directive), leading to decreasing emissions in the transportation sector since 2001 (see Table 3). In fact significant effects on benzene concentrations were observed in ambient air both in urban areas (Simon et al., 2004) and at rural sites like Donon and Peyrusse. However the main benzene emission source in France in 2006 remains residential heating (CITEPA, <http://www.citepa.org/>).

Methyl-pentane (isopentane) is an important constituent of fuel evaporative sources. These compound concentrations observed at Donon show a significant downward trend of -4.2% per year over the period 1997-2006, with a more stable profile since 2001. This decrease has been observed in previous studies and is explained by more efficient fuel storage and distribution. For instance, a downward trend of -19% per year in the 90-day rolling mean was measured at a UK rural site over the period 1995-2000 (Dollard et al., 2007) and isopentane concentrations have decreased by 5% over the period 1994-2004 at Pallas, Finland (Hakola et al., 2006).

Toluene is a common tracer for the “solvent use” sector, which is considered as the most NMVOC emitting sector in Europe (32% of total NMVOC emissions in France in 2006). It shows a significant decrease of -5.9% per year, close to the -8.6% per year trend observed in urban areas in UK over the period 1994-2000 (Derwent et al., 2003) and consistent with the significant emission decrease in France for the “solvent use” sector (-2.7% per year over the period 1997-2006). This evolution can be attributed to stricter regulations (emission limit targets and rules based on the 1999/13 European directive).

Finally isoprene is commonly associated with biogenic emissions and playing an important role in ozone formation due to its high reactivity. This species presents higher levels in France than at other sites in Europe (see Table 2). Moreover, its concentrations tend to slightly increase by 1.2% per year at Donon over the period 1997-2006. Emissions have been strongly related to temperature (Simon et al., 2006). Though the annual mean temperature observed at this site did not show a distinct increasing trend, extreme temperatures have occurred more frequently in recent years. The increased reactivity makes biogenic compounds a more acute concern regarding photo-oxidant pollution, particularly in France (Hauglustaine et al., 2005).

2.2 Source apportionment

To the best of our knowledge, PMF modelling has not yet been used to handle reactive species measurements in remote areas. Considering a simple system, each pair of the resolved factors f and g in Eq (5) represents an identified source category. With a more complex system, one PMF factor may consist of features from several sources. NMHC compounds in the atmosphere result from direct emission, mixing or transformation of mid-range transported urban pollutants (Borbon et al., 2004). Therefore, despite the assumption of non-reactivity or mass conservation (Hopke, 2003), computed factors may not be directly related to emission profiles but must be interpreted as aged profiles.

Several runs were performed in order to find the optimal numbers of factors. The rotational ambiguity of the factors was examined by testing the rotational parameter of the model (F -peak). The general procedure applied to determine the optimal number of factors is summed up in the figure 3. The data points exceeding the model outlier thresholds (± 4) were down-weighted. Quality indicators from the PMF application are summarized in Table 4. Six factors were considered for the 3 sites as shown in Figure 4. More than 99% of the scaled residuals are within ± 2 and are approximately normally distributed. The model results explain on average 86.7, 84.5 and 88.3% of the total concentrations of the 46 hydrocarbons measured for the sites of Donon, Tardière and Peyrusse-Vieille, respectively. About 80% of the variability of the VOC species concentrations could be explained by the model for all sites. The calculated factors have been identified as potential source categories by comparing them to known source profiles from the literature, taking into account species lifetimes and examining time series of source contributions. The composition of the profiles are reported in figure 4 for the species having an explained part higher than 25% for at least one site.

Evaporative sources

The first common factor consists mainly of ethane, propane, isopentane, n-butane, and n-pentane. As shown in Figure 4a modelled profiles for all sites are in good agreement.

Correlation coefficients based on the factor loadings for the 46 species at all sites are above 0.98. Iso- and n-pentane and iso- and n-butane are usually associated to evaporative sources (storage, extraction and distribution of gasoline or liquid petroleum gas). The mean of 9 evaporative source profiles from the literature (Harley et al., 1992; Scheff and Wadden, 1993; Scheff et al., 1996; Duffy et al., 1999; Fujita, 2001; Hellen et al., 2003) is plotted on Figure 4a. Ethane and propane can also appear as a significant profile signature of gas leakage or oil refineries (Passant, 2002). These sources not being specifically identified by the model, this profile has been attributed to mixed evaporative sources coming from different activity sectors. Moreover, contributions exhibit a seasonal cycle with higher winter values. Evaporative emissions are expected to be lower during the cold season, but the chemical lifetimes of concerned species are enhanced due to lower OH concentrations, lower rate constants and weaker UV radiation compared to summer. Moreover, the height of the mixed boundary layer is often lower in winter than in summer.

Residential heating

The second factor has large loadings on ethane, propane, ethyne, butane, benzene and ethene. Unlike the vehicle exhaust profile, modelled factors are characterized by loadings of benzene nearly twice superior to those of toluene. As shown in Figure 4a, these factor contributions also show a marked cycle with winter maxima, and a profile quite similar to the mixed one provided by the (GENEMIS) database and taking into account the various energy sources. These emissions are related to building heating and hot water generation, mainly achieved by direct burning of fossil fuels (natural gas, heating oil) and to a minor extent by wood and brown coal burning. Ethene modelled contribution is inferior to the GEMENIS profile probably due to the short lifetime of this compound. The profiles for all sites are well correlated especially for Donon and Tardière ($R=0.97$). The seasonal influence is less marked for the Peyrusse site which is the most southern one with a mean temperature of 12.6°C between October and March over the period 2002-2006 (compared to 3.1°C at Donon and 10.6°C at Tardière).

Vehicle exhaust

The third factor presented in Figure 4a is dominated by ethene, toluene, xylenes, propene and ethyne which are typical combustion products. Considering profile correlations (see Table 5) modeled factors appear similar for all sites. This factor contribution is additionally well correlated (Tardière: $R=0.75$) with NO_x concentrations. Modelled profiles were identified as vehicle exhaust profiles considering the good agreement with those obtained by (Fontaine and Galloo, 2002) for the French automobile park. Time series of the contributions show a clear

seasonal behavior with higher winter values. In fact, considered species rapidly react in summer before reaching remote areas. On the contrary vehicle emissions in winter are (1) strengthened by the “cold start” cycle (Borbon et al., 2004) and (2) subject to tropospheric conditions favorable to their accumulation and transport.

Remote sources

Ethane and propane are the predominant compounds in the fourth factor. Because of their low reactivity, these species are commonly associated with the contribution of old air masses transported towards the sampling site. They can also be emitted by close sources like natural gas leakage. Given local typologies, and considering that emissions of close sources are more represented by the first “evaporative sources” factor, the profiles can be attributed to aged background air, commonly labelled as “remote sources” (Hellen et al., 2003; Buzcu and Fraser, 2006). Furthermore, the time series exhibit a typical feature for this source with an increasing winter trend related to tropospheric accumulation followed by a decrease in spring due to photochemical decay.

