

Habilitation à Diriger des Recherches

en Sciences Physiques

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

par

Hervé PLAISANCE

sur le thème :

Etude de la pollution de l'air à différentes échelles spatio-temporelles

Soutenue publiquement le 12 mars 2004

Composition du jury :

M.	J-P. SAWERYSYN	Rapporteur
M.	P. BAUSSAND	Rapporteur
M.	P. CELLIER	Rapporteur
M.	J-C. GALLOO	Examineurs
Mme	M. POTIN-GAUTHIER	
M.	A. COPPALLE	

REMERCIEMENTS

Je tiens tout d'abord à remercier René Guillermo et Jean-Claude Galloo, responsables du département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, pour la confiance qu'ils m'ont accordée et leur constant soutien à la réalisation des projets.

C'est avec sympathie que j'associe à ces remerciements l'ensemble du personnel du département Chimie et Environnement pour avoir contribué activement aux différentes études. J'ai une pensée toute particulière pour Ségunda Garcia-Fouqué, Aurélie Charron et Audrey Piechocki, dont les travaux de thèse ont permis d'accomplir des avancées significatives dans les domaines de recherche qui sont abordés dans ce mémoire.

Ma reconnaissance va également à M. Chevet, Directeur de l'Ecole des Mines de Douai, et M. Bara, Directeur-adjoint de l'Ecole des Mines de Douai, qui ont permis le bon déroulement de ces travaux.

Je tiens également à remercier les membres de différents organismes (les associations de surveillance de la qualité de l'air AREMA-LM, AREMASSE et AREMARTOIS, l'APPA Nord-Pas de Calais, l'Institut de l'environnement durable du Centre Commun de Recherche d'Ispra, la Fondation Salvatore Maugeri de Padoue, le Centre Scientifique et Technique du Batiment), ainsi que le Groupe de Travail "Echantillonnage Passif" pour les multiples collaborations qui ont été menées au travers de ces travaux.

Je remercie vivement Mme Potin-Gauthier, Professeur à l'Université de Pau, M. Sawerysyn, Professeur à l'Université de Lille I, M. Baussand, Professeur à l'Université de Grenoble I, M. Cellier, Directeur de Recherche à l'INRA de Thiverval-Grignon et M. Coppalle, Professeur à l'INSA de Rouen, pour m'avoir fait l'honneur de juger ce travail et pour avoir accepté de participer au jury.

Ces travaux ont bénéficié du soutien financier du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable, de l'ADEME et du Conseil Régional du Nord-Pas de Calais. Que leurs responsables respectifs trouvent ici l'expression de mes sincères remerciements.

SOMMAIRE

Curriculum Vitae incluant les titres et travaux publiés

Document de synthèse

I- Introduction	17
I.1 Thème général	18
I.2 Cas étudiés et objectifs	22
I.3 Axes de recherche étudiés	23
I.3.1 Pollution à l'échelle régionale	23
I.3.2 Pollution à l'échelle locale	26
I.3.3 Pollution à l'échelle microlocale	28
I.4 Organisation du mémoire	30
II – Pollution à l'échelle régionale : Cas des retombées atmosphériques acides en zones rurales	31
II.1 Le phénomène des pluies acides	32
II.2 L'historique du phénomène des pluies acides	38
II.3 Les réseaux de surveillance des retombées atmosphériques	43
II.4 L'amélioration de la technique d'échantillonnage des dépôts humides	47
II.4.1 Description du dispositif de collecte des précipitations du réseau MERA	47
II.4.2 Comparaison des performances de trois détecteurs de précipitations utilisés sur les collecteurs de type wet-only	51
Publication n° 1: A comparison of precipitation sensors used on the wet-only collectors. Plaisance H., S. Sauvage, P. Coddeville et R. Guillermo,	

<i>Environmental Monitoring and Assessment</i> , 51: 657-671, 1998	53
II.5 Etude des relations source-récepteur au moyen de modèles récepteurs orientés	55
II.5.1 Description des modèles récepteurs orientés	55
II.5.1.1 Analyse du temps de résidence	55
II.5.1.2 Probabilité conditionnelle PSCF (Potential Source Conditional Function)	57
II.5.1.3 “ Total integrated PSCF ” (TPSCF)	59
II.5.1.4 Le modèle de Seibert <i>et al.</i> (1994)	60
II.5.1.5 Le modèle de Stohl (1996)	61
II.5.1.6 La modélisation inverse dérivée de la trajectographie	63
II.5.2 Description du modèle de trajectographie et de ses limites	64
II.5.3 Travaux réalisés sur le thème des modèles récepteurs orientés	67
Publication n° 2: Source identification and variation in the chemical composition of precipitation at two rural sites in France. Plaisance H., J.C. Galloo et R. Guillermo, <i>The Science of the Total Environment</i> , 206: 79-93, 1997	69
Publication n° 3: Intercomparison between three receptor-oriented models applied to acidic species in precipitation. Charron A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J.C. Galloo et R. Guillermo. <i>The Science of the Total Environment</i> , 223: 53-63, 1998	70
Publication n° 4: A study of the source-receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France. Charron A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J.C. Galloo et R. Guillermo, <i>Atmospheric Environment</i> , 34: 3665-3674, 2000	71
III – Pollution à l'échelle locale :Cas de l'environnement urbain	72
III.1 Etude de la typologie des stations de mesures	74
Publication n° 5: Utilisation de méthodes multivariées pour caractériser et optimiser un réseau de surveillance de la qualité de l'air. Plaisance H., J.C. Galloo et R. Guillermo, <i>Pollution Atmosphérique</i> , Avril-Juin 1999: 61-71, 1999	76
III.2 Le tube à diffusion: un outil complémentaire au réseau d'analyseurs	77

III.2.1 Principe du tube à diffusion	78
Publication n° 6 : Performances des tubes à diffusion pour la mesure de l’ozone, du dioxyde d’azote et du dioxyde de soufre dans l’air ambiant. Garcia-Fouqué S., H. Plaisance, J.L. Houdret, F. Mathé, J.C. Galloo et R. Guillermo, <i>Pollution Atmosphérique, Juillet-Septembre 1999: 89-96, 1999</i>	81
III.2.2 Influences de facteurs environnementaux sur l’échantillonnage du tube à diffusion	82
III.2.2.1 Influences du temps de stabilisation du gradient de concentration et des variations de la teneur du composé dans l’air	82
III.2.2.2 Effets des facteurs météorologiques	92
Publication n°7 : Influence of meteorological factors on the NO ₂ measurements by passive diffusion tube. Plaisance H., A. Minguy, S. Garcia-Fouque et J.C. Galloo. <i>Atmospheric Environment, 38 : 573-580, 2004</i>	93
III.3 La géostatistique: un outil au service de la spatialisation des niveaux de concentration en polluants	94
Publication n°8 : Performances and application of a passive sampling method for the simultaneous determination of nitrogen dioxide and sulfur dioxide in ambient air. Plaisance H., I. Sagnier, J.Y. Saison, J.C. Galloo et R. Guillermo. <i>Environmental Monitoring and Assessment, 79 : 301-315, 2002</i>	101
IV – Pollution à l’échelle microlocale : Exposition et air intérieur	102
IV.1 Les méthodes classiques d’évaluation de l’exposition	107
IV.2 Evaluation de l’exposition au NO ₂ par des mesures séquentielles réalisées à l’aide d’un échantillonneur passif de nouvelle génération	108
Publication n°9 : Dispositif d’échantillonnage passif de polluants dans l’air. Plaisance H. et A. Minguy, brevet français n° FR2821159 publié le 23.08.2002, ARMINES	110
Publication n°10 : Validation tests of a new high uptake rate passive sampler for nitrogen dioxide measurements. Piechocki-Minguy, A., H. Plaisance, S. Garcia-Fouque, J.C. Galloo et R. Guillermo. <i>Environmental Technology, 24 : 1527-1535, 2003</i>	111

Publication n°11 : Personal exposure to nitrogen dioxide using a new high sensitive diffusive sampler. Piechocki-Minguy, A., H. Plaisance, C. Schadkowski, I. Sagnier, J.Y. Saison, J.C. Galloo et R. Guillermo. <i>Atmospheric Environment</i> , en préparation	112
IV.3 Qualité de l'air intérieur et COV	137
IV.3.1 Quelques éléments bibliographiques sur les COV présents dans l'air intérieur	137
IV.3.2 Techniques d'échantillonnage passif des COV	140
IV.3.3 Travaux en cours sur l'échantillonnage passif des COV dans l'air intérieur	144
IV.3.3.1 Objectif général	144
IV.3.3.2 Programme des travaux	145
V – Conclusion et perspectives	147
Références Bibliographiques	152
Annexe I	162
Résumé	163

Curriculum Vitae incluant les titres et travaux publiés

35 ans
vie maritale, 1 enfant

Adresse professionnelle :
Ecole des Mines de Douai
Département Chimie et Environnement
941 rue Charles Bourseul, BP 838
59508 Douai
tél : 03 27 71 26 14
email : plaisance@ensm-douai.fr
site web : <http://www.ensm-douai.fr>

Fonction : Enseignant-chercheur à l'Ecole des Mines de Douai depuis décembre 1996

Titres et diplômes

1996 **Doctorat de l'Université de Technologie de Compiègne** dans la spécialité Génie des Procédés Industriels

Titre: *"Etude de la composition chimique des précipitations en France à partir du réseau français de Mesures des Retombées Atmosphériques (MERA)."*

Date de la soutenance: 4 décembre 1996

Lieu de soutenance: Ecole des Mines de Douai

Directeur de thèse: Pr. R. GUILLERMO

Jury:

Pr. G. ANTONINI (Université de Technologie de Compiègne)

Président

Pr.P. MIRABEL (Université Louis Pasteur de Strasbourg)

Rapporteur

Pr.I. ROUSSEL (Université des Sciences et Technologies de Lille)

Rapporteur

Pr.R. GUILLERMO (Ecole des Mines de Douai)

Examinateurs

M.P. CODDEVILLE (Ecole des Mines de Douai)

M.C. ELICHEGARAY (A.D.E.M.E)

MmeL. MONCEAUX (Université de Technologie de Compiègne)

Mention très honorable avec les félicitations du jury

1992 **Diplôme d'Etudes Approfondies en Chimie et Microbiologie de l'eau**

Laboratoire de Chimie Analytique

Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)

Mention AB

1991 **Maîtrise de Chimie**, UPPA, Mention AB

1989 **Licence de Chimie**, UPPA

1988 **DEUG B** option Chimie, UPPA

Liste des travaux, ouvrages, articles et réalisations

MEMOIRES (1-3), RAPPORTS DE RECHERCHE (4,10), ARTICLES DANS DES REVUES INTERNATIONALES (11-28), ARTICLES DANS DES REVUES NATIONALES (29, 31), PARTICIPATION A UN OUVRAGE (32), BREVET (33), COMMUNICATIONS (34-48)

MEMOIRES :

- 1/ Adsorption et électrosorption de composés aromatiques sur grains et mousse de charbon actif, mémoire de DEA, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 1992.
- 2/ Etude de la composition chimique des précipitations en France à partir du réseau français de MESures des Retombées Atmosphériques (MERA), thèse de Doctorat, Université de Technologie de Compiègne, 1996.
- 3/ Etude de la pollution de l'air à différentes échelles spatio-temporelles, mémoire d'Habilitation à Diriger des Recherches (HDR), Université des Sciences et Technologies de Lille, 2004.

RAPPORTS DE RECHERCHE :

- 4/ Etude des sites de mesure en France - Traitement scientifique des données. Plaisance H et J.L. Houdret, Rapport d'activités LCSQA n°1, 1997.
- 5/ Techniques d'échantillonnage passif pour mesurer NO₂ et SO₂ dans l'air ambiant. Plaisance H. et J.L. Houdret, Rapport d'activités LCSQA n°1, 1998.
- 6/ Intercomparaison de tubes à diffusion NO₂ et tests de méthodes géostatistiques d'interpolation. Plaisance H., E. Perdrix et J.L. Houdret, Rapport d'activités LCSQA n°1, 1999.
- 7 / Tests en chambre d'exposition de tubes à diffusion pour la mesure de NO₂. Plaisance H., A. Minguy-Piechocki avec la collaboration technique de S. Sauvage et E. Tison. Rapport d'activités LCSQA n°6, 2000.
- 8 / Etude des performances du tube à diffusion O₃ en chambre d'exposition. Plaisance H., A. Minguy-Piechocki avec la collaboration technique de E. Tison et D. Lardillier. Rapport d'activités LCSQA n°6, 2001.
- 9 / Etude des performances en chambre d'exposition du tube Radiello pour la mesure des BTEX. Plaisance H., A. Pennequin, N. Locoge avec la collaboration technique de T. Léonardis. Rapport d'activités LCSQA n°3, 2002.
- 10/ Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX dans l'air ambiant. Plaisance H., A. Pennequin-Cardinal, N. Locoge avec la collaboration technique de T. Léonardis. Rapport d'activités LCSQA n°11, 2003.

ARTICLES DANS DES REVUES INTERNATIONALES :

11/ Spatial variability and source identification of rural precipitation chemistry in France. Plaisance H., P. Coddeville, R. Guillermo et I. Roussel, **The Science of the Total Environment**, **180**: 257-270, 1996.

12/ Dynamic validation procedure for the MERA and French WMO-GAW precipitation chemistry networks. Plaisance H., P. Coddeville, R. Guillermo et I. Roussel, **Water, Air and Soil Pollution**, **93**: 267-284, 1996.

13/ A qualitative determination of the source locations of precipitation constituents in Morvan, France. Plaisance H., P. Coddeville, I. Roussel et R. Guillermo, **Environmental Technology**, **17**: 977-986, 1996.

14/ Hierarchical cluster analysis of environmental pollutants through P450 induction in cultured hepatic cells. Dubois M., H. Plaisance, J.P. Thome et P. Kremers, **Ecotoxicology and Environmental Safety**, **34**: 205-215, 1996.

15/ Adsorption and electrosorption of benzene on granular activated carbon. Plaisance H., P. Mocho et G. Bonnez, **Environmental Technology**, **17**: 1313-1325, 1996.

16/ Source identification and variation in the chemical composition of precipitation at two rural sites in France. Plaisance H., J.C. Galloo et R. Guillermo, **The Science of the Total Environment**, **206**: 79-93, 1997 (publication n°2).

17/ A comparison of precipitation sensors used on the wet-only collectors. Plaisance H., S. Sauvage, P. Coddeville et R. Guillermo, **Environmental Monitoring and Assessment**, **51**: 657-671, 1998 (publication n°1).

18/ Intercomparison between three receptor-oriented models applied to acidic species in precipitation. Charron A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J.C. Galloo et R. Guillermo. **The Science of the Total Environment**, **223**: 53-63, 1998 (publication n°3).

19/ A study of the source-receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France. Charron A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J.C. Galloo et R. Guillermo, **Atmospheric Environment**, **34**: 3665-3674, 2000 (publication n°4).

20/ Performances and application of a passive sampling method for the simultaneous determination of nitrogen dioxide and sulfur dioxide in ambient air. Plaisance H., I. Sagnier, J.Y. Saison, J.C. Galloo et R. Guillermo. **Environmental Monitoring and Assessment**, **79** : 301-315, 2002 (publication n°8).

21/ Détermination à l'aide d'un modèle récepteur des zones sources à l'origine des concentrations mesurées dans les précipitations collectées en trois sites du réseau MERA (France). Coddeville P., A. Charron, H. Plaisance et J.C. Galloo. **Journal of Water Science/ Revue des sciences de l'eau**, **15** (Special) : 205-227, 2002.

22/ Validation tests of a new high uptake rate passive sampler for nitrogen dioxide measurements. Piechocki-Minguy, A., H. Plaisance, S. Garcia-Fouque, J.C. Galloo et R. Guillermo. **Environmental Technology**, **24** : 1527-1535, 2003 (publication n°10).

23/ Coupling physico-chemical and statistical analyses of bulk deposition to assess heavy metals' speciation near a lead and zinc primary smelter. Perdrix, E., F. Déchamps et H.

Plaisance. **Journal de Physique IV**, **107** : 1033-1036, 2003.

24/ Influence of meteorological factors on the NO₂ measurements by passive diffusion tube. Plaisance H., A. Minguy, S. Garcia-Fouque et J.C. Galloo. **Atmospheric Environment**, **38** : 573-580, 2004 (**publication n°7**).

25/ Dependence on sampling rates of Radiello diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time. Pennequin-Cardinal A., H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner and J.C. Galloo. **Talanta**, sous presse.

26/ Response of a Palmes tube at various fluctuations of concentration in ambient air. H. Plaisance. **Atmospheric Environment**, **38**: 6115-6120, 2004.

27/ Performances of the Radiello diffusive sampler for BTEX measurements: influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. Pennequin-Cardinal A., H. Plaisance, N. Locoge, O. Ramalho, S. Kirchner and J.C. Galloo. **Atmospheric Environment**, en soumission.

28/ Personal exposure to nitrogen dioxide using a new high sensitive diffusive sampler. Piechocki-Minguy, A., H. Plaisance, C. Schadkowski, I. Sagnier, J.Y. Saison, J.C. Galloo et R. Guillermo. **Atmospheric Environment**, en préparation (**publication n°11**).

ARTICLES DANS DES REVUES NATIONALES :

29/ Utilisation de méthodes multivariées pour caractériser et optimiser un réseau de surveillance de la qualité de l'air. Plaisance H., J.C. Galloo et R. Guillermo, **Pollution Atmosphérique**, **Avril-Juin 1999**: 61-71, 1999 (**publication n°5**).

30/ Performances des tubes à diffusion pour la mesure de l'ozone, du dioxyde d'azote et du dioxyde de soufre dans l'air ambiant. Garcia-Fouqué S., H. Plaisance, J.L. Houdret, F. Mathé, J.C. Galloo et R. Guillermo, **Pollution Atmosphérique**, **Juillet-Septembre 1999**: 89-96, 1999 (**publication n°6**).

31/ Exercices d'intercomparaison pour la mesure du dioxyde d'azote dans l'air ambiant par tubes à diffusion. Gerbolès M., D. Buzica, L. Amantini et H. Plaisance, **Pollution Atmosphérique**, sous presse.

PARTICIPATION A UN OUVRAGE :

32/ Echantillonneurs passifs pour le dioxyde d'azote. Ouvrage écrit par les membres du Groupe de Travail «Echantillonnage Passif», ADEME Editions, Paris, 2003.

BREVET :

33/ Dispositif d'échantillonnage passif de polluants dans l'air. Plaisance H. et A. Minguy, brevet français n° FR2821159 publié le 23.08.2002, ARMINES (**publication n°9**).

COMMUNICATIONS :

34/ Adsorption et électrosorption de composés aromatiques sur grains et mousse de charbon actif. Plaisance H. et P. Bonnecaze, 10^{ème} Congrès: Journées Informations Eaux, Poitiers, 25 septembre 1992. **Communication orale**

35/ Mesure des retombées atmosphériques en France depuis 1990. Coddeville P., H. Plaisance et R. Guillermo, 10th World Clean Air Congress, Helsinki, Finland, 28 may-2 june 1995. **Poster**

36/ A receptor-oriented model to determine source regions of precipitation constituents in Morvan, France. Plaisance H., P. Coddeville, J.C. Galloo et R. Guillermo, EMEP-WMO Workshop on Data Analysis, Validation and Reporting, Usti Nad Labem, Czech Republic, 27-30 april 1997. **Poster**

37/ A receptor-oriented model to establish source-receptor relationships for acidic species in precipitation. Charron A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville et R. Guillermo, EUROTRAC-2 Symposium'98, Garmisch-Partenkirchen, Germany, 23-27 march 1998. **Poster**

38/ A model to examine the source-receptor relationships for acid precipitation in Morvan, France. Plaisance H., A. Charron, S. Sauvage, P. Coddeville, J.C. Galloo et R. Guillermo, 11th World Clean Air and Environment Congress and Exhibition, Durban, South Africa, 13-18 september 1998. **Communication orale**

39/ Improvements of passive sampling techniques for the measurements of ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide in ambient air. Garcia-Fouqué S., H. Plaisance, F. Mathé, J.L. Houdret, J.C. Galloo et R. Guillermo, International Conference Air Quality in Europe: Challenges for the 2000s, Venise, Italie, 19-21 may 1999. **Poster**

40/ Comparison between sampling methods for sulfur dioxide and particulate sulphate for application in the french rural air quality network. Charron A., P. Coddeville, H. Plaisance, J.C. Galloo et R. Guillermo, International Conference Air Quality in Europe: Challenges for the 2000s, Venise, Italie, 19-21 may 1999. **Poster**

41/ A methodology for examining the long-range transport and the source-receptor relationships for acidic pollutants. Charron A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville et R. Guillermo, 7th International Conference on Modelling, Monitoring and Management of Air Pollution, Palo Alto, California, USA, 27-29 july 1999. **Communication orale**

42/ Techniques d'échantillonnage passif pour mesurer l'ozone, le dioxyde d'azote et le dioxyde de soufre dans l'air ambiant. Plaisance H., S. Garcia-Fouqué, A. Minguy, Jean-Claude Galloo et René Guillermo, colloque scientifique sur "les techniques innovantes dans l'analyse des polluants atmosphériques", Pôle Environnement Aquitain, Pau, 7- 9 mars 2001. **Communication orale**

43/ Laboratory tests for the development of a new high uptake rate passive sampler for nitrogen dioxide measurements. Minguy A., H. Plaisance, J.-C. Galloo et R. Guillermo, 9th International conference on modelling, monitoring and management of air pollution, Ancona, Italy, 12-14 september 2001. **Communication orale**

44/ Development and application of a new high uptake rate passive sampler intended to analyse NO₂ personal exposure. Piechocki-Minguy A., H. Plaisance, J.C. Galloo et R.

Guillermo, International conference measuring air pollutants by diffusive sampling, Montpellier, 26-28 September 2001. **Poster**

45/ Using geostatistics to assess the area of spatial representativity of air quality monitoring stations. Perdrix E., B. Fourché et H. Plaisance, the Fourth European Conference on Geostatistics for Environmental Applications, geo ENV 2002, University of Catalonia (UPC) Barcelona, Spain, 27-29 november 2002. **Poster**

46/ Tests in exposure chamber of the Radiello diffusive sampler for the validation of BTEX measurements in indoor air. Pennequin-Cardinal A., H. Plaisance, N. Locoge, T. Leonardis et J.C. Galloo, Monitoring Exposure to Air Pollution, Conference of the AAMG- Royal Society of Chemistry, London, 10-11 december 2003. **Poster**

47/ Monitoring ozone by using tobacco, automated network and passive samplers in an industrial area in France. Cuny D., L. Davranche, C. Van Haluwyn, H. Plaisance, B. Caron et V. Malrieu, EuroBionet 2002, Conference on Urban Air Pollution, Bioindication and Environment Awareness- University of Hohenheim, Göttingen, Germany, 5-6 November 2002. **Poster**

48/ Evaluation of environmental ozone impacts by using three complementary techniques in an industrial area in Northern France. Cuny D., L. Davranche, H. Plaisance, P. Ganascia and C. Van Haluwyn, , B. Caron et V. Malrieu 13th World Clean Air and Environment Congress and Exhibition, London, UK, 22-27 August 2004. **Poster**

Activités d'enseignement et d'encadrement

1995-2003: **Cours d'analyse des données**, en 2^{ème} et 4^{ème} années d'école d'ingénieurs.
Contenu: analyses factorielles, méthodes de classification, régressions multiples et réseaux de neurones.

1997-2003: **TD de chimie des solutions et de radioactivité** en 1^{ère} année d'école d'ingénieurs. Contenu: réactions d'oxydo-réduction, diagrammes potentiel-pH, radioactivité.

1993-1996: **TP de Chimie** en 1^{ère} année d'école d'ingénieurs. Contenu: chromatographies (CPG, HPLC), spectroscopies IR, UV-visible, polarographie, spectroscopie d'absorption atomique, synthèse organique, analyse de l'eau.

1993-2003: **Encadrement de Travaux de Recherche Elèves (TRE)** en 4^{ème} année d'école d'ingénieurs dans l'option Industrie et Environnement: définition d'un mini sujet de recherche, encadrement technique et scientifique, participation au jury.

1996-2003: **Encadrement de plusieurs stagiaires** aux niveaux DUT, licence et maîtrise.

Encadrement de 3^{ème} cycle :

A. Charron, Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne, **Caractérisation des retombées atmosphériques acides en zones rurales : Etude des relations sources-récepteurs et des moyens de mesure adaptés.** (1996-1999).

Directeur de thèse : Pr. R. Guillermo

A. Minguy-Piechocki, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, **Nouvel échantillonneur passif pour la mesure de l'exposition des personnes au dioxyde d'azote.** (1999-2003).

Directeur de thèse : Pr. R. Guillermo

A. Pennequin, Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille, **Echantillonnage passif des COV dans l'air intérieur.** A débiter en 2001.

Directeur de thèse : Pr. J.C. Galloo

Activités administratives et fonctions collectives

Au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai, j'assurais jusqu'en fin 2001, la responsabilité des prestations (analyses d'eaux, de sols, de déchets,...) effectuées à la demande d'industriels et de cabinets d'études en environnement. Cette activité représentait environ 250 dossiers d'analyses à traiter par an pour une quarantaine de clients. Ma fonction comprenait:

- l'encadrement de techniciens et la gestion des plannings,
- le contrôle qualité des analyses,
- la rédaction de procédures,
- la veille technologique et le renouvellement du matériel,
- le développement analytique,
- l'assistance technique aux industries régionales.

Cette activité a été maintenue uniquement pour des prestations effectuées dans le domaine de l'air.

Dans le cadre de mes activités d'enseignant, je suis membre du conseil des professeurs de 1^{ère} année et participe tous les ans aux entretiens du concours de recrutement des élèves-ingénieurs.

Dans le cadre de mes activités de recherche, je suis amené à répondre à des appels d'offres, à monter des projets et à gérer les budgets qui leur sont alloués. Actuellement, j'assure le suivi des trois projets:

- Echantillonnage passif des éthers de glycol dans l'air intérieur. Ce projet a été retenu dans l'appel à propositions de recherche PRIMEQUAL 2,
- Développement de méthodes d'échantillonnage passif des BTEX adaptées aux courtes durées de prélèvement. Ce projet est financé dans l'axe "Air" du Contrat de Plan Etat-Région Nord Pas-de-Calais,
- Evaluation et qualification du tube Radiello pour mesurer les BTEX et l'ozone dans l'air ambiant. Ces travaux sont financés par le programme du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA).

Une bourse de thèse ADEME, co-financée par le CSTB, a également été obtenue sur le thème des COV dans l'air intérieur.

Je participe depuis 1999 au groupe de travail sur l'échantillonnage passif en tant que représentant du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air. Il s'agit d'un réseau de travail qui rassemble des membres des associations de surveillance de la qualité de l'air et des représentants de laboratoires d'analyse et de recherche dont les objectifs communs sont:

- d'assurer un forum d'échanges de connaissances et d'idées sur tous les aspects relatifs à l'échantillonnage passif,
- d'identifier les manques et les besoins des associations de surveillance concernant l'utilisation des échantillonneurs passifs,
- de coordonner et de collaborer à des études demandées par les membres du groupe de travail.

Dans le cadre de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur, je participe, dans la même optique, aux groupes de travail sur le NO₂ et sur les Composés Organiques Volatils.

Je contribue également aux activités de promotion de l'Ecole des Mines de Douai en participant à des forums, colloques et séminaires.

Document de synthèse

I- Introduction

I.1. Thème général

La pollution de l'air est un thème d'actualité sur la scène scientifique, politique et médiatique. Ce sujet est devenu depuis ces dernières années une préoccupation majeure en politique environnementale avec la répétition des pics de pollution enregistrés dans de nombreuses villes européennes. La LAURE (Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie) adoptée le 30 décembre 1996 définit la pollution de l'air comme “ *l'introduction par l'homme directement ou indirectement dans l'atmosphère ou dans les espaces clos de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives* ”. Cette définition intègre l'ensemble des échelles du phénomène du changement climatique planétaire à la pollution de l'air intérieur. La notion d'échelle est fondamentale en pollution de l'air. Elle replace chaque phénomène dans sa dimension spatio-temporelle. La présence d'une espèce chimique en forte concentration dans l'air est conditionnée par quatre grands types de processus : les émissions, le transport/dilution, les transformations chimiques et les processus d'élimination. Chacune de ces composantes est à considérer en fonction de sa contribution au phénomène de pollution. Dans les espaces urbains et autour des sites industriels, des événements de fortes concentrations en polluants primaires apparaissent et sont essentiellement liés à des situations de fortes émissions locales couplées à des conditions météorologiques défavorables à la dilution. L'accumulation de ces polluants primaires (comme le dioxyde de soufre, le monoxyde d'azote, les particules, les hydrocarbures, etc...) va typiquement se rencontrer en hiver lors de situations de haute pression, souvent accompagnées de brouillard ou de nuages bas, mais aussi en été par ciel clair et vent faible. Les teneurs de ces polluants sont beaucoup plus affectées par les conditions météorologiques que par les variations des émissions aux sources. A niveau égal d'émissions, les concentrations peuvent être augmentées d'un facteur 5 à 10 par le seul effet des facteurs météorologiques. Lorsque le phénomène de pollution implique des composés dits « secondaires » qui ne sont pas émis directement dans l'atmosphère, mais formés à la suite de réactions chimiques, l'espace concerné s'agrandit et la pollution peut se manifester à l'échelle régionale (d'une dizaine à plusieurs centaines, voire quelques milliers de kilomètres). L'une des caractéristiques essentielles de ce type de pollution est la complexité de ses mécanismes qui induit des réponses non-linéaires des

teneurs en polluants secondaires aux variations des émissions de précurseurs. Les épisodes de pollution à l’ozone qui sont observées à chaque période estivale sont à classer dans cette catégorie. Les manifestations de cette forme de pollution peuvent être plus insidieuses, avec notamment l’acidification des précipitations ou plus généralement, l’augmentation du pouvoir oxydant de l’atmosphère. La pollution à cette échelle ne connaît pas les frontières entre pays, elle est souvent désignée sous le nom de pollution transfrontière.

La pollution de l’air affecte également l’ensemble de la planète, avec deux grands types de manifestation. La première est la destruction de la couche d’ozone stratosphérique par les chlorofluorocarbures et la deuxième concerne l’augmentation des concentrations en certains gaz à effet de serre (CH₄, CO₂, N₂O, etc...) dans la troposphère présentant des risques de modifications climatiques. Ces phénomènes de pollution, qui se manifestent à l’échelle globale, sont dus en règle générale, à l’action d’espèces présentant des longues durées de vie dans l’atmosphère.

A ces trois échelles (locale, régionale et globale), il faut ajouter les espaces intérieurs (échelle micro locale) où nombre de contaminants nocifs pour l’homme (benzène, formaldéhyde,...) ont été trouvés à des niveaux élevés de concentration. Différents facteurs liés aux espaces intérieurs (variété des sources de polluants, grandes surfaces de dépôt, taux de renouvellement de l’air limité) rendent ce type de pollution très spécifique et très variable d’un local à l’autre.

Les échelles spatiales des principaux phénomènes et processus atmosphériques connus sont présentées en complément dans le tableau 1. Pour plusieurs de ces phénomènes, des continuum plus ou moins marqués existent entre notamment la pollution de l’air aux échelles urbaines et régionales.

Tableau 1 : Echelles spatiales des phénomènes atmosphériques, d’après Seinfeld et Pandis (1998).

Phénomène	Echelle de distance (km)
Pollution de l’air en milieu urbain	1 - 100
Pollution de l’air à l’échelle régionale	10 -1000
Pluies/dépôts acides	100 - 2000
Polluants toxiques dans l’air	0,1 -100
Diminution de la couche d’ozone	1000 – 40000
Augmentation des gaz à effet de serre	1000 – 40000
Interactions aérosol /climat	100 – 40000
Transport troposphérique et processus d’oxydation	1 – 40000
Echanges troposphère-stratosphère	
Transport stratosphérique et processus d’oxydation	0,1 – 100 1 - 40000

Un phénomène de pollution est également lié à une composante temporelle conditionnée par les durées de vie des espèces chimiques dans l'atmosphère. Elles varient de moins d'une seconde pour les entités les plus réactives, comme le radical OH, à plusieurs années pour les molécules les plus stables, comme le méthane. La figure 1 illustre cette variabilité d'échelles pour quelques composés.

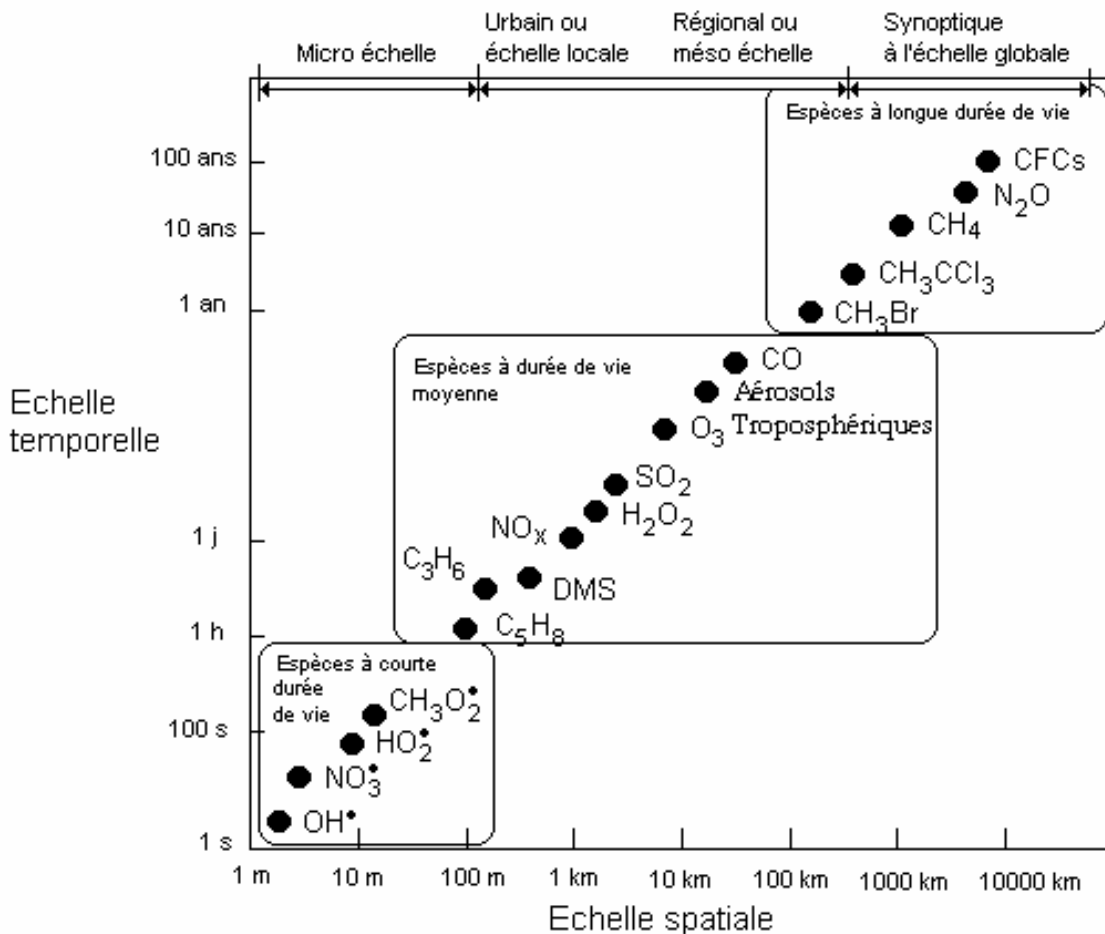


Figure 1 : Echelles spatio-temporelles de composés dans l'air, d'après Seinfeld et Pandis (1998).

Pour analyser un phénomène de pollution, une échelle de travail est à définir en fonction du développement spatial du phénomène. Elle permet de fixer les limites du domaine et la résolution spatiale qu'il convient d'adopter pour l'analyse. Les processus qui interviennent sur des distances pouvant aller du centimètre à plusieurs milliers de kilomètres sont à considérer en fonction de leur contribution au bilan matière des espèces impliquées dans le phénomène de pollution. Les travaux sur les inventaires d'émissions, les modélisations, la cinétique des réactions, les échanges atmosphériques, les processus d'élimination, ainsi que les mesures de composés "traceurs" et l'analyse des données d'observations prennent tout leur sens.

Pour apporter une réponse adaptée à un problème de pollution, des actions conjointes sont à mener sur les thèmes suivants :

1- L'analyse structurale du phénomène de pollution et la modélisation

Elle passe par l'évaluation de l'étendue de la pollution, la connaissance des origines et du devenir des polluants dans l'atmosphère. Une démarche d'identification et de hiérarchisation des processus météorologiques, dynamiques et chimiques, des rôles de chaque entité chimique et des sources d'émissions impliqués est, dans la plupart des cas, nécessaire pour une analyse structurale du phénomène. Cette analyse conduit naturellement à des travaux de modélisation qui ont pour but de « reproduire » le phénomène pour la prévision ou l'étude de scénarii de réduction des émissions.

2- La mesure des polluants et la surveillance de la pollution

Elle apporte des informations sur l'évolution de la pollution et sur les situations et les zones à risques.

3- L'évaluation de l'impact de la pollution

Elle estime les conséquences de la pollution sur les récepteurs (l'homme, les animaux, les plantes et les matériaux).

Comme le présente la figure 2, seule la synthèse des résultats des trois approches pré-citées peut conduire à la définition d'une stratégie efficace de lutte contre un phénomène de pollution.

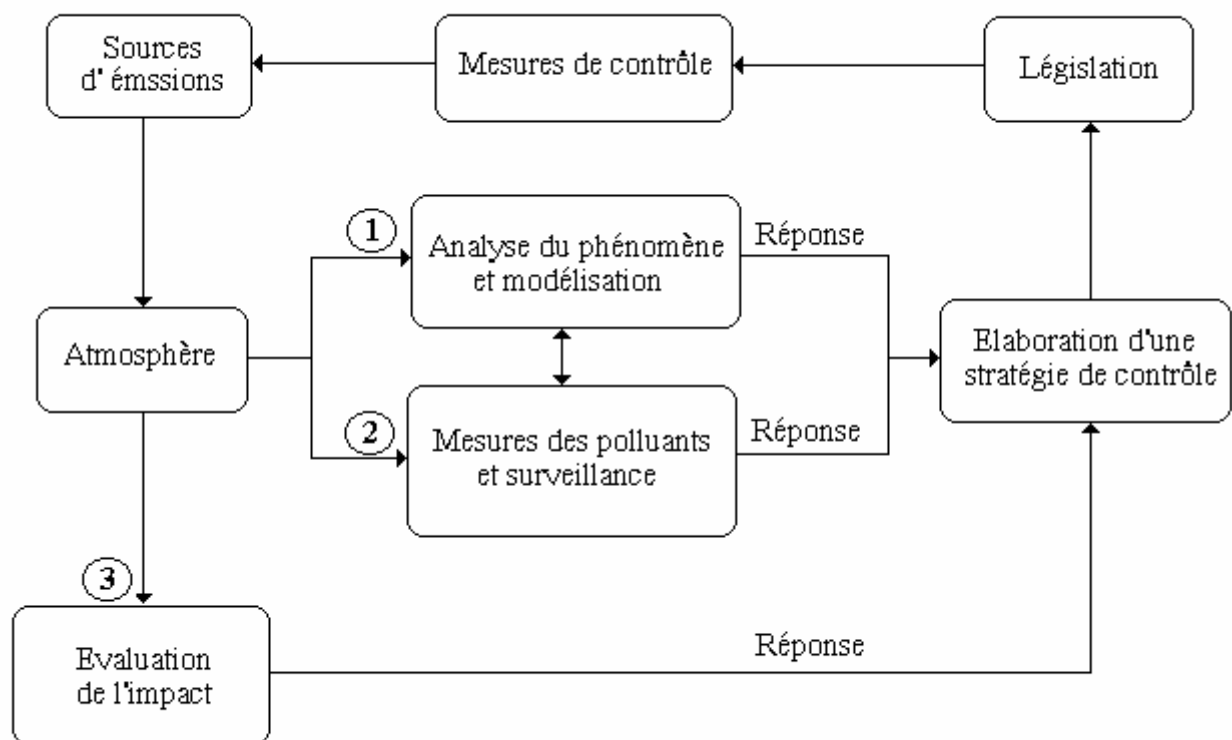


Figure 2 : Voies d’investigation pour lutter contre une pollution de l’air.

I.2. Cas étudiés et objectifs

Mes travaux menés depuis plusieurs années sur le thème de la pollution de l’air s’intègrent dans cette approche classifiée des phénomènes et ont eu pour objectif d’apporter des réponses adaptées en matière d’analyse, de modélisation et de moyens de surveillance (points 1 et 2). Ils ont traité de trois phénomènes de pollution appartenant à des échelles spatio-temporelles différentes :

- le phénomène des “ pluies acides ” qui constitue une manifestation du transport à longue distance de polluants atmosphériques (échelle régionale),
- la pollution par les oxydes d’azote et le dioxyde de soufre en milieu urbain (échelle locale),
- la pollution intérieure et l’exposition des individus aux polluants (échelle micro locale).

Les actions engagées ont porté sur la recherche de méthodes de prélèvement et d'analyse adaptées à la mesure des aérocontaminants dans différents environnements (milieu rural et urbain et espaces intérieurs) et pour différents modes d'application et au développement de techniques de modélisation statistique, de cartographie et d'analyse des données servant à la description des phénomènes de pollution étudiés. Chaque cas a nécessité une approche spécifique .

I.3. Axes de recherche étudiés

I.3.1. Pollution à l'échelle régionale

Mon parcours de chercheur a débuté par une thèse de l'Université de Technologie de Compiègne (Plaisance, 1996) dont les travaux de recherche ont été effectués à l'Ecole des Mines de Douai de 1993 à 1996 sur le thème « des retombées atmosphériques acides ». Ces recherches ont été menées dans le cadre du programme de MESures des Retombées Atmosphériques (MERA) qui comprend la réalisation d'échantillonnages journaliers des dépôts humides sur une dizaine de stations rurales en France. Le premier objectif de ces travaux a été de tester de nouvelles évolutions techniques en matière d'échantillonnage, d'analyse et de validation des données. Sur le plan de l'échantillonnage, des essais comparatifs sur site de différents détecteurs de précipitation ont permis de sélectionner un capteur de forme pyramidale qui a apporté au système de collecte une efficacité satisfaisante quel que soit le type de précipitation. Les performances de chaque détecteur, ainsi que les incidences sur la composition chimique des échantillons collectés ont ensuite été examinées en fonction des caractéristiques des événements pluvieux (Plaisance *et al.*, 1998, **publication n°1**).

Il est apparu nécessaire d'inclure dans la chaîne analytique du programme un module de validation servant à détecter au plus tôt les échantillons qui présenteraient des compositions ioniques " anormalement déséquilibrées ". Ce module est destiné à être appliqué au laboratoire d'analyses de manière à permettre la réanalyse des échantillons rejetés. L'outil statistique élaboré dans cette étude (appelé filtre physico-chimique) comprend deux modèles mathématiques, basés sur l'ajustement des 97ème percentiles des balances ionique et conductimétrique, établis à partir d'un jeu de données antérieures. Le filtre physico-chimique a ensuite été appliqué aux données des années 1990 à 1993 du réseau MERA, faisant apparaître une décroissance monotone du pourcentage d'échantillons rejetés annuellement qui semble être liée à une amélioration progressive de la qualité des mesures durant les trois premières années de fonctionnement du programme MERA (Plaisance *et al.*, 1996a).