Biogenic

Factor 5 is labelled “biogenic emissions” with isoprene as a predominant compound. A possible contribution of industrial or automobile sources or transport (Borbon et al., 2003) can be neglected given site locations and isoprene lifetime. Because isoprene emissions are related to temperature and UV solar radiation (Fuentes and Wang, 1999) mass contributions of biogenic sources are maximum in summer.

Mixed profile

Unlike the factors described above, the sixth modelled profiles are more distinct for each site (figure 4b). They are mainly marked by species (ethyne, ethene, propene, ethane and isopentane) which could be attributed to an incomplete combustion profile like vehicle exhaust or residential heating.

2.3 Source contributions

The relative contribution C_k of each factor is calculated as followed:

$$C_k = \frac{\sum_{i=1}^n g_{ik}}{\sum_{k=1}^p \sum_{i=1}^n g_{ik}} \times 100 \quad (9)$$

Comparative results over the period 2002-2006 are presented figure 5. Tardière is characterized by larger contributions from residential heating and vehicle exhaust. Donon is more dominated by residential heating and evaporative sources. These two sites seem more influenced by anthropogenic species coming from urban areas. The main contribution for Peyrusse-Vieille is the evaporative sources profile. A gas extraction plant located 70 km southwest of the site and a warmer climate explain the strength of this contribution. Also as a result of warmer temperatures in summer, the contribution of biogenic species is higher at Peyrusse-Vieille than at the two other sites.

It is interesting to compare these modelled contributions to French emission inventories over the period 2002-2006 keeping in mind that the comparison is between (1) modelled results for an NMHC dataset and NMVOC emissions and (2) the contribution of aged emission profile and the primary emissions for a given a sector.

Results are reported in the table 6. Residential heating contributes on average of 19.4% on average to the modelled concentrations. It is consistent with the 15.4% on average attributed to the “non-industrial combustion sector”. Another French study (Rouvière et al., 2006) has estimated a 22% contribution of NMVOCs to residential heating in a rural area.

Since the transportation emission sector includes a part of evaporative sources, the contribution of modelled profiles for “evaporative sources” and “vehicle exhaust” have been added in order to compare their contributions to the sum of the “road transport” and “extraction and distribution of fossil fuels” emission sectors. The sum of these contributions is slightly above the sum of the two emission inventory sectors (table 6).

The PMF profile identified as biogenic sources is associated with isoprene. French NMVOC emissions of isoprene have been estimated at around 15% (Simon et al., 2001). Regarding the results (table 6), the three studied sites seem to give a good representation of the biogenic contribution.

Finally, contribution of remote sources (13.4%) is also consistent with other studies (Rouvière et al., 2006; Troussier, 2006) where values between 14 and 34% were estimated depending on the location and the near-site environment.

2.4 Sensitivity of the model

In order to discuss the impact of uncertainty choices, a study of the model sensibility was led for one site (Donon) by varying OH and the transport time scale. Five cases were tested (1) by fixing [OH] and τ all the years at two different values (2) by assuming that [OH] was linked to the ozone concentration measured during the same sequence of each HCNM sampling. This case makes it possible to take into account the annual variability of [OH]. Table 7

presents the relative uncertainty of some typical species for each considered case. The highest uncertainties given by the model are logically found for the most reactive species. Regarding the correlation presented in table 8 between the species loadings of each factor taking the case II as reference, the modelling profiles are slightly sensitive to the studied parameters. The relative profile contributions were compared for each case on figure 6. Results show that there is no significant difference considering their uncertainties. Considering the reactivity in uncertainty model allows to weigh the concentration in PMF calculations in function of the considered species.

2.5 Trajectory analysis

The average trajectories associated to the clusters obtained by hierarchical clustering are reported in Figure 7 for each site. The number of clusters was chosen by examining the Root Mean Square Deviation (RMSD) of all individual clusters as defined in section 1.3. Four clusters were retained for Peyrusse-Vieille and Donon while five clusters better represent trajectories for Tardière. Then for each site, PMF source contributions (box plot presented in Figure 5) have been examined as a function of the trajectory clusters.

This analysis highlights for all sites an oceanic cluster where remote source profiles remain the main contribution (clusters 4, 3 and 1 for Donon, Tardière and Peyrusse-Vieille, respectively). Vehicle exhaust and residential heating present lower contributions to these clusters than to others. “Remote source” profile represents clean air transported from the Atlantic Ocean which dilutes NMHC emitted on the continent. This factor is mainly composed of long life species which are for the most part derived from intercontinental transport.

Clusters 1, 4 and 4 for Donon, Tardière and Peyrusse-Vieille, respectively, represent trajectories coming from the north with high wind speed, and marked by high contribution of residential heating and evaporative sources. These air masses have passed over areas with strong urban densities. Species associated to these profiles can have long lifetimes in winter; therefore distant urban areas can significantly contribute to the observed concentrations.

Trajectories with short pathways corresponding to low wind speed are observed in clusters 3, 5 and 2 for Donon, Tardière and Peyrusse-Vieille, respectively. Vehicle exhaust and residential heating profiles are higher for these clusters showing a stronger influence of closer urban areas like Strasbourg (population 272,800) located 50 km east of Donon, Toulouse (432,500) 100 km east of Peyrusse-Vieille and Poitiers (87,400) 80 km east of Tardière.

Finally, clusters with a high biogenic contribution generally correspond to meteorological conditions enhancing isoprene emissions around the site. High isoprene concentrations can

occur for Peyrusse-Vieille for cluster 1 showing the influence of the Landes forest located 100 km northwest of the site.

3 Conclusion

A large ten-year dataset of 46 NMHC concentrations measured at three rural sites belonging to the MERA network (French contribution to the EMEP program) has been analyzed to improve our knowledge about these compounds in background areas.

Examination of concentration trends has underlined a significant decrease for anthropogenic compounds as a positive consequence of emission control measures in Europe. Results are in accordance with the trends observed in other European sites and follow the decrease of volatile organic compounds (VOC) emissions in France ($-3.8\% \cdot y^{-1}$ over the period 1997-2006). Nevertheless, the long-life species concentrations (like ethane) seem to stabilize showing a growing influence of most distant sources. Furthermore, isoprene concentrations are typically higher and slightly rising in France in comparison with other countries in Europe, thus becoming of particular concern given its role in ozone formation.

Positive Matrix Factorization (PMF) has been applied for the first time on background NMHC measurements in order to characterize source profiles and to compare their relative importance at the three background sites. The resultant information allowed comparison with emission inventories usually given by activity sectors. Five of the six PMF source profiles are common to all sites and all factors are identified as known and aged plume profiles. Contribution of evaporative sources (29.5%) remains predominant for the southern site while residential heating (28.0% and 21.7%) is the main factor for the two others. Contributions of vehicle exhaust and evaporative sources (36.6% on average) are in agreement with emissions coming from road transport and extraction & distribution of fossil fuels (31.6% on average over the period 1997-2006 period), and so is residential heating (19.7%) which is close to non-industrial combustion emissions (13.7%).

Results are valid for the HCNM as VOC subset. Sources that emit comparatively high proportion of oxygenated compounds (e.g. Solvent uses) cannot be inferred by this study. Moreover profiles including mainly species with low lifetimes are especially identified with wintertime measures. Sources localised away from background sites, strengthened in summertime and emitting reactive species cannot be identified with background observations.

Finally, the trajectory analysis has highlighted similar features for the three sites regarding clusters and profile contribution apportionments. The oceanic influence characterized by older air masses can be distinguished from the continental influence with anthropogenic and closer source areas. In addition, oceanic air masses (West flux) are influenced by dilution processes with clean Air.

4 Acknowledgements

MERA is financially supported by the French Ministry of Environment and ADEME. The authors would like to thank all sampling operators on sites as well as analysis laboratory members. We gratefully acknowledge Dr. V. Riffault and Dr. A. Tomas for their comments and suggestions which improved this paper. We are also grateful to Ms Coquelle for her linguistic comments.

5 References

- Atkinson, R. (1990). Gas-phase tropospheric chemistry of organic compounds: A review. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24(1): 1-41.
- Atkinson, R. and J. Arey (2003). Atmospheric degradation of volatile organic compounds. *Chemical Reviews* 103(12): 4605-4638.
- Badol, C., A. Borbon, N. Locoge, T. Leonardis and J. C. Galloo (2004). An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 378(7): 1815-1827.
- Borbon, A., P. Coddeville, N. Locoge and J.-C. Galloo (2004). Characterising sources and sinks of rural VOC in eastern France. *Chemosphere* 57(8): 931-942.
- Borbon, A., H. Fontaine, N. Locoge, M. Veillerot and J. C. Galloo (2003). Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air--Part I: source identification. *Atmospheric Environment* 37(29): 4051-4064.
- Buzcu, B. and M. P. Fraser (2006). Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX. *Atmospheric Environment* 40(13): 2385-2400.
- Cape, J. N., J. Methven and L. E. Hudson (2000). The use of trajectory cluster analysis to interpret trace gas measurements at Mace Head, Ireland. *Atmospheric Environment* 34(22): 3651.
- de Leeuw, F. A. A. M. (2000). Trends in ground level ozone concentrations in the European Union. *Environmental Science & Policy* 3(4): 189-199.
- Derwent, R. G., M. E. Jenkin, S. M. Saunders, M. J. Pilling, P. G. Simmonds, N. R. Passant, G. J. Dollard, P. Dumitrescu and A. Kent (2003). Photochemical ozone formation in north west Europe and its control. *Atmospheric Environment* 37(14): 1983-1991.
- Dollard, G. J., P. Dumitrescu, S. Telling, J. Dixon and R. G. Derwent (2007). Observed trends in ambient concentrations of C₂-C₈ hydrocarbons in the United Kingdom over the period from 1993 to 2004. *Atmospheric Environment* 41(12): 2559-2569.
- Dorling, S. R., T. D. Davies and C. E. Pierce (1992). Cluster analysis: A technique for estimating the synoptic meteorological controls on air and precipitation chemistry--Results from Eskdalemuir, South Scotland. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26(14): 2583.
- Dorling, S. R., T. D. Davies and C. E. Pierce (1992). Cluster analysis: A technique for estimating the synoptic meteorological controls on air and precipitation chemistry--Results from Eskdalemuir, South Scotland. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 26(14): 2583-2602.
- Duffy, B. L., P. F. Nelson, Y. Ye and I. A. Weeks (1999). Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles. *Atmospheric Environment* 33(2): 291-307.
- Fontaine, H. and J.-C. Galloo (2002) Volatile organic compound emission factors in the exhaust gases of light duty vehicles: uncertainties, influence of fuel formulation and new data, Technical report, Department of Chemistry and Environment, Ecole des

- Mines de Douai, Douai, France, Final report PRIMEQUAL-PREDIT 1999, March 2002
- Friedrich, R., A. Obermeier and C. N. Hewitt (1999). "Anthropogenic Emissions of Volatile Organic Compounds". Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere 1-39, Academic Press, San Diego (CA), USA
- Fuentes, J. D. and D. Wang (1999). On the seasonality of isoprene emissions from a mixed temperate forest. *Ecological Applications* 9(4): 1118-1131.
- Fujita, E. M. (2001). Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study. *The Science of The Total Environment* 276(1-3): 171-184.
- GENEMIS Emission dataset, Institute for Energy Economics and rational use of energy, Stuttgart University.
- Gilbert, R. O. (1987). Statistical methods for environmental monitoring. Pacific Northwest Laboratory, Van Nostrand Reinhold, New-York , .
- Hakola, H., H. Hellén and T. Laurila (2006). Ten years of light hydrocarbons (C₂-C₆) concentration measurements in background air in Finland. *Atmospheric Environment* 40(19): 3621-3630.
- Harley, R. A., M. P. Hanningan and G. R. Cass (1992). Respeciation of organic gas emissions and the detection of excess unburned gasoline in the atmosphere. *Environmental Science and Technology* 26: 2395-2408.
- Hauglustaine, D. A., J. Lathiere, S. Szopa and G. A. Folberth (2005). Future tropospheric ozone simulated with a climate-chemistry-biosphere model. *Geophysical Research Letters*. 32: L24807, doi:10.1029/2005GL024031.
- Hellen, H., H. Hakola and T. Laurila (2003). Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60 degrees N, 25 degrees E) using chemical mass balance and the Unmix multivariate receptor models. *Atmospheric Environment* 37(11): 1413-1424.
- Henry, R. C. (2003). Multivariate receptor modeling by N-dimensional edge detection. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 65(2): 179-189.
- Hopke (2000). A guide to positive Matrix Factorization. EPA Workshop proceedings materials from the workshop on UNMIX and PMF as applied to PM_{2.5}.
- Hopke, P. K. (2003). Recent developments in receptor modeling. *Journal Of Chemometrics* 17(5): 255-265.
- ISO13005 (1995). Guide to the expression of uncertainty in Analytical measurement. Geneva (ISBN 92-67-10188-9).
- Jorquera, H. and B. Rappenglück (2004). Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile. *Atmospheric Environment* 38(25): 4243-4263.
- Lanz, V. A., C. Hueglin, B. Buchmann, M. Hill, R. Locher, J. Staehelin and S. Reimann (2008). Receptor modeling of C₂–C₇ hydrocarbon sources at an urban background site in Zurich, Switzerland: changes between 1993–1994 and 2005–2006. *Atmos. Chem. Phys.* 8(9): 2313-2332.
- Latella, A., G. Stani, L. Cobelli, M. Duane, H. Junninen, C. Astorga and B. R. Larsen (2005). Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003. *Journal Of Chromatography A* 1071(1-2): 29-39.
- Li, Q. B., D. J. Jacob, I. Bey, P. I. Palmer, B. N. Duncan, B. D. Field, R. V. Martin, A. M. Fiore, R. M. Yantosca, D. D. Parrish, P. G. Simmonds and S. J. Oltmans (2002). Transatlantic transport of pollution and its effects on surface ozone in Europe and North America. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 107(D13).
- Martin, D., G. Bergametti and B. Strauss (1990). On the use of the synoptic vertical velocity in trajectory model: Validation by geochemical tracers. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics* 24(8): 2059-2069.
- Miller, S. L., M. J. Anderson, E. P. Daly and J. B. Milford (2002). Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data. *Atmospheric Environment* 36(22): 3629-3641.
- Paatero, P. and U. Tapper (1994). Positive Matrix Factorization : anon-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values. *Environmetrics* 5: 111-126.