La deuxième partie de cette thèse fut consacrée à l'exploitation des données des quatre premières années de fonctionnement du réseau MERA (1990-1993). Le programme d'exploitation a suivi une démarche progressive qui vise à étudier les relations source-récepteur (liens existant entre les dépôts aux sites d'observation et les émissions aux sources) au moyen de méthodes statistiques multivariées et d'une modélisation de type récepteur-orienté. Dans un premier temps, l'utilisation d'une classification hiérarchique a permis de mettre en évidence des tendances spatiales marquées de la composition chimique des précipitations sur le territoire français. L'analyse factorielle a ensuite été appliquée aux données des stations MERA, afin d'identifier les types de sources (associées à des formes chimiques connues comme des traceurs) et les mécanismes physico-chimiques (tels que les réactions de neutralisation ou les processus de lessivage) responsables des teneurs en espèces ioniques mesurées dans les précipitations (Plaisance *et al.*, 1996b). L'étape suivante de ce programme d'exploitation a consisté à rechercher la localisation des sources, au moyen d'un modèle de type récepteur orienté, développé dans le cadre de cette thèse par notre laboratoire. Ce modèle combine les données chimiques d'un site récepteur aux rétro trajectoires correspondantes, en partant des effets mesurés (les dépôts humides) pour remonter jusqu'aux causes (les émissions). Les applications de ce modèle aux données de deux sites MERA (le Donon et le Morvan) ont permis d'identifier les principales zones sources, montrant notamment que les forts dépôts acides enregistrés sur ces deux sites étaient principalement liés aux émissions d'une large zone industrialisée du nord-est de l'Europe (comprenant l'Allemagne, la République Tchèque et la Pologne) (Plaisance *et al.*, 1996c). Une analyse des

tendances saisonnières a ensuite été réalisée, montrant que les contributions des sources variaient en fonction des saisons suivant des déterminants liés à l'activité photochimique et à la météorologie. L'analyse a été complétée par un bilan quantifié des apports chimiques, associés à quatre secteurs d'origine confirmant les résultats sur la localisation des principales zones sources et révélant le caractère peu fréquent des événements acides (Plaisance *et al.*, 1997, **publication n°2**).

Les recherches sur les modèles récepteurs orientés se sont poursuivies avec les travaux de thèse d'Aurélié Charron, que j'ai co-encadrée, et qui a soutenu son mémoire en décembre 1999 (Charron, 1999). Afin d'améliorer nos connaissances sur les relations source-récepteur, composantes qui sont au coeur de la problématique de l'acidification, trois modèles récepteurs orientés ont été testés sur un même jeu de données correspondant à des teneurs en espèces soufrés et azotés mesurées dans les pluies. Les régions sources identifiées par les trois modèles sont globalement assez similaires et en accord avec les cartes d'émissions européennes de SO₂, NO_x et NH₃. Un des modèles testés, proposé par Seibert *et al.* (1994), a néanmoins permis d'identifier les zones sources avec une plus grande précision et d'établir des premières relations quantitatives entre les émissions et les concentrations mesurées au site récepteur (Charron *et al.*, 1998, **publication n°3**). L'analyse des résultats du modèle de Seibert pour les espèces soufrées a permis de révéler les rôles déterminants que jouaient la hauteur d'émissions, l'activité photochimique (accroissement de l'oxydation de S(IV) → S(VI) durant la période chaude) et la météorologie (flux de nord et nord-est en période chaude et flux d'ouest en période froide) sur les relations source-récepteur (Charron *et al.*, 2000, **publication n°4**).

I.3.2. Pollution à l'échelle locale

Le département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai est l'un des trois partenaires avec l'INERIS et le LNE du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) créé en 1991 à l'initiative du Ministère chargé de l'Environnement et coordonné par l'ADEME. L'objectif de cette structure est d'apporter un soutien technique et scientifique aux réseaux français en menant des études ciblées sur les différents aspects de la surveillance de la qualité de l'air (allant de l'échantillonnage à l'exploitation des données). Dans le cadre du LCSQA, j'ai été amené à réaliser des travaux sur la pollution de l'air en milieu urbain.

Le premier thème abordé concernait l'étude de la typologie des stations de mesure d'oxydes d'azote d'un réseau de surveillance. Ces travaux ont eu pour but d'apporter des éléments concrets sur la stratégie de surveillance de la pollution de l'air dans une agglomération (choix des sites et représentativité des mesures réalisées). Basée sur une analyse statistique multivariée des données antérieures d'un réseau, cette approche a permis d'établir une classification des stations de mesure traduisant des différences en terme de niveaux et d'évolutions des concentrations. Les caractéristiques de ces classes de stations ont été examinées de manière à révéler les déterminants de la pollution dans l'environnement du site (situation par rapport aux sources d'émissions et à la densité du tissu urbain) et de reconsidérer pour certaines stations les objectifs de mesures (Plaisance *et al.*, 1999, **publication n°5**).

Les mesures des stations automatiques d'un réseau de surveillance répondent à des besoins de connaissance en continu de l'état de la qualité de l'air. Le nombre de stations étant faible, elles ont un intérêt limité lorsqu'on souhaite estimer la répartition spatiale d'un polluant sur une zone complexe d'émissions comme une agglomération. Pour "spatialiser" la pollution avec une résolution suffisante, il est nécessaire de mettre en œuvre des techniques complémentaires permettant de multiplier les points de mesure sur la zone d'étude. L'échantillonnage passif s'avère être un outil adapté à ces nouveaux besoins, compte tenu du peu de moyens à mettre en œuvre pour équiper un site. Ce mode d'échantillonnage est basé sur la diffusion passive du composé suivant le gradient de concentration qui s'établit naturellement entre le milieu captant et l'extérieur de l'échantillonneur. La concentration est calculée par l'application de la 1^{ère} loi de Fick qui fait intervenir la quantité de polluant captée, le débit d'échantillonnage du système et la durée d'exposition.

Les premiers travaux menés au laboratoire ont porté sur le développement de méthodes

utilisant des tubes à diffusion pour mesurer O₃, NO₂ et SO₂ dans l'air ambiant. Une des originalités de ces travaux a été la mise au point d'une méthode permettant de mesurer simultanément NO₂ et SO₂ dans l'air ambiant à partir de l'analyse par chromatographie ionique d'un même tube à diffusion. Les performances de ces différentes méthodes (limite de détection, exactitude, répétabilité, incertitudes de mesure) ont été évaluées sur site, notamment en comparant les mesures à celles des analyseurs automatiques (techniques de référence). En adoptant des durées d'échantillonnage longues (2 semaines pour NO₂ et SO₂ et 1 semaine pour O₃), ces méthodes se sont avérées adaptées pour fournir des estimations indicatives des concentrations de ces trois composés dans des environnements urbains et industriels (Garcia-Fouqué *et al.*, 1999, **publication n°6**).

Les travaux se sont poursuivis par des essais en chambre d'exposition menés sur le tube à diffusion échantillonnant NO₂. Un dispositif expérimental a été spécialement mis en place dans le but d'exposer l'échantillonneur à différentes conditions atmosphériques. Le niveau de concentration, l'humidité, la température et la vitesse d'air sont des paramètres contrôlés dans l'enceinte d'exposition. L'influence de chacun des facteurs (température, humidité et vitesse du vent) sur l'échantillonnage du tube à diffusion a été spécifiquement examinée. Ces travaux ont permis de mettre en lumière des effets significatifs liés aux paramètres météorologiques, de définir les conditions limites du domaine d'utilisation de ce tube à diffusion et de proposer des solutions techniques (corrections des mesures, système de protection contre le vent) pour améliorer la qualité des mesures (Plaisance *et al.*, 2003, **publication n°7**).

Nous avons ensuite utilisé ces tubes à diffusion dans plusieurs campagnes de mesures réalisées en collaboration avec les associations de surveillance de la qualité de l'air du Nord-Pas-de-Calais (AREMA-LM, AREMASSE et REMARTOIS). Une de ces applications, menée dans la métropole lilloise avec 145 points d'échantillonnage, a permis d'établir des cartes précises des niveaux de concentrations en NO₂ et SO₂ sur la zone. Pour cela, une méthode géostatistique, appelée krigeage, a été appliquée aux données de la campagne de mesures. Les représentations cartographiques issues de cette application complètent les résultats du dispositif de surveillance du réseau AREMA-LM en apportant une dimension spatiale à l'information sur la pollution (Plaisance *et al.*, 2002a, **publication n°8**).

I.3.3. Pollution à l'échelle micro locale

La connaissance de l'exposition de la population aux aérocontaminants constitue une donnée fondamentale dans l'estimation du risque sanitaire lié à la pollution de l'air. Compte tenu de la multiplicité des micro-environnements fréquentés quotidiennement par les individus et de la variabilité des teneurs en polluants dans les espaces intérieurs et extérieurs, l'évaluation de l'exposition doit se baser sur des mesures réalisées " au plus près " des personnes. L'approche dite " directe " consiste à effectuer une mesure personnalisée de l'exposition d'un ensemble d'individus sur une période donnée. Cette évaluation est le plus souvent obtenue par l'utilisation d'échantillonneurs passifs. Pour distinguer les teneurs rencontrées dans les différents micro-environnements et évaluer leur contribution relative à l'exposition, l'échantillonnage passif s'avère être limité par la nécessité de respecter des temps suffisamment longs de prélèvement. Des méthodes, basées sur l'utilisation de nouveaux capteurs passifs à hauts débits d'échantillonnage couplés à des techniques analytiques performantes, peuvent rendre la technique adaptée à ces études exploratoires menées sur l'exposition. Dans cette optique, des travaux portant sur la réalisation d'un nouvel échantillonneur passif ont été menés dans notre laboratoire. Ils ont fait l'objet de la thèse d'Audrey Minguy-Piechocki que j'ai encadrée et qui a soutenu son mémoire en février 2003 (Minguy-Piechocki, 2003). Le projet comportait une première phase de conception et de qualification du nouvel échantillonneur passif pour le NO₂, menée au travers d'essais en chambre d'exposition et dans l'air ambiant. L'échantillonneur passif a fait l'objet d'un brevet d'invention publié en 2002 (Plaisance et Minguy, 2002, **publication n°9**). Les travaux ont permis d'évaluer l'ensemble des performances de la méthode d'échantillonnage passif développée (débit de prélèvement du capteur, limite de détection de la méthode, influence des divers paramètres environnementaux, les incertitudes de mesures,...). Les résultats obtenus montrent que la méthode est adaptée à la réalisation de mesures de NO₂ sur des très courtes durées d'exposition de l'ordre de l'heure (Minguy-Piechocki *et al.* 2003a, **publication n°10**). Dans une deuxième phase du projet, le capteur passif a été utilisé pour évaluer l'exposition de citoyens lillois au NO₂. Des mesures individuelles ont été réalisées dans différents micro-environnements à l'aide de cet échantillonneur. Cette campagne de mesures a porté sur une trentaine d'individus vivant dans la métropole lilloise. Les profils d'exposition des différentes personnes ont été établis en combinant les informations sur les temps passés dans

chaque micro-environnement avec les teneurs en NO₂ mesurées dans ces mêmes lieux. Les résultats montrent que les niveaux de concentration dans les environnements intérieurs restent la contribution majoritaire de l'exposition journalière au NO₂ (~80% en moyenne), bien que les teneurs les plus élevées ont été enregistrées dans les transports. Une Analyse des Correspondances Multiples (ACM), appliquée aux données de la campagne, a permis de compléter l'examen en mettant en évidence les déterminants de l'exposition au NO₂ (sources influentes, pratiques de vie,...), ainsi que les situations à risque (habitacles de voiture, tabagisme,...) (Minguy-Piechocki *et al.*, 2003b, **publication n°11**).

Sous les climats tempérés, un individu passe en moyenne près de 90% de son temps dans les environnements intérieurs (logements, lieux de travail, écoles,...). Ce simple constat souligne l'importance que revêt la qualité de l'air intérieur dans l'exposition des populations à la pollution. Par ailleurs, un individu est soumis au cours de la journée à un "cocktail atmosphérique" de composés qui varient en nature et en niveaux de concentration d'un micro-environnement à l'autre. Pour que l'on ait une appréciation globale de l'exposition, il est essentiel d'accroître le nombre de composés pouvant être mesurés à l'aide de méthodes d'échantillonnage passif et de s'intéresser plus particulièrement aux espèces présentes dans les espaces intérieurs. En liaison avec la création de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI), le département a engagé un projet de recherche portant sur le développement et la qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour la mesure des Composés Organiques Volatils (COV). Les espèces visées dans ces travaux sont les BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et les Xylènes) et les éthers de glycol. La méthode développée utilise un tube passif d'une nouvelle génération : le Radiello. Ce projet bénéficie du soutien de l'ADEME et du CSTB, organisme coordinateur des actions de l'OQAI, au travers du financement d'une bourse de thèse de Mlle Pennequin, élève-chercheur que j'encadre au département depuis octobre 2001. La première partie des travaux portant sur la mesure des BTEX a fait l'objet d'un projet de recherche financé dans l'axe « air » du Contrat de Plan Etat-Région 2001-2002. La deuxième partie des travaux, portant sur la mesure des éthers de glycol dans l'air intérieur, a été retenue au dernier programme de recherche PRIMEQUAL II du Ministère chargé de l'Environnement. Le projet sur le thème de l'évaluation de la qualité de l'air intérieur est décrit dans la dernière partie de ce document.

I.4. Organisation du mémoire

Ce mémoire est organisé en trois parties traitant chacune d'un axe de recherche. Il est constitué d'un texte dans lequel sont intercalées des publications qui présentent quelques résultats majeurs obtenus dans ces travaux de recherche. Ces publications portent chacune un numéro et sont présentées par ordre thématique et non pas par ordre chronologique de parution. Dans chaque partie, le texte vient compléter le contenu des publications.

Certains autres travaux qui s'inscrivent également dans les trois thèmes de recherche présentés ne seront pas développés dans ce mémoire. Ils ont fait l'objet de diverses publications et rapports de recherche. Le lecteur pourra se reporter au CV présenté au début de ce mémoire où figure une liste des réalisations relatives à ces différents thèmes.

**Chapitre II – Pollution à l'échelle régionale :
Cas des retombées atmosphériques acides en zones rurales**

II.1 Le phénomène des pluies acides

La modification des dépôts atmosphériques générée par les activités anthropiques et leurs conséquences écologiques constituent, depuis ces trente dernières années, un courant actif de recherche dans la communauté scientifique internationale. Un des problèmes environnementaux majeurs, aujourd'hui bien connu sous le nom de "pluies acides", est lié à la présence d'acides forts dans l'atmosphère (essentiellement H_2SO_4 et HNO_3). Formés principalement à partir des oxydes d'azote et de soufre émis par diverses activités anthropiques, ces acides vont se dissocier dans la phase aqueuse de l'atmosphère, abaissant ainsi le pH des précipitations à moins de 5 (valeur de fond sur l'ensemble du globe en dessous de laquelle une précipitation est considérée comme acide (Galloway *et al.*, 1982)). L'ammoniac joue un rôle particulier dans la chimie des dépôts atmosphériques. Bien que cette base faible puisse neutraliser des acides présents dans l'atmosphère, elle participe indirectement à l'acidification des écosystèmes par l'intermédiaire du processus de nitrification qui va se produire au sol. De plus, NH_3 augmente la solubilité du SO_2 dans l'eau, ce qui va accroître son oxydation en H_2SO_4 (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986). L'acide chlorhydrique, bien que peu présent dans l'atmosphère, peut localement contribuer à l'acidité des précipitations (Flament *et al.*, 1984). HCl provient essentiellement de l'incinération des ordures ménagères renfermant des emballages à base de chlorure de polyvinyle (Chovin et Roussel, 1973). Des composés chlorés, émis par certaines installations industrielles productrices ou utilisatrices de solvants peuvent constituer, après plusieurs réactions radicalaires dans l'atmosphère, une source secondaire de HCl (Finlayson-Pitts et Pitts, 1986).

Le dioxyde de soufre et les oxydes d'azote présents dans l'atmosphère proviennent en majeure partie des processus de combustion de matières fossilisées. En France, les émetteurs industriels, les activités de production d'énergie et le chauffage urbain émettent près des 3/4 du dioxyde de soufre, tandis que plus des 2/3 des émissions d'oxydes d'azote proviennent des transports routiers, maritimes et aériens (CITEPA, 1994). Les plus importantes quantités de NH_3 sont rejetées dans les zones où l'on pratique l'élevage intensif: les Pays-Bas, le nord-ouest de l'Allemagne, le Danemark, l'Angleterre et, en France, la Bretagne. Les émissions d'origine naturelle comparativement peu importantes (environ 3 % pour la France d'après l'inventaire du CITEPA (1994)), sont liées aux grands espaces boisés et à des processus biologiques anaérobies se produisant à la surface des océans (Gao *et al.*, 1994).

Les NO_x sont en grande partie émis au niveau du sol, leur oxydation est rapide et se produit essentiellement en phase gazeuse, faisant intervenir principalement le radical OH. comme oxydant. L'acide nitrique formé va plutôt se déposer relativement près des sources, par voie sèche. En effet, on estime que 50 à 75 % des émissions sont transformés en acide nitrique (HNO₃), mais que seulement 20 % sont transportés sur de longues distances et retombent avec les précipitations (Roustant, 1992). Le dioxyde de soufre est un polluant rejeté essentiellement en hauteur (émissions de cheminées), il s'oxyde lentement dans les phases aqueuse et gazeuse de l'atmosphère impliquant dans les réactions les différents oxydants atmosphériques O₃, OH^{*}, H₂O₂ et O₂. L'acide sulfurique peut donc être transporté par voie humide sur des centaines de kilomètres et constitue l'essentiel de la part acide issue du transport à longue distance. En moyenne, 80 % des retombées de SO₂ se font sous forme liquide contre 20 % de dépôts secs (Roustant, 1992). La forme des retombées dépend en premier lieu de la distance par rapport aux sources d'émissions. A proximité des sources, on retrouvera des proportions plus importantes de polluants gazeux et de particules sèches sous leur forme primaire. Inversement, les transports les plus longs concernent des éléments dissous dans l'eau, correspondant à des formes secondaires de polluants. Les acides nitrique et sulfurique, une fois formés dans l'atmosphère, peuvent réagir avec le gaz ammoniac ou les particules de CaCO₃ pour donner une variété de sels neutralisés de la forme NH₄NO₃, Ca(NO₃)₂, (NH₄)₂SO₄, CaSO₄, , H(NH₄)SO₄,.... Plusieurs observations ont montré que H₂SO₄ était préférentiellement neutralisé par NH₃, et HNO₃ par des particules terrigènes riches en CaCO₃ (Tani *et al.*, 1983; Wolff, 1984; Sisterson, 1989).

Une partie de ces acides forts vont former dans l'atmosphère des aérosols qui peuvent se transformer en noyaux par nucléation homogène hétéromoléculaire, c'est-à-dire par condensation simultanée de vapeurs d'eau et d'acide (Jaeger et Mirabel, 1986). Ces noyaux ainsi formés, s'apparentent à des "agglomérats moléculaires" de taille inférieure à 0,001 µm. Ils peuvent croître isolément par coagulation pour former des particules atteignant une taille maximale de 0,1 µm (cas des aérosols submicroniques contenant de l'acide sulfurique) ou bien se déposer sur des aérosols préexistants (Madelaine, 1984). Plusieurs études (Jaeger et Mirabel, 1986) ont montré que les aérosols submicroniques peuvent contenir une proportion d'acide voisine de 25 % en poids. Des aérosols peuvent aussi se former à la suite d'une réaction entre deux espèces chimiques gazeuses qui produit un composé ayant une très faible pression de vapeur. C'est le cas des sels de sulfate et nitrate d'ammonium (NH₄NO₃,

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ et $(\text{NH}_4)\text{HSO}_4$, issus des réactions de neutralisation des acides nitrique et sulfurique par l'ammoniac. Dans une étude récente, Hov et Hjollo (1994) indiquent que ces aérosols d'ammonium ont des vitesses de dépôt 10 fois plus faibles que celle de l'ammoniac. Ils vont donc logiquement être transportés sur de plus longues distances que NH_3 .

Incorporés dans un nuage, ces aérosols deviendront des noyaux de condensation ou noyaux glaçogènes. Des gouttelettes et cristaux de glace vont ensuite au contact de l'humidité atmosphérique, augmenter de taille par déliquescence jusqu'à former, dans certains cas, des gouttes de pluie acides. D'autres aérosols de plus grandes tailles constitués d'éléments terrigènes ou marins participeront également à la formation de ces gouttelettes et cristaux de glace. Un nuage sera donc constitué d'un assemblage de fines gouttelettes liquides et de fins cristaux de glace qui le plus souvent coexistent dans des conditions de surfusion. Les gouttelettes sont des sphères pleines dont le diamètre est compris entre 1 et 100 μm , généralement entre 5 et 25 μm , et dont le nombre varie d'ordinaire de 1000 à 1500 par cm^3 . Pour que le nuage précipite, il faut que ces gouttelettes et cristaux de glace grossissent jusqu'à atteindre un diamètre de goutte précipitante compris entre 0,5 mm et 3 mm. On estime que seulement 1 % des noyaux de condensation et noyaux glaçogènes sont impliqués dans la formation des précipitations.

Plusieurs mécanismes peuvent expliquer le grossissement des gouttelettes et cristaux:

- La croissance d'une gouttelette par diffusion de vapeur.

Les gouttelettes vont grossir lentement par diffusion de vapeur et atteindre une valeur critique de sursaturation. Les gouttelettes qui ne parviennent pas à franchir ce seuil de sursaturation restent sous forme d'embryons, tandis que les autres continuent leur croissance au sein du nuage. Ce mode de croissance a pour effet de diluer les composés présents initialement dans les noyaux de condensation. Cependant, le grossissement par diffusion de vapeur n'aboutit que très rarement à la formation de gouttes de pluie. En effet, d'autres mécanismes, liés principalement à la présence de cristaux de glace, vont contrebalancer ce mécanisme d'accroissement. Il reste néanmoins prépondérant dans les nuages à température positive qui ne contiennent pas de cristaux de glace (environ 3 % des cas de nuage pluvieux, d'après des statistiques américaines (Triplet et Roche, 1986)).

- La croissance des cristaux de glace ou l'effet Bergeron

Dans la partie supérieure des nuages, les gouttelettes d'eau surfondues coexistent fréquemment avec des cristaux de glace. A une température de $-15\text{ }^\circ\text{C}$, on estime qu'il y a en

moyenne un noyau glaçogène pour 10000 gouttelettes (Estienne et Godard, 1970). Les cristaux de glace bénéficient naturellement d'une condensation plus rapide (principe de la paroi froide) et se nourrissent de la vapeur d'eau contenue dans l'air saturé qui les entoure. Les gouttelettes liquides au contraire ne grossissent pas et peuvent même, à partir d'une certaine tension de vapeur, perdre une partie de leur eau par évaporation. Tout se passe comme si les cristaux se développaient au détriment des gouttelettes. Il s'opère donc un transfert de vapeur d'eau de la gouttelette surfondue vers le cristal de glace.

Ce mode de croissance proposé par Bergeron permet de diluer les composés contenus dans les cristaux de glace. Cependant, l'effet Bergeron est un processus très lent, qui ne peut pas expliquer à lui tout seul la formation rapide des grosses gouttes des nuages de type cumulonimbus. Pour obtenir une goutte de pluie de 2 mm de diamètre, il faut environ 4 heures d'effet Bergeron (16 heures pour une goutte de 4 mm) (Estienne et Godard, 1970). De ce processus, il faut surtout retenir une explication cohérente pour la constitution des fines gouttes de pluie des nuages d'altitude tels que l'altostratus ou le nimbostratus et d'une manière plus générale pour la phase initiale de croissance des hydrométéores.

- La croissance par collision et coalescence

Les cristaux de glace et les gouttelettes surfondues se déplacent au sein du nuage à des vitesses différentes selon leur masse et leur volume. Les gros cristaux, en tombant, rencontrent des gouttelettes dont la surfusion cesse au contact du cristal. Il en va de même des gouttelettes les plus grosses qui captent les éléments plus petits au cours de leur chute. Cette coalescence est surtout le fruit d'une active turbulence qui fait se croiser les trajectoires désordonnées des gouttelettes et des cristaux de glace. L'efficacité de collision sera plus élevée pour des gouttelettes de grandes tailles. Ce mode de croissance par collision va plutôt favoriser l'association des gouttelettes de mêmes tailles et donc généralement de mêmes contenus chimiques. Dans ce cas, il n'y a donc pas de dilution. Ceci peut expliquer en partie la forte acidité de certaines précipitations issues de nuages dits "à développement vertical". En effet, le phénomène de coalescence est surtout dominant dans les nuages de type cumulonimbus, où de forts courants ascendants s'opposent à l'action de la pesanteur et prolongent de ce fait le temps de vie d'une goutte. Plus le temps de chute est long, plus la goutte de pluie obtenue devient grosse, car le "temps de coalescence" est plus important. Les cumulonimbus, où les ascendances sont les plus énergiques, donnent tout naturellement les plus grosses gouttes de pluie (Triplet et Roche, 1986). La coalescence devient par contre négligeable dans des nuages

constitués de petites gouttes (diamètre inférieur à 40 μm) et comportant peu de turbulences. C'est le cas des nuages stratiformes et des petits cumulus qui ne précipitent que très rarement.

Les précipitations peuvent aussi se former par agrégation de cristaux de neige ou de glace. Les hydrométéores formés ont les mêmes caractéristiques chimiques que les cristaux initiaux, il n'y a pas dans ce cas de dilution. Lorsqu'ils sont suffisamment gros, ces cristaux tombent, fondent s'ils rencontrent des températures positives et le nuage donne alors de la pluie. On observe des chutes de neige si la température est constamment négative ou si l'isotherme 0°C est très bas.

Outre leur rôle dans la formation des hydrométéores, les constituants gazeux et particulaires présents dans l'atmosphère vont se déposer au sol par un des deux mécanismes suivants:

- le dépôt humide; c'est l'absorption d'un constituant dans une goutte suivie de son élimination par la précipitation,

- le dépôt sec; la forme chimique se dépose au sol en absence de précipitation. Ce processus n'est pas décrit dans ce document, car notre étude ne porte que sur les dépôts humides.

La déposition humide correspond donc au lavage d'une colonne verticale de l'atmosphère par une précipitation potentiellement chargée en composés chimiques. Selon le mode d'incorporation des constituants dans la précipitation, on est amené à distinguer deux types de déposition humide:

- le "rain-out" correspond à l'absorption de gaz solubles et de particules hygroscopiques par les gouttelettes d'eau au sein même du nuage. Le rôle joué par ces impuretés atmosphériques dans les processus de nucléation et de grossissement des hydrométéores a été évoqué en détail précédemment,

- le "wash-out" désigne le lessivage de l'atmosphère sous le nuage, au moment de la précipitation. Ce mode d'incorporation est le résultat de collisions entre les hydrométéores et les composés en suspension dans l'air. L'enrichissement de la précipitation par wash-out est prépondérant au début de l'événement. Après quelques minutes, la composition chimique de la précipitation tend vers une valeur constante qui correspond au rain-out. Derexel (1991) montre que plus la période sèche qui précède l'événement pluvieux est longue, plus les quantités d'ions déposés par wash-out sont importantes.

Plusieurs mécanismes physico-chimiques parfois concurrents, vont donc conditionner le

devenir d'un composé acidifiant émis dans l'atmosphère. L'importance relative de ces différents processus atmosphériques et la manière dont ils interagissent vont dépendre de la nature du composé déposé par la précipitation, mais également des conditions météorologiques en présence. La figure 3 rappelle schématiquement les principales voies atmosphériques menant à un dépôt acide. L'influence de tous ces processus atmosphériques, agissant pendant plusieurs jours et sur des centaines de kilomètres, produit dans la plupart des cas une situation de non-linéarité entre les émissions et la déposition.

Concrètement, la réduction des émissions atmosphériques ne crée pas nécessairement une baisse proportionnelle de la déposition. Les recherches sur une meilleure connaissance des liens unissant les sources et les récepteurs (lieux du dépôt) apparaissent donc comme essentielles dans l'élaboration d'une stratégie de contrôle des émissions, permettant de réduire efficacement les dépôts acides dans certaines zones vulnérables.

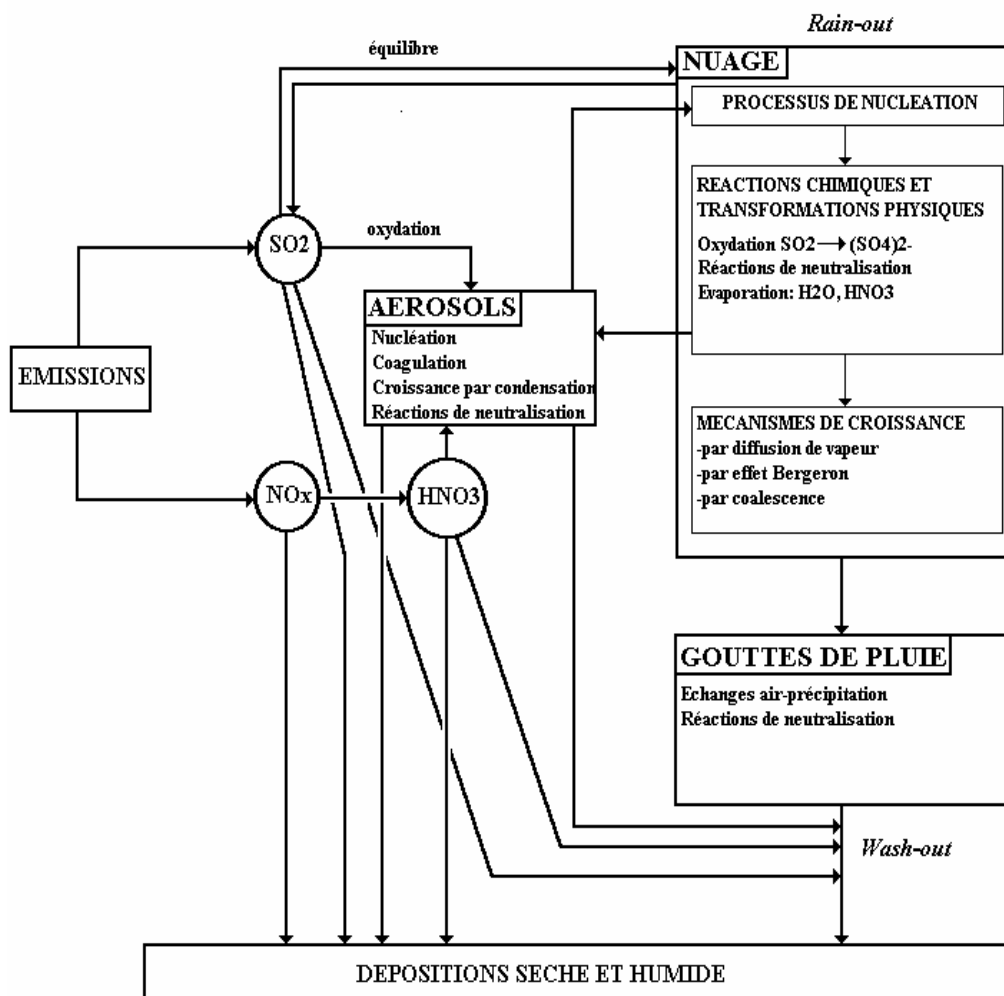


Figure 3 : Principales voies atmosphériques menant à une déposition acide.

II.2 L'historique du phénomène des pluies acides

Le phénomène des "pluies acides" n'est pourtant pas nouveau, puisqu'il a été découvert au milieu du 19^{ème} siècle par un chimiste anglais R. Smith, lors d'une étude consacrée à la chimie des précipitations de la ville industrielle de Manchester (Cowling, 1982). A la suite de ses travaux, Smith publie, en 1872, un ouvrage intitulé "Air et pluies: les débuts de la climatologie chimique" où il relève un certain nombre de facteurs influençant la chimie des précipitations comme la combustion du charbon, la hauteur et la fréquence des pluies et décrit les premiers effets observés des dépôts acides, à savoir la décoloration des tissus et des peintures ainsi que la corrosion de certains matériaux de construction. Mais ces travaux sont restés sans écho durant plusieurs décennies, en raison sans doute des faibles nuisances jusqu'alors connues de ce type de pollution sur l'homme et son environnement.

Après la deuxième guerre mondiale, les pays industrialisés se sont trouvés confrontés à une pollution atmosphérique de proximité qui eut de graves conséquences sur la santé humaine. L'épisode de pollution le plus marquant se produisit à Londres en décembre 1952 où l'on enregistra les décès prématurés de plus de 4000 personnes (Hamilton et Harrison, 1991). Les conditions météorologiques rencontrées durant ces épisodes de pollution appelés smogs sont souvent caractérisés par un brouillard pesant et une faible hauteur d'inversion de température qui concentre les polluants (le dioxyde de soufre (SO₂) et les poussières dans le cas du smog de Londres) dans les basses couches de l'atmosphère.

Certaines mesures prises alors pour atténuer la rigueur des smogs urbains, comme le déplacement des industries à l'extérieur des villes et surtout l'élévation des cheminées d'usines, ont contribué paradoxalement à généraliser les problèmes de pollution atmosphérique, parmi lesquels le phénomène des pluies acides, en élargissant les zones géographiques soumises aux sources d'émissions. En effet, les oxydes de soufre et d'azote (principaux précurseurs d'acides dans les précipitations), libérés plus haut dans l'atmosphère, sont facilement dispersés et transportés sur de longues distances vers des zones plus vulnérables aux dépôts acides, transformant ainsi un problème local en problème régional.

Les données des réseaux de mesures des retombées atmosphériques scandinaves et nord-américains, créés dans les années 50, ne tardent pas à apporter la preuve que le phénomène des pluies acides s'est généralisé sur de très vastes territoires (figure 4). En Europe, plusieurs études commencées dès 1969 et soutenues par l'OCDE (Organisation de Coopération et de

Développement Economique), mettent en lumière une répartition dissymétrique des dépôts acides en Europe. Bien que les dépôts décroissent à mesure que l'on s'éloigne des grands émetteurs, les zones européennes de forte pluviosité (sud de la Scandinavie et Suisse) sont victimes d'un surcroît de retombées atmosphériques sous forme de pluies acides.

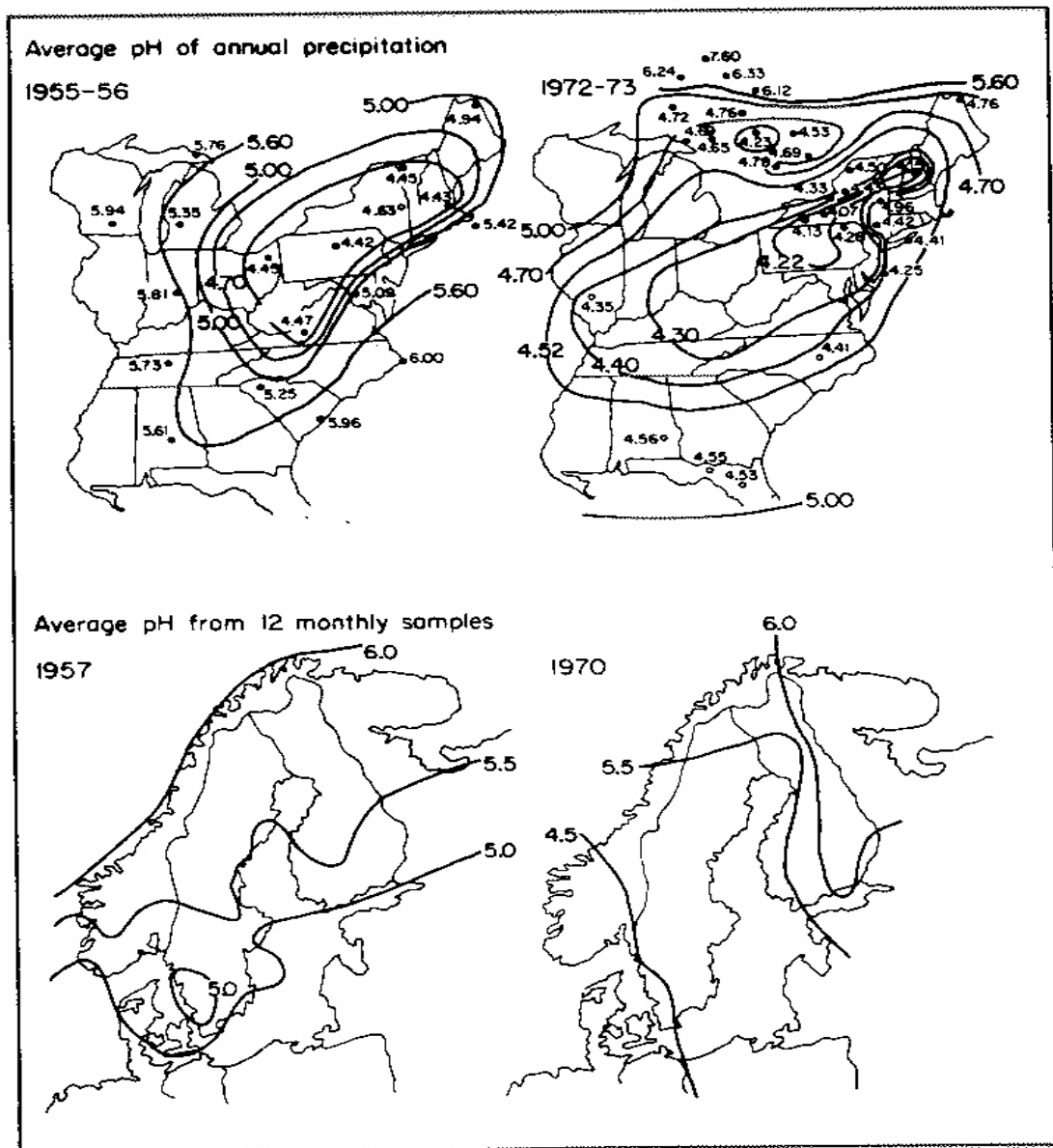


Figure 4 : Evolutions de l'acidité des précipitations dans l'est de l'Amérique du Nord et dans le nord de l'Europe (Chemical and Engineering News, 1976).

Les nations européennes "échantent" donc des polluants et certaines reçoivent à travers leurs frontières bien plus qu'elles n'en envoient à l'étranger (jusqu'à 2 à 3 fois plus pour les pays scandinaves) (Ulrich et Williot, 1993). Inversement, les pays d'Europe occidentale, en particulier la Grande-Bretagne, sont accusés "d'exporter" vers la Scandinavie leurs polluants soufrés. La solution à cette pollution trans-frontière ne peut passer que par un accord international impliquant tous les pays "importateurs" et "exportateurs" de polluants acides.

Des travaux norvégiens et canadiens (Braekke, 1976; Hutchinson et Havas, 1980; Overrein *et al.*, 1980) menés parallèlement, font état des conséquences désastreuses de l'introduction de ces dépôts acides dans certains écosystèmes naturels vulnérables (dommages sur la faune aquatique des lacs acidifiés et premiers symptômes de dépérissement des forêts).

Sur ces bases de connaissance, l'ensemble des nations européennes et quelques autres limitrophes (31 pays au total) signent, le 13 novembre 1979, la Convention de Genève. L'article 2 de cet accord stipule que " les parties contractantes.....s'efforceront de limiter et autant que possible de réduire graduellement et de prévenir la pollution atmosphérique, y compris la pollution atmosphérique trans-frontière à longue distance ". Des accords bilatéraux sont également signés, en 1980, entre les gouvernements canadien et américain sur le thème de la maîtrise de la pollution trans-frontière (Cowling, 1982). Fondée sur une modélisation globale qui décrit le transport, la transformation et les échanges de pollution entre pays, la Convention a défini, à partir des années 1990, les efforts à faire pour minimiser au moindre coût les impacts environnementaux de la pollution trans-frontière. L'insistance était initialement focalisée sur le dioxyde de soufre. Ainsi, plus de trente pays se sont engagés, depuis 1985, à réduire non seulement les émissions soufrées et les oxydes d'azote (NOx), mais aussi les composés organiques volatils (COV), les métaux lourds, les polluants organiques persistants (POPs) et l'ammoniac (NH₃). Progressivement, des " pluies acides ", on est passé à une problématique plus globale, celle de " la pollution atmosphérique diffuse ".

Parallèlement, les conséquences environnementales des pluies acides vont connaître, au début des années 80, une médiatisation excessive avec "l'affaire" du dépérissement des forêts. Elle débute en Allemagne avec l'annonce des résultats d'un bilan sanitaire des forêts, qui révèle une progression spectaculaire du dépérissement: 8 % des arbres sont touchés en 1982, 34 % en 1983 et 50 % en 1984 (Schütt et Cowling, 1985). Outre Atlantique, les Canadiens n'hésitent pas à qualifier " d'holocauste écologique " les conséquences des pluies acides venant des Etats-Unis. Dans le climat très passionnel qui prévalait au début des années 80, une

liaison forte et cohérente (mais réductrice comme devait le montrer les recherches par la suite) entre le dépérissement et les pluies acides s'est rapidement imposée, au détriment des rares voix qui exprimaient des doutes sur l'anormalité ou l'irréversibilité des défoliations. Les forêts dévastées des monts métallifères (aux confins de la Tchécoslovaquie, l'Allemagne et la Pologne et à la frontière entre l'ex-RDA et l'ex-RFA), victimes d'une pollution locale de SO₂ servaient alors couramment d'exemples, dans les scénarii catastrophes présentés à l'opinion publique. D'après les pronostics de l'époque, le mal devait se répandre à court terme à l'ensemble des forêts européennes.

Vingt ans plus tard, l'holocauste n'a pas eu lieu et la communauté scientifique s'accorde à admettre qu'il y a eu à l'époque erreur de diagnostic. L'origine de cette perception erronée est principalement à rechercher dans une profonde méconnaissance des mécanismes de régulation de la masse foliaire des arbres. On savait, en théorie, que la masse foliaire d'un arbre pouvait varier, mais on ignorait dans le détail l'ampleur de ces variations, leur durée et la nature des stress les occasionnant.

D'après les conclusions du programme pluridisciplinaire DEFORPA (DEpérissement des FORêts et Pollution Atmosphérique), il n'y a pas en France de dépérissement des forêts généralisé et uniforme, mais plutôt une diversité d'évolutions en fonction de l'essence et de la région considérées. Les dommages constatés localement sur quelques espèces d'arbres ne semblent pas avoir un caractère irréversible, puisqu'une amélioration de l'état sanitaire de ces essences a même été enregistrée après 1985 (Landmann, 1991a).

Les dépôts acides ne sont plus la seule cause invoquée dans le dépérissement, d'autres facteurs, comme l'ozone, les dépôts azotés, les parasites racinaires, les stress climatiques, la dynamique naturelle des peuplements et l'exploitation forestière, sont également cités (Landmann et Bonneau, 1995).

D'après les résultats de nombreuses expérimentations, les dépôts acides n'ont pas ou peu d'effet direct sur le feuillage, mais semblent plutôt provoquer des carences nutritionnelles en calcium et magnésium pour les arbres poussant sur un sol cristallin (cause probable du jaunissement des résineux dans le massif vosgien).

Les bilans des éléments minéraux, présents dans les sols de différents massifs cristallins européens, montrent une baisse significative des cations échangeables d'environ 20 %, durant ces vingt dernières années (Landmann, 1991b). Au Québec, un programme de fertilisation des sols très appauvris en cations basiques a permis d'enregistrer une baisse de la proportion

d'arbres montrant des symptômes de dépérissement actif (Leduc *et al.*, 1996). Pour certains scientifiques, cette diminution du taux de saturation des sols en cations basiques, dans les situations où la charge acide dépasse la capacité de neutralisation du sol, pourrait dans l'avenir constituer une atteinte écologique grave et une source potentielle de problèmes futurs.