- Passant, N. R. (2002) Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, AEA Technology, Report No. AEAT/ENV/R/0545 Issue 1,
- Plaisance, H., J. C. Galloo and R. Guillermo (1997). Source identification and variation in the chemical composition of precipitation at two rural sites in France. *Science of the Total Environment* 206(1): 79-93.
- Rouvière, A., G. Brulfert, P. Baussand and J.-P. Chollet (2006). Monoterpene source emissions from Chamonix in the Alpine Valleys. *Atmospheric Environment* 40(19): 3613-3620.
- Scheff, P. A., J. Chung and R. A. Wadden (1996). Development of ozone-precursor relationships using VOC receptor modeling. *Atmospheric environment* 30: 3167-3179.
- Scheff, P. A. and R. A. Wadden (1993). Receptor modeling of volatile organic compounds: 1. Emission inventory and validation. *Environmental Science and Technology* 27(4): 617-625.
- Sen, P. K. (1968). Estimates of the regression coefficient based on Kendall's tau. *Journal of The American Statistical Association* 63: 1379-1389.
- Sicard, P., P. Coddeville, S. Sauvage and J. C. Galloo (2007). Trends in chemical composition of wet-only precipitation at rural French monitoring stations over the 1990-2003 period. *Water Air and Soil Pollution* 7(1-3): 49-58.
- Simmonds, P. G., R. G. Derwent, A. L. Manning and G. Spain (2004). Significant growth in surface ozone at Mace Head, Ireland, 1987-2003. *Atmospheric Environment* 38(28): 4769-4778.
- Simon, V., M. Baer, L. Torres, S. Olivier, M. Meybeck and J. P. Della Massa (2004). The impact of reduction in the benzene limit value in gasoline on airborne benzene, toluene and xylenes levels. *Science of the Total Environment* 334-35: 177-183.
- Simon, V., L. Dumergues, J.-L. Ponche and L. Torres (2006). The biogenic volatile organic compounds emission inventory in France: Application to plant ecosystems in the Berre-Marseilles area (France). *Science of The Total Environment* 372(1): 164-182.
- Simon, V., L. Luchetta and L. Torres (2001). Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem. *Atmospheric Environment* 35: S115-S126.
- Sirois, A. and J. W. Bottenheim (1995). "Use Of Backward Trajectories To Interpret The 5-Year Record Of Pan And O-3 Ambient Air Concentrations At Kejimikujik National-Park, Nova-Scotia". *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 100(D2): 2867-2881.
- Solberg, S., R. G. Derwent, O. Hov, J. Langner and A. Lindsog (2005). European abatement of surface ozone in a global perspective. *Ambio* 34(1): 47-53.
- Solberg, S., C. Dye, N. Schmidbauer, A. Herzog and R. Gehrig (1996). Carbonyls and nonmethane hydrocarbons at rural European sites from the Mediterranean to the Arctic. *J Atmos Chem* 25(1): 33-66.
- Spivakovsky, C. M., J. A. Logan, S. A. Montzka, Y. J. Balkanski, M. Foreman-Fowler, D. B. A. Jones, L. W. Horowitz, A. C. Fusco, C. A. M. Brenninkmeijer, M. J. Prather, S. C. Wofsy and M. B. McElroy (2000). Three-dimensional climatological distribution of tropospheric OH: Update and evaluation. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 105(D7): 8931-8980.
- Stohl, A. (1998). Computation, accuracy and applications of trajectories--A review and bibliography. *Atmospheric Environment* 32(6): 947-966.
- Stohl, A., C. Forster, S. Eckhardt, N. Spichtinger, H. Huntrieser, J. Heland, H. Schlager, S. Wilhelm, F. Arnold and O. Cooper (2003). A backward modeling study of intercontinental pollution transport using aircraft measurements. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres* 108(D12).
- Troussier, F. (2006). "Caractérisation du comportement spatio-temporel des composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine". PhD Thesis, Ecole des Mines de Douai. Douai, Université des Sciences et Technologies de Lille. PhD Thesis, Ecole des Mines de Douai: 351.

US-EPA (1997). Compendium method TO-14: determination of volatile organic compounds (VOCs) in ambient air using specially prepared canisters with subsequent analysis by gas chromatography Second version. EPA/625/R-96/010b Cincinnati.

Wilks, D. S. (1995). "Statistical methods in the atmospheric sciences". Ed. Library of Cataloging-in-publication, Academic Press. San Diego (CA), USA: 465.

Tables

Table 1: Average concentration and standard deviation of NMHC (in ppbv) from the three French rural sites of Donon, Peyrusse and Tardière.

	Donon		Peyrusse Vieille		Tardière	
	1997-2006 (N=977)	2000-2006 (N=505)	2000-2006 (N=505)	2002-2006 (N=484)	2002-2006 (N=484)	2002-2006 (N=484)
	Mean	Std. dev.	Mean	Std. dev.	Mean	Std. dev.
ethane	1.713	0.739	1.521	0.876	1.758	0.897
ethene	0.677	0.629	0.463	0.416	0.685	0.711
Propane	0.672	0.466	0.576	0.418	0.731	0.614
propene	0.137	0.116	0.100	0.089	0.147	0.129
isobutane	0.247	0.461	0.116	0.152	0.160	0.225
ethyne	0.521	0.432	0.364	0.308	0.485	0.435
n-butane	0.371	0.526	0.197	0.159	0.294	0.258
trans2-Butene	0.019	0.143	0.006	0.003	0.009	0.008
1-butene	0.035	0.234	0.021	0.017	0.032	0.020
isoButene	0.042	0.092	0.049	0.054	0.067	0.086
cis2-Butene	0.014	0.101	0.005	0.001	0.007	0.006
2,2-dimethylpropane	0.005	0.000	0.005	0.000	0.005	0.000
isopentane	0.210	0.255	0.136	0.117	0.205	0.156
n-pentane	0.111	0.098	0.065	0.064	0.177	0.130
propyne	0.016	0.021	0.011	0.018	0.015	0.018
13-butadiene	0.010	0.014	0.007	0.006	0.015	0.019
3methyl-1butene	0.005	0.004	0.005	0.000	0.005	0.001
cyclopentene	0.015	0.021	0.026	0.037	0.013	0.016
trans2-Pentene	0.006	0.010	0.005	0.000	0.005	0.002
cis2-Pentene	0.007	0.018	0.005	0.001	0.008	0.005
2,2-dimethylbutane	0.021	0.026	0.017	0.022	0.024	0.021
1-butyne	0.005	0.000	0.005	0.001	0.005	0.000
isoprene	0.397	0.655	0.487	0.791	0.154	0.257
2,3-dimethylbutane	0.019	0.023	0.011	0.013	0.016	0.015
2-methylpentane	0.051	0.059	0.030	0.026	0.039	0.037
3-methylpentane	0.033	0.042	0.022	0.023	0.031	0.035
1-hexene	0.008	0.007	0.008	0.007	0.010	0.010
n-hexane	0.039	0.039	0.025	0.029	0.035	0.037
2,2-dimethylpentane	0.005	0.002	0.005	0.003	0.005	0.001
2,4-dimethylpentane	0.007	0.006	0.006	0.003	0.006	0.003
2,2,3-trimethylbutane	0.005	0.001	0.005	0.002	0.006	0.002
benzene	0.168	0.137	0.117	0.095	0.151	0.122
3,3-dimethylpentane	0.007	0.005	0.008	0.008	0.007	0.006
cyclohexane	0.021	0.022	0.015	0.020	0.019	0.024
isoheptane	0.014	0.017	0.007	0.007	0.012	0.013
2,3-dimethylpentane	0.007	0.007	0.005	0.002	0.007	0.005
isooctane	0.016	0.021	0.013	0.012	0.021	0.019
n-heptane	0.017	0.018	0.014	0.018	0.020	0.025
toluene	0.163	0.168	0.106	0.089	0.272	0.295
n-octane	0.014	0.016	0.015	0.019	0.019	0.015
ethylbenzene	0.033	0.049	0.018	0.016	0.042	0.037
mp-Xylene	0.069	0.129	0.040	0.038	0.132	0.129
o-Xylene	0.032	0.053	0.025	0.019	0.047	0.042
1,3,5-trimethylbenzene	0.007	0.010	0.008	0.012	0.008	0.006
1,2,4-trimethylbenzene	0.019	0.030	0.018	0.025	0.035	0.025
1,2,3-trimethylbenzene	0.032	0.040	0.024	0.037	0.011	0.010

Table 2: Annual mean concentrations (in ppbv) in 2004 - Comparison with other EMEP rural sites (<http://www.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html>).

	Košetice Czech Republic	Rigi Switzerland	Pallas Finland	Campisabalos Spain	Donon France	Peyrusse Vieille France	Tardière France
ethane	1.641	1.717	1.542	0.843	1.653	1.658	1.785
ethyne	0.819	0.704	0.289	0.113	0.472	0.401	0.477
benzene	0.137	0.180	0.105	0.096	0.139	0.121	0.138
isoprene	0.026	0.052	0.021	0.065	0.362	0.472	0.150

Table 3: NMVOC emissions (Kt) by sector in France (EMEP emission Database) – Relative share over the 2002-2006 period and trends in % per year (Sen's estimator).

Sector	Combustion in energy and transformation industry S1	Non-indus. Combustion S2	combustion in manufacturing indus. S3	Production process. S4	Extraction and distribution of fossil fuels and geothermal energy S5	Solvent use and other product use S6	Road transport S7	Other mobile sources and machinery S8	Waste treatment and disposal S9	Agriculture and forestry, land use and wood stock change S10	Total NVOC
Sum (2002-2006) (Kt)	57.0	2145.4	119.0	1018.4	717.9	5076.9	4241.1	784.7	174.2	1356.3	15691.0
% 2002-2006	0.4%	13.7%	0.8%	6.5%	4.6%	32.4%	27.0%	5.0%	1.1%	8.6%	100.0%
T %y-1	-0.5%	0.4%	4.3%	-0.6% ⁺	-5.9% ^{***}	-2.7% ^{***}	-7.7% ^{***}	0.3%	-1.8% [*]	0.3%	-3.8% ^{***}

The significance of a trend is implicated by Mann-Kendall test (***) 0.001, ** 0.01, * 0.05, + 0.1)

Table 4: Mathematical diagnostic for the results of PMF model.

	DON	TAR	PEY
n (samples)	977	484	505
m (species)	46	46	46
k (factors)	6	6	6
Q (model)	3902	1943	1679
F _{peak}	0,0	-0,2	-0,1
Mean Ratio NMHC _{modelled} /NMHC _{measured}	86,7%	84,5%	88,3%
Mean Explain EVF (46 species)	79,5%	79,4%	77,3%
N species unexplained part > 25%	14	12	20
NMHC _{modelled} vs NMHC _{measured} (R)	0,90	0,97	0,89

Table 5: Comparison of the six modeled factors among the three sites – Pearson correlation coefficient calculated considering 46 species.

	Evaporative sources	Residential heating	Vehicle exhaust	Remote	Biogenic	Mixed profiles
(Peyrusse) vs (Tardière)	0.98	0.56	0.79	0.97	0.89	0.55
(Peyrusse) vs (Donon)	0.99	0.67	0.62	1.00	1.00	0.13
(Tardière) vs (Donon)	0.98	0.97	0.89	0.98	0.89	0.14

Table 6: Average of Relative source contributions (%) and inventory data (%) over the 2002-2006 period.

	Evaporative Sources + Auto exhaust	Residential heating	Biogenic
Tardière	35.7 ± 8.1	28.0 ± 8.5	6.7 ± 2.1
Peyrusse Vieille	39.8 ± 9.5	8.4 ± 2.6	14.8 ± 2.6
Donon	34.3 ± 7.5	21.7 ± 6.6	10.0 ± 3.1
	EMEP inventory S5+S7**	EMEP inventory S2*	Simon et al 2006
Inventory data	31.6	13.7	15.0

* S2: Non-industrial combustion

** S5 : Extraction and distribution of fossil fuels and geothermal energy

** S7: Road transport

Table 7: Average of relative uncertainty in function of [OH] and transport time τ , calculated for Donon over the 1997-2006 period.