A ces effets sur les sols viennent s'ajouter les dommages bien connus affectant la qualité des eaux de surface. L'acidification des lacs et des ruisseaux situés sur des terrains cristallins entraîne une augmentation des teneurs en aluminium dissous venant de l'altération des minéraux comme les grès et les granites à biotites (Sigg *et al.*, 1992) et en métaux lourds dissous tels que le cadmium et le cuivre, montrant un effet toxique sur divers organismes (en particulier les poissons). On relève généralement une baisse de 25 % du nombre d'espèces de poissons lorsque le pH passe de 6,0 à 5,5. L'évolution du pH de 5,5 à 5,0 entraîne quant à elle une baisse additionnelle de 50 % du nombre de ces espèces, tandis que les 25 % d'espèces résiduelles disparaissent complètement avec un pH de 4,5 (Leduc *et al.*, 1996).

Les dommages les plus graves sont observés dans les lacs scandinaves et canadiens, mais une même évolution a lieu sur certains de nos massifs montagneux. C'est ainsi qu'une quinzaine de ruisseaux acides (pH < 5,6), fortement chargés en aluminium (jusqu'à 800 µg.L⁻¹), alors que la norme admissible est de 200 µg.L⁻¹) ont été identifiés dans les Vosges (Probst *et al.*, 1990). Ces eaux sont devenues inaptes à accueillir des truites. Ce sont du reste des tentatives infructueuses de réintroduction qui ont conduit à l'identification de ce phénomène jusqu'alors passé inaperçu.

Les mesures prises en Europe suite à la convention de Genève de 1979, ont eu pour effet de réduire massivement les émissions soufrées, alors que les émissions de NO_x, de COV et de NH₃ n'ont que faiblement diminué. L'acidification des lacs et cours d'eau est en voie de régression en Europe du Nord, mais moins nettement que prévue, les dépôts des espèces neutralisantes ayant également baissé dans les dépôts atmosphériques. Des effets bénéfiques ont été constatés sur le cycle des éléments minéraux en forêt, sans que des améliorations perceptibles aient encore été enregistrées au niveau des écosystèmes forestiers.

Dans des zones vulnérables comme les pays scandinaves, l'acidité des précipitations se maintient actuellement à des niveaux très élevés (pH moyen < 4,5). Dans l'est de l'Allemagne, on enregistre même sur certaines zones rurales isolées, une augmentation significative de l'acidité des pluies (pH moyen < 4), entre 1992 et 1994 (Marquardt et Brüggemann, 1995).

Bien que les effets écologiques soient en deçà des pronostics les plus sombres du début des

années 80, ils sont suffisamment sérieux pour justifier une politique raisonnée de réduction des émissions polluantes. Elle doit continuer à s'appuyer sur une approche scientifique rigoureuse synthétisant les travaux sur l'exploitation des données du dispositif de surveillance mis en place, la mise en œuvre d'outils de modélisation et l'évaluation de l'impact de la pollution.

II.3 Les réseaux de surveillance des retombées atmosphériques

A la fin des années 1970, des réseaux internationaux de surveillance des retombées atmosphériques, tels que EMEP (European Monitoring and Evaluation Programme) en Europe, CANSAP (CANadian Network for SAMpling Precipitation) au Canada, NADP (National Atmospheric Deposition Program) aux Etats Unis et BAPMoN (Background Air Pollution Monitoring Network) au plan mondial, se sont constitués. L'objectif était initialement de disposer de moyens d'observations permettant de mieux connaître les évolutions spatio-temporelles des dépôts en zones rurales et de progresser dans le domaine de la modélisation des phénomènes mis en jeu.

Avec l'entrée en application en 1983 de la Convention de Genève sur la pollution transfrontière, le programme EMEP devient alors un projet de cette dite convention, lui-même sous les auspices de l'UN-ECE (United Nations – Economic Commission for Europe). Actuellement, le réseau EMEP est constitué de 106 stations réparties sur 25 pays européens (figure 5). L'organisation du réseau et la centralisation des données sont assurées par le NILU (Norwegian Institute for Air Research) en Norvège.

Le programme EMEP se doit de fournir aux gouvernements signataires de “ la convention sur la pollution transfrontière ” des informations scientifiques pour supporter le développement et l'évaluation des protocoles internationaux visant à la réduction des émissions. Initialement consacré à l'étude des échanges entre les pays européens des polluants acidifiants et eutrophisants, le programme EMEP intègre depuis peu de nouveaux protocoles portant sur la pollution photochimique et sur les polluants organiques persistants et les métaux lourds.

Le programme EMEP 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.

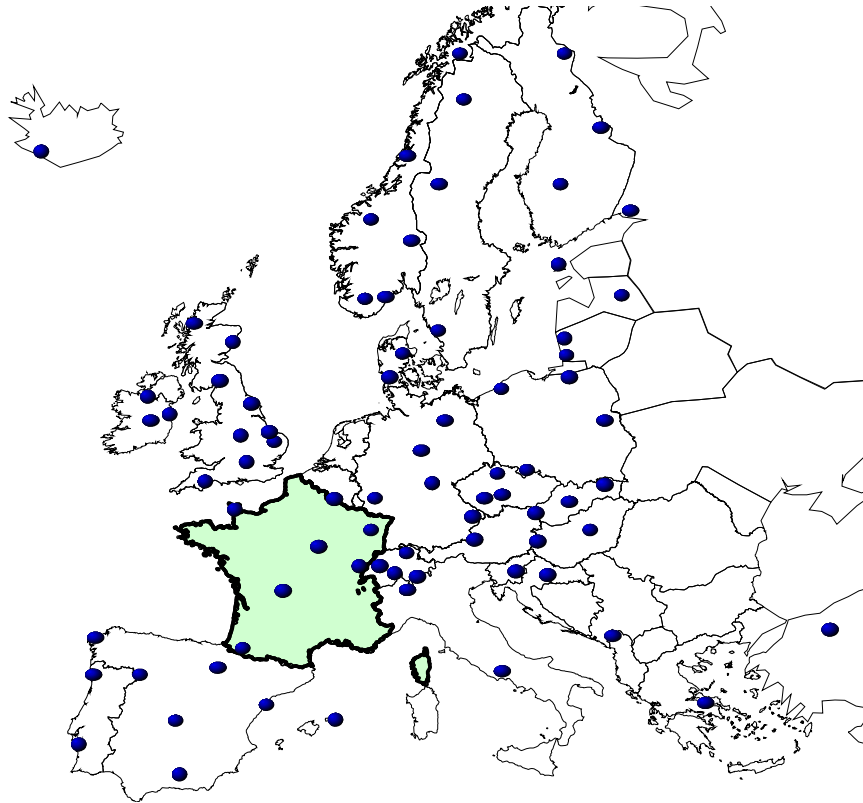


Figure 5 : Localisation des stations EMEP.

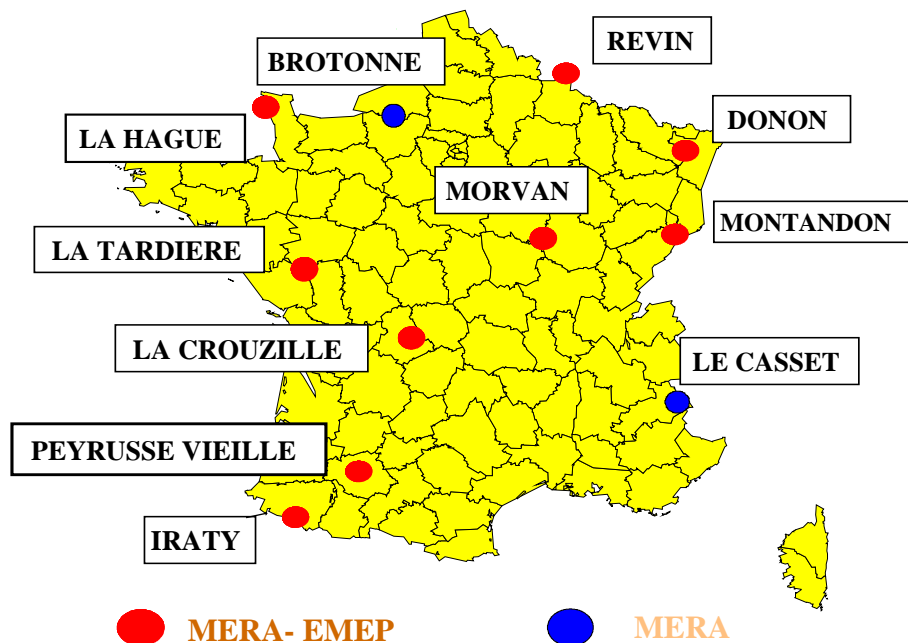
En France, le réseau MERA a été créé en 1984, à l'initiative du Ministère de l'Environnement et de l'ADEME, venant ainsi compléter des stations déjà existantes appartenant aux réseaux internationaux BAPMoN (Background Air Pollution Monitoring Network), EMEP et TOR (Tropospheric Ozone Research). La mise en place du réseau MERA répond aux engagements pris par la France en matière de surveillance dans le cadre de la convention de Genève.

Le réseau MERA se compose aujourd'hui de 11 stations, réparties sur l'ensemble du territoire français dont 7 appartiennent aussi au réseau EMEP (figure 6). Sur tous ces sites, les dépôts humides, le SO₂, le soufre particulaire et différents paramètres météorologiques sont mesurés. Sur trois d'entre eux (Donon, Peyrusse et La Tardière), des mesures de composés organiques

volatils (COV) et de composés carbonylés sont également réalisées. Au plan français, le programme MERA est destiné à répondre à trois objectifs principaux:

- accroître nos connaissances sur les évolutions spatio-temporelles des dépôts atmosphériques en zones rurales,
- déterminer les origines des polluants mesurés dans les zones rurales en France et évaluer l'impact du transport à longues distances,
- disposer de données suffisantes pour permettre une évaluation des effets des polluants sur l'environnement.

Les deux premiers points sont traités en grande partie par l'Ecole des Mines de Douai en exploitant les données du réseau . Le dernier point concerne nos partenaires géochimistes et biologistes qui en étudiant l'impact de cette pollution sur l'environnement intègre dans leur analyse les mesures du réseau MERA.



<u>Station</u>		<u>Latitude/Longitude</u>	<u>Altitude</u>	<u>Paramètres mesurés</u>	<u>Site</u>
Le Casset	MERA	44,56 N / 6,31 E	1750m	R SG SP M	Montagne
Donon	MERA-EMEP	48,30 N / 7,08 E	775 m	R SG SP V C M	Forêt
Bonnevaux	MERA-EMEP	46,49 N / 6,11 E	836 m	R SG SP M	Plateau
Iraty	MERA-EMEP	43,02 N / 1,05 W	1300 m	R SG SP M	Montagne
Morvan	MERA-EMEP	47,16 N / 4,05 E	620 m	R SG SP M	Plateau
Revin	MERA-EMEP	49,54 N / 4,38 E	390 m	R SG SP M	Forêt
Brotonne	MERA	49,26 N / 0,41 E	115 m	R SG SP M	Forêt
La Crouzille	MERA-EMEP	45,50 N / 1,16 E	497 m	R SG SP M	Plateau
La Hague	MERA-EMEP	49,37 N / 1,50 W	133 m	R SG SP M	Côtier
Peyrusse	MERA	43,37 N / 2,10 E	200 m	R SG SP V C M	Vallon
La Tardière	MERA			R SG SP V C M	Vallon

R = pluie SG = SO₂ SP = soufre particulaire
V = COV C = composés carbonylés M = paramètres météo : température, pression ,
humidité relative, vitesse et direction du vent et rayonnement

Figure 6 : Positions et caractéristiques des stations du réseau MERA.

II.4 L'amélioration de la technique d'échantillonnage des dépôts humides

II.4.1 Description du dispositif de collecte des précipitations du réseau MERA

Les sites MERA sont tous équipés d'un collecteur à ouverture automatique, conçu pour capter uniquement la déposition humide. Ils fonctionnent en mode journalier, à l'exception du Casset où les températures très basses en hiver obligent à un échantillonnage hebdomadaire.

Différents organismes (réseaux de surveillance locaux, parcs nationaux,...) assurent la gestion technique et l'échantillonnage sur les sites du réseau. Les analyses physico-chimiques (le pH, la conductivité et les concentrations en anions et cations majoritaires : Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} et Ca^{2+}) sont réalisées au laboratoire Wolff-Environnement à Evry. L'Ecole des Mines de Douai assure la coordination de l'ensemble du programme, réalise la maintenance des appareils, apporte un soutien technique aux gestionnaires des stations afin d'assurer la qualité des prélèvements et a en charge la validation et l'exploitation des données.

Le collecteur de précipitations à ouverture automatique de type “ wet-only ” est constitué de quatre parties principales (figure 7):

- ① Le détecteur
- ② Le dispositif de collecte (entonnoir + couvercle)
- ③ Le système de distribution
- ④ l'unité de stockage

Le détecteur a pour fonction d'activer l'ouverture du couvercle dès l'apparition des premières gouttes d'un événement pluvieux et sa fermeture lorsque la précipitation est terminée. Il se compose de deux réseaux imbriqués d'électrodes en laiton plaqué or, fixés sur un support en téflon. Ceci forme une surface sensible de 35 cm², positionnée horizontalement, comprenant 24 barreaux parallèles espacés entre eux d'environ 1 mm.

Les gouttes de pluie, tombant sur cette surface de détection, mettent en contact les deux réseaux d'électrodes, ce qui active l'ouverture du couvercle et expose de ce fait l'entonnoir à la précipitation.

Une résistance chauffante d'une puissance fixée à 2 Watts est placée sous la grille de détection de manière à éviter toute condensation d'eau au niveau des électrodes durant les

rosées matinales et les épisodes de brouillard. Dès que le détecteur est activé, la puissance du chauffage passe de 2 Watts à 14 Watts pour permettre un séchage rapide de la grille de détection après la précipitation. Quand le contact électrique est rompu entre les deux réseaux d'électrodes, le détecteur commande la fermeture du couvercle. Une temporisation, placée après la rupture du contact électrique, retarde la fermeture du couvercle de 1 minute et 30 secondes.

Le couvercle est plat et dans sa position fermée, il repose directement sur le bord du cône de collecte. Lors de son ouverture, le couvercle se soulève d'abord avant de pivoter latéralement à 180° de sa position initiale. Ce mouvement de rotation est assuré par un moteur placé à l'arrière du collecteur.

L'ouverture du couvercle va exposer à la précipitation un cône de réception en polyéthylène de 400 cm² de surface de collecte. L'embase de cet entonnoir est en téflon. Une résistance chauffante de 200 Watts, située sous l'entonnoir et reliée à une sonde thermique est activée dès que la température descend en dessous de 3°C. Ceci permet d'éviter l'accumulation de neige ou de glace dans l'entonnoir, durant les périodes hivernales.

Un tuyau en vyton noir, connecté à l'embase de l'entonnoir, amène l'eau collectée vers une vanne de distribution entièrement en téflon possédant huit sorties. Un flacon d'1 litre est connecté à chacune de ces huit sorties. Un programmateur commande à la vanne de distribution le changement de flacon tous les jours à 9 heures TU (Temps Universel). Un relevé hebdomadaire des sept échantillons journaliers s'effectue tous les mardis. Le huitième flacon est utilisé en cas de retard de l'opérateur dans son relevé hebdomadaire.

Ces flacons d'1 litre, en polyéthylène, sont stockés à la base du collecteur et sont munis d'un trop-plein. Ils permettent ainsi de recueillir un maximum de 25 mm d'eau par jour.

Le collecteur, de par sa conception, ne permet pas de mesurer avec précision les hauteurs de pluie. C'est pourquoi les sites MERA sont également équipés d'un pluviographe à augets basculeurs ou d'un pluviomètre à impulsions. A l'occasion de sa visite hebdomadaire, l'opérateur nettoie et rince à l'eau déminéralisée les tubulures d'arrivée des différents flacons. L'entonnoir, les tuyaux d'écoulement et la grille du détecteur sont changés au moins une fois par an. La vanne de distribution est démontée et nettoyée lors de la visite annuelle du technicien de l'Ecole des Mines de Douai.

Ce collecteur de précipitations a été fabriqué, sur la base de plans de Météo-France, par la société Précis-Mécanique pour ce qui concerne le bâti et l'ouverture commandée du couvercle et par la société Icare pour le système de distribution. Depuis 2002, ce collecteur est progressivement remplacé dans les stations MERA par un équipement plus moderne, le NSA 181/KHS, commercialisé par la société Eigenbrodt (figure 8). Ce nouveau collecteur est équipé d'un système de réfrigération qui permet de maintenir les échantillons à une température d'environ 4°C et possède un détecteur de précipitation de type pyramidal (le RS 85) qui s'est avéré, d'après l'étude qui suit, plus performant que le détecteur à réseaux d'électrodes qui équipait l'ancien collecteur MERA .



Figure 7 : Collecteur de précipitation du réseau MERA.



Figure 8 : Nouveau collecteur de précipitation du réseau MERA (le NSA 181/KHS de la société Eigenbrodt) .

II.4.2 Comparaison des performances de trois détecteurs de précipitations utilisés sur les collecteurs de type wet-only

L'appareil de type wet-only, utilisé dans le réseau MERA ne collecte que la fraction humide des retombées atmosphériques. Un détecteur de précipitation active le circuit de commande d'ouverture et de fermeture du collecteur. Le détecteur "idéal" doit déclencher l'ouverture du collecteur dès l'apparition des premières gouttes de pluie et sa fermeture lorsque l'événement pluvieux est terminé.

Des travaux antérieurs (Graham *et al.*, 1988; Winkler *et al.*, 1988) ont montré que les temps d'ouverture et de fermeture pouvaient fortement varier d'un type de détecteur à l'autre entraînant, de ce fait, des écarts importants dans l'estimation des dépôts humides.

Dans cette étude, les performances de trois détecteurs, de conceptions très différentes montés sur trois collecteurs MERA identiques, sont comparées sur un même site durant une période d'échantillonnage de huit mois.

Les trois appareils testés dans cette étude sont les suivants (figure 9):

- le détecteur à réseaux d'électrodes utilisé dans le programme MERA,
- le détecteur pyramidal RS 85 à électrodes planes commercialisé par la société allemande Eigenbrodt,
- le modèle IRSS 88 à détection optique commercialisé également par la société Eigenbrodt.

Les modes de détection de ces différents appareils sont les plus couramment utilisés dans les réseaux d'échantillonnage des précipitations. Les critères de comparaison choisis sont l'efficacité de collecte et le comportement d'ouverture et de fermeture de collecteur en fonction de plusieurs situations météorologiques. Les différences dans les compositions chimiques des échantillons collectés par les trois dispositifs sont aussi examinées de manière à évaluer l'impact du détecteur sur la mesure des espèces ioniques et l'évaluation de l'acidité des précipitations.

Les résultats de cette étude comparative sont présentés en détail dans **la publication n°1** (Plaisance *et al.*, 1998).

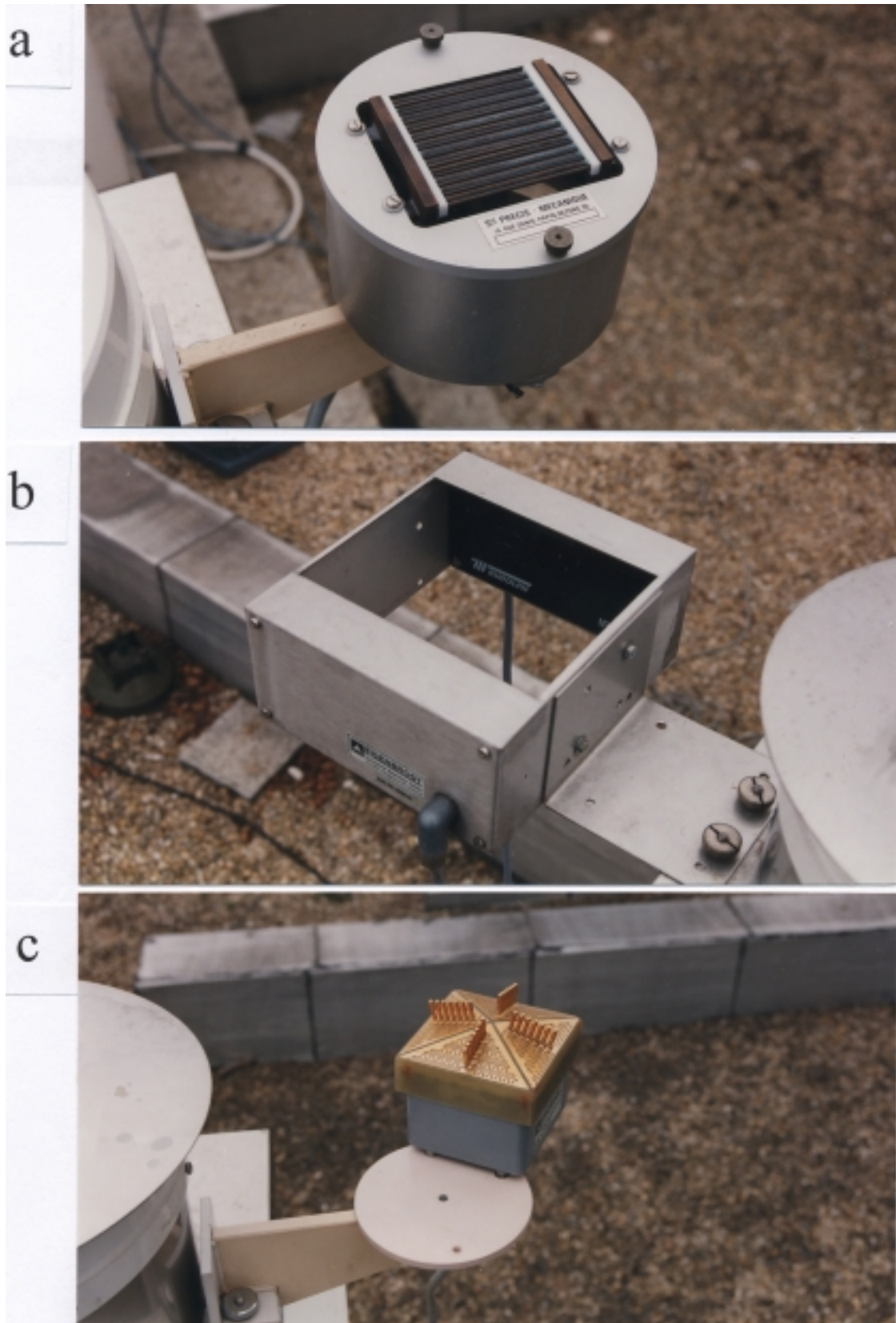


Figure 9 : Différents détecteurs de précipitation étudiés. a : modèle MERA, b : modèle IRSS88 d'Eigenbrodt et c : modèle RS 85 d'Eigenbrodt.

Publication n°1 :

A comparison of precipitation sensors used on the wet-only collectors. Plaisance H.,
S. Sauvage, P. Coddeville et R. Guillermo,
Environmental Monitoring and Assessment, **51: 657-671, 1998**

II.5 Etude des relations source-récepteur au moyen de modèles récepteurs orientés

La connaissance des relations source-récepteur est un point “clé” dans la problématique des pluies acides. Elle peut permettre de définir l’abattement des émissions qu’il est nécessaire de réaliser pour réduire efficacement les dépôts acides dans les zones vulnérables. Ces relations source – récepteur ne dépendent pas uniquement des quantités émises des précurseurs et des dépôts observés des espèces acidifiantes, mais aussi d’un certain nombre de paramètres incluant le transport des espèces, les teneurs atmosphériques en oxydants (Rodhe *et al.*, 1981) ou la composition chimique des gouttelettes nuageuses (Clark *et al.*, 1987). A cela s’ajoute la diversité des phénomènes météorologiques liés à un événement de pluie, rendant complexe l’identification de ces relations.

Plusieurs études (Löye-Pilot et Morelli, 1988; Colin *et al.*, 1989; Zeng et Hopke, 1994; Gao *et al.*, 1993) ont montré l’intérêt d’utiliser des rétro trajectoires pour “remonter” aux causes d’un événement de pollution. Cette approche simplifiée du phénomène associe à un événement de pollution le trajet modélisé de la masse d’air arrivant sur le site. L’analyse de ces informations a permis dans de nombreux cas d’identifier l’origine des composés et d’établir des liens entre les émissions et les observations réalisées sur un site récepteur.

Une rétro trajectoire se compose d’une succession de points dans un espace à quatre dimensions (latitude, longitude, altitude et temps), correspondant aux positions de la masse d’air aux heures qui précèdent son arrivée au site récepteur. Des méthodes statistiques se sont développées pour interpréter les informations fournies par un grand nombre d’observations et de rétro trajectoires. Les modèles de type récepteur-orienté forment une sous-famille de ces méthodes qui sont parmi les plus évoluées. Ils ont été développés dans le but d’affiner la recherche des sources d’émissions, en identifiant non pas des larges secteurs géographiques mais des zones de petites dimensions définies par des cellules d’un maillage.

II.5.1 Description des modèles récepteurs orientés

Il existe deux types de modèles récepteurs orientés qui se distinguent par la nature des résultats qu'ils fournissent. Le modèle de Ashbaugh *et al.* (1983) amène à l'établissement de champs de probabilité de présence de sources, tandis que les nouveaux modèles développés par Seibert *et al.* (1994) et Stohl (1996) permettent de "projeter" les concentrations mesurées au récepteur sur l'ensemble du domaine couvert par les rétro trajectoires.

II.5.1.1 Analyse du temps de résidence

Ashbaugh (1983) et Munn *et al.* (1983) proposent 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 rétro trajectoires. Un maillage est surimposé à la région géographique couverte par les rétro trajectoires. Le temps de résidence des masses d'air dans une unité de maille est calculé à partir du dénombrement de points de rétro trajectoires (correspondant aux positions de la masse d'air aux différentes heures de remontée). Le paramètre n_{ij} définit le nombre de ces points de rétro trajectoires 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 :

$$P \left[A_{ij} \right] = \frac{n_{ij}}{N} \quad [1]$$

Ashbaugh (1983) définit de la même façon les probabilités de résidence des masses d'air, dans l'unité de maille (i,j) , associées à des événements de pollution au site récepteur. Dans ce cas, deux valeurs "seuils"¹ de concentration ou de dépôt sont choisies. On dénombre à la fois les points de trajectoires associés aux événements de concentration ou de déposition supérieurs à la première valeur "seuil" et ceux correspondant aux épisodes inférieurs à la deuxième valeur "seuil".

¹ exemple de valeurs seuils choisies:

$\bar{x} + \sigma$: valeur seuil au delà de laquelle les événements sont considérés comme "pollués"

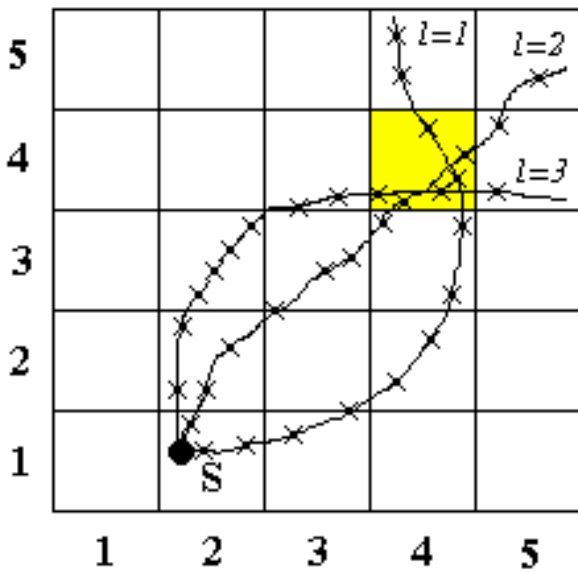
$\bar{x} - \sigma$: valeur seuil en deçà de laquelle les événements sont considérés comme "non pollués"

m_{ij} est 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 :

$$P[B_{ij}] = \frac{m_{ij}}{N} \quad [2]$$

Ashbaugh (1983) applique la même démarche aux événements de faibles concentrations ou dépôts.

La figure 10 illustre la démarche d'Ashbaugh (1983) dans le calcul des probabilités $P[A_{ij}]$ et $P[B_{ij}]$ sur un exemple simple à trois rétro trajectoires.



Considérons trois rétro trajectoires de masse d'air $l=1,2,3$ finissant au site récepteur S.

La rétro trajectoire $l=2$ est associée à un événement "pollué" au site récepteur.

La probabilité qu'une masse d'air réside dans l'unité de maille $(4,4)$ est:

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

La probabilité pour qu'une masse d'air associée à un événement "pollué" au site récepteur ait séjourné dans l'unité de maille $(4,4)$ s'écrit:

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

Figure 10 : Exemple de calcul des probabilités dans la démarche d'Ashbaugh (1983).

La méthode d'Ashbaugh (1983) 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 ou dépôts 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 de Ashbaugh (1983) présente le désavantage d’attribuer des fortes probabilités aux unités de maille situées autour du site récepteur, là où toutes les rétro trajectoires convergent. Seules les probabilités de zones localisées à égales distances du site récepteur sont véritablement comparables.

II.5.1.2 Probabilité conditionnelle PSCF (Potential Source Conditional Function)

Pour pallier à l’effet lié à la convergence des rétro trajectoires au site récepteur, Ashbaugh *et al.* (1985) apportent des améliorations à la simple analyse des temps de résidence. Ils proposent pour cela une méthode basée sur la normalisation des champs de probabilité $P[B_{ij}]$.

Elle 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 :

$$P [B_{ij} / A_{ij}] = \frac{P [B_{ij} \cap A_{ij}]}{P [A_{ij}]} \quad [3]$$

Puisque les événements B_{ij} forme un sous-ensemble de $\{A_{ij}\}$, $B_{ij} \cap A_{ij} = B_{ij}$, la probabilité conditionnelle peut s’écrire de la façon suivante :

$$P [B_{ij} / A_{ij}] = \frac{P [B_{ij}]}{P [A_{ij}]} = \frac{m_{ij}}{n_{ij}} \quad [4]$$

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 $P[A_{ij}]$.

Poirot et Wishinski (1986) proposent une autre méthode pour tenir compte de l’effet de distance au site récepteur. Ils définissent, initialement, un champ de probabilité conditionnelle $P[H_{ij}]$ à tout le domaine couvert par les rétro trajectoires. Ils définissent ensuite une fonction de densité de probabilité conditionnelle symétrique quelle que soit la direction avec un maximum au niveau du site récepteur. La valeur de cette fonction de densité décroît au fur et à mesure que l’on s’éloigne de site récepteur. La probabilité $P[B_{ij}]$ est ensuite normalisée par la

probabilité conditionnelle $P[H_{ij}]$, qui est déduite de la fonction de densité préétablie. Cela revient à corriger le champ de probabilité $P[B_{ij}]$ à l'aide d'un facteur qui tient compte de la distance au récepteur.

La probabilité conditionnelle définie par Ashbaugh *et al.* (1985) a été la méthode la plus largement utilisée pour des composés très divers mesurés dans l'atmosphère : les composés acidifiants (Zeng et Hopke, 1989 ; Hernandez *et al.*, 1996), les métaux (Gao *et al.*, 1994 ; Gao *et al.*, 1996), l'ozone (Comrie, 1994 ; Stohl et Kromp-Kolb, 1994), le carbone suie (Polissar *et al.*, 1999). Cette méthode est appelée " Potential Source Contribution Function (PSCF) " par Malm *et al.* (1986). 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.

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 l'approche à des techniques multivariées d'analyse des données. C'est ainsi que Sirois et Bottenheim (1995) propose une combinaison PSCF et classification pour analyser les données de concentrations en O_3 et en PAN mesurés dans un parc national du Canada. Pour exploiter les données de précipitations collectées en Ontario (Canada), Zeng et Hopke (1989) utilisent en série l'analyse factorielle pour identifier la nature chimique des sources principales et la méthode PSCF pour localiser ces sources.

Vasconcelos *et al.* (1996a) montrent que le modèle PSCF possède une résolution spatiale limitée pour la localisation des sources d'émissions. Ces travaux mettent en lumière la tendance du modèle 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. Leur étude a également montré que la résolution spatiale du modèle pouvait dépendre de la distance au site récepteur, de la direction de provenance des masses d'air et de la saison.

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, Zeng et Hopke (1989) proposent l'utilisation d'une fonction de pondération W_{ij} telle que :

$$PSCF_{ij} = P[B_{ij} / A_{ij}] \times W_{ij} \quad [5]$$

W_{ij} est une fonction discrète qui dépend du nombre de points de trajectoires présents dans l'unité de maille considérée.

Dans la même optique, Hopke *et al.* (1995a) utilisent la technique du rééchantillonnage avec remise ou "bootstrapping" pour augmenter le nombre de points de trajectoire dans les unités de maille. Cette technique itérative consiste à ajouter aléatoirement à l'analyse les données de rétro trajectoires 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. Les valeurs de PSCF convergent au bout de 10 à 20 itérations. L'étude menée par Hopke *et al.* (1995a) montre que cette méthode améliore sensiblement les résultats, en terme d'identification des sources, lorsque le nombre initial de rétro trajectoires est faible.

II.5.1.3 " Total integrated PSCF " (TPSCF)

Cheng *et al.* (1993a) ont développé une approche évoluée de la méthode PSCF. 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.

Soient A^k , l'ensemble des événements correspondant à l'arrivée de masses d'air au site récepteur au niveau de pression k et B^k , l'ensemble des événements correspondant à l'arrivée de masses d'air "polluées" au niveau de pression k au site récepteur. La probabilité qu'une masse d'air ayant séjourné dans l'unité de maille (i,j) arrive "polluée" au site récepteur, au niveau de pression k , est donnée par :

$$P [B^{k}_{ij} / A^{k}_{ij}] = \frac{P [B^{k}_{ij}]}{P [A^{k}_{ij}]}, \quad k = 1, \dots, \nu \quad [6]$$

ν est le nombre de niveaux de pression considérés au site récepteur.

$P[A^{k}_{ij}]$ représente la probabilité de l'événement A^{k}_{ij} pour qu'une masse d'air arrivant sur le site récepteur au niveau k ait séjourné dans la maille (i,j) et $P[B^{k}_{ij}]$ représente la probabilité de l'événement B^{k}_{ij} pour qu'une masse d'air "polluée", arrivant sur le site récepteur au niveau k , ait séjourné dans la maille (i,j) .

Si B indique qu'un des événements A^k est pollué, la probabilité de B , notée $P[B_{ij}]$, se

calculé de la façon suivante :

$$P[B_{ij}] = \sum_{k=1}^V P[B_{ij}^k / A_{ij}^k] P[A_{ij}^k] \quad [7]$$

TPSCF est alors définie par la relation suivante :

$$TPSCF_{ij} = \frac{P[B_{ij}]}{\sum_{k=1}^V P[A_{ij}^k]} = \frac{\sum_{k=1}^V P[B_{ij}^k / A_{ij}^k] P[A_{ij}^k]}{\sum_{k=1}^V P[A_{ij}^k]} \quad [8]$$

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.*, 1995b ; Xie *et al.*, 1999). Gao *et al.* (1996) ont montré que pour les espèces présentes dans les précipitations, la fonction PSCF fournissait des résultats plus satisfaisants que la fonction TPSCF. Ceci est sans doute lié aux poids équivalents que l'on donne aux trajectoires des différents niveaux de pression dans le calcul de la fonction de probabilité TPSCF.

II.5.1.4 Le modèle de Seibert *et al.* (1994)

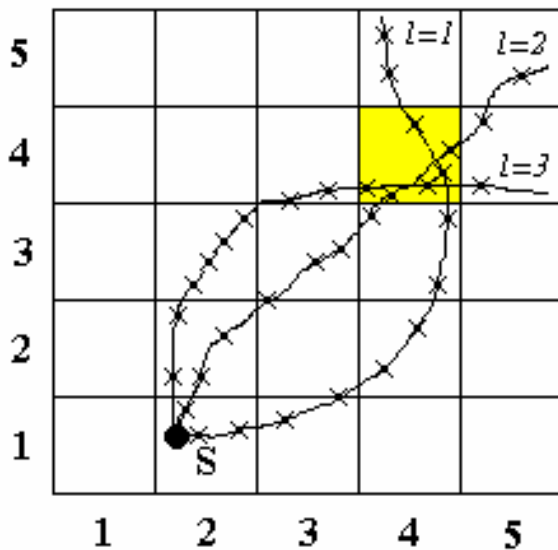
Une nouvelle approche proposée par Seibert *et al.* (1994) attribue à chaque surface unitaire une concentration moyenne exprimée dans une échelle logarithmique et calculée à partir des concentrations mesurées au site récepteur. Cette nouvelle grandeur est pondérée par le temps passé par des masses d'air dans l'unité de maille considérée. Elle se définit par la relation suivante :

$$\log \bar{C}_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M n_{ijl} \times \log C_l}{\sum_{l=1}^M n_{ijl}} \quad [9]$$

\bar{C}_{ij} est la concentration attribuée à la maille (i,j), $l = 1 \dots M$, les indices des rétro trajectoires, M , le nombre total de rétro trajectoires, C_l , la concentration mesurée au site récepteur et associée à la trajectoire l et 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) . Seibert *et al.* (1994) utilisent le logarithme des concentrations atmosphériques, puisque les distributions des concentrations suivent ou s'approchent de lois log-normales (figure 11).

Alarcon et Alonso (1996) ont associé un module Lagrangien à la méthode de Seibert *et al.* (1994) de façon à modéliser les pertes dues aux dépôts secs des aérosols pendant le transport dans l'atmosphère. Ce module consiste en une simple équation traduisant une diminution exponentielle des polluants en fonction du temps de résidence dans l'atmosphère. Ceci constitue un des premiers développements de modèles hybrides récepteur-orienté – Lagrangien.



Les trois rétro trajectoires 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 surface unitaire (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 11 : Exemple de calcul des concentrations de Seibert *et al.* (1984).

II.5.1.5 Le modèle de Stohl (1996)

L'objectif de cette nouvelle approche est d'améliorer le pouvoir de résolution du modèle de Seibert *et al.* (1994), en proposant 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 rétro trajectoires. Pour cela, il fait intervenir la concentration définie par la méthode de Seibert *et al.* (1994) 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) se définit de la façon suivante :

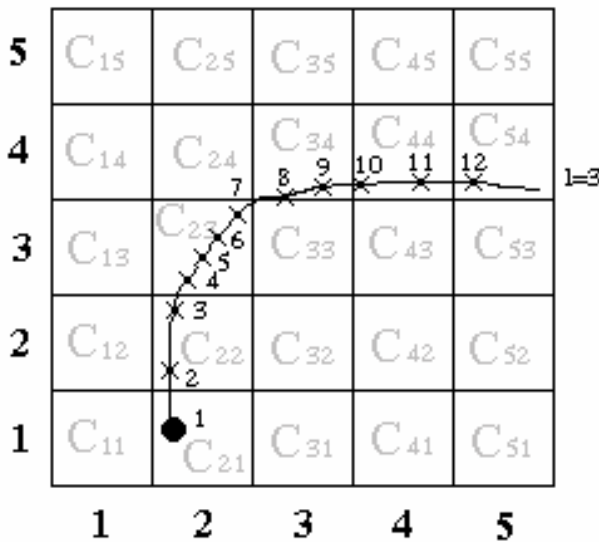
$$C_{ql} = C_l \frac{P_{ql}}{\bar{P}_l} \quad \text{avec } q = 1, \dots, N_l \text{ et } l = 1, \dots, M \quad [10]$$

avec

$$\bar{P}_l = \frac{\sum_{q=1}^{N_l} P_{ql}}{N_l} \quad [11]$$

N_l est le nombre total de points de la rétro trajectoire l dans le domaine géographique étudié. P_{ql} est la concentration de l'unité de surface (i,j) atteinte par le point q de la trajectoire l . Cette concentration P_{ql} est calculée par la méthode de Seibert *et al.* (1994). \bar{P}_l est la moyenne des concentrations de Seibert *et al.* (1994) attribuées aux unités de maille atteintes par les N_l points de la trajectoire l . Stohl (1996) appelle cette étape la "redistribution des concentrations".

La figure 12 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 nouvelle concentration attribuée au point $q = 5$ est:

$$C_{q=5, l=3} = C_{l=3} \times \frac{P_{q=5, l=3}}{\bar{P}_{l=3}}$$

$$\text{avec: } \bar{P}_{l=3} = \frac{\sum_{q=1}^{12} P_{q=1, l=3}}{12}$$

dans laquelle:

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

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

.....

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

Les C_{ij} sont ensuite calculées avec la formule de Seibert *et al.* (1994) (formule [9])

Figure 12 : Exemple de calcul des nouvelles concentrations affectées aux points de trajectoire dans le modèle de Stohl (1996).

On applique ensuite la formule de Seibert *et al.* (1994) aux concentrations C_{ql} pour définir une concentration modélisée C_{ij} pour la cellule (i,j) qui se définit par la relation suivante :

$$\log \bar{C}_{ij} = \frac{\sum_{l=1}^M \sum_{q \in \xi_{ijl}} \log C_{ql}}{\sum_{l=1}^M n_{ijl}} \quad [12]$$

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

Le modèle de Stohl (1996) appliqué au soufre particulaire mesuré dans 14 stations du réseau EMEP a permis d'identifier les zones d'émissions de dioxyde de soufre influentes. Virkkula *et al.* (1995) présentent une application de ce modèle à des mesures de sulfates, ammonium et sodium particulaires réalisées sur un site de fond en Finlande. D'après les résultats de ces deux études, le modèle de Stohl (1996) semble mieux définir les gradients de concentrations entre les régions de fortes et de faibles émissions, tandis que le modèle de Seibert *et al.* (1994) semble mieux localiser les zones de fortes émissions (Wotawa et Kröger, 1999).

II.5.1.6 La modélisation inverse dérivée de la trajectographie

Seibert (1998) propose une approche qui établit des relations entre les émissions et des concentrations de composés observées à un site récepteur en utilisant une modélisation inverse. Les trajectoires sont ici considérées comme les sorties d'un modèle de dispersion lagrangien "primitif" et des matrices source-récepteur peuvent être dérivées de ces dernières par l'application d'un modèle inverse.

Les relations source-récepteur peuvent être formalisées par la relation, $c = G q$, où c est le vecteur des concentrations observées sur le site récepteur et q le vecteur des taux d'émissions (inconnu de la relation). Les éléments de la matrice G sont:

$$g_{ik} = h^{-1} \sum_{l=1}^M n_{ijl} \delta_{lk} \exp(-\lambda \Delta t_{ijl}) \quad [13]$$

où h est la hauteur de mélange (supposée en première approximation comme égale à

1000m), n_{ijl} est le temps de résidence de la trajectoire l dans la cellule (i,j) , δ_{lk} représente la contribution de la trajectoire l à l'observation k (1 pour les trajectoires arrivant durant la période d'échantillonnage de l'observation k et 0 autrement), λ est une constante décrivant le temps moyen de résidence du composé dans l'atmosphère et Δt_{ij} est le temps de trajet entre la cellule (i,j) et le site récepteur.

Cette modélisation a été appliquée au même jeu de données de soufre particulaire mesuré dans 14 stations du réseau EMEP et déjà étudié par Stohl (1996). Les principales zones sources ont été bien identifiées par le modèle, mais les facteurs d'émissions de ces régions apparaissent sous-estimés par rapport à l'inventaire européen des émissions. Ces erreurs systématiques sont liées à la non prise en compte de processus qui conditionnent fortement la présence du composé dans l'air, un problème propre à une approche statistique. Seibert (1998) souligne les difficultés d'introduire dans ce type de modèle des contraintes additionnelles dont les effets sont parfois difficilement maîtrisables. Néanmoins, la modélisation inverse offre plus de possibilités de combinaisons avec les modèles dits "déterministes", ce qui permet d'envisager dans les travaux futurs, une meilleure prise en compte des processus physico-chimiques que par l'application des approches purement statistiques.