Case	t (h)	[OH] (10^8 molécules.cm ⁻³)	ethane	ethene	ethyne	isobutene	isopentane	isoprene	benzene	toluene
I	72	5	16.4	78.7	23.7	123.6	46.4	116.6	25.2	62.7
II	72	10	17.6	103.9	32.1	123.8	72.3	116.6	36.8	90.7
III	120	10	34.0	116.8	55.6	138.5	97.5	119.9	60.6	111.8
IV	72	5 hiver - 10 été	16.8	85.1	26.0	123.7	56.3	116.6	28.5	72.3
V	72	f(O3)	16.5	36.9	23.4	54.8	41.1	66.6	24.4	41.7
VI	120	f(O3)	17.3	36.9	27.8	54.8	42.6	66.6	30.2	41.7

Table 8: Comparison of the six modeled factors obtained for Donon for different cases of considered uncertainty – Pearson correlation coefficient (R) calculated considering 46 species

Case	Evaporative sources	Residential heating	Vehicle Exhaust	Remote sources	Biogenic	Mixed profiles
I	0.99	0.86	0.99	1.00	0.98	0.99
III	0.46	0.95	0.87	1.00	1.00	0.99
IV	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.99
V	0.84	0.94	0.94	0.97	1.00	0.92
VI	0.88	0.93	0.95	0.97	1.00	0.78

Figures



Figure 1: Sampling site locations (★ French sites; ▲ other EMEP rural sites)

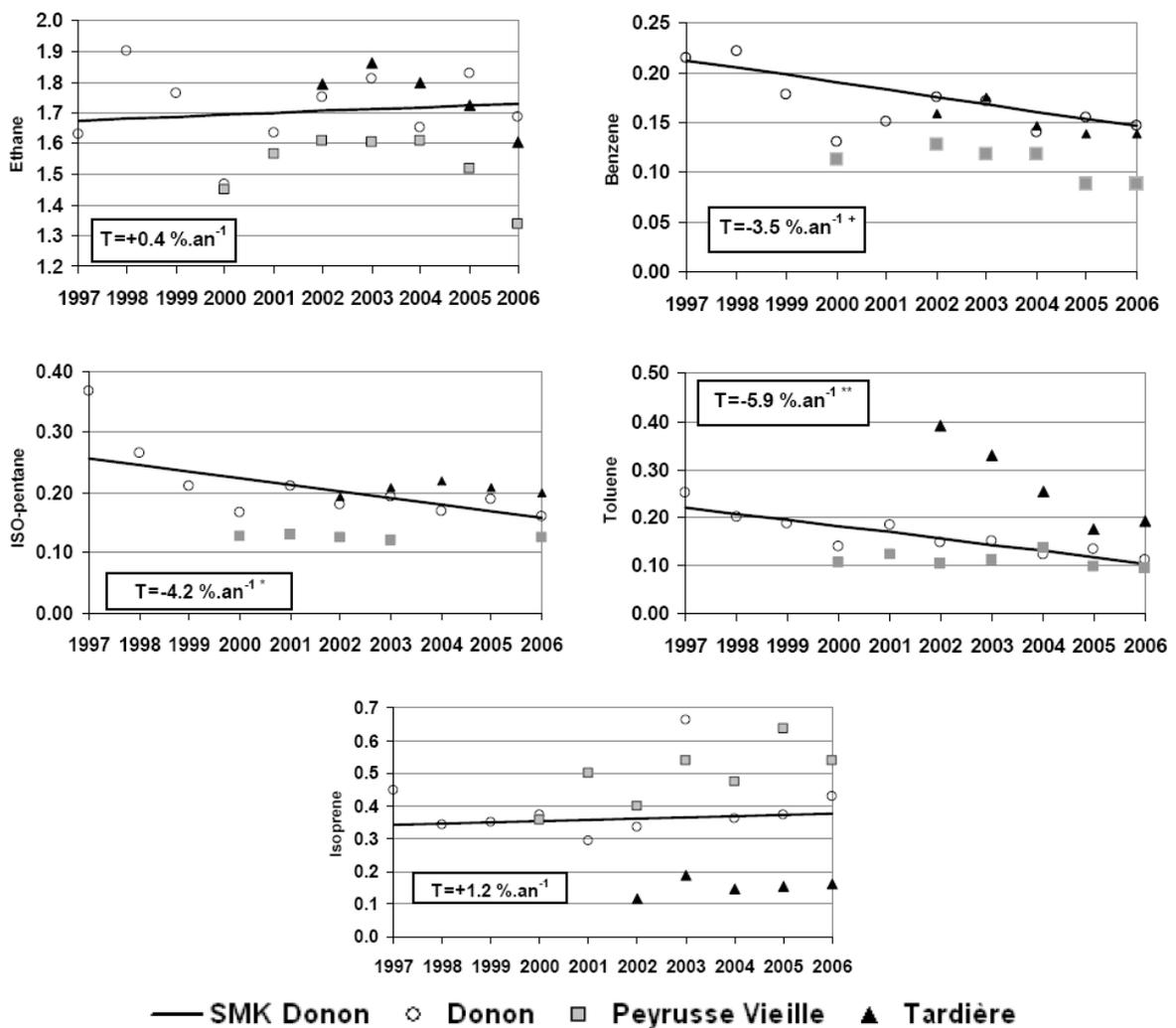


Figure 2: Annual mean concentrations of NMHCs (ppbv) – The solid line represents the trend which is only determined for the Donon site (SMK: Sen Mann-Kendall method with slope T) The significance of a trend is implicated by Mann-Kendall (***) 0.001, (**) 0.01, (*) 0.05, (+) 0.1)

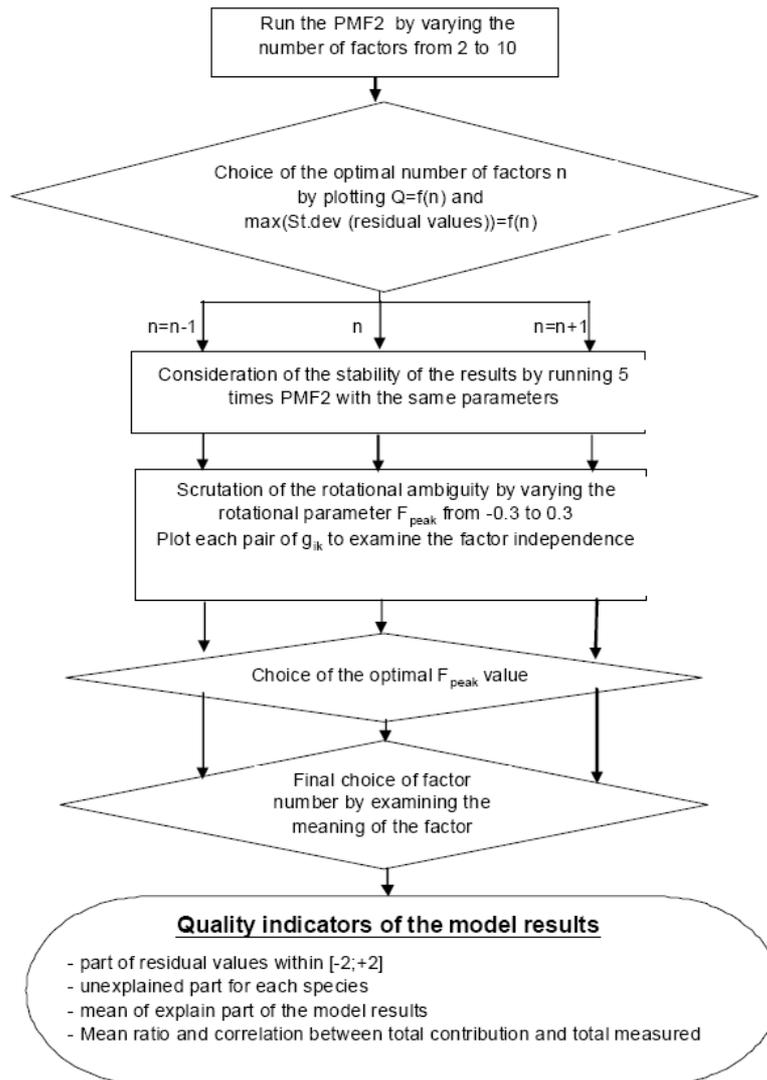


Figure 3 : Procedure applied to obtain PMF results

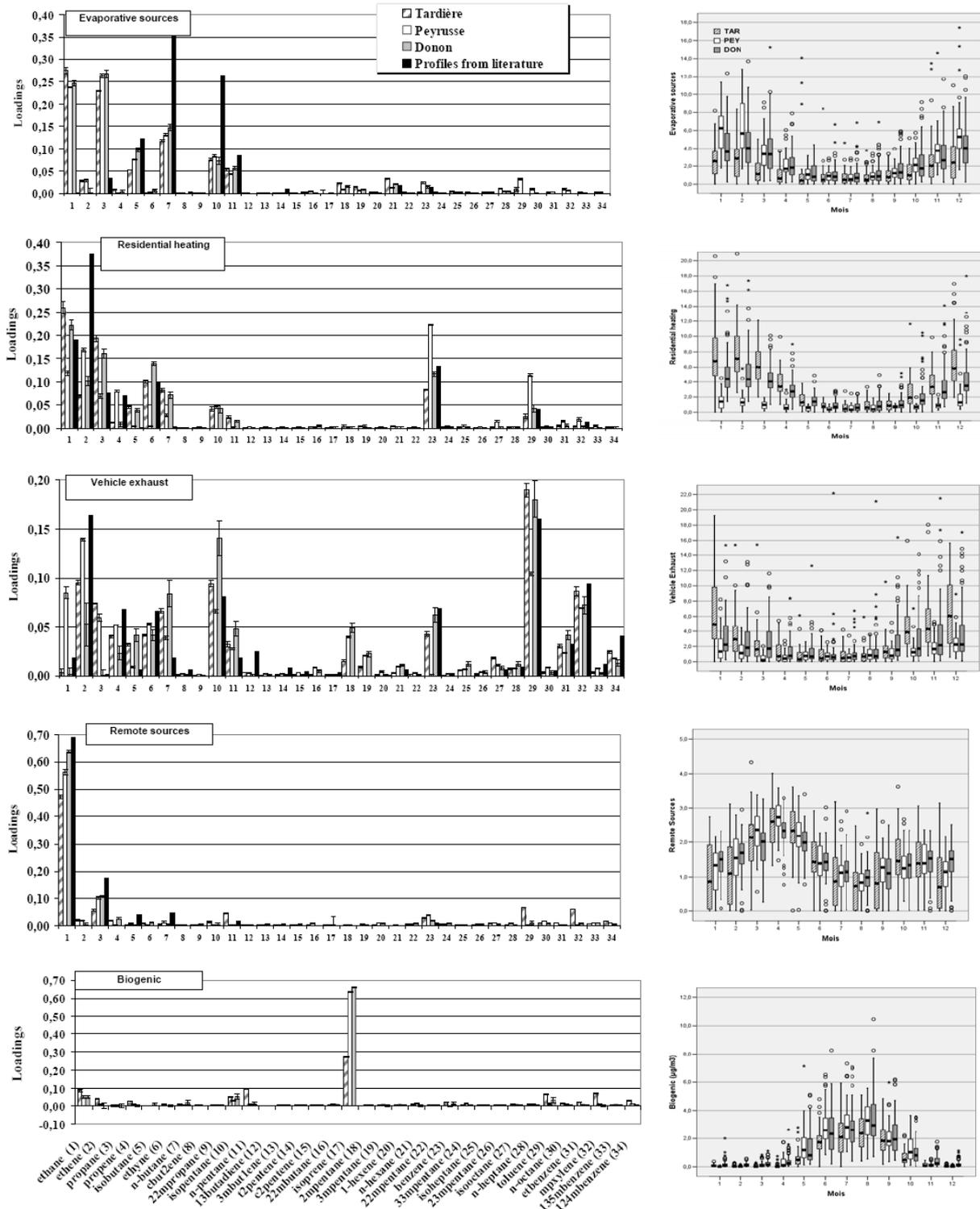


Figure 4a: (left) Normalized source composition profiles (loadings of species) - (right) Contribution seasonal variation of the related factor (in $\mu\text{g m}^{-3}$), contribution data are represented by monthly boxplots: The horizontal bars represent the medians, the boxes are limited by the first and third quartiles. Circles represent extreme contributions.

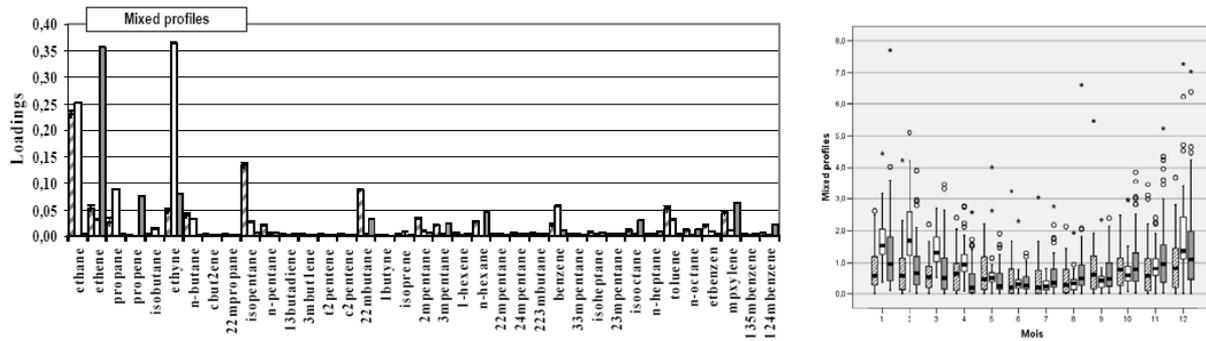


Figure 4b: (left) Normalized source composition profiles (loadings of species) - (right) Contribution seasonal variation of the related factor (in $\mu\text{g m}^{-3}$), contribution data are represented by monthly boxplots.