II.5.2 Description du modèle de trajectographie et de ses limites

Nous utilisons pour nos travaux des trajectoires tridimensionnelles établis par Martin *et al.* (1987) et fournies par Météo France.

Quatre rétro trajectoires par jour sont calculées aux heures 00, 06, 12 et 18 HTU. Elles sont fournies sous la forme d'une liste regroupant les coordonnées spatiales (latitude, longitude et altitude) et temporelle (heure) des points de trajectoires, pour un temps maximum de remontée de 96 heures. Une rétro trajectoire est calculée par des interpolations spatiales et temporelles successives des champs de vent établis par le Centre Européen de Prévisions Météorologiques à Moyen Terme (CEPMMT). Les données de départ sont les trois composantes du vent

$$\vec{V} \begin{cases} V_u \\ V_v \\ V_w \end{cases} \quad \text{dans des grilles d'unités de surface de } 1,875^\circ \text{ en latitude et en longitude, pour } 8$$

niveaux standards de pression (1000, 850, 700, 500, 400, 300, 250 et 200 hPa) et pour 4 temps 00, 06, 12 et 18 heures. Un vecteur déplacement, représentant l'évolution spatio-temporelle d'une particule fluide dans l'atmosphère, est déterminé à l'aide d'interpolations des champs de vent. Ce calcul ne tient pas compte de la masse et de la température de la particule, ni des ascendances et descendances du champ de pression.

Les positions des points de la trajectoire sont calculées à partir d'avances "centrales et latérales" décrites ci-après. Au fur et à mesure de l'avancement de la rétro trajectoire, un nouveau domaine de champs de vent est utilisé pour l'interpolation.

- Description des "avances"

- les "avances centrales" sont réalisées toutes les 5 minutes, elles se définissent par la relation suivante :

$$X(t + \delta t) = X(t - \delta t) + 2 \times \delta t \times V(x, y, z, t) \quad [13]$$

- l'avance "centrale" est remplacée par une avance "latérale" lorsqu'il y a un changement de réseau de champs de vent (toutes les 6 heures) :

$$X(t + \delta t) = X(t) + \delta t \times V(x, y, z, t) \quad [14]$$

avec $\delta t = 5$ minutes ; $V(x,y,z,t)$ le vecteur vent au point (x,y,z)

$X(t)$, $X(t + \delta t)$ et $X(t - \delta t)$ les vecteurs position aux temps t , $t - \delta t$, $t + \delta t$

- Description des interpolations

Le vecteur vent V au point (x, y, z) et au temps t est déterminé à partir de trois interpolations linéaires :

- *Interpolation linéaire*

Elle consiste à calculer le vecteur vent au point (x,y,z_1,t) au niveau de pression correspondant à la hauteur z_1 à partir de l'interpolation des vecteurs "vent" aux 12 nœuds du réseau de champs de vent entourant le point (x,y,z_1,t) .

$$V(x, y, z_1, t) = \frac{\sum_{i=1}^{12} d_i \times V_i}{\sum_{i=1}^{12} d_i} \quad [15]$$

avec V_i : vecteur ‘vent’ au nœud i ,

d_i : distance entre le point (x, y, z_1, t) et le nœud i .

Les vecteurs ‘vent’ aux points (x, y, z_2, t) , $(x, y, z_1, t+06)$ et $(x, y, z_2, t+06)$ des niveaux de pression consécutifs z_1 et z_2 , sont déterminés de la même manière.

- Interpolation verticale

Elle est réalisée entre les vecteurs ‘vent’ des deux niveaux de pression z_1 et z_2 entourant le niveau z et ce pour les temps t et $t+06$. Le vecteur ‘vent’ au niveau de pression z et au temps t est obtenu par l’application de la relation suivante :

$$V(x, y, z, t) = [V_2(x, y, z_2, t) - V_1(x, y, z_1, t)] \times \frac{z - z_1}{z_2 - z_1} + V_1(x, y, z_1, t) \quad [16]$$

Le vecteur ‘vent’ pour le point (x, y, z) au temps $t+06$ est obtenu de la même façon.

- Interpolation temporelle

Une interpolation temporelle entre les vecteurs ‘vent’ des réseaux t et $t+06$ permet de calculer le vecteur vent au point (x, y, z) pour le temps t_x ($t < t_x < t+06$) :

$$V(x, y, z, t_x) = \frac{(t+06) - t_x}{(t+06) - t} \times V(x, y, z, t) + \left[1 - \frac{(t+06) - t_x}{(t+06) - t} \right] \times V(x, y, z, t+06) \quad [17]$$

Dans un article récent, Stohl (1998) présente l’état de l’art en matière de calculs et d’applications des rétro trajectoires. Il souligne les erreurs importantes commises par les modèles dans le tracé des rétro trajectoires. Les auteurs sont en accord sur le fait que les trajectoires tridimensionnelles fournissent les tracés les plus ‘justes’, ce qui souligne l’importance de la prise en compte de la composante verticale du vent. La comparaison des résultats obtenus sur ce sujet par différentes équipes reste difficile, en raison de la diversité des modèles de trajectographie utilisés et des méthodes employées pour estimer les

incertitudes du tracé. Les erreurs augmentent avec la distance couverte par la rétro trajectoire et également avec son temps de remontée. Selon Stohl (1998), elles sont globalement estimées à 20 % de la distance couverte par la trajectoire. Des erreurs moins importantes peuvent être enregistrées dans des zones bien informées (proches des points de mesure du vent), mais elles peuvent dépassées les 30 % dans des régions sans point de mesure.

De plus, les sources d'erreurs sont multiples. Citons par exemple les erreurs dues à l'interpolation des champs de vent, les erreurs sur l'estimation de la composante verticale du vent et les erreurs sur les champs de vent eux-mêmes (liste non exhaustive).

Des biais supplémentaires sont ajoutés lorsque ces trajectoires sont utilisées pour représenter les trajets atmosphériques de polluants contenus dans des précipitations. En effet, une trajectoire est sensée représenter en théorie le parcours atmosphérique d'un volume unitaire d'air sec sans masse. De plus, les trajectoires ne tiennent pas compte des mouvements ascendants des nuages, et plus généralement appréhendent mal les phénomènes convectifs.

II.5.3 Travaux réalisés sur le thème des modèles récepteurs orientés

Le programme d'exploitation vise à établir les relations source-récepteur (liens existant entre les dépôts aux sites d'observation et les émissions aux sources) au moyen de méthodes statistiques multivariées et d'une modélisation de type récepteur-orienté.

La **publication n°2** (Plaisance *et al.*, 1997b) présente les résultats d'une application combinée de l'analyse factorielle et du modèle PSCF sur les données des précipitations 1992 et 1993 de deux sites MERA (le Donon et le Morvan). L'analyse factorielle a permis d'identifier les sources (associations de formes chimiques connues comme des traceurs) responsables des teneurs en espèces ioniques mesurées dans les précipitations (composantes acide, marine et terrigène). Le modèle PSCF, appliqué aux coordonnées issues de l'analyse factorielle, va localiser les principales zones sources à l'échelle régionale. Cette application a notamment permis de montrer que les forts dépôts acides enregistrés sur les deux sites étaient principalement liés aux émissions d'une large zone industrialisée du nord-est de l'Europe (comprenant l'Allemagne, la République Tchèque et la Pologne). Une analyse des tendances saisonnières et un bilan quantifié des apports chimiques, associés à quatre secteurs d'origine viennent compléter la première étape de ce programme d'exploitation.

L'étude s'est poursuivie par la comparaison de trois modèles récepteurs orientés (PSCF, modèle de Seibert et modèle de Stohl) appliqués aux données d'un nombre important d'échantillons collectés à la station du Morvan de janvier 1992 à décembre 1995 (Charron *et al.*, 1998, **publication n°3**). Les applications ont concerné des traceurs d'espèces acides (SO_4^{2-} non marin, NO_3^- et NH_4^+). Les résultats des trois modèles sont comparés aux cartes européennes des émissions de SO_2 , NO_x et NH_3 . Les régions sources identifiées par les trois modèles sont globalement assez proches et en accord avec les zones connues de fortes émissions en composés précurseurs. Chaque modèle présente des atouts différents pour l'analyse des relations source-récepteur :

- le modèle PSCF est simple d'application et donne une information qualitative sur la localisation des sources avec une faible résolution,
- le modèle de Seibert permet de révéler les zones sources et de fournir des données qui sont utilisables pour examiner les relations quantitatives entre les mesures effectuées sur le site récepteur et les émissions,
- le modèle de Stohl est adapté à une recherche exhaustive des sources en raison de l'effet d'amplification des réponses du modèle.

La **publication n°4** (Charron *et al.*, 2000) présente une analyse approfondie des résultats de l'application du modèle de Seibert aux données des précipitations collectées au site du Morvan. Ces travaux ont permis d'établir des premières relations quantitatives entre les émissions aux sources et les observations au site récepteur. Les rôles que jouent, l'ammoniac et certains composés terrigènes (calcite) dans la neutralisation de l'acidité, la hauteur des émissions de SO_2 , l'activité photochimique (accroissement de l'oxydation de $\text{S(IV)} \rightarrow \text{S(VI)}$ durant la période chaude) et la météorologie (flux de nord et de nord-est en période froide et flux d'ouest en période chaude) sur les relations source-récepteur sont mis en lumière et discutés dans cet article.

Publication n°2 :

Source identification and variation in the chemical composition of precipitation at two rural sites in France. Plaisance H., J.C. Galloo et R. Guillermo, *The Science of the Total Environment*, 206: 79-93, 1997

Publication n°3 :

Intercomparison between three receptor-oriented models applied to acidic species in precipitation. Charron A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J.C. Galloo et R. Guillermo. *The Science of the Total Environment*, **223: 53-63, 1998**

Publication n°4 :

A study of the source-receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France. Charron A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J.C. Galloo et R. Guillermo, *Atmospheric Environment*, **34: 3665-3674, 2000**

Chapitre III – Pollution à l'échelle locale : Cas de l'environnement urbain

L'évaluation de la qualité de l'air en milieu urbain ne peut se baser que sur les données de pollution issues d'un parc d'analyseurs. L'information sur la pollution de l'air doit comporter une dimension spatiale pour qu'elle réponde aux attentes actuelles des décideurs en matière d'amélioration de l'environnement urbain. Pour cela, différents outils existent et doivent être considérés comme des éléments complémentaires dans toute approche d'évaluation. Citons notamment les méthodes statistiques appliquées à l'étude de la représentativité des sites, les techniques d'interpolation et de cartographie, la modélisation et les inventaires d'émissions. La portée et l'application de ces outils sont interdépendants et fortement liées à leurs états actuels de développement. Ainsi, pour rendre compte de l'état de la qualité de l'air, différentes approches peuvent être définies et mises en œuvre. Certaines privilégieront les informations fournies par la modélisation appliquée à un inventaire approfondi des émissions, alors que d'autres baseront leur analyse sur l'exploitation des données de mesures de polluants à l'aide de divers outils, notamment cartographiques. Des variables auxiliaires, comme la densité de population, les variables météorologiques, l'altitude, des informations indirectes sur les sources (ex : quantités de carburants consommées), peuvent être intégrées pour augmenter l'information dans la zone d'étude et ainsi combler les manques induits par l'application de la modélisation ou par un dispositif d'observations trop limité. Il n'existe donc pas en la matière de méthodologie unique, mais plutôt différentes voies d'application de ces outils d'évaluation qu'il est nécessaire d'adapter à chaque cas en fonction du polluant et des caractéristiques propres à l'espace urbain étudié.

Nos travaux ont été réalisés en collaboration avec l'AREMA-LM et ont traité du cas de la métropole lilloise. La méthodologie est construite en plusieurs étapes qui ont pour but d'apporter des éléments complémentaires pour décrire au mieux l'état de la qualité de l'air dans l'espace urbain étudié. Elle comprend :

- l'étude de la typologie des stations de mesures du réseau de surveillance par l'analyse statistique des données,
- le développement et l'évaluation de méthodes d'échantillonnage passif utilisées pour la cartographie des niveaux de concentration en polluants,
- la réalisation de campagnes de mesures à l'aide d'échantillonneurs passifs et l'application d'une méthode de géostatistique pour produire des cartes des niveaux de pollution,
- l'exploitation des cartes de pollution établies suite aux campagnes de mesures répétées sur

cette même zone en 1998-1999 et en 2003 va permettre d'estimer finement la représentativité spatiale des stations du réseau de surveillance et de mettre en évidence des relations entre les mesures des tubes et celles des stations. Le poster que nous avons présenté en 2002 à la 4^{ème} Conférence sur la Géostatistique de Barcelone (annexe 1) fait état de nos dernières avancées dans ce domaine. L'analyse des résultats fait apparaître des relations spatiales fortes entre les stations fixes du réseau de surveillance et les mesures des tubes à diffusion. L'empreinte de la pollution sur l'agglomération reste globalement inchangée, seule l'amplitude des niveaux de concentration varient d'une période à l'autre. Cette caractéristique confère aux mesures de NO₂ des stations urbaines du réseau un haut degré de représentativité. Nos prochains travaux seront axés sur l'établissement de l'ensemble des relations entre les mesures de NO₂ des stations fixes et celles des tubes correspondant aux multiples campagnes accomplies dans la métropole lilloise. L'objectif est d'aboutir à terme, à la réalisation de représentations cartographiques précises de l'état de la pollution au NO₂, en se basant sur les concentrations mesurées aux stations, complétées par des estimations issues de l'application des relations stations/tubes précédemment établies.

III.1 Etude de la typologie des stations de mesures

La surveillance joue un rôle essentiel dans le processus d'évaluation, en fournissant une base de données importante, actualisée en permanence et présentant, pour un certain nombre de polluants, un historique de plusieurs années. Cependant, les limites de cette surveillance doivent être reconnues. Les mesures ne portent que sur quelques polluants et sont réalisées sur un nombre limité de sites. La surveillance nous donne donc une image incomplète de l'état de la qualité de l'air. Il apparaît essentiel de préciser la part d'information apportée par chacune des stations de mesures. Une démarche de classification des stations à l'intérieur d'ensembles homogènes est une étape indispensable à toute stratégie de surveillance de la pollution atmosphérique. Les niveaux de concentration en polluants enregistrés par une station vont dépendre de trois facteurs principaux : les objectifs de surveillance de la station (fonction de la station au sein du réseau vis à vis de la stratégie nationale), l'environnement élargi du site (urbanisation, occupation des sols, situation par rapport aux principales zones émettrices en

polluants,...) et l'environnement immédiat du site (distance aux voies de circulation et aux émetteurs proches, hauteur de prélèvement, obstacles à proximité,...). L'approche que nous avons adoptée utilise deux méthodes multivariées : la classification ascendante hiérarchique et le graphique en étoile. Les détails de l'étude sur la typologie des stations de mesures de NO_x sont présentés dans la **publication n°5** (Plaisance *et al.*, 1999).

Publication n°5 :

Utilisation de méthodes multivariées pour caractériser et optimiser un réseau de surveillance de la qualité de l'air. Plaisance H., J.C. Galloo et R. Guillermo, *Pollution Atmosphérique*, **Avril-Juin 1999: 61-71, 1999**

III.2 Le tube à diffusion: un outil complémentaire au réseau d'analyseurs

La pollution de l'air dans un espace urbain est un phénomène complexe et variable dans le temps et dans l'espace. L'image obtenue à partir des analyseurs d'un réseau de surveillance est nécessairement incomplète et orientée. La qualité de l'image peut néanmoins être améliorée en complétant le dispositif de surveillance par des systèmes séquentiels d'échantillonnage, comme les tubes à diffusion. Initialement conçus pour évaluer l'exposition des personnes au NO₂ dans des ambiances de travail (Palmer et Gunnison, 1973), le domaine d'application de ces échantillonneurs passifs s'est rapidement étendu à la mesure dans l'air ambiant. La simplicité de mise en œuvre de ce mode d'échantillonnage permet de multiplier le nombre de points de mesure et d'atteindre ainsi un niveau d'information élevé sur la répartition spatiale de la pollution sur la zone. Par contre, les durées d'exposition longues (de plusieurs jours) de ces capteurs limitent leur intérêt pour l'étude des évolutions temporelles de la pollution.

III.2.1 Principe du tube à diffusion

Ce mode d'échantillonnage est basé sur la diffusion moléculaire d'un composé qui se produit naturellement d'une zone de concentration donnée vers une zone plus faiblement concentrée. Dans le cas d'un tube à diffusion, un gradient de concentration s'établit entre le milieu de piégeage et l'extrémité ouverte du tube (figure 13). Le polluant diffuse à travers la colonne d'air délimitée par le tube jusqu'à la surface d'échantillonnage, où il est capté et accumulé sous la forme d'un ou plusieurs composés. Ces derniers sont ensuite extraits et analysés par des méthodes spectrophotométriques ou chromatographiques.

La diffusion d'un composé dans une colonne d'air est mise en équation à l'aide de la première loi de Fick. Le flux unidirectionnel (F) d'un composé dans une colonne d'air s'écrit alors :

$$F = -D \times \frac{dC}{dx} \quad [18]$$

où : D : coefficient de diffusion moléculaire du composé dans l'air ($m^2.s^{-1}$),

C : concentration du composé dans la colonne d'air ($\mu g.m^{-3}$),

L : longueur de diffusion (m),

$\frac{dC}{dx}$: gradient de concentration du composé le long du parcours de diffusion.

La quantité Q (en μg) de composé transférée en t secondes au travers d'un cylindre de section S (m^2) est obtenue par intégration de l'équation [18] :

$$Q = F \times S \times t \quad [19]$$

Appliquée à un échantillonneur cylindrique de longueur L et en considérant que le gradient de concentration $\frac{dC}{dx}$ est indépendant de x, c'est à dire qu'il est constant le long du parcours de diffusion, l'équation s'écrit :

$$Q = -D \times \frac{(C_1 - C_0) \times S \times t}{L} \quad [20]$$

où Q devient la quantité de composé captée par la surface d'échantillonnage, C_0 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) la concentration du composé dans l'air ambiant et C_1 ($\mu\text{g.m}^{-3}$) la concentration du composé au niveau de la surface d'échantillonnage. Palmes et Gunnison (1973) furent les premiers à proposer et à montrer expérimentalement que le gradient de concentration était bien linéaire dans le tube, ce qui implique le remplacement de $\frac{dC}{dx}$ par $(C_1-C_0)/L$ dans l'équation [20].

Si l'on fait l'hypothèse que l'efficacité de captage de la surface d'échantillonnage est de 100%, C_1 est alors égal à 0. Dans ces conditions, l'équation devient :

$$Q = D \times \frac{C_0 \times S \times t}{L} \quad [21]$$

Le terme $\frac{D \times S}{L}$ est exprimé en $\text{m}^3.\text{s}^{-1}$, il est par analogie avec un système actif de prélèvement, le débit d'échantillonnage du capteur. Il est dépendant de la capacité du composé à diffuser dans l'air (D) et de la géométrie de l'échantillonneur ($\frac{S}{L}$).

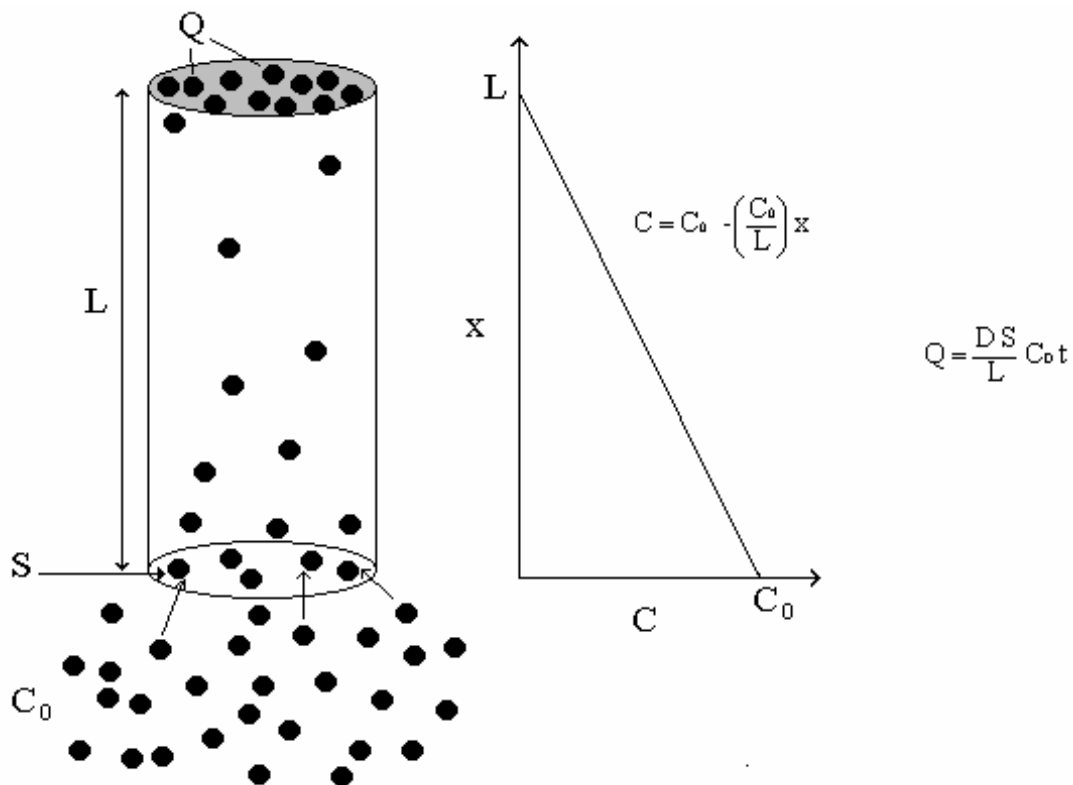


Figure 13 : Schéma du processus de diffusion dans un tube à diffusion.

Les méthodes de préparation et d'analyse utilisées pour la mesure de plusieurs polluants (NO_2 , SO_2 et O_3), ainsi que l'évaluation de leurs performances sur site sont décrits dans l'article présenté par la suite dans ce paragraphe (**publication n°6**, Garcia-Fouqué *et al.*, 1999).

Publication n°6 :

Performances des tubes à diffusion pour la mesure de l'ozone, du dioxyde d'azote et du dioxyde de soufre dans l'air ambiant. Garcia-Fouqué S., H. Plaisance, J.L. Houdret, F. Mathé, J.C. Galloo et R. Guillermo, *Pollution Atmosphérique*, **Juillet-Septembre 1999: 89-96, 1999**

III.2.2 Influences de facteurs environnementaux sur l'échantillonnage du tube à diffusion

Le débit d'échantillonnage est idéalement constant pour un composé donné et un échantillonneur donné. En pratique, différents facteurs vont influencer directement ou indirectement cette grandeur. Citons les principaux : les paramètres météorologiques (température, humidité, pression, vitesse du vent), les états transitoires (au moment de l'ouverture et de la fermeture du tube à diffusion), la durée de prélèvement, les niveaux de concentration et les interférents chimiques. Ils peuvent induire trois modifications principales au niveau de l'échantillonnage du capteur passif (une diminution de l'efficacité de piégeage du polluant au niveau de la surface d'échantillonnage, des variations du parcours de diffusion du composé et des fluctuations du gradient de concentration qui s'établit dans le tube). L'évaluation d'un échantillonneur passif passe par l'examen des effets spécifiques de ces différents facteurs. Nous avons choisi d'étudier ces influences par des approches, soit théorique (modélisation de la diffusion moléculaire et des facteurs influençant le processus), soit expérimentale au travers d'essais en chambre d'exposition (exposition de l'échantillonneur à différentes atmosphères contrôlées).

III.2.2.1 Influences du temps de stabilisation du gradient de concentration et des variations de la teneur du composé dans l'air

L'application simple de la 1^{ère} loi de Fick, que nous avons présentée dans le paragraphe précédent, repose sur l'hypothèse que la concentration du composé dans l'air ambiant reste constante pendant toute la durée de l'échantillonnage. Or, c'est une donnée qui peut présenter de fortes variations temporelles dont l'amplitude va dépendre de la nature du composé et du type de site échantillonné. L'incidence des variations de concentration sur l'échantillonnage d'un tube à diffusion peut être analysée par une approche théorique. Pour cela, il est nécessaire de résoudre l'équation de la 2^{ème} loi de Fick qui décrit le gradient de concentration qui s'établit à l'intérieur du tube :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad [22]$$

La solution de cette équation différentielle du second ordre pour le cas d'un tube à diffusion prend la forme suivante :

$$C(x, t) = C_0 \times \left[\frac{x}{L} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n \times \pi} \times (-1)^n \times \sin\left(n \times \pi \times \frac{x}{L}\right) \times e^{-\frac{(n \times \pi)^2 \times D \times t}{L^2}} \right] \quad [23]$$

$C(x, t)$ représente la concentration en polluant dans le tube à diffusion pour une longueur x et un temps t (voir figure 14).

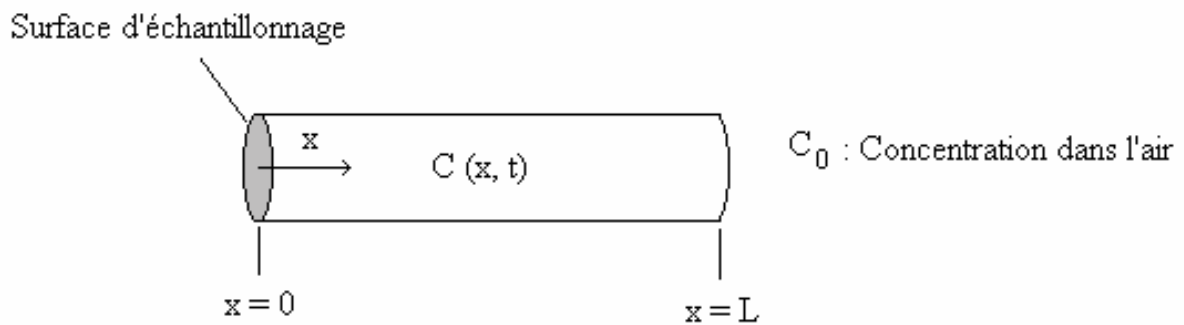


Figure 14 : Géométrie du tube à diffusion.

La fonction solution $C(x, t)$ est représentée graphiquement sur la figure 15 pour le tube à diffusion échantillonnant le NO_2 (une longueur du tube et $L = 7,1$ cm et un coefficient de diffusion du NO_2 dans l'air de $D = 0,154 \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Notons que le temps nécessaire à l'établissement d'un gradient de concentration linéaire dans ce tube est très court, de l'ordre de 5 min. C'est un état transitoire qui se produit au début de l'échantillonnage lors de l'ouverture du tube à diffusion.

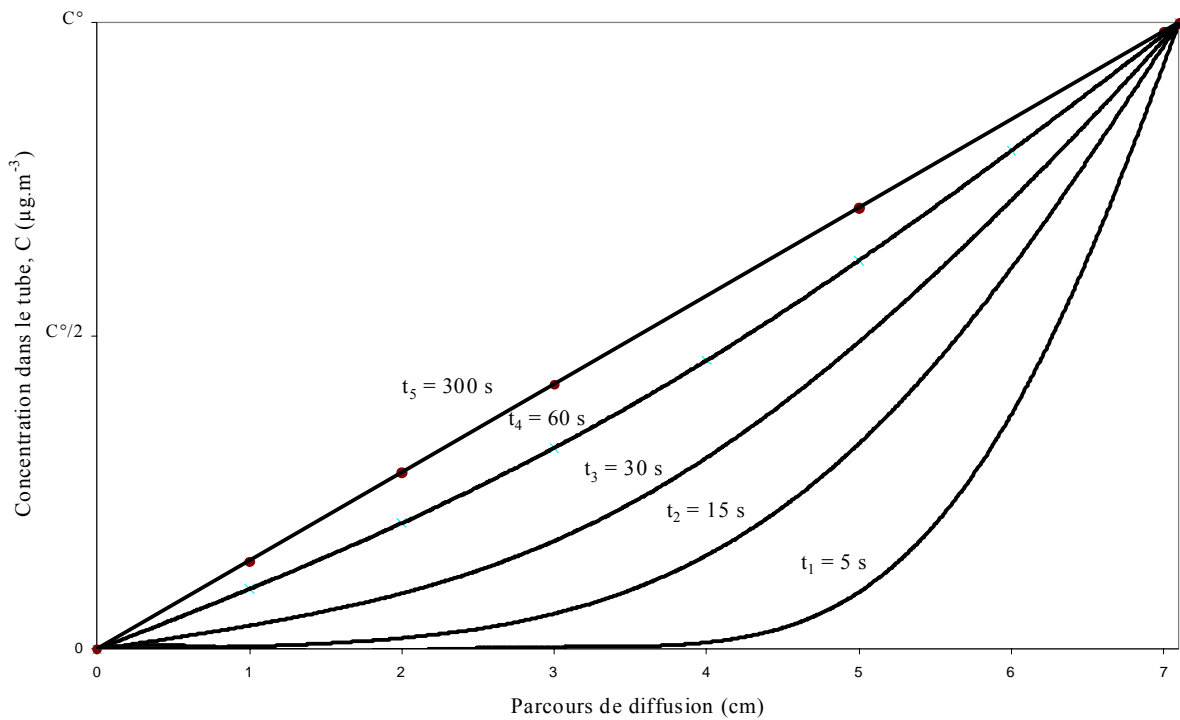


Figure 15 : Etablissement du gradient linéaire de concentration dans le tube à diffusion. C° est la concentration dans l'air à l'extérieur du tube.

La quantité de composé collectée (Q) est donnée par l'intégration du flux F (relation [18]) sur la durée d'échantillonnage t :

$$Q = D \times S \times \int_0^t \left(\frac{dC}{dx} \right)_{x=L} \times dt \quad [24]$$

En introduisant dans l'équation [24], $C(x, t)$ donnée en [23], on aboutit à une solution donnée par Hearl et Manning (1980), de la forme :

$$Q = D \times \frac{C_0 \times S \times t}{L} \times F_p \quad [25]$$

avec

$$F_p = 1 + 2 \times \frac{L^2}{D \times t} \times \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{(n \times \pi)^2} \times \left(1 - e^{-\frac{(n \times \pi)^2 \times D \times t}{L^2}} \right) \quad [26]$$

F_p est un paramètre sans dimension. Il représente un facteur de correction à appliquer dans la relation qui relie Q à C° , pour tenir compte de l'état transitoire correspondant à la période d'établissement du gradient de concentration. F_p est une fonction de t , elle est représentée sur la figure 16. $F_p \geq 1$, le tube à diffusion échantillonne une masse plus importante de composés durant le temps d'établissement du gradient de concentration. Ce surcroît d'échantillonnage devient négligeable ($\leq 5\%$ de la masse totale de composé captée) lorsque la durée de prélèvement est supérieure à 25 minutes.

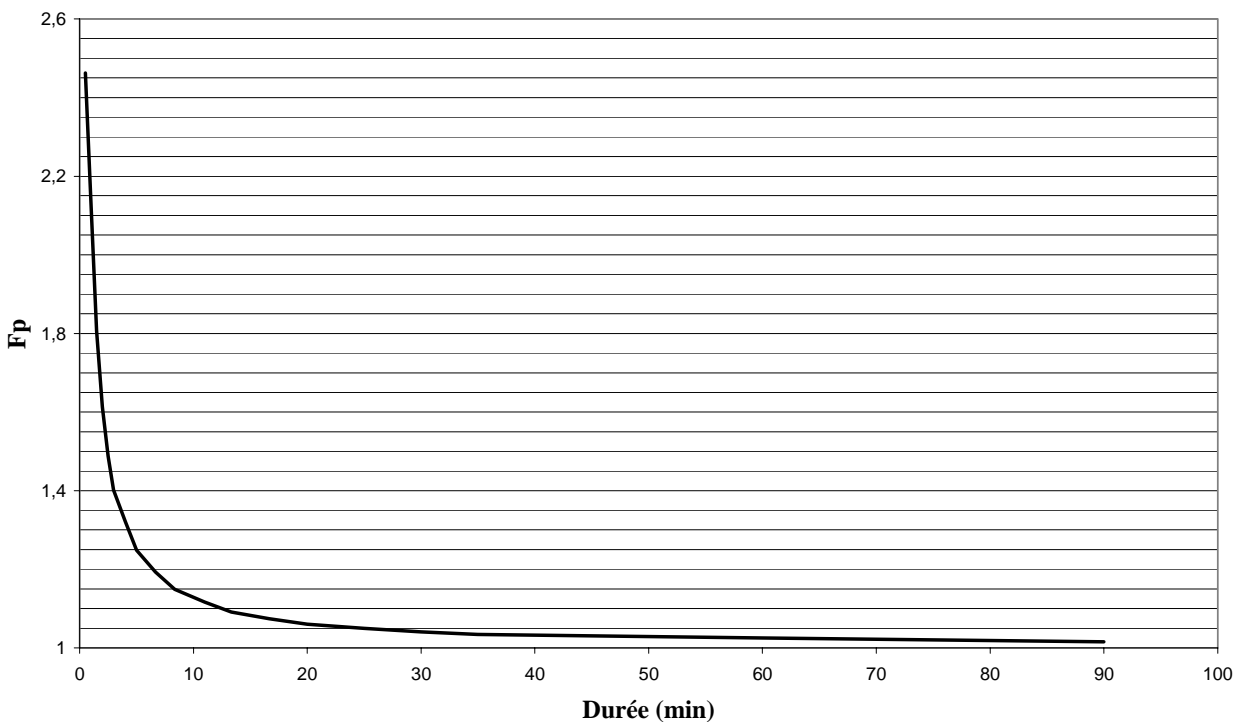


Figure 16 : Evolution de F_p en fonction de la durée d'échantillonnage t .

Notre analyse de la réponse du tube à diffusion s'est pour l'instant limitée au cas d'une exposition à une concentration constante en polluant. Or, dans l'air ambiant, les teneurs des

composés sont amenées à évoluer. Pour évaluer la réponse de l'échantillonneur à un environnement non constant, nous avons choisi de baser notre analyse sur l'évolution des concentrations moyennes horaires en NO₂ enregistrées à une station urbaine du réseau de l'AREMA-LM, la station de Fives (figure 17).

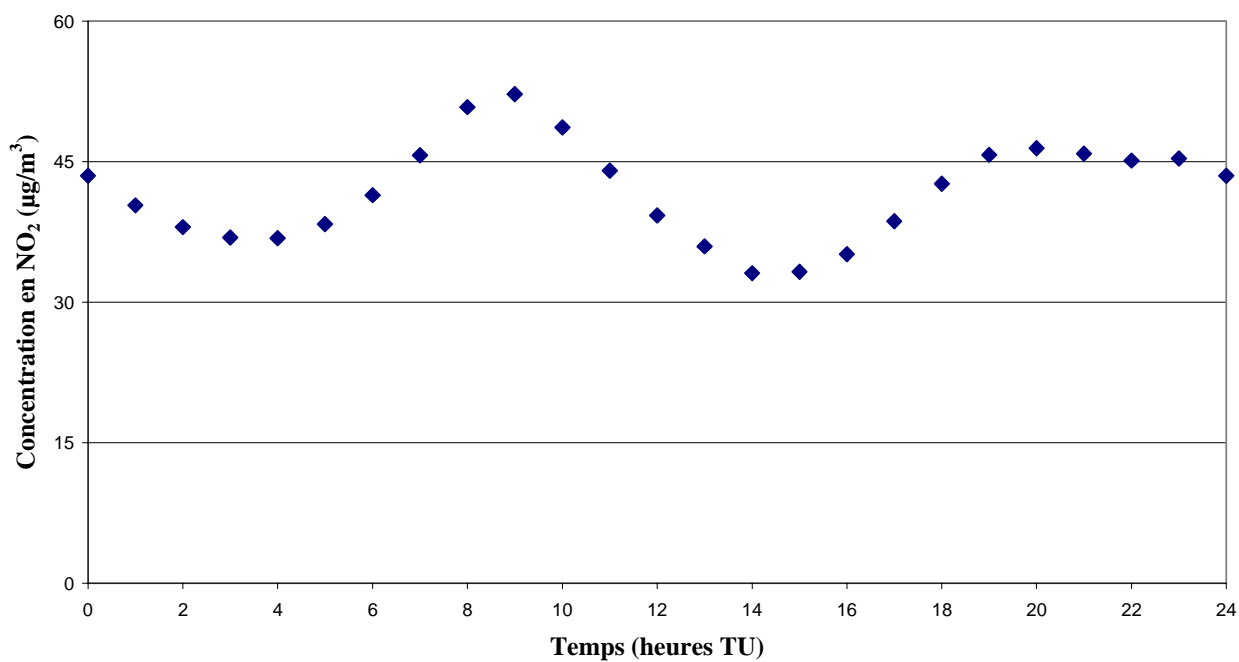


Figure 17 : Moyennes des concentrations horaires en NO₂ de la station de Fives (AREMA-LM) pour la période allant du 01/12/1999 au 28/02/2001.

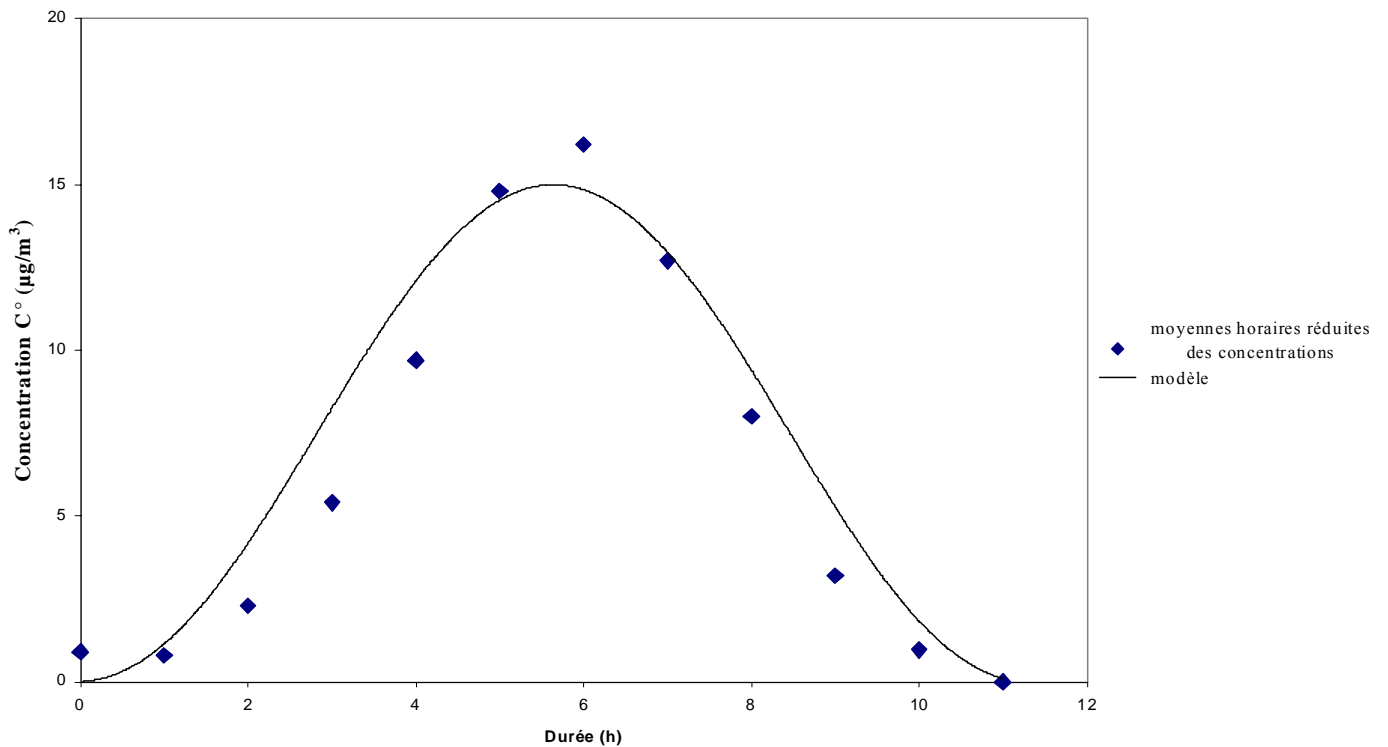


Figure 18 : modélisation des moyennes réduites des concentrations horaires de la station de Fives.

Une partie seulement de ce profil journalier moyen (de 3 h à 14 h TU) est sélectionnée pour notre analyse. Elle correspond à la période de plus forte variation des concentrations avec un maximum caractéristique autour de 7 h TU. Pour simplifier la modélisation mathématique de cette évolution ‘en cloche’, le niveau de fond (de 36 µg/m³) a été soustrait à chaque concentration horaire et le début du pic ramené à l’origine (Figure 15). Un modèle de la forme :

$$C^{\circ} = A \times \left(1 - \cos \left(B \times \frac{D \times t}{(L)^2} \right) \right)$$
 a été ajusté aux points expérimentaux. Dans le cas traité, les deux inconnues de l’équation prennent les valeurs suivantes : $A = 7,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $B = 0,0506$ grandeur sans dimension.

En appliquant C° aux conditions limites pour la résolution de l’équation [22], une solution donne une équation générale, donnée par Hearl et Manning (1980), de la forme :

$$C(x, t) = C_0 \times \left[\frac{x}{L} \left(1 - \cos \left(\frac{BDt}{L^2} \right) \right) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2}{n\pi} (-1)^n \sin \left(n\pi \frac{x}{L} \right) \times \frac{B(n\pi)^2 \sin \left(\frac{BDt}{L^2} \right) - B^2 \cos \left(\frac{BDt}{L^2} \right) + B^2 e^{\left(- (n\pi)^2 \frac{Dt}{L^2} \right)}}{(n\pi)^4 + B^2} \right] \quad [27]$$

La quantification de l'influence de cette variation de concentration sur la réponse du tube de Palmes passe par l'application de la 1^{ère} loi de Fick et donc la résolution de l'équation [24] avec C(x,t) donnée en [25]. La solution est équivalente à celle trouvée précédemment en [25] avec une formulation différente pour le facteur de correction Fp, soit :

$$F_p = \left(\frac{\frac{BDt}{L^2}}{\frac{BDt}{L^2} - \sin \left(\frac{BDt}{L^2} \right)} \right) \times \left[1 - \frac{L^2}{Dt} \left(\frac{\sin \left(\frac{BDt}{L^2} \right)}{B} \right) - \frac{L^2}{Dt} \sum_{n=1}^{\infty} \left[\left(\frac{2}{(n\pi)^4 + B^2} \right) (n\pi)^2 \left(\cos \left(\frac{BDt}{L^2} \right) - 1 \right) + B \sin \left(\frac{BDt}{L^2} \right) + \frac{B^2}{(n\pi)^2} \left(e^{\left(- (n\pi)^2 \frac{Dt}{L^2} \right)} - 1 \right) \right] \right] \quad [28]$$

Dans le cas d'une variation de concentration présentée sur la figure 18, le facteur de correction Fp est égal à 0,998, lorsqu'on intègre sa valeur sur les 11 heures de durée du pic. La réponse du tube de Palmes n'est donc quasiment pas affectée. La figure 19 présente les profils de concentration dans le tube pour le cas étudié d'un pic de concentration d'une durée de développement de 11 heures. Aucune déformation des gradients de concentration n'est constatée, ces derniers restent linéaires quels que soient le temps t et l'abscisse x.

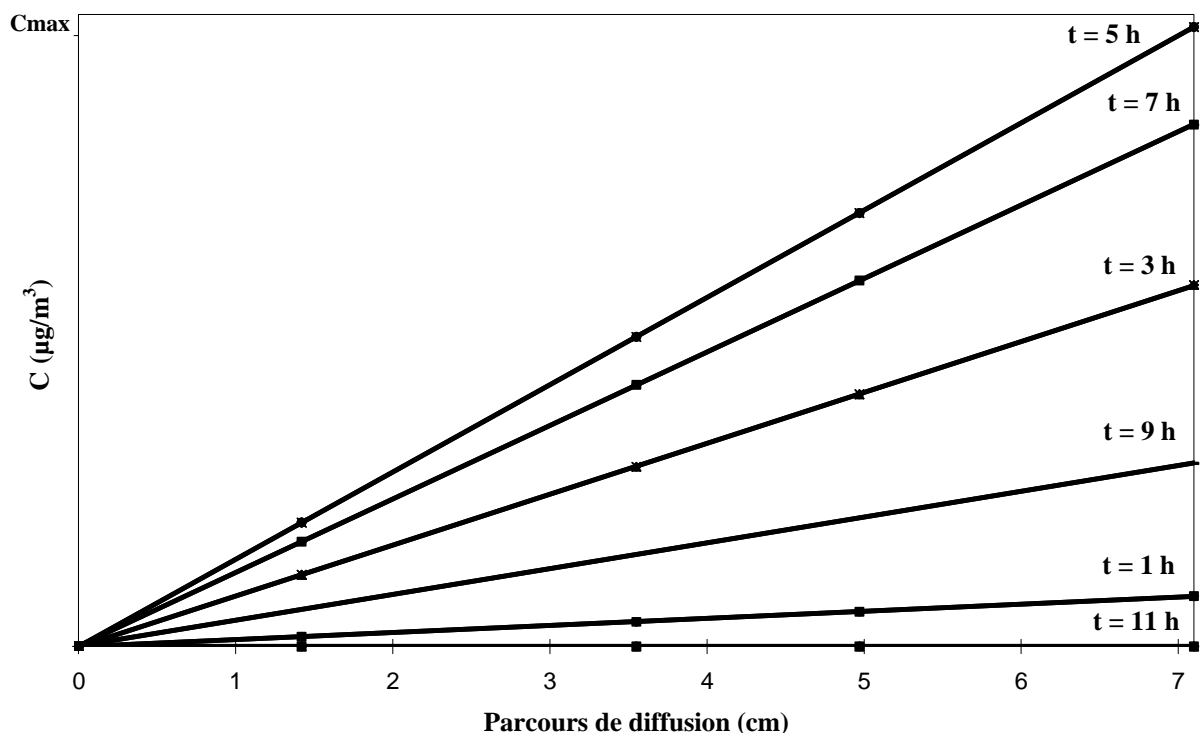


Figure 19 : Profils de concentration dans le tube de Palmes lors d'un pic de concentration d'une durée de 11 heures.

Des pics de concentration de même amplitude que celui présenté sur la figure 18, mais avec des durées plus faibles ont été modélisés à partir de la même relation :

$$C^o = A \times \left(1 - \cos \left(B \times \frac{D \times t}{(L)^2} \right) \right)$$

en gardant A constant (égal à 7,5 µg/m³) et en prenant des valeurs

de B croissantes. Le facteur de correction Fp a ensuite été calculé pour chaque évolution de concentration. La figure 20 reporte Fp en fonction de la durée du pic. Plus le pic de concentration est de courte durée, plus Fp est élevé. Le tube de Palmes a donc tendance à surévaluer la concentration, lorsque la durée du pic est faible. Cette surestimation dépasse les 5% pour des durées de pic inférieures à 30 minutes. Ces pollutions très épisodiques peuvent se rencontrer sur des sites sous influence industrielle. Dans l'espace urbain, la dynamique de la concentration en NO₂ est moins élevée, l'effet des variations de concentration sur la réponse du tube de Palmes apparaît donc négligeable.

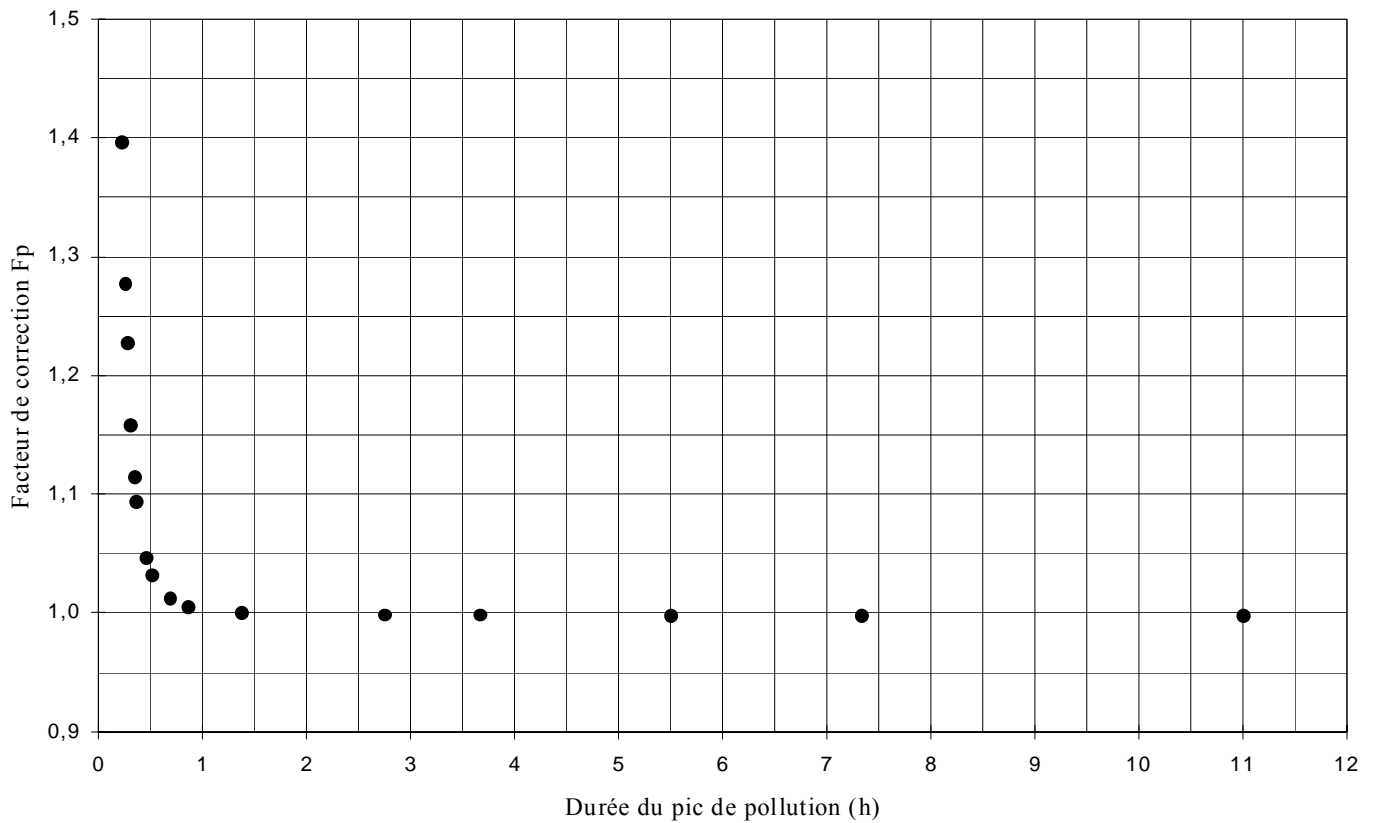


Figure 20 : Evolution du facteur de correction F_p en fonction de la durée du pic de concentration.

La figure 21 présente les profils de concentration dans le tube pour le cas d'un pic de pollution d'une durée de 14 minutes. La surestimation de la concentration par le tube sera dans ce cas de 27 % ($F_p = 1,27$). Dans ce cas d'étude, l'augmentation de la concentration dans l'air crée à l'entrée du tube une déformation du profil de concentration avec une partie concave, traduisant un accroissement du gradient de concentration. A l'inverse, lorsque la teneur décroît dans l'air, le gradient de concentration a tendance à diminuer (apparition d'une partie convexe), voire même à s'inverser sur une longueur de plus de 2 cm à l'entrée du tube pour le temps $t = 13$ min.

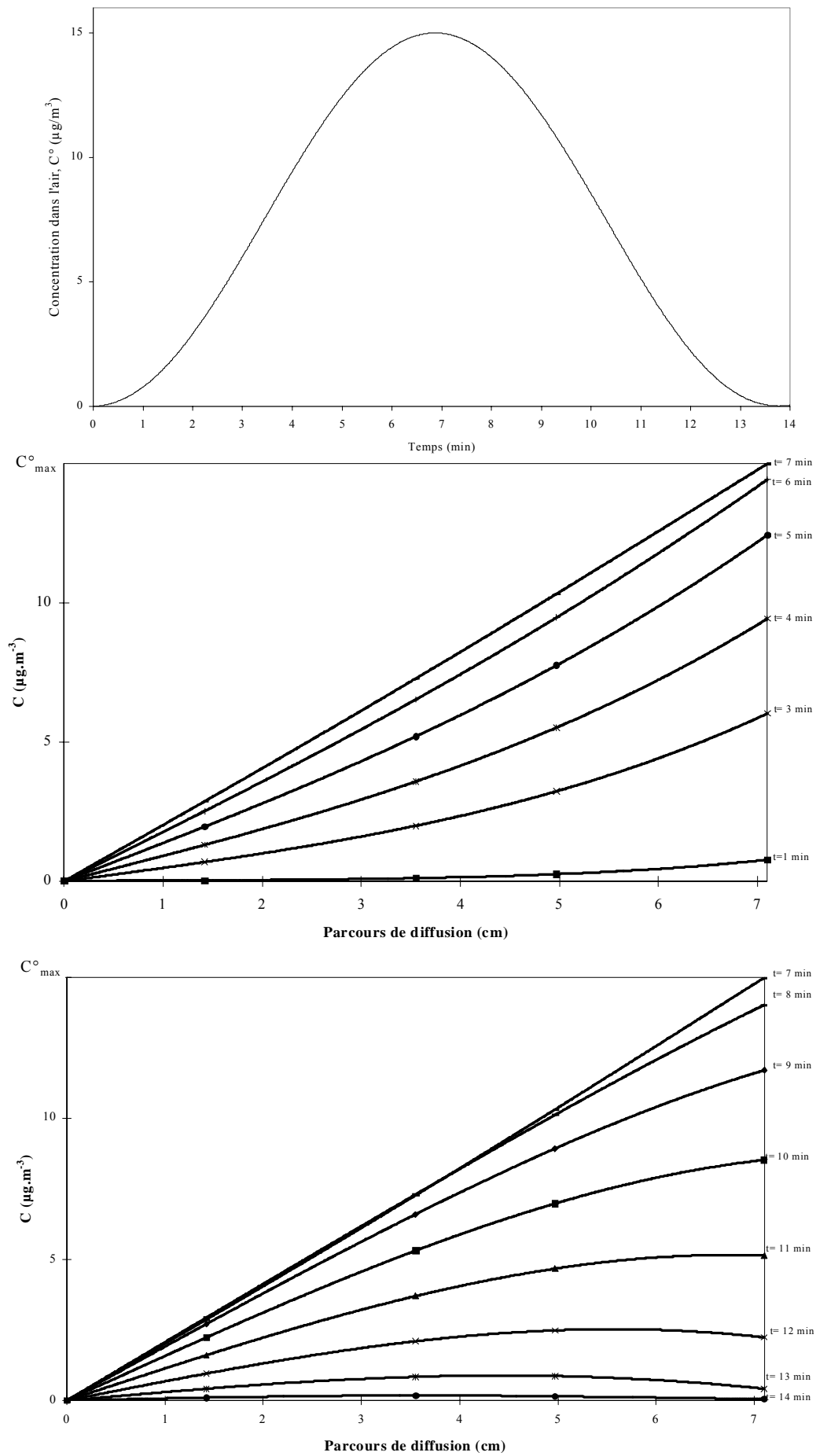


Figure 21 : Profils de concentration dans le tube de Palmes lors d'un pic de concentration d'une durée de 15 minutes.

III.2.2.2 Effets des facteurs météorologiques

Les effets des facteurs météorologiques (vitesse du vent, température et humidité) sur l'échantillonnage d'un tube à diffusion sont multiples et restent encore difficiles à modéliser. C'est pour cette raison que nous avons privilégié l'approche expérimentale au travers d'essais en chambre d'exposition pour étudier l'influence de ces facteurs. L'échantillonneur passif est donc exposé à des atmosphères reconstituées, choisies de manière à examiner les effets spécifiques de ces différents facteurs sur la réponse du tube à diffusion. Notre laboratoire possède un dispositif expérimental qui permet de réaliser ces essais. Différents tubes à diffusion échantillonnant le dioxyde d'azote, l'ozone et les composés organiques volatils ont été évalués avec ce dispositif et ont fait l'objet de trois études menées dans le cadre du LCSQA (Plaisance *et al.*, 2000 ; Plaisance *et al.*, 2001 ; Plaisance *et al.*, 2002b). Les effets des facteurs météorologiques (vitesse du vent, température et humidité) sur l'échantillonnage du tube à diffusion NO₂ a fait l'objet des travaux les plus aboutis. Ils sont présentés dans la **publication n°7** (Plaisance *et al.*, 2003) de ce paragraphe. Grâce à cette approche expérimentale, nous avons pu quantifier précisément les effets liés aux facteurs météorologiques et mieux définir le domaine d'application de ce tube à diffusion. Des solutions techniques (système de protection contre le vent et application d'un facteur correctif pour prendre en compte les effets liés à la température et à l'humidité) sont proposées et testées sur le terrain afin d'améliorer les mesures réalisées à l'aide de ce tube à diffusion.

Publication n°7 :

Influence of meteorological factors on the NO₂ measurements by passive diffusion tube.
Plaisance H., A. Minguy, S. Garcia-Fouque et J.C. Galloo. *Atmospheric Environment*,
38 : 573-580, 2004

III.3 La géostatistique: un outil au service de la spatialisation des niveaux de concentration en polluants

Une campagne de mesures réalisée à l'aide de tubes à diffusion conduit naturellement à la production de cartes représentant la répartition spatiale des niveaux de concentration présents sur la zone d'étude. Cette étape nécessite la mise en œuvre d'outils d'interpolation adaptés aux données traitées. L'interpolation est un processus qui permet d'estimer les valeurs d'un maillage à partir d'un nombre limité d'observations mesurées sur une zone géographique. Ces nouvelles valeurs estimées forment un maillage de structure régulière, lequel définit une surface continue qui « comble » les endroits non renseignés par les mesures. Des coupes à différents niveaux de cette surface permettent de créer des courbes d'iso-concentrations qui vont conduire à la réalisation d'une image approchée de la répartition spatiale du polluant sur la zone (figure 22).

Deux grandes familles de méthodes existent pour estimer des valeurs aux nœuds du maillage :

- Les méthodes dites "déterministes", qui sont fondées, soit sur l'ajustement de fonctions prédéfinies (les splines, les polynômes) sur les données d'observation, soit sur l'application de combinaisons linéaires faisant intervenir les mesures comme des pondérateurs (l'inverse des carrés des distances).
- Les méthodes géostatistiques, fondées sur une modélisation probabiliste de la structure spatiale de la variable étudiée. L'estimation des valeurs de la variable aux nœuds du maillage se fait par la résolution d'un système d'équations linéaires faisant intervenir la fonction de structure établie par modélisation.

Trois raisons principales nous ont conduit à privilégier les méthodes géostatistiques pour l'exploitation des données d'une campagne de mesures menée à l'aide de tubes à diffusion :

- l'estimation tient compte directement du comportement spatial spécifique de la variable étudiée au travers de l'analyse variographique ;
- des moyens d'estimation de la qualité de l'interpolation (la variance de krigeage et la validation croisée) sont associés à la méthode et permettent notamment d'optimiser la représentation cartographique,
- le cadre probabiliste de la géostatistique permet la prise en compte d'informations indirectes (paramètres météorologiques et topographiques, données d'émissions,...) qui peuvent dans certains cas améliorer l'estimation.

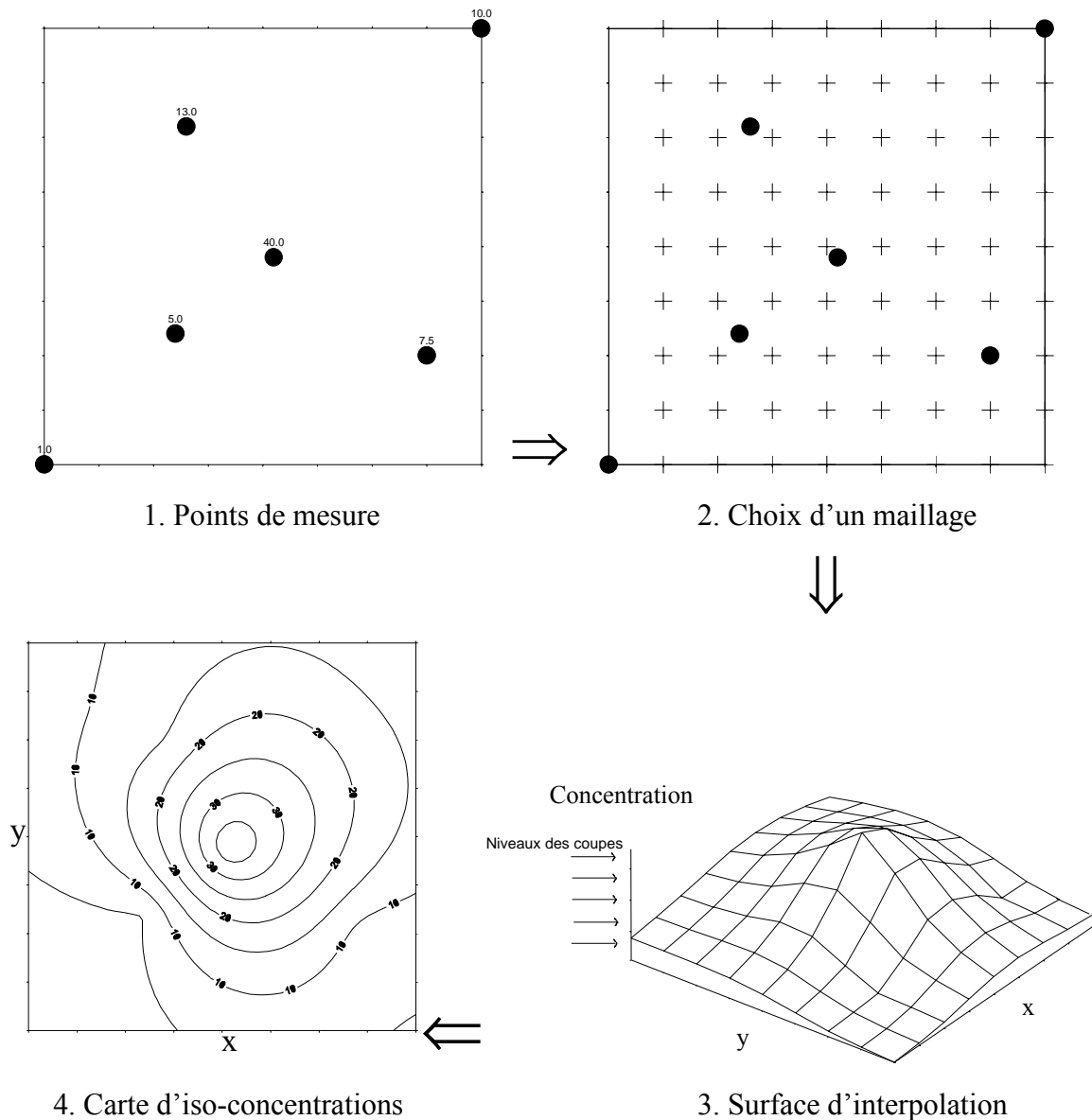


Figure 22: Différentes étapes d'une interpolation

A ce stade de l'étude, notre présentation portera seulement sur le krigeage ordinaire, méthode standard que nous avons expérimentée sur les données d'une campagne de mesures.

Les techniques de géostatistique introduisent la notion de fonction aléatoire qui va traduire d'une part, le caractère erratique de la variable étudiée (la concentration) et d'autre part, l'existence d'une structure spatiale.

L'étape fondamentale en géostatistique est l'établissement du variogramme. Cela consiste à

modéliser l'accroissement quadratique moyen, $E[C(x+h) - C(x)]^2$, entre deux points distants de h. Le symbole E désigne l'espérance mathématique ou la moyenne des différences au carré des valeurs des couples de points distants de h. Cet accroissement quadratique moyen est trouvé par la formule suivante:

$$\gamma(h) = \frac{1}{2} \times E[C(x+h) - C(x)]^2 \quad [29]$$

$C(x)$ et $C(x+h)$ sont les concentrations aux coordonnées x et x+h.

On établit tout d'abord un nuage de points, appelé Nuée Variographique qui représente la valeur de $\frac{1}{2} \times [C(x+h) - C(x)]^2$ en fonction de h (figure 23). L'étape suivante consiste à créer un réseau régulier de classes de distance dans lesquelles la moyenne des écarts quadratiques est calculée. Pour chaque classe, on obtient donc une valeur unique. L'écart quadratique moyen et le nuage initial des points sont maintenant résumés par un nombre limité de valeurs. Cet ensemble de valeurs numériques est appelé Variogramme Expérimental. Bien que considérablement plus synthétique que la Nuée Variographique, et permettant une bonne interprétation structurale des données, le Variogramme Expérimental n'est pas utilisable en tant que tel dans les formalismes théoriques: il doit être exprimé par une équation, qui va permettre en particulier de lui attribuer une valeur pour toute valeur de la variable distance. L'ultime phase de l'Analyse Variographique consiste donc à ajuster «au mieux» sur le Variogramme Expérimental une courbe d'expression théorique connue. Cette fonction est appelée Variogramme Modélisé. Plusieurs types de modèle (exponentiel, sphérique, linéaire,...) peuvent être utilisés pour ajuster le variogramme expérimental.

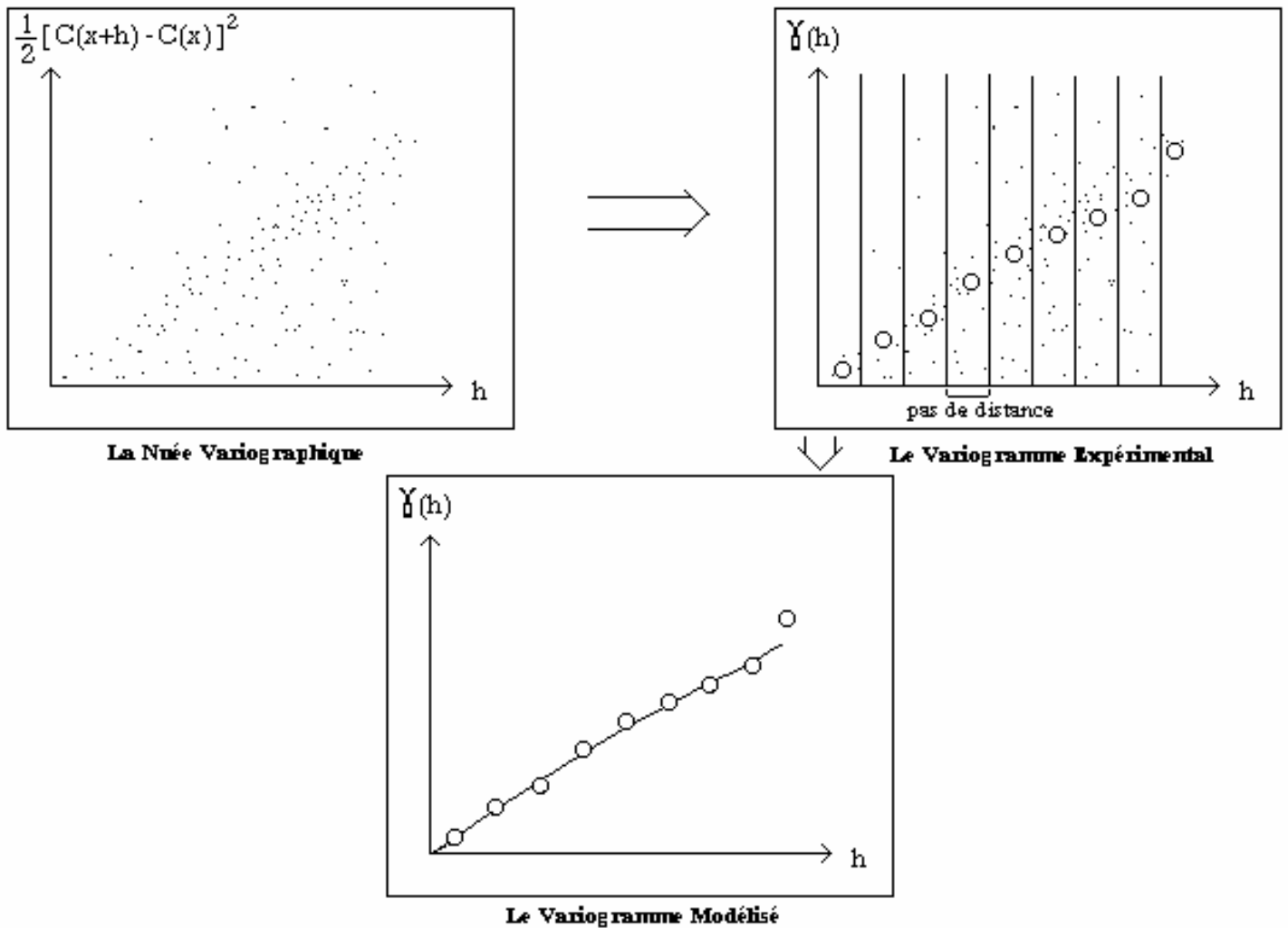


Figure 23: Etapes de la variographie

$\gamma(h)$ quantifie la variabilité spatiale des concentrations entre deux points en fonction de la distance h qui les sépare. Différents paramètres importants sont à définir pour établir au mieux le variogramme modélisé (figure 24):

- *La portée* : pour un variogramme $\gamma(h)$ borné ($\gamma(h)$ tend vers une valeur constante, lorsque h augmente), la portée est la distance au delà de laquelle $\gamma(h)$ est constant, c'est-à-dire que les variables $C(x)$ et $C(x+h)$ ne sont plus corrélées entre elles. On appelle *palier*, la valeur de

stabilisation de $\gamma(h)$. Le choix de ces paramètres (portée et palier) se fait en testant successivement différents pas de distance et en examinant la qualité de l'ajustement obtenu pour différents modèles.

- *La stationnarité* : en géostatistique, la stationnarité est une notion à examiner avec attention. Les algorithmes de géostatistique stationnaire (krigeage ordinaire, krigeage simple ou cokrigeage) ne peuvent être mis en œuvre que si la fonction aléatoire est stationnaire d'ordre deux ou intrinsèque. Le variogramme d'une fonction aléatoire stationnaire est forcément borné ($\gamma(h)$ tend vers une valeur constante, quand h augmente). Une fonction aléatoire intrinsèque a une croissance plus faible que la fonction h^2 . Si l'analyse variographique met en évidence une dérive (non stationnarité de la fonction), il est nécessaire de recourir à des techniques de géostatistique plus complexes développées dans le cadre non stationnaire.

- *L'effet pépité* : cette grandeur correspondant à l'ordonnée à l'origine de la fonction $\gamma(h)$ peut traduire une variabilité des concentrations à très courte distance et/ou des erreurs d'échantillonnage et de mesure. Si $\gamma(h)$ est constant quel que soit h , on est en présence d'un effet pépité pur. Il y a alors absence de corrélation entre les valeurs de deux points très proches, la variable présente une évolution chaotique sur l'ensemble de la zone d'étude. Un soin est donc à apporter à l'ajustement de l'effet pépité qui va influencer de façon significative la variance de krigeage et donc en conséquence les résultats de l'estimation.

- *L'isotropie et l'anisotropie* : la fonction $\gamma(h)$ peut dépendre des directions de l'espace. Dans ce cas, $\gamma(h)$ est dite anisotrope. Il convient donc d'établir le variogramme suivant différentes directions de l'espace de manière à identifier l'éventuelle présence d'anisotropie. Dans le cas où l'anisotropie est révélée, plusieurs variogrammes seront utilisés pour l'estimation.

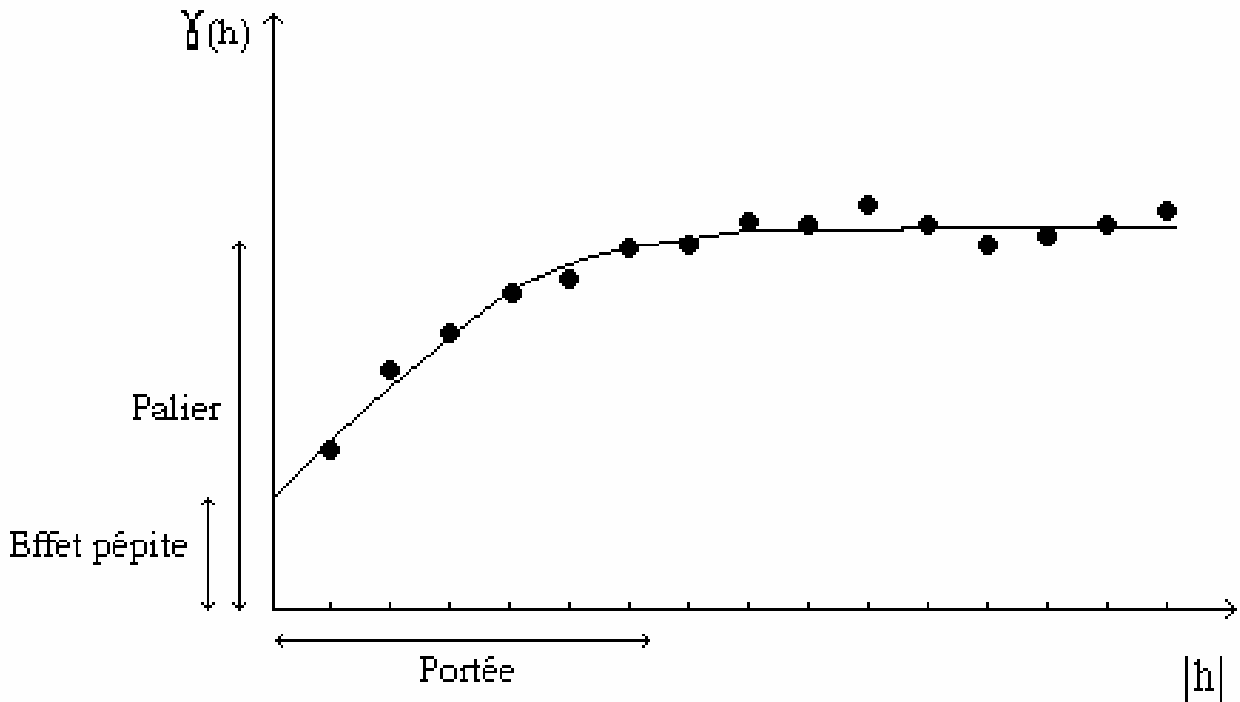


Figure 24 : Grandeurs caractérisant un variogramme modélisé

Après l'établissement du variogramme modélisé, l'estimation s'effectue par la recherche, puis l'application d'une combinaison linéaire pondérée par les données d'observation (concentrations mesurées). Nous cherchons à construire un estimateur $C^*(x)$ de la forme:

$$C^*(x) = \sum_{\alpha=1}^N \lambda^{\alpha} \times C(x_{\alpha}) \quad [30]$$

$C(x_1), \dots, C(x_N)$ sont les valeurs des concentrations mesurées aux N points de la zone d'étude. Les inconnues du problème sont les facteurs de pondération λ^{α} .

Pour définir ces facteurs de pondération (λ^{α}), nous allons chercher à minimiser la variance de l'erreur d'estimation, soit $\frac{\partial}{\partial \lambda^{\alpha}} \text{Var}[C(x) - C^*(x)] = 0 \quad \forall \alpha$, avec comme contrainte que

$$\sum_{\alpha=1}^N \lambda^{\alpha} = 1.$$

Les poids λ^{α} qui respectent ces conditions sont alors les solutions d'un système

d'équations linéaires faisant intervenir le variogramme modélisé :

$$\left\{ \begin{array}{l} -\sum_{\beta=1}^N \lambda^{\beta} \times \gamma(x_{\alpha}, x_{\beta}) + \mu = -\gamma(x, x_{\alpha}) \quad \text{pour } \alpha = 1, \dots, N \\ \sum_{\beta=1}^N \lambda^{\beta} = 1 \end{array} \right.$$

Les paramètres à déterminer dans ce système d'équations sont les pondérateurs λ^{α} et le multiplicateur de Lagrange μ . Quand les pondérateurs λ^{α} sont trouvés, on les reporte dans l'expression $C^*(\mathbf{x}) = \sum_{\alpha=1}^N \lambda^{\alpha} \times C(\mathbf{x}_{\alpha})$ pour connaître la valeur interpolée $C^*(x)$ au point x .

Wackernagel (1998) présente le détail des fondements mathématiques du krigeage ordinaire. Le krigeage possède une propriété importante: c'est un interpolateur exact, c'est-à-dire que les estimations aux points de mesures sont égales aux valeurs expérimentales.

Le krigeage ordinaire a été appliqué aux données d'une campagne de mesures réalisées dans la métropole lilloise pour produire des représentations cartographiques des niveaux de concentrations en NO_2 et en SO_2 . La méthode d'échantillonnage passif que nous avons développée, permet de mesurer simultanément les deux polluants à partir de l'analyse par chromatographie ionique d'un même tube à diffusion. Les mesures, réalisées sur 145 sites de typologies urbaine et péri-urbaine ont servi de données de base à la production de cartes obtenues par krigeage. Les répartitions spatiales des deux polluants font clairement apparaître les zones d'influence des principaux points d'émissions connus de la zone. Ces cartes ont permis également de définir les zones à risque où la population est susceptible d'être exposée à des niveaux élevés de pollution et de compléter les données du réseau des stations de mesures en continu, en apportant une dimension spatiale à l'information sur la pollution. Les résultats de ces travaux sont présentés dans la **publication n°8** (Plaisance *et al.*, 2002b).

Publication n°8 :

Performances and application of a passive sampling method for the simultaneous determination of nitrogen dioxide and sulfur dioxide in ambient air. Plaisance H., I. Sagnier, J.Y. Saison, J.C. Galloo et R. Guillermo. *Environmental Monitoring and Assessment*, **79** : 301-315, 2002

Chapitre IV – Pollution à l'échelle micro locale : Exposition et air intérieur

L'évaluation de l'exposition aux aérocontaminants constitue un élément mal maîtrisé dans l'étude des relations entre santé et pollution de l'air. Plusieurs facteurs expliquent cette difficulté d'évaluation : le manque de dispositifs de mesure adaptés à l'évaluation de l'exposition (contraintes liées à la fréquence d'échantillonnage, au nombre de composés à mesurer et à la gêne occasionnée par le dispositif), la multiplicité des environnements à échantillonner (logements, lieux de travail, les transports, l'extérieur), le grand panel de polluants présents dans ces lieux et la variabilité spatio-temporelle des concentrations sont autant de composantes qui rendent le problème complexe à résoudre.

L'exposition d'un individu à un polluant peut être définie comme « tout contact entre un agent potentiellement dangereux et une surface du corps humain ». Le contact peut se produire par inhalation, ingestion et/ou par voie cutanée. Dans le cas que nous traitons d'une pollution de l'air, la voie de contamination est essentiellement l'inhalation. Le terme « exposition » englobe également plusieurs concepts suivant le pas de temps auquel il est associé. Il peut concerner un contact instantané de la personne à un polluant de concentration C à un instant t. Si la durée de contact est prise en compte, la courbe d'évolution de la concentration en fonction du temps est intégrée, on parlera alors d'exposition intégrée. Enfin, une exposition moyenne peut également être calculée en divisant l'exposition intégrée par la durée de contact (figure 25). C'est cette dernière définition qui sera considérée dans notre étude. Si l'on tient compte des concentrations du polluant dans les différents micro-environnements (ou catégories de micro-environnements) fréquentés par l'individu i, l'exposition (E_i) peut s'écrire comme suit:

$$E_i = \frac{\sum_j (t_{ij} \times C_{ij})}{\sum_j t_{ij}} \quad [31]$$

avec t_{ij} : le temps passé par l'individu i dans le micro-environnement j

et C_{ij} : la concentration en polluant auquel l'individu i a été exposée dans le micro-environnement j.

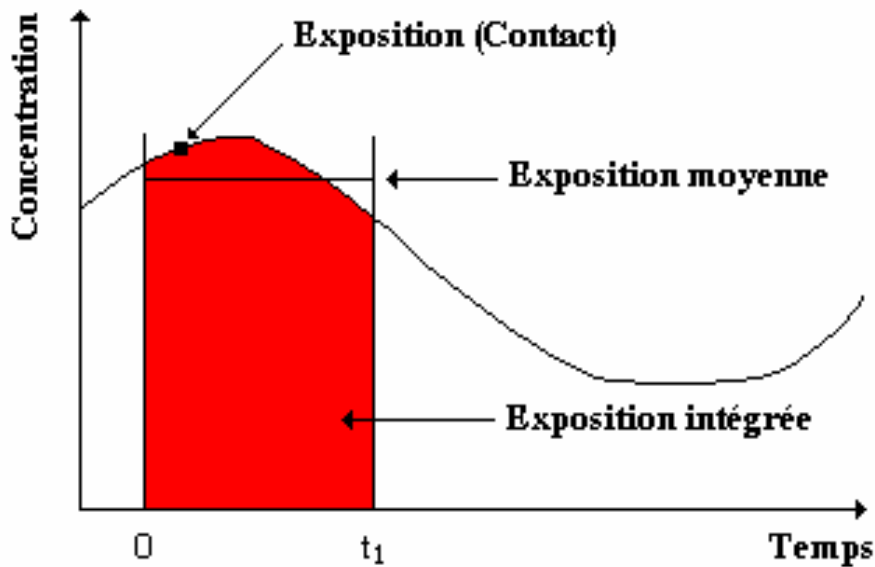


Figure 25 : Les différentes définitions de l'exposition, d'après Ott (1982)

L'exposition aux aérocontaminants est essentiellement dominée par la contribution dans les environnements intérieurs. Ceci est lié au fait que sous les climats tempérés, les individus dans leur majorité, passent 90 % de leur temps dans les espaces intérieurs. Ces atmosphères intérieures, peu étudiées avant les années 80, se révèlent aujourd'hui particulièrement riches en polluants. L'isolation accrue des bâtiments et le taux de ventilation réduit pour économiser l'énergie, l'utilisation croissante de matériaux synthétiques et de produits chimiques à usage domestique, ainsi que l'aggravation de la pollution extérieure sont tous des phénomènes qui contribuent à détériorer la qualité de l'air intérieur. La pollution intérieure résulte à la fois des transferts extérieur-intérieur assurés par la ventilation du bâtiment, mais également de sources intérieures très variées. Elles regroupent : les matériaux de construction, les revêtements de sol et de murs, les peintures, les appareils de combustion, l'ameublement et les accessoires, les activités à l'intérieur des bâtiments, les animaux domestiques, etc... A cette variété de sources correspond une liste de contaminants que l'on peut regrouper en plusieurs classes :

- les produits de combustion (CO, NO_x, CO₂, hydrocarbures, fumée de tabac),
- les produits du métabolisme (vapeur d'eau, CO₂, NH₃, odeurs corporelles,...),

- les composés organiques volatils (solvants, formaldéhyde, pesticides,...),
- les particules viables et les biocontaminants (allergènes, moisissures, bactéries, virus,...),
- les particules non viables telles que les fibres et les particules en suspension,
- le radon et les autres substances radioactives,
- les ondes électromagnétiques.

En ce qui concerne l'origine de ces polluants, certains sont spécifiques des milieux intérieurs et d'autres sont importés de l'extérieur. Le tableau 2, adapté du document de l'OMS « Guidelines for Air Quality » (WHO, 1999), repertorie les polluants principaux de l'air intérieur et leurs origines.

Tableau 2 : Principaux polluants de l'air intérieur classés selon leurs origines.

Principaux polluants	Sources principalement extérieures
Dioxyde de soufre, matière particulaire en suspension	Combustion de pétrole, fonderies
Ozone	Réactions photochimiques
Pollens	Végétation : arbres, herbe, etc.
Plomb, Manganèse	Circulation automobile
Plomb, Cadmium	Emissions industrielles
Composés Organiques Volatils (COV), Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques (HAP)	Solvants, vaporisation de pétrole
Principaux polluants	Sources extérieures et intérieures
Oxydes d'azote, monoxyde de carbone	Combustion
Dioxyde de carbone	Combustion, métabolisme humain
Matière particulaire en suspension	Fumée de tabac, combustion
Vapeur d'eau	Métabolisme, évaporation, combustion
Composés Organiques Volatils	Combustion de pétrole, métabolisme, peintures, pesticides
Spores	Moisissures, champignons
Principaux polluants	Sources principalement intérieures
Radon	Sol, matériaux de construction, eau
Formaldéhyde	Isolations, mobilier, fumée de tabac
Amiante	Isolations, matériaux anti-feu
Ammoniaque	Métabolisme, produits d'entretien
Composés Organiques Volatils	Colles, solvants, cosmétiques, préparation de repas
Mercure	Fongicides, peintures
Aérosols	Produits d'entretien, poussière
Allergènes	Poussières de la maison, animaux
Bio-organismes	Personnes malades
HAP, arsenic, nicotine, acroléine	Fumée de tabac

La durée de vie d'un polluant dans l'air intérieur est différente de celle trouvée à l'extérieur. Dans les espaces intérieurs, la chimie de l'air est moins active en raison de la diminution du rayonnement solaire, mais par contre le dépôt sur les parois est plus important (Fontan, 2003). Les composés réactifs, comme l'ozone ou les oxydes d'azote, vont avoir tendance à se détruire au contact des parois. En l'absence de pollution d'origine intérieure, les concentrations, pour ces polluants, sont plus faibles à l'intérieur qu'à l'extérieur avec des différences qui dépendent du taux de renouvellement de l'air. Certains polluants, comme les fibres ou les éthers de glycol, seront uniquement présents dans l'air intérieur. Il y a donc une différence à la fois de nature de composés, mais également de niveaux de concentration entre les deux environnements intérieur et extérieur.

Au cours de leurs déplacements, les individus sont à proximité de sources d'émissions relatives aux transports et sont donc typiquement soumis à des niveaux élevés de pollution sur des courtes périodes (de l'ordre d'une heure). Si l'on se base sur les principaux contaminants des émissions automobiles (CO, les NO_x, les hydrocarbures aromatiques monocycliques dont le benzène et les particules), les situations les plus défavorables sont trouvées lors des trajets automobiles (Laurent *et al.*, 1998). Les teneurs les plus faibles sont enregistrées pour le piéton et l'utilisateur du train et du métro, alors que les niveaux d'exposition dans le bus et en bicyclette sont intermédiaires. Les variations des niveaux d'exposition pour un même mode de transport s'expliquent par la densité du trafic et les conditions météorologiques qui influencent majoritairement les émissions de polluants et les processus de dispersion/transformation. Sur le plan technique, la difficulté est d'être capable de réaliser des mesures sur des durées aussi courtes que celles relatives aux déplacements.

Pour appréhender au mieux la problématique de l'évaluation de l'exposition, il est nécessaire de rechercher un compromis entre la nature de l'information que l'on souhaite atteindre (en terme de fréquence d'échantillonnage et de nombre de composés visés) et les performances des dispositifs de mesure existants qui restent limitées. L'échantillonnage passif présente des atouts incontestables pour réaliser des mesures relatives à l'exposition (dispositif léger, peu encombrant, ne nécessitant pas de source d'énergie et permettant de multiplier les points d'échantillonnage). Néanmoins, des avancées techniques restent encore à accomplir pour rendre ces dispositifs plus opérationnels dans les campagnes de mesures sur l'exposition. Les durées de prélèvement de ces capteurs sont souvent trop longues (plusieurs jours), ce qui oblige à procéder à des échantillonnages qui intègrent plusieurs micro-environnements ou à réaliser des mesures

qui ne respectent pas les temps de présence des personnes dans les lieux de vie. Ceci peut être à l'origine de biais importants dans l'évaluation de l'exposition. Avec les nouveaux capteurs passifs présentant des débits d'échantillonnage élevés (de 10 à 100 cm³/min) et l'emploi de méthodes d'analyse performantes, il est possible de raccourcir nettement les durées de prélèvement de ces capteurs (à quelques heures, voire quelques minutes) et d'améliorer également la précision des mesures.