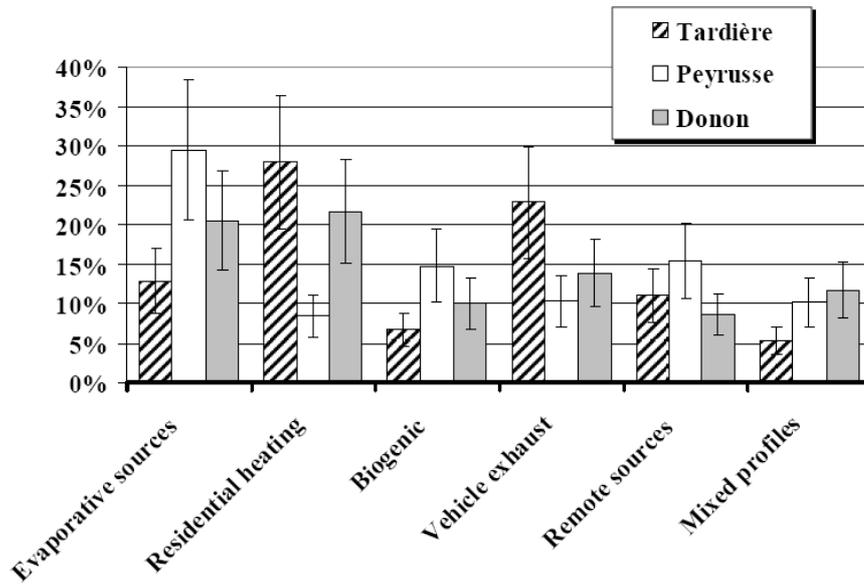


Figure 5: Relative contribution and uncertainty of each factor over the 2002-2006 period.

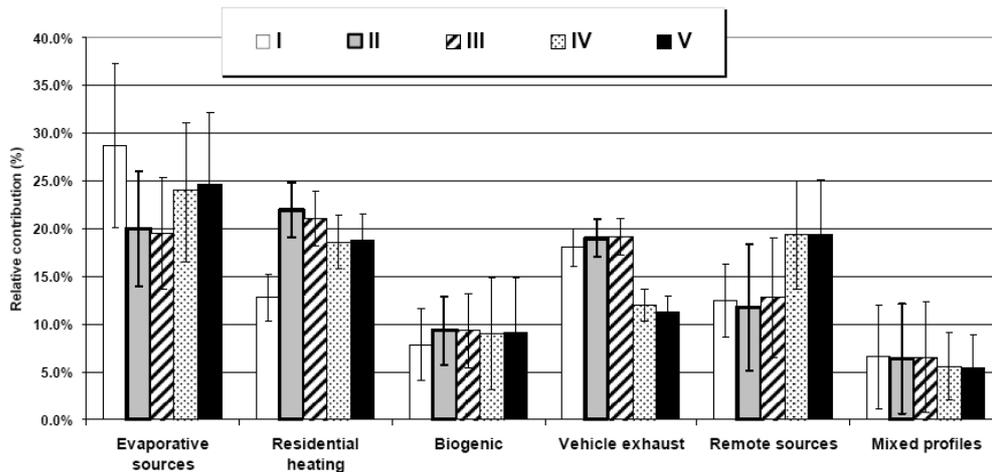


Figure 6: Relative contribution and uncertainty of each factor for Donon depending on different cases of uncertainty model over the 1997-2006 period.

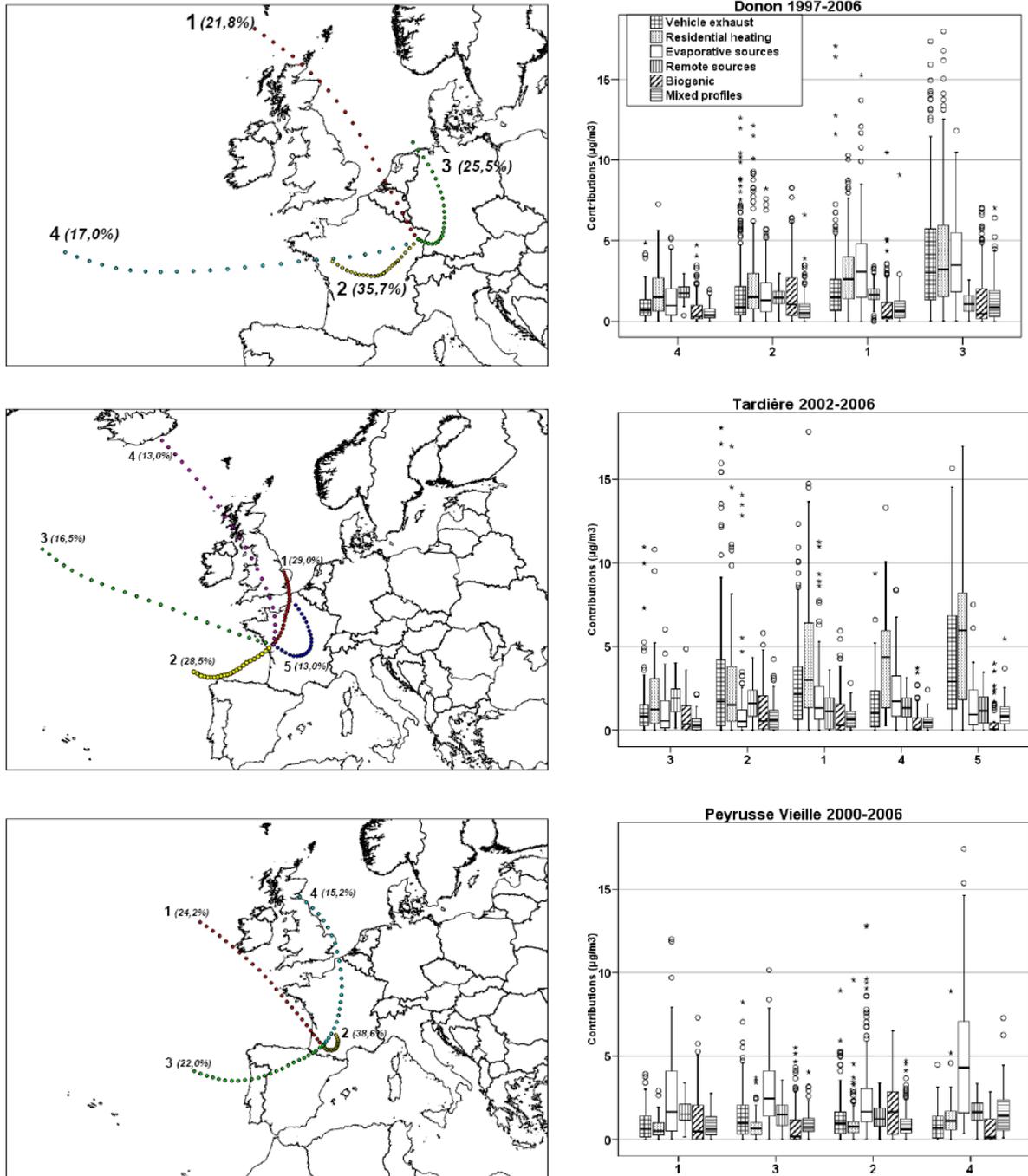


Figure 7: (left) Average trajectories obtained after clustering analysis and relative share (%) of clusters – (right) Source contributions (%) per cluster of air mass trajectories represented by boxplots.