Par ailleurs, un individu est soumis au cours d'une journée à un " cocktail atmosphérique " de composés. Pour que l'on ait une appréciation globale de l'exposition, il est essentiel d'accroître le nombre de composés pouvant être mesurés à l'aide de méthodes d'échantillonnage passif. Des travaux doivent être menés en priorité sur les espèces présentes dans l'air intérieur, compte tenu du manque de connaissances que nous avons à ce sujet et de l'importance de la contribution apportée par ces espaces intérieurs à l'exposition.

IV.1 Les méthodes classiques d'évaluation de l'exposition

Pour évaluer l'exposition aux polluants atmosphériques, il existe deux méthodes possibles. L'approche dite « directe » consiste à réaliser, sur une période donnée, une mesure personnalisée de l'exposition à un ou plusieurs polluants sur un ensemble d'individus. L'évaluation est le plus souvent réalisée à l'aide de capteurs passifs, sauf pour le CO et les poussières où des méthodes « actives » existent et sont préférées. Les mesures sont réalisées en général sur 24 heures ou 48 heures et permettent d'obtenir une valeur moyenne de l'exposition pour chacun des individus. Dans le cas des capteurs passifs, le polluant est le plus souvent échantillonné dans tous les lieux de vie traversés par l'individu durant la période choisie. Les études qui permettent d'évaluer chez un même individu les variations de l'exposition selon les lieux de vie fréquentés (suivi temporel de l'exposition) restent très rares. De plus, l'évaluation par une approche directe est un exercice contraignant à mettre en œuvre qui se révèle difficile, voire impossible à généraliser sur des cohortes dépassant quelques dizaines d'individus. Ceci rend d'autant plus délicat l'extrapolation des résultats à une population plus large.

La deuxième approche dite « indirecte » vise à estimer l'exposition individuelle par modélisation en combinant les données sur les temps passés dans chaque micro-environnement (budget espace-temps) avec les teneurs mesurées ou estimées dans ces mêmes

lieux. Le temps passé dans chacun des micro-environnements peut être obtenu à partir d'un questionnaire visant la population étudiée (agendas), par l'intermédiaire d'instruments enregistreurs ou encore grâce à des estimations issues de bases de données nationales. Les concentrations attribuées à chaque micro-environnement peuvent être directement mesurées à l'aide de systèmes placés dans les lieux de vie des individus ou en exploitant les bases de données existantes des réseaux de surveillance de la qualité de l'air sur les environnements extérieurs et des campagnes de mesures réalisées dans les espaces intérieurs et au cours des déplacements. Cette estimation de l'exposition par une approche indirecte est plus simple à réaliser et moins coûteuse que celle obtenue à partir de mesures individuelles. Néanmoins, les erreurs peuvent être nombreuses en raison de la difficulté d'une part, de connaître précisément les budgets espace-temps des personnes et d'autre part, de considérer des teneurs réellement représentatives des différents micro-environnements fréquentés. En effet, certains lieux de vie (espaces intérieurs et transports) n'ont fait l'objet que de mesures ponctuelles sur des durées limitées, alors que les teneurs sont connues pour présenter de fortes variations spatio-temporelles. La représentativité des valeurs obtenues dépendra beaucoup de la stratégie de prélèvement mise en œuvre.

IV.2 Evaluation de l'exposition au NO₂ par des mesures séquentielles réalisées à l'aide d'un échantillonneur passif de nouvelle génération

L'évaluation de l'exposition par la méthode directe peut être améliorée, en procédant à des mesures successives dans les différents micro-environnements, en respectant les temps où l'individu est présent dans ces lieux de vie (évaluation séquentielle de l'exposition). La difficulté est de disposer d'une méthode d'échantillonnage passif suffisamment sensible pour mesurer sur des durées de prélèvement courtes (de l'ordre de l'heure), de manière à cibler l'ensemble des micro-environnements, même ceux où l'individu passe le moins de temps (par exemple, l'extérieur ou les transports). Pour répondre à cet objectif, un nouvel échantillonneur passif a été conçu par notre laboratoire et une méthode d'analyse développée pour mesurer spécifiquement le dioxyde d'azote. Ce capteur possède un débit d'échantillonnage très élevé de l'ordre de 1 mL/s, ce qui lui confère une capacité de prélèvement 50 fois supérieure à celle d'un tube de

Palmes. L'analyse par chromatographie ionique a également été optimisée afin d'abaisser le seuil de détection du produit à analyser (NO_2^-). L'échantillonneur passif a fait l'objet d'un dépôt de brevet publié en 2002 (Plaisance et Minguy, 2002, **publication n°9**). Le document pré-cité donne une description détaillée de ce nouveau dispositif d'échantillonnage et de ses particularités. Un programme d'évaluation de ce capteur passif a été mené dans le cadre des travaux de thèse d'Audrey Piechocki. Les principaux paramètres de la méthode ont été estimés au travers d'essais en chambre d'exposition (sous des atmosphères contrôlées) et sur site (dans l'air ambiant). Les résultats présentés dans la **publication n°10** (Minguy-Piechocki *et al.* 2003a), montrent que l'échantillonneur est bien adapté à la réalisation de mesures sur des très courtes durées d'exposition de l'ordre de l'heure. Ce capteur passif a ensuite été utilisé dans le cadre d'une campagne de mesures pour évaluer l'exposition de citoyens lillois au NO_2 . Des mesures individuelles d'exposition ont été réalisées durant quatre périodes de 24 h dans différents micro-environnements à l'aide de cet échantillonneur. Cette campagne de mesures a porté sur une quarantaine d'individus vivant dans la métropole lilloise. L'exploitation des données de cette campagne de mesures a permis :

- d'évaluer les niveaux de concentration en NO_2 présents dans les différents micro-environnements,
- d'établir les profils d'exposition des personnes, en combinant les informations sur les temps passés dans les micro-environnements avec les teneurs en NO_2 mesurées dans ces mêmes lieux,
- d'analyser les contributions des micro-environnements à l'exposition ,
- de mettre en évidence et de hiérarchiser les déterminants de l'exposition au NO_2 par le biais d'une Analyse des Correspondances Multiples (ACM),
- d'examiner les relations pouvant exister entre les concentrations mesurées dans l'habitat et celles obtenues par les stations fixes du réseau de surveillance de la qualité de l'air.

Les résultats de cette campagne de mesures sont exposés dans le dernier article présenté (Minguy-Piechocki *et al.*, 2003b, **publication n°11**).

Publication n°9 :

Dispositif d'échantillonnage passif de polluants dans l'air. Plaisance H. et A. Minguy,
brevet français n° FR2821159, publié le 23.08.2002, ARMINES

Publication n°10 :

Validation tests of a new high uptake rate passive sampler for nitrogen dioxide measurements. Piechocki-Minguy, A., H. Plaisance, S. Garcia-Fouque, J.C. Galloo et R. Guillermo. *Environmental Technology*, **24**: 1527-1535, 2003

Publication n°11 :
(en préparation pour la revue *Atmospheric Environment* en 2003)

Etude sur l'exposition au dioxyde d'azote en utilisant un nouveau capteur passif à haut débit d'échantillonnage

A case study of personal exposure to nitrogen dioxide using a new high sensitive diffusive sampler

A. PIECHOCKI-MINGUY^{1*}, H. PLAISANCE¹, C. SCHADKOWSKI², I. SAGNIER³, J.Y. SAISON³, J.C. GALLOO¹ and R.GUILLERMO¹

¹ Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul, B.P. 838, 59508 Douai, France

² APPA Nord-Pas-de-Calais, 13 rue Faidherbe 59508 Lille, France

³ AREMA Lille Métropole, 5 boulevard de la Liberté, 59508 Lille, France

* Corresponding author : Tel. : +33-3-27-71-26-12 ; Fax : +33-3-27-71-29-14 ; E-mail address : piechocki@ensm-douai.fr

Introduction

L'évaluation de l'exposition aux aérocontaminants constitue un maillon encore mal maîtrisé dans l'étude des relations entre santé et pollution de l'air. L'échantillonneur passif que nous avons développé au laboratoire possède une capacité de prélèvement élevée qui rend ce dispositif particulièrement bien adapté à la mesure de l'exposition. Son utilisation comme échantillonneur portatif dans le cadre de campagnes de mesures peut apporter des éléments nouveaux sur l'exposition des personnes au NO₂, notamment dans l'évaluation des contributions des différents micro-environnements et également dans la mise en évidence de certains facteurs déterminants. L'étude que nous avons menée sur l'exposition au NO₂ a été réalisée selon une approche directe, en réalisant des mesures individuelles successives dans les quatre micro-environnements typiquement fréquentés par un individu : l'habitat, les autres lieux intérieurs, les transports et l'extérieur. Ce type de démarche avait déjà été adopté par Spengler *et al.* (1994), cependant les auteurs n'avaient pu séparer que deux micro-environnements (« habitat » et « autres lieux intérieurs ») pour respecter les limites d'utilisation des capteurs qu'ils employaient (temps de prélèvement minimum et limite de détection).

Des mesures individuelles ont donc été réalisées durant quatre périodes de 24 h sur une population limitée d'individus. Les participants étaient majoritairement des étudiants en environnement ou des personnes travaillant dans le domaine de la qualité de l'air. Le choix des volontaires n'ayant pas été réalisé de manière aléatoire, les résultats ne peuvent donc pas être considérés comme représentatifs d'une plus large population. Cependant, cette restriction ne constitue pas un obstacle aux objectifs que nous nous sommes fixés dans cette étude:

- la comparaison des concentrations auxquelles les personnes sont exposées dans les quatre principaux lieux de vie,
- l'évaluation des contributions de ces quatre micro-environnements à l'exposition,

- la mise en évidence des déterminants de l'exposition et de leur effet sur les concentrations présentes dans les micro-environnements,
- la recherche de relations entre les concentrations présentes dans les espaces intérieurs et celles mesurées à l'extérieur.

1 Description des campagnes de mesures

Les deux campagnes de mesures ont été réalisées en collaboration avec l'APPA (Association pour la Prévention de la Pollution Atmosphérique) Nord-Pas-de-Calais qui mettait en place une étude sur l'exposition des personnes à divers polluants, « les Sentinelles de l'Air », à l'époque de notre première campagne de mesures. Les membres de l'AREMA-LM ont participé à cette étude en tant que volontaires. Les mesures des stations automatiques du réseau AREMA-LM ont également été mis à notre disposition pour l'exploitation des résultats.

1.1 La campagne de mesures en période hivernale

La première campagne s'est déroulée en février 2001. Il s'agissait d'une « campagne pilote », destinée à évaluer la faisabilité d'une mesure de l'exposition à l'aide de notre échantillonneur. Elle comportait une cohorte restreinte de volontaires (n=13) dont le domicile ou le lieu de travail se situait dans l'agglomération lilloise (1 seul volontaire ne résidait pas dans l'agglomération lilloise). Plus de la moitié des volontaires était des étudiants du DESS « Diagnostics, Prévention et Traitement en Environnement » de l'Université Catholique de Lille, déjà sensibilisés aux impératifs des protocoles utilisés dans les campagnes de mesures.

1.2 La campagne de mesures en période estivale

Une seconde campagne a été réalisée en juin 2001, avec un nombre plus important de volontaires (n=31), tous résidants dans l'agglomération lilloise. Plus de la moitié des volontaires était des étudiants de l'IUP « Qualité et Environnement des Productions Industrielles » de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

1.3 Le Protocole et la méthodologie

Les volontaires ont été informés du protocole opératoire lors de réunions de préparation, au cours desquelles ils étaient conviés à remplir un questionnaire concernant leur habitat et leurs habitudes de vie. Celui-ci a été établi d'après les questionnaires utilisés dans d'autres campagnes de mesures (questionnaire destiné au « Sentinelles de l'Air » de l'APPA ; Spengler *et al.*, 1994 ; Alm *et al.*, 1998 ; Monn *et al.*, 1998 ; Kousa *et al.*, 2001) et adapté à notre cas d'étude. Les questions posées concernaient certains facteurs susceptibles d'influencer l'exposition au dioxyde d'azote (moyen de transport habituel, type d'appareil de cuisson, type de chauffage, tabagisme actif ou passif, emplacement de la chaudière dans l'habitation le cas échéant ...).

Chaque campagne de mesures comprenait deux périodes de 24 heures d'échantillonnage : l'une en semaine et l'autre en week-end. Les volontaires ont porté l'échantillonneur du jeudi 12h00 au vendredi 12h00 (période "semaine"); et du samedi 12h00 au dimanche 12h00 (période "week-end"). Pour chaque période, les volontaires ont reçu 4 cartouches. Chaque cartouche était destinée à un micro-environnement particulier : habitat, autres lieux intérieurs, transports et extérieur (cf. tableau 1). Les participants devaient changer de cartouche à chaque fois qu'ils changeaient de micro-environnement et devaient noter l'heure correspondante sur un carnet de budget espace-temps. Les lieux de vie ciblés ne sont pas forcément les mêmes suivant qu'il s'agit de la période de semaine ou de la période de week-end. La catégorie « autres lieux intérieurs » présente le plus de variété car elle englobe le lieu de travail, les commerces, les espaces de loisirs, les restaurants...

Une colonne « remarques » a été insérée dans le carnet de budget espace-temps pour que les volontaires puissent noter des détails qui seront utiles à l'analyse des résultats (présence d'un fumeur à proximité, mode de transport autre que celui précisé dans le questionnaire, nature du lieu pour le micro-environnement « autres lieux intérieurs »...). Ce carnet nous a permis de calculer la durée totale de prélèvement correspondant à chaque cartouche.

Tableau 1 : Description des 4 catégories de micro-environnements définies pour les campagnes de mesures.

Dénomination	Description
Habitat	Maison, appartement
Autres lieux intérieurs	Tous les lieux intérieurs autres que l'habitat : bureau, salle de cours, salle de sport, restaurant, bar,...
Transports	Tous les modes de transport : voiture, moto, vélo, bus, métro, train,...
Extérieur	Toutes les situations en extérieur : Marche à pied, jardinage, sport en extérieur,...

2 Informations sur les volontaires

2.1 Localisation des habitats et des lieux de travail

La figure 1 représente la localisation géographique de l'habitat et du lieu de travail des volontaires dans l'agglomération lilloise. L'agglomération est assez bien couverte par l'échantillonnage et les habitats des volontaires se situent dans des zones variées en terme d'urbanisation. Les lieux de travail sont beaucoup moins dispersés car peu nombreux puisque les participants ont majoritairement été recrutés à l'université. Certains volontaires dont les logements sont représentés par un fanion noir sur la figure 1 ont participé aux deux campagnes. Les habitats de quelques volontaires sont situés en dehors de la carte (fanions placés en bordure de carte sur la figure 1). Un seul volontaire en période hivernale résidait à Douai, mais avait son lieu de travail dans l'agglomération lilloise.

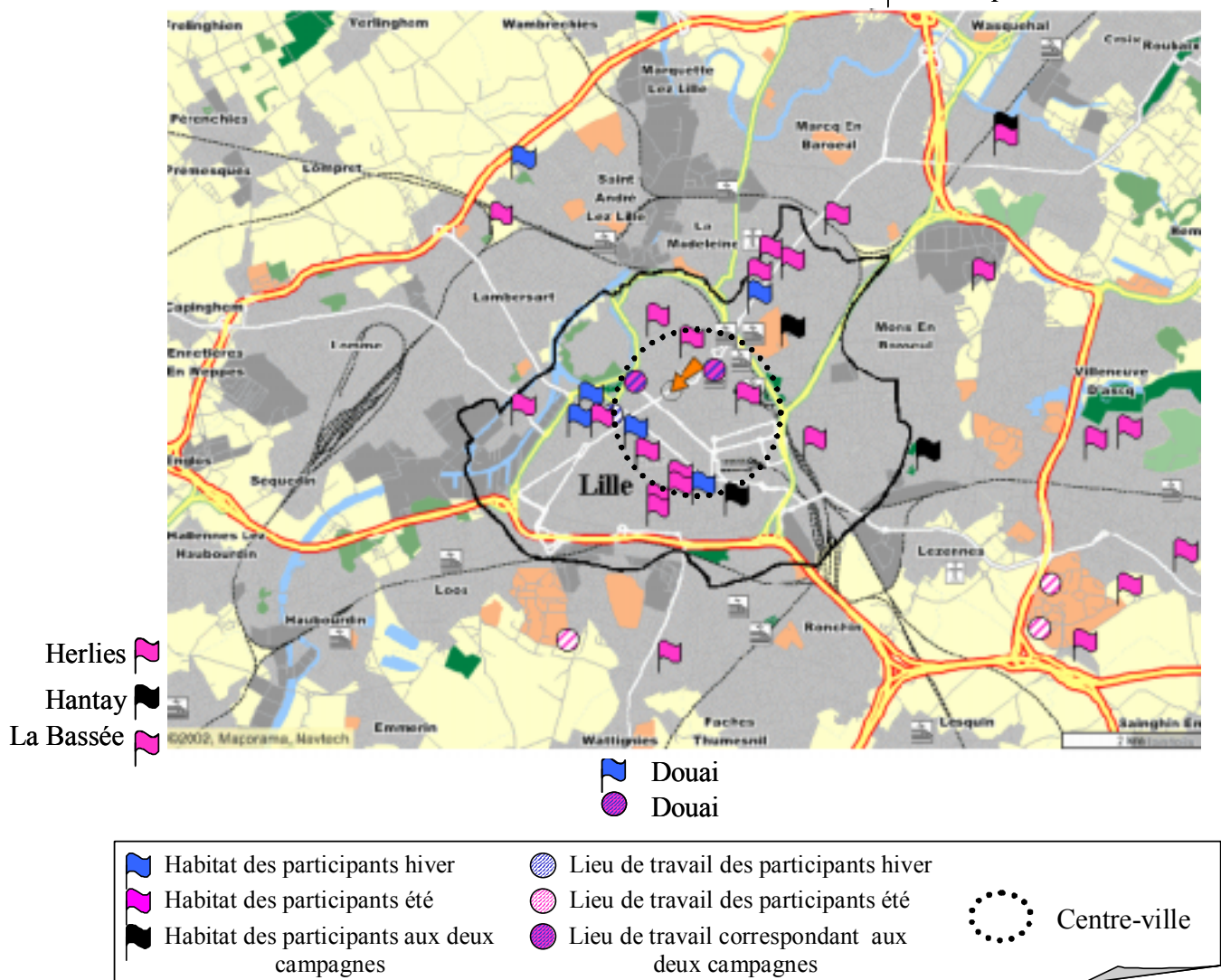


Figure 1 : Localisation des habitats et lieux de travail des volontaires des campagnes de mesures.

2.2 Informations sur le type d'habitat et sur les modes de vie

Le questionnaire concernant l'habitat et les habitudes de vie a permis de dégager certaines caractéristiques de nos deux cohortes de volontaires.

2.2.1 Tabagisme

Le tabagisme a été de nombreuses fois décrit comme un facteur significatif de l'exposition au dioxyde d'azote (Raaschou-Nielsen *et al.*, 1997 ; Alm *et al.*, 1998; Monn *et al.*, 1998). L'inclusion de volontaires fumeurs dans notre étude est donc apparue nécessaire pour prendre en compte dans notre analyse le paramètre tabagisme. La figure 2 représente les proportions de volontaires fumeurs et des volontaires régulièrement soumis au tabagisme passif de la campagne hiver et de la campagne été. Ces proportions étaient sensiblement les mêmes pour les deux campagnes de mesures : environ un quart des volontaires se déclarait être des fumeurs. La proportion de fumeurs parmi nos volontaires est proche de la moyenne nationale puisque, en France, 27% de personnes âgées de plus de quinze ans fument quotidiennement (Aliaga, 2002).

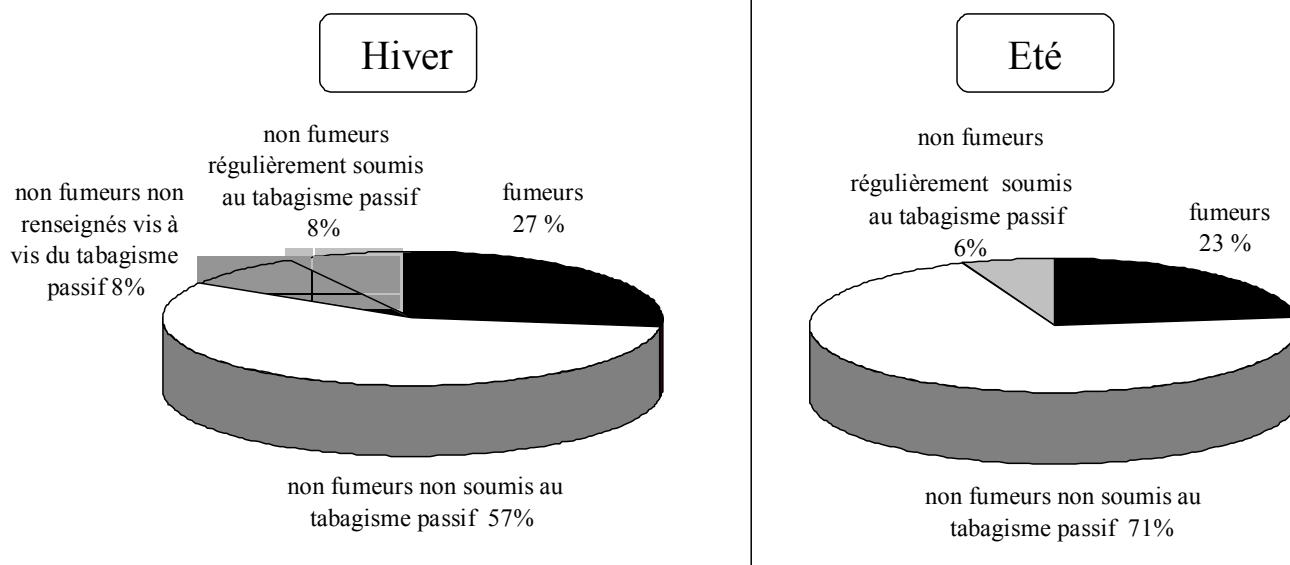


Figure 2 : Les volontaires vis à vis du tabagisme.

2.2.2 Types d'habitat

Les renseignements sur l'habitat sont des éléments importants en particulier pour apprécier le taux d'échange de l'air entre l'intérieur et l'extérieur du logement (date de construction, présence d'une aération autre que l'ouverture des fenêtres, travaux d'isolation récents...) et pour identifier la présence de sources (type de chauffage, mode de cuisson...). La figure 3 représente la répartition des volontaires suivant le type de logement. La proportion de volontaires vivant en appartement est sensiblement la même pour les deux campagnes de mesures (environ 50%). D'après le dernier recensement de l'INSEE (1999), environ un quart des habitants du Nord-Pas-de-Calais vivent en appartement et trois quart en maison individuelle. La proportion de volontaires vivant en appartement est donc nettement supérieure à celle indiquée par le recensement, mais elle correspond bien à une population en majorité étudiante.

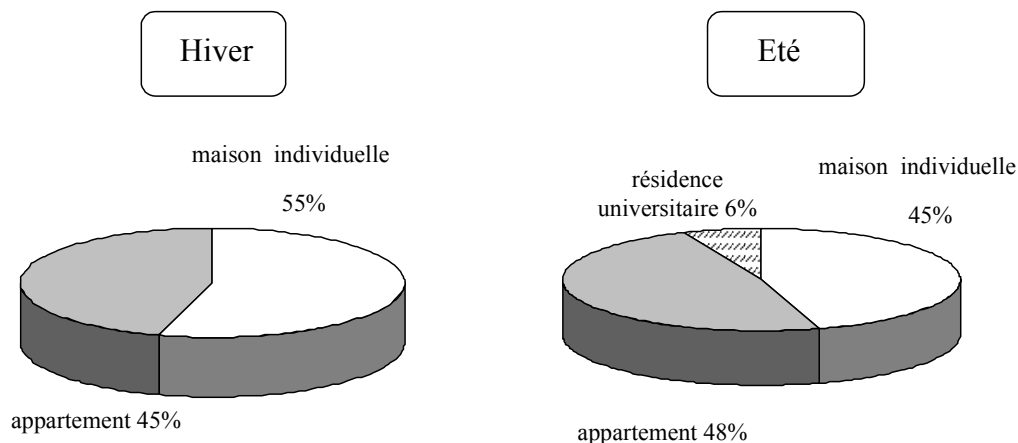


Figure 3 : Types de logement des volontaires des deux campagnes de mesures.

La figure 4 représente le type de chauffage ainsi que le mode de cuisson utilisé par les volontaires dans leur logement. On constate que la répartition des types de chauffage varie entre la campagne hiver et la campagne été. Cependant, la campagne estivale ayant eu lieu en juin 2001, on peut considérer que le chauffage ne fonctionnait pas, et que la chaudière servait uniquement pour l’approvisionnement en eau chaude. L’emplacement de la chaudière pour les volontaires se chauffant au gaz ou au fioul a également été pris en compte. Cette information nous a permis de savoir si cette source de dioxyde d’azote se situait dans une pièce de vie (cuisine, salle à manger...) ou dans une autre pièce de l’habitat voire de l’immeuble (garage, sous-sol, chauffage collectif...).

Dans le Nord-Pas-de-Calais, en 1999, 62% de la population se chauffait au gaz, 22% à l’électricité, 15 % au fioul et 1% de la population utilisait le charbon ou le bois comme combustible (recensement INSEE).

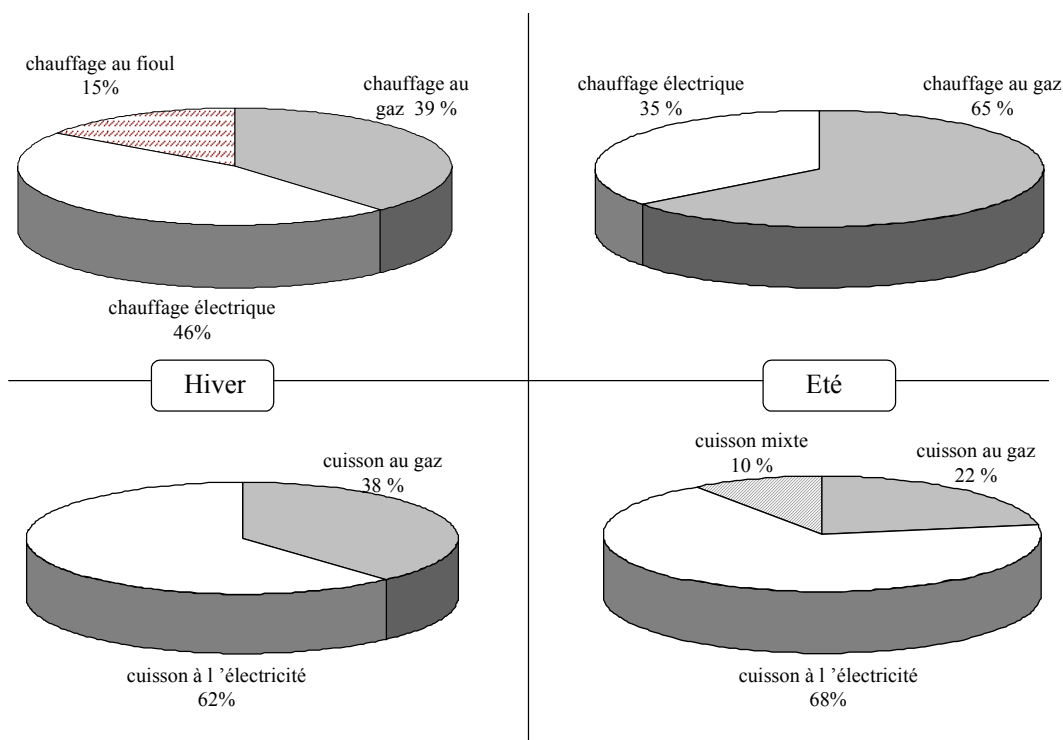


Figure 4 : Types de chauffage et modes de cuisson utilisés par les volontaires des deux campagnes de mesures.

Aucun volontaire de la campagne hivernale ne possédait d'appareil de cuisson mixte (gaz + électricité), alors que 10 % des volontaires de la campagne estivale utilisait ce moyen de cuisson. Les proportions entre le gaz + cuisson mixte (30-40%) et l'électricité (60-70%) sont sensiblement les mêmes entre les deux campagnes de mesures.

2.2.3 Modes de déplacement

Le mode de déplacement a été mentionné dans la littérature comme un facteur important de l'exposition quotidienne au dioxyde d'azote (Van Wijnen *et al.*, 1995; Coursimault *et al.*, 1998; Goupil *et al.*, 2000; Chau *et al.*, 2002). Le questionnaire, ainsi que la rubrique « remarques » du carnet de budget espace-temps, nous a permis de documenter précisément les modes de déplacement utilisés par les volontaires. Comme le montre la figure 5, ces modes de déplacement au cours des deux périodes d'échantillonnage ont été très diversifiés.

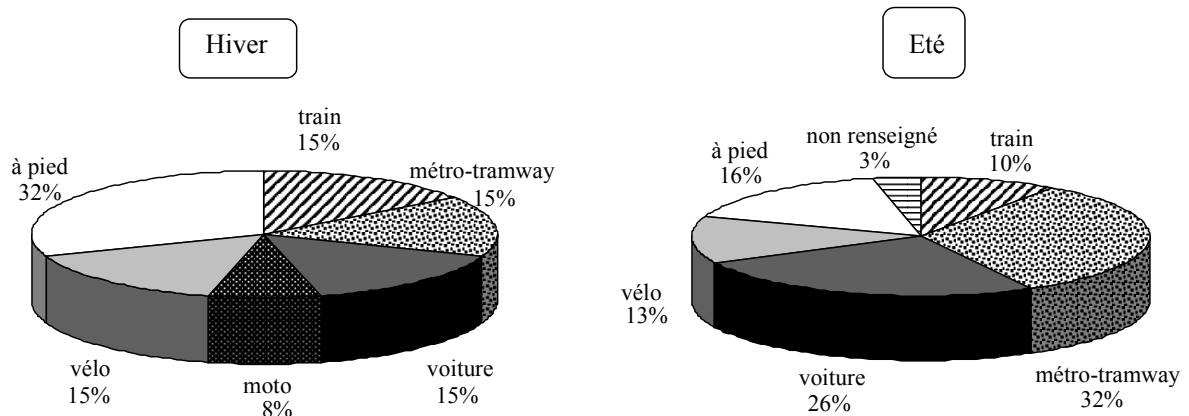


Figure 5 : Modes de déplacement des volontaires.

2.3 Informations sur les « budgets espace-temps »

Les informations du carnet ont permis d'établir le budget espace-temps pour chaque volontaire au cours des différentes périodes d'échantillonnage. Les moyennes de ces budgets espace-temps sont représentées sur la figure 6. Quels que soient la saison et le type de journée, plus de 90% du temps est passé en moyenne dans des lieux intérieurs (valeur obtenue par addition des pourcentages correspondant à l'habitat et aux « autres lieux intérieurs »). Bien que les volontaires aient été différents entre les deux campagnes de mesures, les budgets espace-temps moyens sont similaires. Le temps passé quotidiennement en extérieur représente moins de 10%. Celui passé dans les transports est encore plus faible, environ 5%. Cette répartition est conforme aux données de la littérature, indiquant qu'en moyenne 67% du temps est passé dans l'habitat, 21% dans les « autres lieux intérieurs » et 12% en extérieur et dans les transports (Schwab *et al.* 1990).

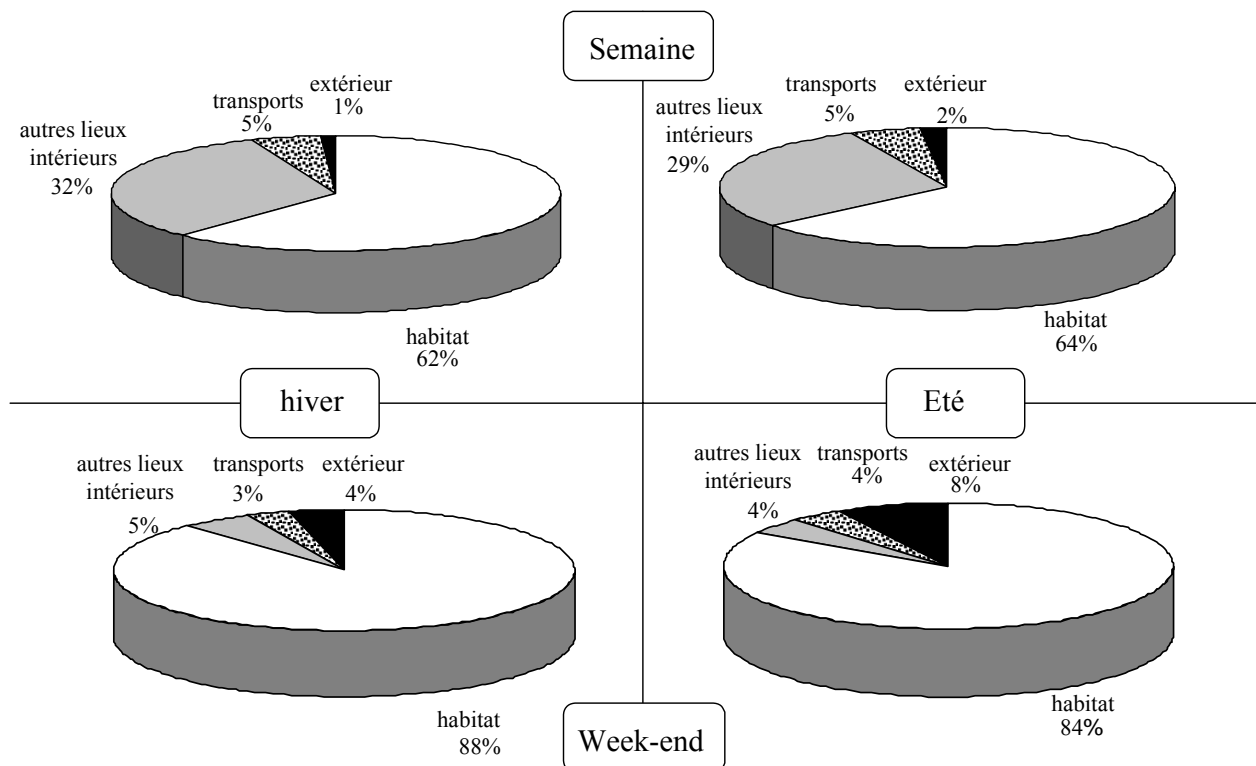


Figure 6 : Budget espace-temps moyen des volontaires suivant les différentes périodes de prélèvement.

3 Résultats des campagnes de mesures

Les instructions fournies aux volontaires ont été globalement respectées. Seules les mesures de deux participants ont fait l'objet d'une invalidation complète ou partielle en raison de problèmes d'échantillonnage liés à la manipulation des cartouches d'adsorbant. Les concentrations en dioxyde d'azote ont été calculées en se basant sur les temps de prélèvement totaux correspondant à chaque cartouche, relevés dans les carnets de budget espace-temps de chaque volontaire. Le débit d'échantillonnage utilisé pour calculer les concentrations dans les micro-environnements « extérieur » et « transports » est celui que nous avons établi pour l'extérieur, soit $D_{\text{éch}}=1,00 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. En ce qui concerne le calcul des concentrations dans les micro-environnements « habitat » et « autres lieux intérieurs », nous avons appliqué le débit d'échantillonnage évalué dans le cas des espaces intérieurs, soit $D_{\text{éch}}=0,89 \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$.

3.1 Concentrations mesurées dans les micro-environnements et expositions

3.1.1 Résultats pour la campagne de mesures en période hivernale

La figure 7 représente les niveaux de concentration enregistrés dans les quatre micro-environnements pour la campagne de mesures en période hivernale. Les niveaux moyens, les minima et les maxima relevés dans les différents micro-environnements pour les deux périodes d'échantillonnage (en semaine et en week-end) sont également regroupés dans le tableau 2. Des expositions sur 24 heures ont été calculées selon la formule présentée ci-dessous et reportées dans la figure 7 et le tableau 2.

$$E = \frac{\sum_i (t_i \times C_i)}{\sum_i t_i}$$

avec C_i la concentration mesurée dans le micro-environnement i ,
et t_i le temps passé dans le micro-environnement i .

Les concentrations les plus élevées sont relevées dans les micro-environnements « extérieur » et « transports ». Les concentrations relevées dans les transports s'étendent de 71 à 159 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en semaine et de 31 à 77 $\mu\text{g.m}^{-3}$ le week-end; ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles relevées au cours d'autres études (Van Wijnen *et al.*, 1995 ; Coursimault *et al.*, 1998 ; Goupil *et al.*, 2000). Les concentrations auxquelles les volontaires sont exposés lorsqu'ils se trouvent dans le micro-environnement « extérieur » sont plus élevées en semaine (entre 59 et 191 $\mu\text{g.m}^{-3}$) que pendant le week-end (entre 11 et 103 $\mu\text{g.m}^{-3}$). Cette différence reflète l'écart des niveaux moyens de concentration dans l'air ambiant de l'agglomération entre la semaine et le week-end. En effet, la concentration moyenne enregistrée par les stations du réseau de surveillance pendant la période de mesures en semaine était de 78 $\mu\text{g.m}^{-3}$ contre 35 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour la période de week-end. Les niveaux d'exposition au dioxyde d'azote dans les micro-environnements « extérieur » et « les transports » sont donc nettement reliés à la concentration en polluant dans l'air ambiant de l'agglomération. Le comportement des individus a évidemment une influence en ce qui concerne le type de micro-environnement « extérieur » fréquenté : les situations hors agglomération (par exemple : promenades à la campagne) sont plus fréquentes en week-end qu'en semaine.

Les niveaux de concentration rencontrés dans la catégorie « autres lieux intérieurs » sont nettement plus élevés que ceux mesurés dans l’habitat. Cette différence est sans doute due à un taux de renouvellement de l’air, donc à un apport d’air extérieur, plus important dans les « autres lieux intérieurs » que dans l’habitat (espace plus confiné). Le temps passé dans les « autres lieux intérieurs » correspond le plus souvent aux heures diurnes de la journée, c’est-à-dire au moment où les teneurs dans l’air ambiant sont les plus élevées. Au contraire, l’exposition dans l’habitat intègre des heures de nuit durant lesquelles les concentrations ambiantes sont basses. Le tabagisme passif, plus fréquent dans les « autres lieux intérieurs » (souvent indiqué dans la case « remarques » du carnet de budget espace-temps par les volontaires), peut également expliquer certaines des concentrations élevées enregistrées dans ce micro-environnement. Les teneurs relevées dans les habitats au cours d’autres études se situent entre 10 et 70 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (Fischer *et al.*, 1986 ; Noy *et al.*, 1990 ; Spengler *et al.*, 1994 ; Linaker *et al.*, 1996 ; Crump *et al.*, 1999 ; Cyrus *et al.*, 2000, Chao et Law, 2000, Galleli *et al.*, 2002). Les concentrations que nous avons relevées au cours de cette campagne se situent entre 11 et 38 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en semaine et entre 10 et 60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ en période de week-end.

Les valeurs d’exposition sont logiquement très proches des niveaux de concentration mesurés dans l’habitat car le poids du temps passé dans ce micro-environnement est très élevée. Ces valeurs d’exposition se situaient entre 24 et 53 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour la semaine et entre 14 et 61 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ pour le week-end.

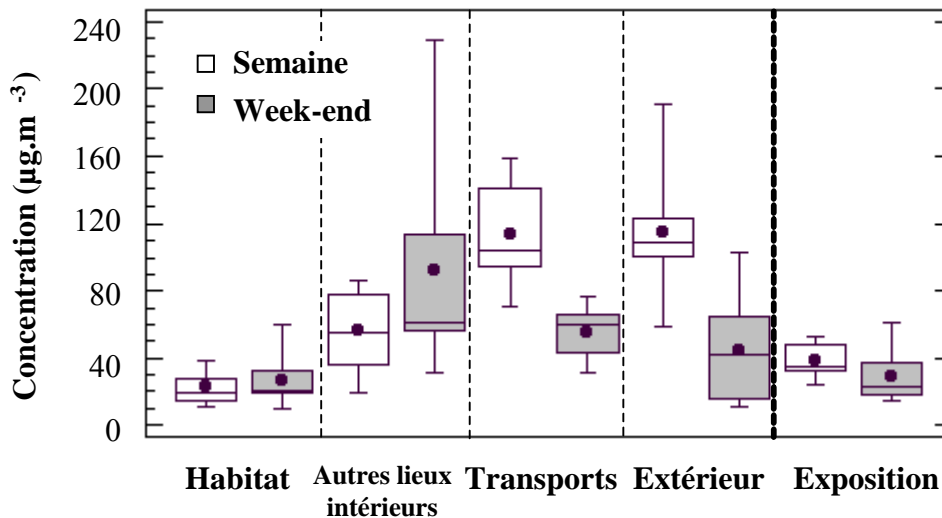


Figure 7 : Concentrations en NO₂ mesurées dans les différents micro-environnements et expositions durant la période hivernale (13 participants).

Tableau 2 : Niveaux moyens, les minima et maxima des concentrations relevées dans les quatre micro-environnements et les expositions pour la période hivernale.

Concentrations dans les différents micro-environnements en période hivernale ($\mu\text{g.m}^3$)										
Micro-environnement	Habitat		Autres lieux intérieurs		Transports		Extérieur		Exposition	
	Semaine	Week-end	Semaine	Week-end	Semaine	Week-end	Semaine	Week-end	Semaine	Week-end
Moyenne	22	27	56	92	114	56	115	45	38	29
Minimum	11	10	19	31	71	31	59	11	24	14
Maximum	38	60	86	229	159	77	191	103	53	61

3.1.2 Résultats pour la campagne de mesures en période estivale

La figure 8 et le tableau 3 rassemblent les résultats des niveaux de concentration enregistrés dans les différents micro-environnements et des expositions sur 24 heures relatifs à la campagne de mesures en période estivale. Les mêmes enseignements que pour la campagne hivernale peuvent être déduits de ces résultats. Les différences entre les niveaux de concentration des quatre micro-environnements sont cependant moins marquées que pour la campagne hivernale. Les concentrations relevées dans le micro-environnement « transports » se situent entre 20 et 256 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en semaine et entre 22 et 99 $\mu\text{g.m}^{-3}$ le week-end. La valeur maximale est celle d'un participant qui s'est déplacé en voiture et qui a passé du temps dans un embouteillage en centre-ville. Les valeurs concernant l'habitat se situent plutôt entre 5 et 24 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en ce qui concerne la semaine et entre 5 et 44 $\mu\text{g.m}^{-3}$ pour le week-end. Les valeurs d'exposition sur 24 heures se situent entre 12 et 32 $\mu\text{g.m}^{-3}$ en semaine et varient de 8 à 50 $\mu\text{g.m}^{-3}$ durant le week-end. Les valeurs maximales d'exposition pour la semaine et le week-end correspondent au même volontaire. Ce dernier était fumeur, utilisait un chauffage au gaz dont la source (chaudière) se situait dans la cuisine, possédait un chauffage d'appoint de type « feu à pétrole » et a passé plus de deux heures dans une voiture pour ses déplacements.

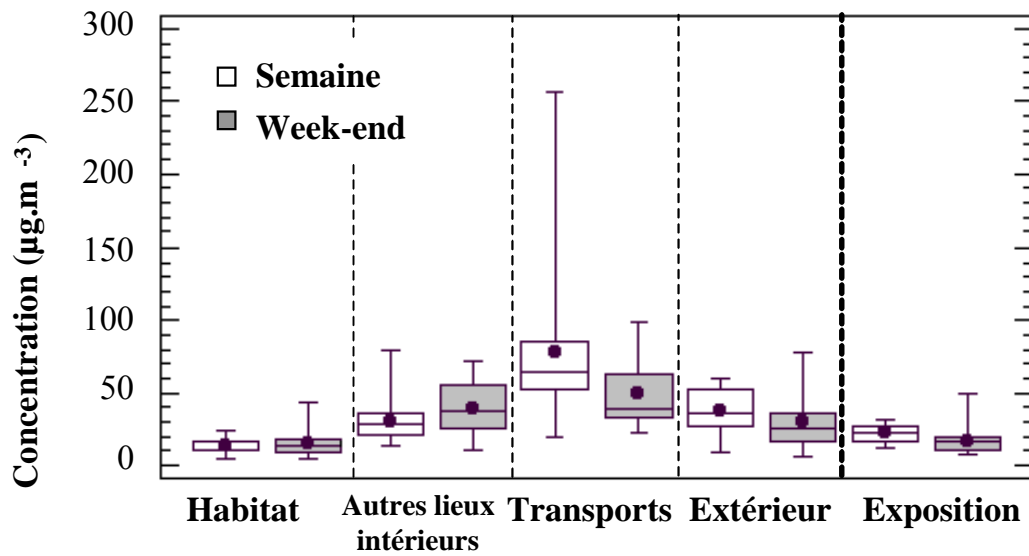


Figure 8 : Concentrations en NO₂ mesurées dans les différents micro-environnements et les expositions durant la période estivale (31 participants).

Tableau 3 : Niveaux moyens, les minima et maxima des concentrations relevées dans les quatre micro-environnements et les expositions en période estivale.

Concentrations dans les différents micro-environnements en période estivale ($\mu\text{g.m}^{-3}$)

Micro-environnement	Habitat		Autres lieux intérieurs		Transports		Extérieur		Exposition	
	Semaine	Week-end	Semaine	Week-end	Semaine	Week-end	Semaine	Week-end	Semaine	Week-end
Moyenne	14	15	29	35	79	49	37	30	22	17
Minimum	5	5	13	10	20	22	9	6	12	8
Maximum	24	44	79	72	256	99	60	78	32	50

3.2 Contributions des différents micro-environnements à l'exposition au dioxyde d'azote

La figure 9 représente les contributions moyennes des quatre micro-environnements à l'exposition, calculées selon l'équation présentée suivante :

$$\text{Contribution du micro - environnement } j \text{ (en \%)} = \frac{(t_j \times C_j)}{\sum_i (t_i \times C_i)} \times 100$$

Bien que les niveaux de concentration soient relativement faibles dans les micro-environnements intérieurs (« habitat » et « autres lieux intérieurs »), ces derniers contribuent à près de 80 % à l'exposition. Ce pourcentage varie peu d'une période à l'autre. L'exposition au NO₂ dépend donc majoritairement des teneurs présentes dans les espaces intérieurs. Pour les deux périodes en semaine, les contributions de l'habitat et des « autres lieux intérieurs » sont assez équivalentes (environ 40 % chacun). En week-end, la réduction de la contribution des « autres lieux intérieurs » (ne représentant que 10 %) est compensée par l'augmentation de la part relative à l'habitat (correspondant à 70-80 %). Les transports ne représentent qu'une faible part de l'exposition (entre 5 et 18 %). Enfin, l'extérieur a une contribution minoritaire (< 5%), à l'exception de la période de week-end en été où sa valeur dépasse 15 %.

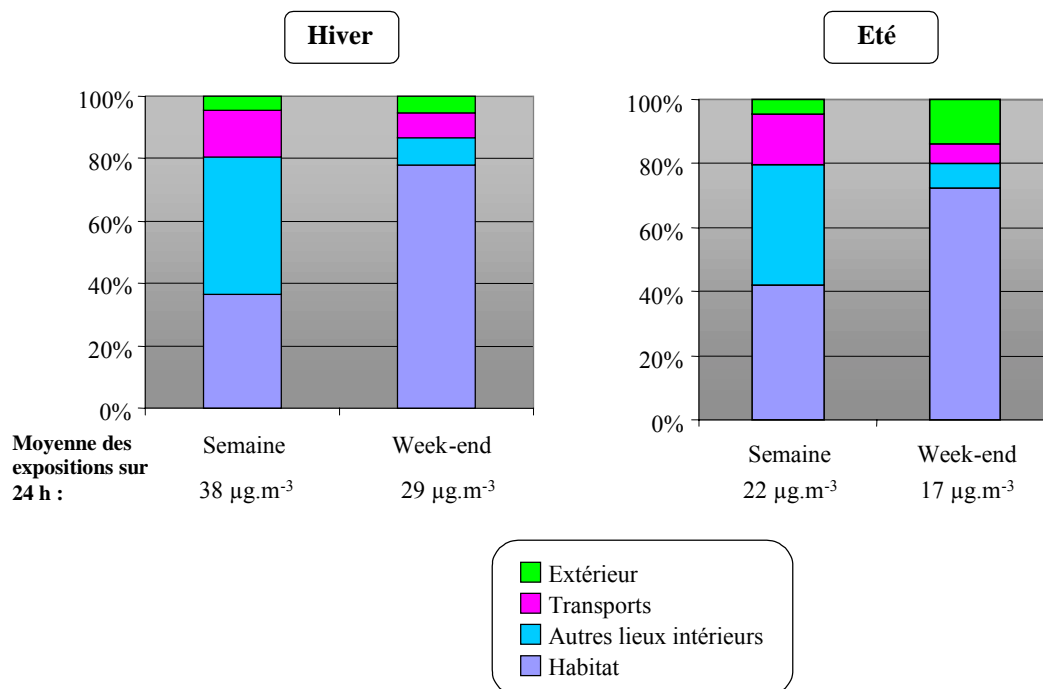


Figure 9 : Contributions moyennes des différents micro-environnements aux expositions des volontaires au dioxyde d'azote.

4 Déterminants des niveaux de concentration relevés dans les différents micro-environnements

Les données de concentrations obtenues dans chaque micro-environnement ont été exploitées à l'aide d'une Analyse des Correspondances Multiples (ACM) en vue d'identifier les déterminants des teneurs relevées. L'ACM est utilisée ici pour mettre en relation les concentrations mesurées et les données (le plus souvent qualitatives) décrivant le lieu et les modes de vie des individus. Les données quantitatives (concentrations relevées) ont été réparties en classes (ou modalités) de concentrations croissantes et de ce fait, transformées en données qualitatives (appartenance à une des classes de concentrations). Un tableau disjonctif complet¹ a ensuite été établi, rassemblant les caractéristiques des volontaires et les modalités des concentrations relevées dans les différents micro-environnements. Ce tableau disjonctif complet peut alors aisément être transformé en tableau des contingences multiples (tableau des occurrences des modalités). Ce tableau constitue la matrice de base en ACM qui sera d'abord transformée dans la métrique du CHI-2 et affectée de plusieurs pondérateurs (matrice X). On cherche à estimer les degrés de dépendance des fréquences des modalités les unes par rapport aux autres (d'où, l'utilisation du CHI-2 comme distance). Mathématiquement, on recherche les valeurs propres et vecteurs propres du produit matriciel entre la matrice transposée de X et X. Les vecteurs propres sont les vecteurs directeurs des axes d'inertie du nuage des modalités. Les valeurs propres représentent l'inertie du nuage expliqué par l'axe considéré (Volle, 1993 ; Jambu, 1999).

Les résultats les plus intéressants ont été obtenus pour les micro-environnements « transports » et « habitat ».

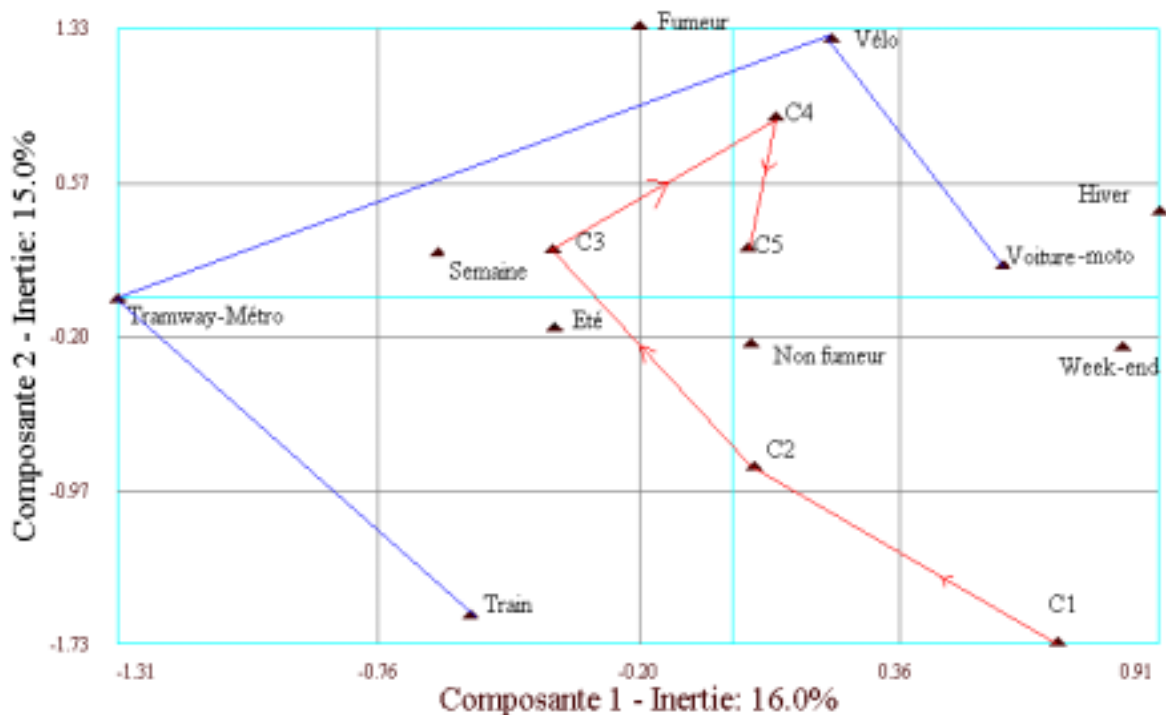
4.1 ACM du micro-environnement « transports »

La figure 10 représente la projection du nuage des points correspondant aux classes de concentration ainsi qu'aux modalités des variables descriptives dans le premier plan factoriel (formé par les deux axes ayant les inerties les plus élevées) pour le micro-environnement « transports ». Les abréviations correspondant aux modalités (réponses au questionnaire, type de jour, de saison...) sont explicitées dans le tableau 4.

Les classes de concentration en NO₂ (C1 à C6) ont été définies de manière à trouver un compromis entre des classes d'effectifs égaux et des classes d'amplitudes égales. Les participants correspondant à la classe C6 au nombre de cinq n'ont pas été pris en compte dans cette analyse. Leur présence rendait difficile l'interprétation des résultats en ACM. Ces valeurs correspondent certainement à des situations atypiques de fortes expositions au dioxyde d'azote dont nous n'arrivons pas à en déterminer les causes avec les informations dont nous disposons .

¹ Un tableau disjonctif complet est un tableau rempli de 0 et de 1 qui regroupe toutes les positions (0 ou 1) des individus vis à vis des modalités des variables. Par exemple si l'individu n°1 a répondu à la question A par l'affirmative, la valeur de la cellule correspondant à la modalité sera 1 et la valeur de la modalité « non » de la même variable sera égale à 0. Ce tableau est disjonctif car deux modalités d'une même variable s'excluent mutuellement et il est complet car à tout individu correspond une et une seule modalité de réponse à une variable.

Représentation des modalités de variables



Echelle des concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

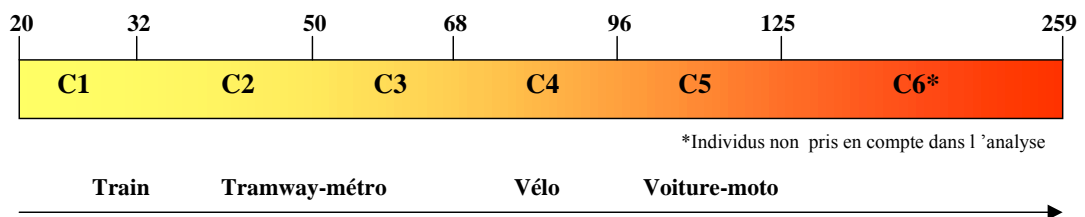


Figure 10 : Projection du nuage de points (modalités des variables) correspondant au micro-environnement « transports » dans le plan principal (1;2).

L'interprétation des résultats peut se faire en analysant les distances entre les modalités des variables. Il est utile de relier les modalités de la variable que l'on analyse (ici, les classes de concentrations en NO_2) par une ligne dans l'ordre croissant des valeurs (cf. ligne rouge sur la figure 10). En reliant les modalités des moyens de transport de la même manière (ligne bleue sur la figure 10), on peut rapprocher un type de transport à une gamme de concentrations. Les autres variables (type de jour, saison, tabagisme) semble contribuer faiblement aux concentrations rencontrées dans les transports. Par exemple, un volontaire utilisant le vélo comme mode de transport sera, d'après notre interprétation de l'ACM, exposé à une concentration en NO_2 se situant entre 68 et 95 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ (modalité C4 sur la figure 10) au cours de ses déplacements. Nous avons ainsi pu classer par ordre croissant les différents moyens de transport suivant les concentrations en dioxyde d'azote auxquelles les individus sont exposés : train, tramway-métro, vélo, voiture-moto. Ce classement est proche de ceux trouvés dans la littérature (Goupil *et al.*, 2000 ; Chau *et al.*, 2002).

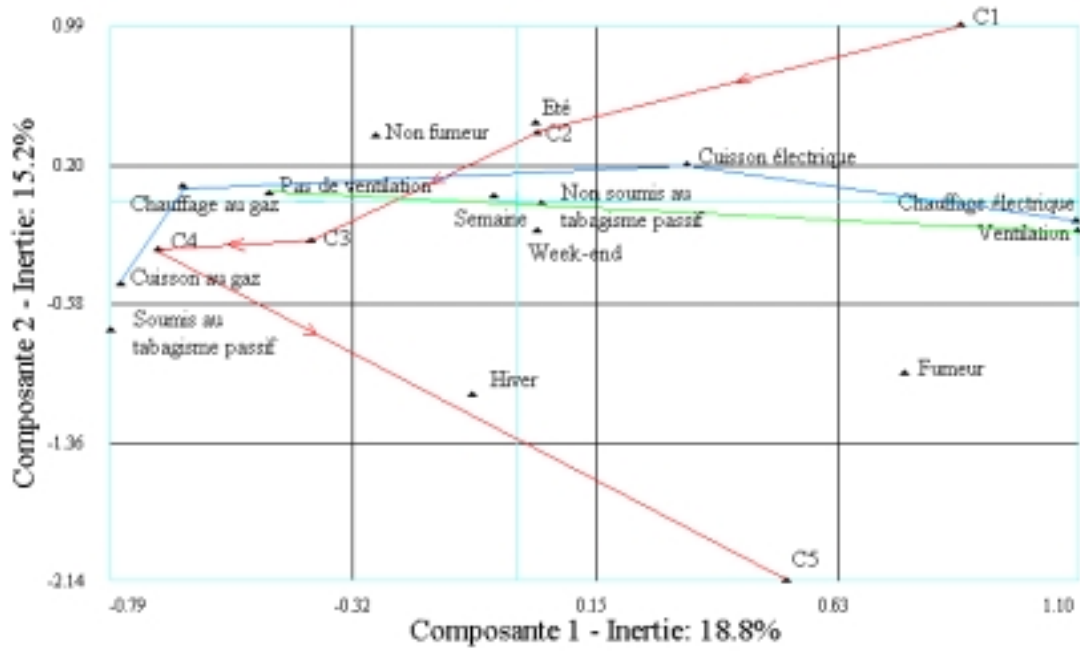
Tableau 4 : Abréviations utilisées pour représenter les modalités des variables dans la figure10.

Variable	Modalités	Abréviations
Mode de déplacement du volontaire	train	Train
	tramway	Tramway-métro
	métro	Tramway-métro
	bicyclette	Vélo
	voiture	Voiture-moto
	moto	Voiture-moto
Type de jour de mesure	période de semaine	Semaine
	période de week-end	Week-end
Type de saison de la campagne de mesures concernée	campagne en période hivernale	Hiver
	campagne en période estivale	Eté
Tabagisme du volontaire	fumeur	Fumeur
	non fumeur	Non fumeur
Concentration mesurée dans le micro-environnement "transports" par le volontaire	de 20 à 31 $\mu\text{g.m}^{-3}$	C1
	de 32 à 49 $\mu\text{g.m}^{-3}$	C2
	de 50 à 67 $\mu\text{g.m}^{-3}$	C3
	de 68 à 95 $\mu\text{g.m}^{-3}$	C4
	de 96 à 125 $\mu\text{g.m}^{-3}$	C5

4.2 ACM du micro-environnement « habitat »

La figure 11 présente la projection du nuage des points correspondant aux classes des concentrations et aux modalités des variables descriptives dans le plan principal pour le micro-environnement « habitat ». Les abréviations utilisées pour les modalités des variables sont explicitées dans le tableau 5. Les individus ayant déclaré utiliser un mode de cuisson mixte et/ou un mode de chauffage autre que le gaz ou l'électricité (fioul) étaient très peu nombreux (respectivement 2 et 3). Les données de ces derniers n'ont donc pas été pris en compte dans l'analyse afin d'éviter de donner un poids trop important à une catégorie d'individus à faible effectif. Les classes de concentrations ont été reliées par une ligne rouge dans l'ordre croissant des modalités. Deux autres faisceaux ont pu être tracés : un faisceau correspondant au type de chauffage et d'appareil de cuisson (en bleu) et un autre correspondant à la présence d'un système de ventilation mécanique dans l'habitation (en vert). Un classement des concentrations mesurées suivant le type de chauffage et le mode de cuisson utilisé a pu être déduit de l'ACM. L'utilisation d'appareils au gaz pour la cuisson ou le chauffage conduit à une augmentation des niveaux de concentration en dioxyde d'azote dans l'habitat. Ce fait a déjà été mis en évidence dans des études antérieures (Palmes *et al.*, 1979 ; Fischer *et al.*, 1986 ; Noy *et al.*, 1990). Notre analyse montre également que la présence d'une ventilation mécanique a pour effet d'abaisser les teneurs en dioxyde d'azote dans le logement (Saintot *et al.*, 2000). La saison revêt également une importance non négligeable. Certaines sources potentielles de dioxyde d'azote sont moins présentes en été. De plus, les niveaux extérieurs en NO₂ durant l'été contribuent à l'abaissement général des concentrations dans les espaces intérieurs. Le jour (en semaine ou en week-end) semble avoir peu d'influence sur la concentration dans l'habitat. Les concentrations mesurées pour un même volontaire dans l'habitat en semaine ou en week-end sont d'ailleurs assez similaires. Le tabagisme contribue aussi à l'augmentation des concentrations dans ce micro-environnement (différence entre les niveaux de concentration de C2-C3 et C5).

Représentation des modalités de variables



Echelle des concentrations ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)

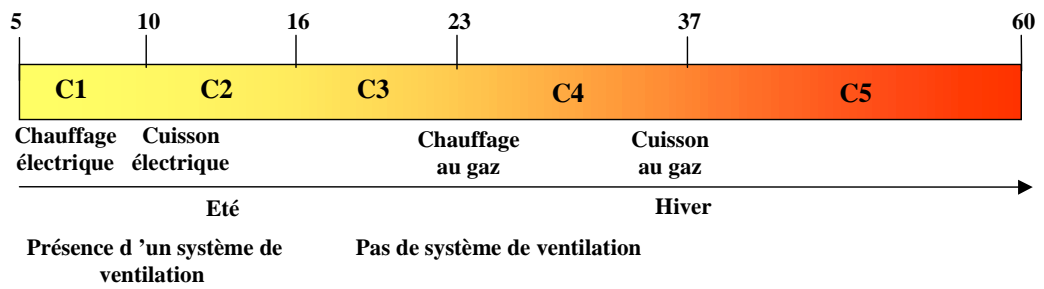


Figure 11 : Projection du nuage de points (modalités des variables) correspondant au micro-environnement « habitat » dans le plan principal.

Tableau 5 : Abréviations utilisées pour représenter les modalités des variables dans la figure11.

Variable	Modalités	Abréviations
Type de chauffage dans le logement du volontaire	gaz	Chauffage et alimentation en eau chaude au gaz
	électricité	Chauffage et alimentation en eau chaude électrique
Type d'appareils de cuisson dans le logement du volontaire	gaz	Cuisson au gaz
	électricité	Cuisson électrique
Présence d'un système de ventilation dans le logement du volontaire	oui	Ventilation
	non	Pas de ventilation
Type de jour de mesure	période de semaine	Semaine
	période de week-end	Week-end
Type de saison de la campagne de mesure concernée	campagne en période hivernale	Hiver
	campagne en période estivale	Eté
Tabagisme du volontaire	fumeur	Fumeur
	non fumeur	Non fumeur
	volontaire régulièrement soumis au tabagisme passif	Soumis au tabagisme passif
	volontaire régulièrement soumis au tabagisme passif	Non soumis au tabagisme passif
Concentration mesurée dans le micro-environnement "habitat" par le volontaire	de 5 à 9 $\mu\text{g.m}^{-3}$	C1
	de 10 à 15 $\mu\text{g.m}^{-3}$	C2
	de 16 à 22 $\mu\text{g.m}^{-3}$	C3
	de 23 à 36 $\mu\text{g.m}^{-3}$	C4
	de 37 à 60 $\mu\text{g.m}^{-3}$	C5

Les analyses des correspondances multiples des concentrations relevées dans les « autres lieux intérieurs » et à l'extérieur sont plus difficilement interprétables. En ce qui concerne le micro-environnement « autres lieux intérieurs », la diversité des lieux fréquentés ainsi que l'absence d'informations descriptives précises n'a pas permis de dégager des tendances en ACM. Les valeurs relevées dans les « autres lieux intérieurs » pour la période de week-end sont en moyenne plus élevées que celles relevées pour la période en semaine. Ceci tend à prouver que les lieux « de loisirs », plus facilement fréquentés au cours des week-ends, recèlent des concentrations supérieures aux lieux de travail ou d'étude. L'hypothèse la plus plausible pour expliquer cette différence est l'influence du tabagisme (actif ou passif) dans les lieux « de loisirs » typiquement fréquentés le week-end (bars, restaurants...).

5 Relations entre les concentrations mesurées dans l'habitat et les valeurs mesurées par les stations fixes du Réseau de Surveillance de la Qualité de l'Air

Des mesures de concentrations en NO₂ sur différentes stations fixes de l'agglomération lilloise durant les campagnes d'exposition ont été fournies par le réseau de surveillance de la qualité de l'air de Lille (AREMA LM). Nous avons tenté de relier ces concentrations aux teneurs obtenues dans les habitats des participants.

L'estimation de la concentration à l'extérieur pour chaque période d'échantillonnage a été réalisée de deux manières différentes :

- moyenne de la concentration mesurée par la station du réseau AREMA-LM la plus proche du logement du volontaire sur le temps de présence du volontaire dans le micro-environnement habitat,
- moyenne de la concentration mesurée par la station représentative de la zone géographique dans laquelle se situe le logement du volontaire sur le temps de présence du volontaire dans le micro-environnement habitat. La station la plus représentative a été choisie d'après l'étude réalisée par Perdrix *et al.* (2002) (cf. annexe 1).

Les moyennes des teneurs ambiantes en NO₂ sur le temps de présence du volontaire dans son habitat calculées suivant ces deux méthodes ont été comparées aux teneurs mesurées dans l'habitat. Pour l'analyse statistique, une distinction entre les logements avec et sans source intérieure identifiée de dioxyde d'azote (chauffage, cuisson des aliments) a été réalisée.

La seule corrélation satisfaisante a été obtenue entre la moyenne des concentrations de la station représentative de la zone géographique de l'habitat et la concentration mesurée dans les logements sans source identifiée de dioxyde d'azote pour la campagne estivale uniquement.

Les autres comparaisons ne montrent aucun lien significatif quelle que soit la méthodologie utilisée. La figure 12 regroupe les différentes régressions linéaires réalisées. Cela montre qu'il est très difficile d'estimer les concentrations en dioxyde d'azote présentes dans l'habitat à partir de mesures réalisées à l'extérieur. Des données précises sur le logement (taux d'échange de l'air, volume d'espace intérieur, impact des différentes sources intérieures) sont en effet incontournables pour estimer correctement les concentrations dans l'habitat. Ces données sont, pour certaines, complexes à obtenir et dépendent, de surcroît, du comportement des habitants. Le lien significatif entre les valeurs mesurées dans les habitats sans source intérieure de dioxyde d'azote et les teneurs ambiantes en été montre que, dans ce cas de figure, la concentration à l'extérieur devient le principal déterminant de la teneur en dioxyde d'azote dans l'habitat. Alm *et al.* (1998) avaient déjà montré que l'exposition au NO₂ était mieux corrélée aux teneurs extérieures en été.

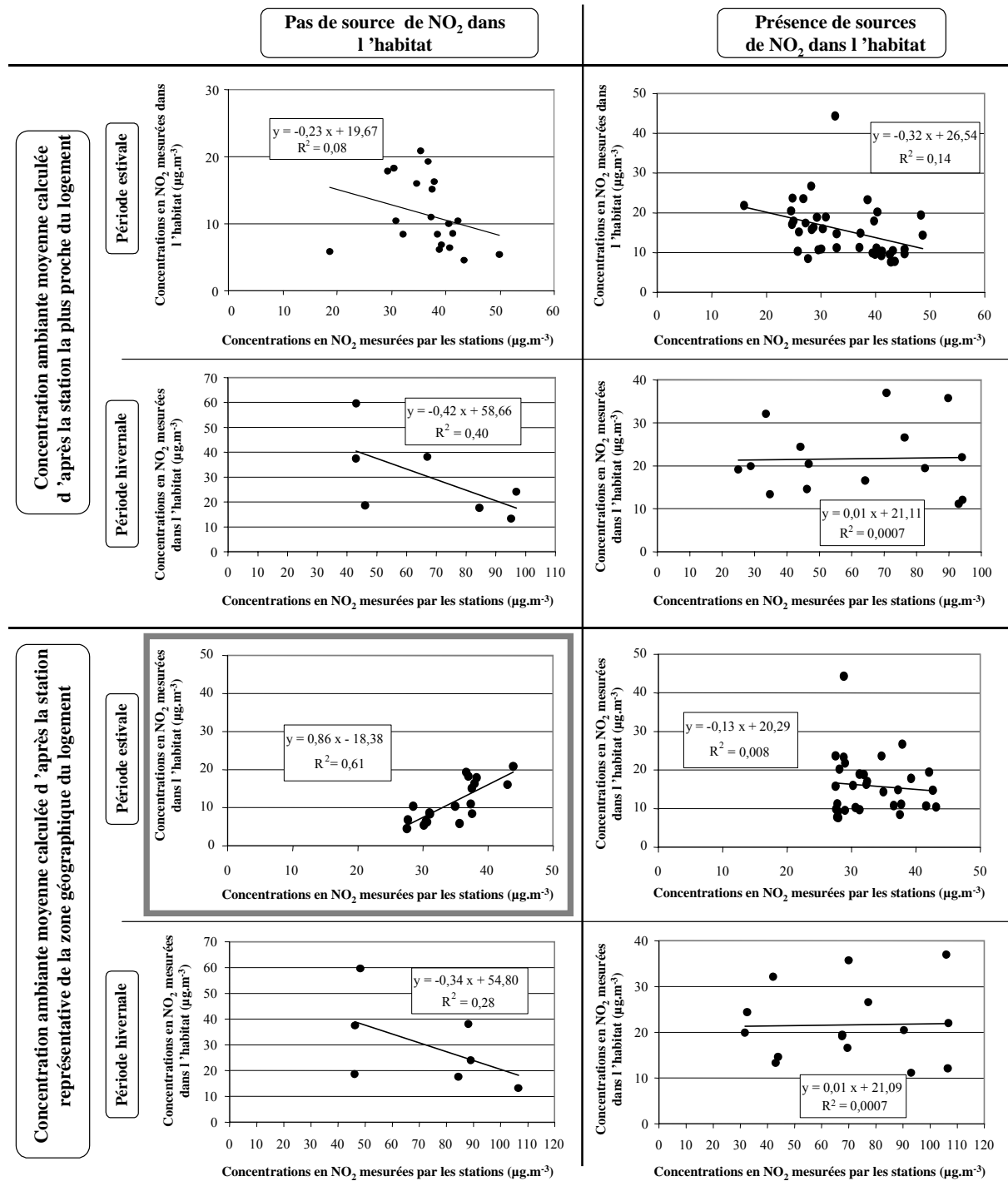


Figure 12 : Comparaisons réalisées entre les teneurs ambiantes en dioxyde d'azote mesurées par le réseau de surveillance de la qualité de l'air de l'agglomération lilloise et les concentrations enregistrées pour le micro-environnement « habitat ».

Conclusions

Cette étude apporte une série d'informations relatives à l'exposition des personnes au NO₂ :

- les niveaux de concentration les plus élevés ont été relevés dans le micro-environnement « transports » et plus particulièrement lors des déplacements en voiture. Les niveaux d'exposition rencontrés dans la catégorie « autres lieux intérieurs » sont significativement plus élevés que ceux relevés dans l'habitat.
- l'exposition journalière est largement dominée par la contribution des micro-environnements intérieurs. Pour ce polluant, les teneurs présentes dans les espaces intérieurs donnent une assez bonne représentation de l'exposition.
- les déterminants des niveaux d'exposition dans deux micro-environnements : « habitat » et « transports » ont pu être mis en évidence. Les niveaux de concentrations auxquels un individu est soumis lors de ses déplacements sont en grande partie expliqués par le mode de transport utilisé. Un classement par ordre croissant des niveaux de concentrations relevés suivant les différents moyens de transport, a pu être établi: train, tramway-métro, vélo, voiture-moto. Pour « l'habitat », la présence d'appareils au gaz pour la cuisson et/ou le chauffage conduit à une augmentation des teneurs dans ce micro-environnement. A l'inverse, la présence d'une ventilation mécanique a pour effet d'abaisser nettement les teneurs dans le logement. Un classement des concentrations relevées suivant les caractéristiques de l'habitat a été réalisé.
- Les teneurs présentes dans les logements sont peu reliées aux concentrations mesurées dans les stations du réseau de surveillance de l'agglomération. L'approche qui consiste à évaluer les teneurs dans l'air intérieur et des niveaux d'exposition à partir des mesures réalisées à l'extérieur reste délicate à mener. Des mesures dans certains lieux de vie intérieurs et la connaissance approfondie des environnements intérieurs apparaissent incontournables dans ce type d'évaluation.

Références bibliographiques

Aliaga, C., Les relations au tabac sont multiples. *Brochure de l'INSEE*, 2002, n°852, 4 p.

Alm S., Mukala K., Pasanen P. et al., Personal NO₂ exposures of preschool children in Helsinki. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology*, **1998**, Vol. 8, pp 79-100.

Chao C.Y.H. et Law A., Study of personal exposure to nitrogen dioxide using passive samplers. *Building and Environment*, **2000**, Vol. 35, pp. 545-553.

Chau C.K., Tu E.Y., Chan D.W.T. et al., Estimating the total exposure to air pollutants for different population age groups in Hong Kong. *Environment International*, **2002**, Vol. 27, pp. 617-630.

Coursimault A., Delaunay C., Goupil G. et al., Evaluation de l'exposition des citoyens aux polluants d'origine automobile au cours de leurs déplacements dans l'agglomération parisienne. *Rapport du programme PRIMEQUAL*, Mai **1998**, 120 p.

Crump D.R., Bland B.H., Mann H.S. et al., Personal exposure to air pollutants in Hertfordshire, England. In *Indoor Air '99*, **1999**.

Cyrys J., Heinrich J., Richter, K. et al., Sources and concentrations of indoor nitrogen dioxide in Hamburg (West Germany) and Erfurt (East Germany). *The Science of the Total Environment*, **2000**, Vol. 250, pp. 51-62.

Fischer P., Brunekreef B. et Boleij J.S.M., Indoor NO₂ pollution and personal exposure to NO₂ in two areas

with different outdoor NO₂ pollution. *Environmental monitoring and assessment*, **1986**, Vol.6, pp. 221-229.

Goupil G., Coursimault A., Delaunay, C. et al., Evaluation de l'exposition des citoyens aux polluants d'origine automobile au cours de leurs déplacements dans l'agglomération parisienne. In *9th International Symposium "Transport and Air Pollution"*: Avignon, France, **2000**, pp 325-330.

Jambu M., Méthodes de base de l'analyse des données, **1999**, Ed. Eyrolles, Paris, France, 405 p.

Kousa A., Monn C., Rotko T. et al., Personal exposure to NO₂ in the EXPOLIS-study: relation to residential indoor, outdoor and workplace concentrations in Basel, Helsinki and Prague, *Atmospheric Environment*, **2001**, Vol. 35, pp. 3405-3412.

Linaker C.H., Chauhan A.J., Inskip H. et al., Distribution and determinants of personal exposure to nitrogen dioxide in school children. *Occupational and Environmental medicine*, **1996**, Vol.53, pp. 200-203.

Monn C., Brandli O., Schindler C. et al., Personal exposure to nitrogen dioxide in Switzerland. *The Science of the Total Environment*, **1998**, Vol. 215, pp 243-251.

Noy D., Brunekreef B., Boleij J.S.M et al., The assessment of personal exposure to nitrogen dioxide in epidemiological studies. *Atmospheric Environment*, **1990**, Vol. 24A, pp. 2903-2909.

Palmes, E.D., Tomczyk, C. et March A.W., Relationship of indoor air NO₂ concentrations to use of unvented gas appliances. *Journal of the Air Pollution Control Association*, **1979**, Vol. 29, pp. 392-393.

Perdrix E., Fourche B. et Plaisance H., Using geostatistics to assess the area of spatial representativity of air quality monitoring stations. In 4th European Conference on Geostatistics for Environmental Applications, Barcelone, Espagne, 27-29 novembre **2002**.

Raaschou-Nielsen O., Skov H., Lohse N. et al., Front-door concentrations and personal exposures of danish children to nitrogen dioxide. *Environmental Health Perspectives*, **1997**, Vol. 105, pp 964-970.

Saintot M., Bernard N., Astre C., et al., 2000 In Derbez M., Mosqueron L. et Nédelec V., Quelles sont les expositions humaines à la pollution atmosphérique? Synthèse d'études Primequal –Predit, 2001, Ed. La Documentation Française, 60 p.

Schwab M., Colome S.D., Spengler J.D. et al., Activity patterns applied to pollutant exposure assessment: data from a personal monitoring study in Los Angeles. *Toxicology and Industrial Health*, **1990**, Vol. 6, pp. 517-532.

Spengler J., Schwab M., Ryan P.B. et al., Personal exposure to nitrogen dioxide in the Los Angeles Basin. *Journal of Air Waste Management Association*, **1994**, Vol. 44, pp. 39-47.

Van Wijnen J. H., Verhoeff A., Jans H.W.A. et al., The exposure of cyclists, car drivers and pedestrians to traffic-related air pollutants. *International archives of environmental Health*, **1995**, Vol. 67, pp 187 à 193.

Volle M., Analyse des données, **1993**, Ed. Economica, Paris, France, 324 p.

IV.3 Qualité de l'air intérieur et COV

En liaison avec la création de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur (OQAI), le département a engagé un projet de recherche actuellement en cours, portant sur le développement et la qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour la mesure des Composés Organiques Volatils (COV) dans l'air intérieur. Ce projet bénéficie du soutien de l'ADEME et du CSTB, organisme coordinateur des actions de l'OQAI, au travers du financement d'une bourse de thèse de Anne Pennequin, élève-chercheur au département depuis octobre 2001. La première partie des travaux portant sur la mesure des BTEX a fait l'objet d'un projet de recherche financé dans l'axe « air » du Contrat de Plan Etat-Région 2001-2002. La deuxième partie de ces travaux, portant sur la mesure des éthers de glycol dans l'air intérieur, a été retenu au dernier programme de recherche PRIMEQUAL II du Ministère de l'Environnement.

IV.3.1 Quelques éléments bibliographiques sur les COV présents dans l'air intérieur

Plus de 350 COV ont été mesurés dans l'air intérieur à des teneurs dépassant 1ppb (Brooks *et al.*, 1991). La variété des COV est beaucoup plus importante et les niveaux rencontrés généralement plus élevés à l'intérieur qu'à l'extérieur (Wallace *et al.*, 1991). Une campagne de mesures de grande envergure a été menée dans le cadre du programme Life-MACBETH, dans six villes européennes : Rouen (France), Copenhague (Danemark), Athènes (Grèce), Murcie (Espagne), Padoue (Italie) et Anvers (Belgique). L'objectif visé était d'évaluer l'exposition des citoyens au benzène en effectuant à la fois des mesures d'exposition et des mesures en site fixe en milieu urbain et à l'intérieur des habitats (Cocheo *et al.*, 2000). Les résultats ont montré que l'exposition à l'intérieur était en moyenne 1,7 fois plus élevée que les niveaux trouvés en milieu urbain, ce rapport variant de 1 à Athènes à 2,8 à Rouen.

Les niveaux enregistrés dans les habitats étaient en moyenne 1,5 fois supérieurs à ceux trouvés à l'extérieur. Ce ratio Intérieur/Extérieur est de plus de 2 pour les villes du nord de l'Europe (Anvers et Rouen), alors qu'il est inférieur à 1 pour les villes du sud (Padoue et Athènes). Des matériaux de décoration (linoléum, moquettes,...) plus fréquemment utilisés dans les habitats du nord de l'Europe ont été mis en cause. Ces résultats mettent également en

lumière la difficulté d'obtenir une juste évaluation de l'exposition des personnes au benzène à partir uniquement de mesures fixes.

Des fortes teneurs en COV sont généralement rencontrées dans des bâtiments nouvellement construits ou dans ceux ayant fait l'objet de récents travaux de rénovation (Wieslander *et al.*, 1997). Par exemple, Wallace *et al.* (1991) trouvent des concentrations en décane augmentées d'un facteur 100 (de 2,9 à 290 $\mu\text{g}/\text{m}^3$) après l'application de peinture et l'utilisation de solvants. En règle générale, l'intensité des émissions de COV contenus dans les produits de construction ou d'entretien décroît avec le temps après la mise en œuvre des produits (Wieslander *et al.*, 1997). Cette décroissance varie de quelques heures à plusieurs mois voire plusieurs années selon la nature du composé émis et le type de produit émetteur. L'intensité des émissions peut être élevée lors de l'utilisation du produit et diminuer ensuite très rapidement, ce qui provoque dans l'air intérieur un pic de concentration. A l'inverse, les émissions peuvent être faibles mais prolongées, ce qui conduit à une rémanence de ces substances dans l'air intérieur. Ce dernier mode de contamination est tenu responsable d'un nombre important de cas de SBM (Syndrome des Bâtiments Malades), ce qui est démontré notamment dans l'étude danoise réalisée par Valbjorn et Skov (1987).

Les composés présents dans l'air extérieur pénètrent par les systèmes de ventilation et contribuent à augmenter les niveaux de concentration de certains COV dans l'air intérieur. Ilgen *et al.* (2001) montrent notamment que l'influence du trafic automobile sur les concentrations en BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène et Xylènes) est significative dans les habitations situées à proximité de voies à forte circulation. Le garage en connexion directe avec les pièces de l'habitation, le stockage de solvants et de matériaux de bricolage (peintures, colles, bois aggloméré,...) dans une maison conduisent à une augmentation notable des niveaux de COV dans l'air intérieur (Ashmore et Loth, 1994 ; Ilgen *et al.*, 2001b).

Une forte hétérogénéité des teneurs en COV existe au sein même d'une habitation, en raison notamment de la fréquence et de la spécificité de l'entretien des pièces. Une campagne de mesures réalisée dans 179 maisons en Angleterre a enregistré des teneurs moyennes exprimées en COV totaux de 200 à 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (Brown et Crump, 1996). Une concentration maximum de 11401 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ fut trouvée dans un salon. Les teneurs moyennes les plus élevées sont enregistrées dans les chambres principales et les moins élevées dans les chambres secondaires. Des résultats similaires ont été reportés dans différentes études menées au

Danemark (Wolkoff *et al.*, 1991), en Allemagne (Adlkofer *et al.*, 1993) et aux Etats-Unis (Hartwell *et al.*, 1987).

Les mesures de COV réalisées dans les espaces intérieurs peuvent donner une indication inexacte de l'exposition des personnes (Rodes *et al.*, 1991). Ce fait a été observé par Wallace (1991) lors de mesures individuelles d'exposition à 25 COV réalisées sur 51 habitants de Los Angeles. Alors que les maxima de concentrations dans les habitations se situaient entre 10 et 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, les expositions maximales allaient de 100 à 1000 $\mu\text{g}/\text{m}^3$. Ce phénomène, connu sous le nom de « personal cloud effect » (Furtaw *et al.*, 1996), est lié au fait que les individus vivent souvent très près des sources d'émissions et peuvent être aussi soumis à des composés émis sur la personne elle-même (cosmétiques, vêtements, ...).

L'ensemble de ces considérations met en lumière la grande diversité de typologie des bâtiments et souligne la difficulté de définir une stratégie d'échantillonnage dans l'air intérieur (où, quand et comment échantillonner? et quels polluants?). Il est clair que la démarche doit s'appuyer sur des informations relatives à l'habitat et aux activités des personnes. Dans un espace intérieur, plusieurs points d'échantillonnage doivent être instrumentés avec des systèmes de mesure simples pour estimer les niveaux de contamination. De plus, les mesures doivent porter sur un maximum de composés présents dans «le cocktail atmosphérique» auquel est soumis une personne.

Pour certaines familles de composés utilisés à grande échelle dans des produits de consommation, nous avons peu de connaissances sur les teneurs et leur durée de vie dans les espaces intérieurs. C'est le cas des Ethers de glycol (Eg). Du fait de leur propriété amphiphile (solubles à la fois dans l'eau et dans les solvants organiques), ils entrent dans la composition de produits dits « à l'eau » comme les peintures, les encres, les produits de nettoyage, les cosmétiques... La publication de travaux montrant la toxicité de ces composés (effets sur la reproduction, sur le développement embryofœtal et sur l'hémolyse du sang) a eu pour conséquence de limiter l'utilisation des quatre éthers de glycol les plus dangereux qui appartiennent au groupe 1a (le méthylglycol, l'éthylglycol, l'acétate de méthylglycol et l'acétate d'éthylglycol). Depuis l'arrêté du 7 août 1997 (Journal Officiel de la République Française du 17/08/1997), les produits grand public ne doivent pas contenir plus de 0,5 % de ces quatre éthers de glycol. Une décision prise par l'Agence Française de Sécurité Sanitaire des Produits de Santé (AFSSAPS) interdit leur utilisation dans les cosmétiques et les médicaments depuis le 24 août 1999 (Journal Officiel de la République Française du

1/09/1999). Néanmoins, plus d'une dizaine d'éthers de glycol également toxiques appartenant aux groupes 1b et 2 (comme le diméthyl glycol, le butyl glycol,...) ne font l'objet d'aucune limitation d'utilisation.

Plusieurs cas de malformations congénitales d'enfants ont été signalés récemment aux Etats-Unis et en France, suite à l'exposition professionnelle des mères au méthylglycol et à l'éthylglycol, confirmant la dangerosité de ces composés.

Si les risques dans le milieu professionnel commencent à être bien cernés, les conséquences sanitaires de l'utilisation de ces composés dans le cadre domestique sont encore méconnues. Il est à noter que les éthers de glycol les plus toxiques sont également les plus volatils et que leur taux de pénétration pulmonaire par inhalation peut atteindre plus de 76 % (Cicoella, 2000). Bien que la pénétration cutanée soit reconnue comme la principale voie d'introduction de ces composés dans l'organisme, la voie pulmonaire ne semble pas être à négliger. Très peu de données existent sur les teneurs de ces substances et sur leur durée de vie dans les environnements intérieurs. Les résultats d'analyse publiés récemment par le magazine *Que Choisir* (2001) font état de teneurs élevées en éthers de glycol dans les habitations. Ainsi, une concentration en méthylglycol de $239 \mu\text{g}/\text{m}^3$ a même été observée dans une maison suspectée d'avoir été contaminée par des produits d'entretien. Il apparaît nécessaire d'étendre ce type d'investigation à un nombre important de sites de manière à avoir une vue d'ensemble de la présence des Eg dans les espaces intérieurs. Cet objectif pourra être atteint avec la campagne de mesures sur 720 sites prévues par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur en 2003.

IV.3.2 Techniques d'échantillonnage passif des COV

Dans les méthodes passives existantes, les composés organiques volatils sont échantillonnés par adsorption sur un support solide (charbon actif ou autres adsorbants) placé dans un dispositif pouvant présenter différentes géométries : tube axial (Perkin-Elmer), badges (INRS, IVL, Ogawa) ou tube à échantillonnage radial (Radiello). Les composés piégés sont ensuite désorbés et analysés à l'aide d'un chromatographe en phase gazeuse (CPG) équipés d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) ou d'un spectromètre de masse (SM). La désorption peut se faire de deux manières: soit par une extraction solide-liquide à l'aide d'une solvant (généralement du CS_2), soit par une désorption thermique (chauffage de la cartouche

d'adsorbant sous un flux de gaz inerte).

Le tube Radiello marque une innovation importante dans le domaine de l'échantillonnage passif. La technique développée par Cocheo (1996) pour la mesure des COV présente trois avantages principaux :

- l'échantillonneur est radial, la surface de contact avec l'air est de 360° sur toute la longueur du tube. De ce fait, le tube Radiello présente des débits d'échantillonnage élevés (quelques dizaines de cm^3/min) et peut donc être utilisé sur des durées d'exposition courtes,
- l'échantillonneur est doté d'une membrane poreuse qui a pour fonction d'isoler la zone où se produit la diffusion et le piégeage du composé, de tout mouvement d'air. La sensibilité de l'échantillonneur vis-à-vis du vent est plus faible qu'un système passif « ouvert », comme le tube de Palmes. La membrane doit, en théorie, être inerte vis-à-vis du composé à échantillonner. Ce point peut s'avérer être un obstacle à l'utilisation du tube Radiello pour le prélèvement de certains composés (notamment polaires ou très réactifs) .
- la cartouche contenant l'adsorbant peut être directement thermodésorbée par des systèmes classiques de type ATD 400 ou Turbomatrix de la société Perkin Elmer. Ce mode de désorption permet d'une part, d'injecter dans le chromatographe la totalité des masses de composés piégés sur la cartouche et d'autre part, de s'affranchir des problèmes analytiques liés à la présence d'un solvant en forte quantité dans l'échantillon.

Décrivons dans le détail le tube Radiello utilisé pour la mesure des COV et adapté à la thermodésorption. Il est constitué d'une membrane poreuse en polyéthylène (code 120-2), dans laquelle une cartouche (code 145) contenant du Carbograph 4 (adsorbant) est insérée. Les principales caractéristiques géométriques de ce tube sont reportées sur la figure 26. Au cours de l'échantillonnage, un gradient de concentration va s'établir entre l'air entourant le tube (où $C=C_{\text{air}}$) et la surface de piégeage de la cartouche (où $C=0$). Les composés vont diffuser naturellement à travers la membrane poreuse de la zone la plus concentrée en composés (air ambiant) vers la surface de l'adsorbant où ils sont captés et accumulés. Les caractéristiques de la membrane (porosité et épaisseur) vont conditionner le flux de composés arrivant sur l'adsorbant. Elle a comme fonction principale de limiter l'effet du vent sur l'échantillonnage en imposant un parcours de diffusion "tortueux" (à travers les pores de la membrane) qui entraînerait une sensibilité réduite aux mouvements de l'air se produisant sur la surface externe de la membrane.

Le tube Radiello est vissé sur une plaque d'appui pour la phase d'exposition dans l'air ambiant.

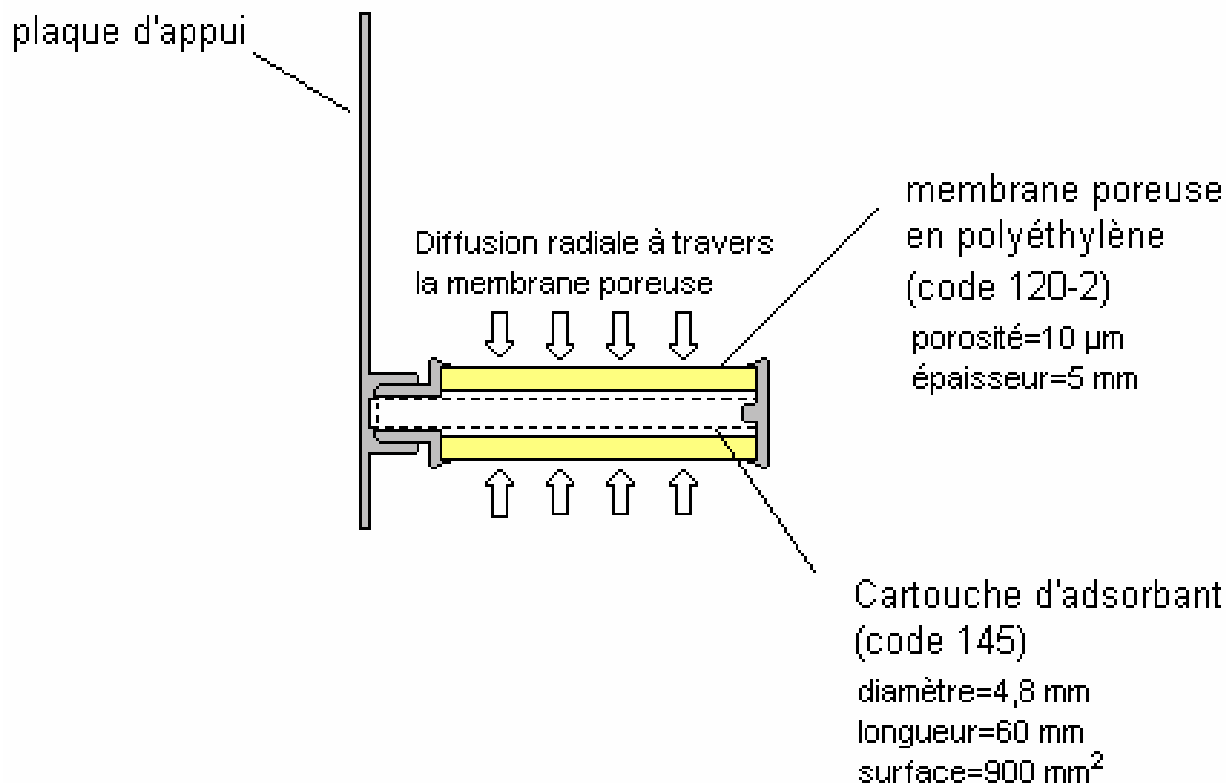


Figure 26. Schéma du tube passif Radiello utilisé pour la mesure des COV et adapté à la thermodésorption.

Le carbographe 4, l'adsorbant contenu dans la cartouche, est un noir de carbone graphitisé obtenu par deux traitements thermiques de matériaux naturels (comme la coque de noix de coco), l'un entre 700 et 1700°C pour fabriquer du noir de carbone et l'autre entre 1700 et 3000°C sous atmosphère inerte pour rendre la structure de l'adsorbant proche de celle du graphite (Ottaviani *et al.*, 2002). La littérature sur ce sujet (Ottaviani *et al.*, 2002 ; Crescenzi *et al.*, 1996 ; Brancaloni *et al.*, 1999) mentionne que la surface du noir de carbone graphitisé est quasiment dépourvue de micropores (de rayon inférieur à 20 Å⁰) et de fonctions de surface. La lente diminution de la température après le 2^{ème} traitement thermique sous atmosphère inerte a

limité la formation de groupements oxydés (de type phénol, acide carboxylique, quinones,...) sur la surface de l'adsorbant et créé un matériau de structure homogène sans micropores.

Les principales propriétés du noir de carbone graphitisé sont: une inactivité chimique, une bonne résistance thermique et mécanique, une hydrophobicité, une macroporosité, une non spécificité de l'adsorption (physisorption), une surface spécifique importante et une bonne homogénéité de structure.

La capacité de ce matériau à retenir l'eau est faible. L'adsorption des COV visés sera donc peu affectée par l'eau contenue dans l'air. Compte tenu du peu de fonctions de surface présentes sur ce matériau, le processus de rétention principal sera l'adsorption physique. Elle met en jeu des forces de type Van der Waals. Ce processus est réversible et va préférentiellement concerner les molécules peu ou pas polaires. L'efficacité de piégeage sera proche de 100%, seulement pour un nombre limité de composés.

La surface spécifique du carbograph 4 est élevée. Nous l'avons estimée à $129 \pm 1 \text{ m}^2/\text{g}$, à l'aide d'un analyseur ASAP (Accelerated Surface Area and Porosimetry) Micrometrics 2010. Une surface spécifique importante permet d'augmenter de manière sensible la capacité d'adsorption du matériau et donc de limiter les pertes de composés au cours de l'échantillonnage, liées au caractère réversible du phénomène d'adsorption.

Les débits d'échantillonnage du tube Radiello pour les COV sont déterminés à partir de l'équation générale, dérivée de la 1^{ère} loi de Fick, qui s'applique à tout type d'échantillonneur passif :

$$D_{\text{éch}} = \frac{(m_{\text{éch}} - m_{\text{blanc}}) \times 10^3}{C \times t} \quad [32]$$

$D_{\text{éch}}$: débit d'échantillonnage du capteur passif pour le composé visé ($\text{cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$),

$m_{\text{éch}}$: masse de composé présente sur la cartouche exposée (ng),

m_{blanc} : masse de composé présente sur une cartouche non exposée (ng),

C : concentration du composé dans l'air pendant l'exposition ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$),

t : durée du prélèvement (min).

Le débit d'échantillonnage $D_{\text{éch}}$ est dépendant du coefficient de diffusion du composé dans l'air (grandeur traduisant la capacité du composé à diffuser dans l'air) et de la géométrie du capteur passif utilisé (longueur du parcours de diffusion et surface d'échantillonnage).

IV.3.3 Travaux en cours sur l'échantillonnage passif des COV dans l'air intérieur

IV.3.3.1 Objectif général

Les objectifs de notre programme portent sur le développement et la qualification d'une méthode d'échantillonnage passif adaptée aux mesures de COV dans l'air intérieur. Les composés visés en priorité dans ces travaux seront : les BTEX et quatre éthers de glycol du groupe 1a, considérés comme étant les plus dangereux pour l'homme (le méthylglycol, l'éthylglycol, l'acétate de méthylglycol et l'acétate d'éthylglycol). L'évaluation de cette méthode, basée sur un prélèvement à l'aide du tube à diffusion Radiello, sera menée au travers d'essais en chambre d'exposition (sous atmosphère contrôlée) et sur site (dans l'air intérieur). Les performances de la méthode, incluant les conditions de conservation des échantillons avant et après exposition, les paramètres de sensibilité (limites de détection et débits d'échantillonnage), ainsi que les incertitudes de mesures, seront déterminées. Les effets spécifiques à l'échantillonnage passif de certains paramètres (vitesse de déplacement de l'air, température, humidité de l'air, dose d'exposition, durée de prélèvement, les phénomènes de désorption au cours de l'échantillonnage et d'adsorption compétitive) seront examinés dans le détail au cours de ce programme de tests.

Des premières mesures seront ensuite réalisées avec cette méthode dans un groupe ciblé d'habitations présentant des niveaux élevés pour ces composés, sélectionnées sur la base des résultats obtenus par l'Observatoire lors de la campagne de mesures 2003. L'objectif de cette série de mesures est d'apporter des éléments sur la méthodologie à employer pour obtenir une juste évaluation des teneurs de ces composés dans les habitations, la variabilité spatiale des concentrations au sein d'un même logement et les niveaux d'exposition des personnes. La méthode d'échantillonnage passif validée dans cette étude pourra être intégrée au dispositif de mesures mis en place dans le cadre de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur. Le but étant de contribuer, au travers de ces travaux, à l'amélioration de la qualité des mesures réalisées et de proposer des solutions pour la métrologie de composés encore peu étudiés à ce jour.

IV.3.3.2 Programme des travaux

L'étude débutera par la mise au point de l'analyse des COV en chromatographie. Pour cela, le système Perkin Elmer, utilisé par notre laboratoire pour l'analyse en continu de 31 COV dans l'air, sera adapté à l'analyse des cartouches Radiello. Différents paramètres seront optimisés: les conditions de thermodésorption, l'optimisation de la composition du piège de préconcentration et du débit de fuite avant injection, le choix de la colonne capillaire et de la programmation de température, l'identification et la quantification des composés à l'aide d'un détecteur à ionisation de flamme et d'un spectromètre de masse couplés au chromatographe. Cette dernière technique devrait permettre de favoriser la sélectivité au travers de l'utilisation d'ions spécifiques, d'abaisser les limites de détection et de lever d'éventuels cas de coélution.

La seconde phase consistera à mettre au point un système de génération/dilution de gaz pour créer les mélanges gazeux de COV qui seront introduits dans la chambre d'exposition.

Un suivi des concentrations en COV dans la chambre d'exposition sera réalisé à l'aide d'un analyseur on-line ou de prélèvements ponctuels sur cartouches. Cette méthode «active» sera préalablement validée, elle fournira les valeurs de concentration qui serviront de référence pour les mesures réalisées à l'aide des échantillonneurs passifs.

Concernant le programme des essais en chambre d'exposition, il suivra les prescriptions contenues dans le projet de norme européenne prEN 13528-1 (1999), définissant les paramètres à analyser pour la qualification d'un échantillonneur passif. Elle implique que ces paramètres testés soient dans des limites spécifiées dans ce projet de norme. Les paramètres qui seront évalués sont:

- la réponse des blancs (détermination des limites de détection),
- l'efficacité de désorption,
- le débit d'échantillonnage,
- les effets du temps d'exposition et du niveau de concentration (test du degré de saturation du capteur),
- les durées de conservation de l'échantillonneur avant et après l'exposition,
- les phénomènes de désorption du composé au cours de l'échantillonnage et d'adsorption compétitive,

- les effets de la vitesse de déplacement de l'air, de l'humidité et de la température dans les conditions rencontrées dans l'air intérieur,
- la modélisation du débit d'échantillonnage comme fonction des facteurs environnementaux influents et le calcul des incertitudes des mesures à partir des résultats de l'ensemble des essais en chambre d'exposition.

La méthode d'échantillonnage passif sera ensuite testée en effectuant des mesures dans l'air intérieur. Les réponses du tube Radiello seront comparées aux mesures obtenues par la méthode « active » mise en parallèle. Les résultats de ces comparaisons permettront d'estimer les incertitudes de mesures évaluées selon la norme ISO 13752 (1998).

Des mesures seront ensuite réalisées dans quelques logements parmi les 720 lieux de vie retenus par l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur. Les sites à échantillonner seront sélectionnés sur la base des premiers résultats obtenus par l'Observatoire lors de la campagne de mesures 2003. Des mesures « fixes » dans toutes les pièces de l'habitation et des mesures individuelles d'exposition sur les résidents seront simultanément réalisées. Les données obtenues permettront d'apporter des informations sur la répartition spatiale des concentrations observées dans les pièces d'un même logement et sur les sources d'émissions responsables de la présence de ces COV dans ces espaces intérieurs. La comparaison de ces mesures avec celles obtenues sur les individus permettra d'apprécier si des mesures « fixes » peuvent fournir une juste évaluation de l'exposition des personnes à ces COV.

Chapitre V – Conclusion et perspectives

Mes travaux de recherche, menés au département Chimie et Environnement de l'École des Mines de Douai, ont traité de trois formes de pollution de l'air, appartenant à des échelles spatio-temporelles différentes : les retombées atmosphériques acides (échelle régionale), la pollution en milieu urbain (échelle locale) et la pollution intérieure en relation avec l'estimation de l'exposition aux polluants (échelle micro locale).

Le dénominateur commun des actions engagées sur ces trois thèmes est la recherche des méthodes de prélèvement et d'analyse adaptées à la mesure des polluants cibles dans différents environnements (milieux rural et urbain et espaces intérieurs) et pour différents modes d'application (mesures fixes ou mesures individuelles d'exposition). Ces travaux ont comporté des développements techniques importants, notamment dans le domaine de l'échantillonnage passif où des avancées ont été réalisées sur la base de méthodes déjà existantes (tubes de Palmes pour la mesure des polluants NO₂, SO₂ et O₃ et tube Radiello pour les COV), mais également par la conception d'un nouveau capteur spécifiquement adapté aux mesures individuelles d'exposition. Ces travaux ont regroupé à la fois des expériences de laboratoire et des actions de terrain qui ont eu pour objet l'amélioration et la validation des techniques d'échantillonnage et d'analyse mises en œuvre.

Mon travail a également porté sur le développement d'outils d'analyse des données, de modélisation statistique et de cartographie servant à réaliser une description structurale d'un phénomène de pollution (les relations source-récepteur, l'étendue spatiale de la pollution, les évolutions saisonnières d'espèces cibles et la mise en évidence de situations météorologiques favorables à la pollution et de facteurs explicatifs). Chaque cas traité a nécessité des approches spécifiques en matière d'exploitation des données.

Le premier axe de mes recherches a concerné l'étude des dépôts atmosphériques acides en zone rurale. Ce travail a permis d'une part, de proposer des évolutions dans les méthodes de prélèvement utilisées dans le réseau MERA et d'autre part, d'améliorer nos connaissances sur les relations source-récepteur relatives à cette pollution. Les sources des espèces ioniques mesurées dans les dépôts humides ont été identifiées et les régions d'origine localisées au moyen de différents modèles récepteurs-orientés et de méthodes multivariées, comme l'analyse factorielle et la classification hiérarchique. Le transport à longue distance des composés atmosphériques, ainsi que les rôles joués par différents processus physico-chimiques et conditions météorologiques ont été clairement mis en évidence. Ces travaux ont contribué à établir des premières relations entre les émissions aux sources et les dépôts

d'espèces acides relevés au site récepteur. Tous ces résultats nous conduisent à envisager de nouvelles perspectives de développement. Tout d'abord, il semble nécessaire de mettre en relation les résultats des modèles récepteurs-orientés avec les données relatives aux effets environnementaux des dépôts acides et notamment au concept de charges critiques (critical loads). Il s'agit de seuils de contamination par les polluants atmosphériques au-delà desquels des effets nocifs peuvent survenir sur des éléments sensibles de l'environnement. Les travaux menés par l'équipe de Probst (ADEME, 1997) ont permis l'établissement des premières cartes de charges critiques pour la France et l'identification des zones sensibles aux dépôts atmosphériques acides. Centré sur ces zones vulnérables, le couplage modèle récepteur / charges critiques serait un outil utile pour identifier les régions sources de polluants où les efforts de réduction des émissions seraient les plus efficaces pour respecter les valeurs seuils. Cette approche peut compléter les résultats trouvés par les modèles d'évaluation EMEP et RAINS (Regional Acidification INformation and Simulation) qui s'appuient sur un inventaire européen des émissions et sont construits sur des bases principalement déterministes. L'application des modèles récepteurs orientés à d'autres composés impliqués dans la pollution photo-oxydante ou la pollution dite « diffuse » (métaux lourds, polluants organiques persistants), constitue un autre champ d'investigations qui reste à explorer. Certains de ces composés font actuellement l'objet de mesures sur quelques sites du réseau MERA (COV, aldéhydes et ozone).

La deuxième partie de mes travaux a concerné la pollution de l'air en environnement urbain. On s'est intéressé à des outils d'évaluation qui permettent d'analyser les caractéristiques spatiales des niveaux en polluants dans les espaces urbains et d'étudier la typologie des stations fixes d'un réseau de surveillance. L'approche est basée sur la mise en œuvre d'outils exploratoires (méthodes multivariées et techniques géostatistiques) appliqués aux données des stations du réseau de surveillance et aux mesures réalisées à l'aide de tubes à diffusion. Ces travaux nous ont permis d'acquérir un savoir-faire dans les mesures de NO₂, SO₂ et O₃ à l'aide de tubes à diffusion. Un programme d'évaluation réalisé au travers d'essais en chambre d'exposition et sur site a conduit à estimer les performances de chacun de ces tubes à diffusion et à apporter des évolutions dans les méthodes et les modes d'utilisation. Des campagnes de mesures à l'aide de ces tubes à diffusion ont été menées dans la métropole lilloise et ont permis d'établir des cartes de niveaux de pollution pour le NO₂ et le SO₂ obtenues par l'application de méthodes géostatistiques. L'analyse des résultats fait état de

relations spatiales fortes entre les mesures des stations fixes du réseau de surveillance et celles des tubes à diffusion. Nos prochains travaux seront axés sur l'établissement de l'ensemble de ces relations stations/tubes déduites de l'exploitation des données de multiples campagnes de mesures accomplies dans la métropole lilloise. L'objectif est d'aboutir à terme, à la réalisation de représentations cartographiques précises de l'état de la pollution au NO₂, en se basant sur les concentrations mesurées aux stations, complétées par des estimations issues de l'application des relations stations/tubes précédemment établies. Les mesures des tubes à diffusion pourraient par ce biais être mieux intégrées au système d'évaluation d'un réseau de surveillance et apporter une dimension spatiale à l'estimation de l'état de la pollution.

Le dernier thème de mes travaux concernait l'évaluation de l'exposition des personnes à la pollution de l'air. Grâce à une nouvelle génération d'échantillonneurs passifs possédant des capacités de prélèvement élevées, le mode d'évaluation de l'exposition par des mesures individuelles est amené de plus en plus à se développer et à évoluer. En effet, la possibilité qu'offrent ces capteurs d'échantillonner sur des pas de temps courts rend possible l'évaluation chez un même individu des variations de l'exposition selon les lieux de vie fréquentés. Cette nouvelle approche peut permettre une analyse exhaustive de l'exposition d'un individu à un polluant et l'identification des déterminants. Dans cette optique, nous avons conçu un nouvel échantillonneur passif capable de fournir un suivi de l'exposition au NO₂ par des mesures successives, en différenciant les micro-environnements. L'évaluation de la méthode, menée en suivant le même programme d'essais que celui des tubes à diffusion, a tout d'abord montré que le capteur pouvait fournir des mesures fiables sur des très courtes durées d'exposition (de l'ordre de l'heure). Les mesures individuelles réalisées sur un groupe d'une trentaine de volontaires vivant dans la métropole lilloise ont permis d'établir les profils journaliers d'exposition de ces personnes. Les résultats montrent que la pollution intérieure constitue la principale contribution à l'exposition des personnes au NO₂. Les concentrations dans les lieux intérieurs sont conditionnées par la présence ou l'absence de sources endogènes (appareils de cuisson et de chauffage au gaz, tabagisme, etc...) et d'un système de ventilation. Peu de liens ont été trouvés entre les concentrations mesurées dans les espaces intérieurs et celles issues des stations fixes du réseau de surveillance. Il est encore difficile de donner un état général de la pollution au NO₂ dans les locaux. Des recherches restent à mener pour disposer de relations entre les niveaux de concentration dans l'air intérieur et certaines variables explicatives, comme le taux de renouvellement de l'air et les sources intérieures. Le taux de

renouvellement de l'air est une donnée très variable en fonction des habitations, de la période de construction, des rénovations éventuelles, de la saison et des habitudes des occupants. Des recherches spécifiques sur ce facteur devrait être menées afin de mieux prendre en compte sa variabilité dans l'évaluation. Elles permettraient pour améliorer la connaissance de l'état général de la pollution au NO₂ dans les locaux.

Il est nécessaire d'approfondir nos connaissances sur l'exposition en élargissant nos investigations à un maximum de composés présents dans l'air intérieur et notamment à ceux qui sont spécifiques de ce milieu. Les méthodes d'échantillonnage passif devraient s'imposer comme des outils de mesure adaptés à ce type d'investigations qui demande à la fois de multiplier les points d'échantillonnage et de mesurer en ces points un panel important de polluants. Les travaux que nous menons actuellement prennent cette orientation. Ils concernent l'évaluation d'un échantillonneur passif de nouvelle génération (le tube Radiello) destiné à la mesure des COV dans l'air intérieur. Ce programme d'étude est mené en partenariat avec le CSTB (Centre Scientifique et Technique du Bâtiment), organisme qui pilote les travaux de l'Observatoire de la Qualité de l'Air Intérieur et la Fondation Salvatore Maugeri (concepteur du tube Radiello). Nos travaux s'attacheront à étendre la gamme des espèces mesurées à l'aide de cet échantillonneur passif (composés aromatiques monocycliques et éthers de glycol) et à raccourcir les durées de prélèvement pour des applications de ce tube à la mesure directe de l'exposition.

Plus généralement, ce travail met en lumière le caractère multiple de la pollution de l'air et la diversité des facteurs et des processus qui sont à l'origine de ces formes de pollution. Il met l'accent sur la nécessité de rechercher des voies d'investigation adaptées à chaque cas, en s'appuyant sur des moyens de mesure et des outils exploratoires qui font actuellement l'objet de développements importants.

Références Bibliographiques

ADEME, 1997 : Les charges critiques en France, Impacts et conséquences à long terme des polluants atmosphériques sur les écosystèmes terrestres et aquatiques. ADEME éditions, Paris.

Adlkofer, F., J. Angerer, T. Ruppert, G. Scherer et A.R. Tricker, 1993: Determination of benzene exposure from occupational and environmental sources. In: (Anon) Volatile Organic Compounds in the environment. Indoor Air International, Rotherfleet, 511-518.

Ashbaugh, L.L., 1983: A statistical trajectory technique for determining air pollution source regions. Journal of the Air Pollution Control Association 33, 1096-1098.

Ashbaugh, L.L., W.C. Malm et W.Z. Sadeh, 1985: A residence time probability analysis of sulfur concentrations at Grand Canyon national park. Atmospheric Environment 19, 1263-1270.

Ashmore, M., et K. Loth, 1994 : Assessment of personal exposure to air pollution : A review of current knowledge and research needs for the UK. Imperial College of Science and Technology, London, UK.

Braekke, F.H., 1976: Impact of acid precipitation on forest and freshwater ecosystems in Norway. Research Report 6/76, SNSF Project, As, Norway.

Brancaleoni, E., M. Scovaventi, M. Frattoni, R. Mabilia et P. Ciccioli, 1999 : Novel family of multi-layer cartridges filled with a new carbon adsorbent for the quantitative determination of volatile organic compounds in the atmosphere. Journal of Chromatography A 845, 317-328.

Brooks, B.O., G.M. Utter, J.A. Debroy et R.D. Schimke, 1991 : Indoor air pollution : an edifice complex. Clinical Toxicology 29, 315-374.

Brown, V.M., et D.R. Crump, 1996 : Volatile organic compounds. In: Indoor air quality in homes, the building research establishment indoor environment study, part 1. Berry, R.W., V.M. Brown et S.K.D. COWARD (Eds.), Construction research communications, London.

Cicolella, A., 2000 : Ethers de Glycol. Encyclopédie Médico-Chirurgicale 16-047-D-10, Eds. Scientifiques et Médicales Elsevier SAS, Paris.

CITEPA 1994: CORINAIR France 1990-Mise à jour du 4/11/1994. Rapport du Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique CITEPA, Paris.

Charron A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J.C. Galloo et R. Guillermo, 1998 : Intercomparison between three receptor-oriented models applied to acidic species in precipitation. The Science of the Total Environment 223, 53-63 (**publication n°3**).

Charron A., 1999 : Caractérisation des retombées atmosphériques acides en zones rurales : Etude des relations source –récepteur et des moyens de mesure adaptés. Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne.

Charron A., H. Plaisance, S. Sauvage, P. Coddeville, J.C. Galloo et R. Guillermo, 2000 : A study of the source-receptor relationships influencing the acidity of precipitation collected at a rural site in France. *Atmospheric Environment* 34, 3665-3674 (**publication n°4**).

Chemical and Engineering News, November 22, 1976.

Cheng, M.-D., P.K. Hopke, L. Barrie, A. Rippe, M. Olson et S. Landsberger, 1993 : Qualitative determination of source regions of aerosol in Canadian high Arctic. *Environmental Science and Technology* 27, 2063-2071.

Chovin, P., et A. Roussel, 1973: *Physico-chimie et physiopathologie des polluants atmosphériques*. Masson et cie Editeurs, Paris.

Clark, P.A., B.E.A. Fisher et R.A. Scriven, 1987 : The wet deposition of sulphate and its relationship to sulphur dioxide emissions. *Atmospheric Environment* 21, 1125- 1131.

Cocheo, V., C. Boaretto et P. Sacco, 1996 : High uptake rate radial diffusive sampler suitable for both solvent and thermal desorption. *American Industrial Hygiene Association Journal* 57, 897-904.

Cocheo, V., P. Sacco, C. Boaretto, E. De Saeger, P. Perez-Ballesta, H. Skov, E. Goelen, N. Gonzalez et A. Baeza Caracena, 2000 : Urban benzene and population exposure. *Nature* 404, 141.

Colin, J.L., D. Renard, V. Lescoat et J.L. Jaffrezo, 1989 : Relationship between rain and snow acidity and air mass trajectory in Eastern France. *Atmospheric Environment* 23, 1487-1498.

Comrie, A.C., 1994 : Tracking ozone : air-mass trajectories and pollutant source regions influencing ozone in Pennsylvania forests. *Annals of the Association of American Geographers* 84, 635-651.

Cowling, E.B., 1982: Acid precipitation in historical perspective. *Environmental Science and Technology* 16, 110A.

Crescenzi, C., A. Di Corsia, , G. Passariello, , R. Samperi, et M.I. Turnes Carou, 1996 : Evaluation of two examples of graphitized carbon blacks for use in solid-phase extraction cartridges. *Journal of Chromatography A* 733, 41-55.

Derexel, M.P., 1991: *Etude des caractéristiques physico-chimiques des hydrométéores dans le massif vosgien*. Thèse, Université Louis Pasteur, Strasbourg.

Estienne, P., et Godard, A., 1970: *Climatologie*. Edition Armand Colin, Paris.

Fangmeier, A., A. Hadwiger-Fangmeier, L.V.D. Eerden et H.-J. Jäger, 1994 : Effects of atmospheric ammonia on vegetation – a review. *Environmental Pollution* 86, 43-82.

Finlayson-Pitts, B.J., et J.N. Pitts, 1986: *Atmospheric chemistry-Fundamentals and experimental techniques*. Wiley, New York.

Flament, P., S. Noel, Y. Auger, G. Leman, E. Puskaric, et M. Wartel, 1984: Les retombées atmosphériques sur le littoral Nord-Pas de Calais. *Pollution atmosphérique*, Octobre-Décembre, 262-267.

Fontan, J., 2003: *Les Pollutions de l'air – Les connaître pour les combattre*. Edition Vuibert, Paris.

Furtaw, E.J., M.D. Pandian, D.R. Nelson et J.V. Behar, 1996 : Modelling indoor air concentrations near emission sources in imperfectly mixed rooms. *Journal of the Air and Waste Management Association* 46, 861-868.

Galloway, J.N., G.E. Likens, W.C. Keene, et J.M. Miller, 1982: The composition of precipitation in remote areas of the world. *Journal of Geophysical Research* 87, 8771-8786.

Gao, N., M.-D. Cheng et P.K. Hopke, 1993: Potential source contribution function analysis and source apportionment of sulfur species measured at Rubidoux, CA during the Southern California Air Quality Study. *Analytica Chimica Acta* 277, 369-380.

Gao, N., M.D. Cheng, et P.K. Hopke, 1994: Receptor modeling of airborne ionic species collected in SCAQS. *Atmospheric Environment* 28, 1447-1470.

Gao, N., P.K. Hopke et N.W. Reid, 1996: Possible sources for some trace elements found in airborne particles and precipitation in Dorset, Ontario. *Journal of the Air and waste Management Association* 46, 1035-1047.

Garcia-Fouqué S., H. Plaisance, J.L. Houdret, F. Mathé, J.C. Galloo et R. Guillermo, 1999: Performances des tubes à diffusion pour la mesure de l'ozone, du dioxyde d'azote et du dioxyde de soufre dans l'air ambiant. *Pollution atmosphérique*, Juillet-Septembre 1999, 89-96 (**publication n°6**).

Graham, R.C., J.K. Robertson, L. Schroder, et J. Lafemina, 1988: Atmospheric deposition sampler intercomparison. *Water, Air, and Soil Pollution* 37, 139-147.

Hamilton, R.S., et R.M. Harrison, 1991: *Highway pollution*. Elsevier, London.

Hartwell, T.D., E.D. Pellizzari et R.L. Perritt, 1987 : Results from the Total Exposure Assessment Methodology (TEAM) study in selected communities in Northern and Southern California, *Atmospheric Environment* 21, 1995-2004.

Hernandez, E., A. Rúa, R. Mendez et L. Gimeno, 1996 : Finding regions of influence on SO₂ and SO₄²⁻ concentration measurements at four sites in Spain. *Annales Geophysicae* 14, 853-863.

Hearl, F.J., et M.P. Manning, 1980 : Transient response of diffusion dosimeters. *American Industrial Hygiene Association Journal* 41, 778-783.

Hopke, P.K., C.L. Li, W. Ciszek et S. Landsberger, 1995a : The use of bootstrapping to estimate conditional probability fields for source locations of airborne pollutants. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 30, 69-79.

Hopke, P.K., L.A. Barrie, S.M. Li, M.D. Cheng, C. Li et Y. Xie, 1995b : Possible sources and preferred pathways for biogenic and non-sea-salt sulfur for the high Arctic. *Journal of Geophysical Research* 100, 16595-16603.

Hutchinson, T.O., et M. Havas, 1980: The effects of acid precipitation on terrestrial ecosystems. *Plenum Publ. Corp., Nato Conference Series* 1, Vol.4.

Ilgen, E., N. Karfich, K. Levsen, J. Angerer, P. Schneider, J. Heinrich, H.E. Wichmann, L. Dunemann et J. Bererow, 2001 : Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment: Part I : Indoor versus outdoor sources, the influence of traffic. *Atmospheric Environment* 35, 1235-1252.

Ilgen, E., K. Levsen, J. Angerer, P. Schneider, J. Heinrich et H.E. Wichmann, L. Dunemann et J. Bererow, 2001b : Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment: Part II : Univariate and multivariate analysis and case studies of indoor concentrations. *Atmospheric Environment* 35, 1253-1264.

Jaecker, A., et P. Mirabel, 1986: Modélisation de la formation des aérosols liquides riches en sulfates et nitrates. *Rapport DEFORPA (Vol. 2), Ministère de l'Environnement, Paris.*

Journal Officiel de la République Française du 17/08/1997. Arrêté du 7/08/1997, 12218-12221.

Journal Officiel de la République Française du 1/09/1999. Arrêté du 24/08/1999, 13053-13054.

Landmann, G., 1991a: Dépérissement des forêts et pollution atmosphérique. *Pollution Atmosphérique*, Janvier-Mars, 64-69.

Landmann, G., 1991b: Dépérissement des forêts et pollution atmosphérique: Ce que nous avons appris (Programme DEFORPA 1984-1991). *Pollution Atmosphérique*, Avril-Juin, 232-243.

Landmann, G., et M. Bonneau, 1995: *Forest decline and atmospheric deposition effects in the french mountains.* Springer edition, Berlin Heidelberg New York.

Laurent A.M., A. Coursimault, A. Person, C. Delaunay, Y. Le Moullec et G. Goupil, 1998 : Evaluation de l'exposition des citadins aux polluants d'origine automobile au cours de leurs déplacements dans l'agglomération parisienne. Programme Primequal-Prédit convention n°95 93 018, rapport de fin d'étude de mai 1998.

Leduc, R., G. Boulet, P. Walsh, C. Chem, J. Dupont, R. Paquin, et R. Ouimet, 1996: Précipitations acides au Québec: Etat de la situation (1996). Rapport du Ministère de l'Environnement et de la Faune du Québec, Sainte-Foy, Canada.

Loÿe-Pilot, M.D., J.M. Martin, et J. Morelli, 1986: Influence of Saharan dust on the rain acidity and atmospheric input to the Mediterranean. *Nature* 321, 427-428.

Madelaine, G., 1984: Formation des particules de sulfates atmosphériques. Livre blanc sur les pluies acides. Ministère de l'Environnement, Paris.

Malm, W.C., C.E. Johnson et J.F. Bresch, 1986 : Application of principal component analysis for purposes of identifying source-receptor relationships. *Receptor methods for source apportionment : real world issues and application*, Pittsburgh.

Marquardt, W., et E. Brüggemann, 1995: Long-term trends in chemistry of precipitation after longscale transport - Effects of atmospheric rehabilitation in East-Germany. *Water, Air and Soil Pollution* 85, 665-670.

Martin, D., C. Mithieux et B. Strauss, 1987 : On the use of the synoptic vertical wind component in a transport trajectory model. *Atmospheric Environment* 21, 45-52.

Minguy-Piechocki, A., 2003 : Nouvel échantillonneur passif pour la mesure de l'exposition des personnes au dioxyde d'azote. Thèse de l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

Minguy-Piechocki, A., H. Plaisance, S. Garcia-Fouqué, J.C. Galloo et R. Guillermo, 2003a : Validation tests of a new high uptake rate passive sampler for nitrogen dioxide measurements. *Environmental Technology*, sous presse (**publication n°10**).

Minguy-Piechocki, A., H. Plaisance, C. Schadkowski, I. Sagnier, J.Y. Saison, J.C. Galloo et R. Guillermo, 2003b: Personal exposure to nitrogen dioxide using a new high sensitive diffusive sampler. *Atmospheric Environment*, en préparation (**publication n°11**).

Munn, R.E., G.E. Likens, B. Weisman, J.W. Hornbeck, C.W. Martin et F.H. Bormann, 1984 : A meteorological analysis of the precipitation chemistry event samples at Hubbard Brook (N.H.). *Atmospheric Environment* 18, 2775-2779.

Norme ISO 13752, 1998 : Evaluation de l'incertitude d'une méthode de mesurage sur site en utilisant une seconde méthode comme référence.

Ott, W.R., 1982: Concepts of human exposure to air pollution. *Environmental International* 7, 179-196.

Ottaviani, M.F., G. Retini, M. Cangiotti, F. Mangani et U. Segre, 2002 : Characterization of the surface interacting ability of carbon black by means of electron paramagnetic resonance analysis of adsorbed Cu^{2+} , supported by surface analysis and atomic absorption. *Spectrochimica Acta Part A* 58, 1129-1141.

Overrein, L.N., H.M. Seip et A. Tollan, 1980: Acid precipitation- Effects on forest and fish. Final Report of the SNSF Project, RECLAMO, Oslo, Norway.

Palmes, E.D. et A.F. Gunnison, 1973: Personal monitoring device for gaseous contaminants. *American Industrial Hygiene Association Journal* 34, 78.

Minguy-Piechocki, A., 2003 :

Plaisance, H., 1996 : Etude de la composition chimique des précipitations en France à partir du réseau français de MESures des Retombées Atmosphériques (MERA). Thèse de l'Université de Technologie de Compiègne.

Plaisance H., P. Coddeville, R. Guillermo et I. Roussel, 1996a : Dynamic validation procedure for the MERA and French WMO-GAW precipitation chemistry networks. *Water, Air and Soil Pollution* 93, 267-284.

Plaisance H., P. Coddeville, R. Guillermo et I. Roussel, 1996b : Spatial variability and source identification of rural precipitation chemistry in France. *The Science of the Total Environment* 180, 257-270.

Plaisance H., P. Coddeville, I. Roussel et R. Guillermo, 1996c : A qualitative determination of the source locations of precipitation constituents in Morvan, France. *Environmental Technology* 17, 977-986.

Plaisance H., S. Sauvage, P. Coddeville et R. Guillermo, 1998 : A comparison of precipitation sensors used on the wet-only collectors. *Environmental Monitoring and Assessment* 51, 657-671 (**publication n°1**).

Plaisance H., J.C. Galloo et R. Guillermo, 1997 : Source identification and variation in the chemical composition of precipitation at two rural sites in France. *The Science of the Total Environment* 206, 79-93 (**publication n°2**).

Plaisance H., J.C. Galloo et R. Guillermo, 1999: Utilisation de méthodes multivariées pour caractériser et optimiser un réseau de surveillance de la qualité de l'air. *Pollution atmosphérique*, Avril-Juin 1999, 61-71 (**publication n°5**).

Plaisance, H. et A. Minguy avec la collaboration technique de S. Sauvage et E. Tison, 2000: Tests en chambre d'exposition de tubes à diffusion pour la mesure de NO_2 . Rapport d'activités LCSQA n°6, 2000.

Plaisance, H. et A. Minguy avec la collaboration technique de L. Lardillier et E. Tison, 2001 : Etude des performances du tube à diffusion O_3 en chambre d'exposition. Rapport d'activités LCSQA n°6, 2001.

Plaisance H., I. Sagnier, J.Y. Saison, J.C. Galloo et R. Guillermo, 2002 : Performances and application of a passive sampling method for the simultaneous determination of nitrogen dioxide and sulfur dioxide in ambient air. *Environmental Monitoring and Assessment* 79, 301-315 (**publication n°8**).

Plaisance H. et A. Minguy, 2002 : Dispositif d'échantillonnage passif de polluants dans l'air., brevet français n° FR2821159 publié le 23.08.2002, ARMINES (**publication n°9**).

Plaisance, H., A. Pennequin et N. Locoge avec la collaboration technique de T. Leonardis, 2002b : Etude des performances en chambre d'exposition du tube Radiello pour la mesure des BTEX. Rapport d'activités LCSQA n°8, 2002.

Plaisance, H., A. Piechocki-Minguy, S. Garcia-Fouque et J.C. Galloo, 2003: Influence of meteorological factors on the NO₂ measurements by passive diffusion tube. *Atmospheric Environment*, sous presse (**publication n°7**).

Poirot, R.L., et P.R. Wishinski, 1986: Visibility, sulfate and air mass history associated with the summertime aerosol in northern Vermont. *Atmospheric Environment* 20, 1457-1469.

Polissar, A.V., P.K. Hopke, P. Paatero, Y.J. Kaufmann, D.K. Hall, B.A. Bodhaine, E.G. Dutton et J.M. Harris, 1999 : The aerosol at Barrow, Alaska : long-term trends and source locations. *Atmospheric Environment* 33, 2441-2458.

Probst, A., J.C. Massabiau, J.L. Probst, et B. Fritz, 1990: Acidification des eaux de surface sous l'influence des précipitations acides: rôle de la végétation et du substratum, conséquences pour les populations de truites. Le cas des ruisseaux des Vosges. *C.R. Académie des Sciences de Paris*, t. 311, série II, 405-411.

Projet de norme européenne 13528, 1999 : Qualité de l'air- Echantillonneurs par diffusion pour la détermination des gaz et des vapeurs – prescriptions et méthodes d'essai.

Que Choisir, n°378 – Janvier 2001, 14-21.

Rodes, C.E., R.M. Kamens et R.M. Wiener, 1991: The significance and characteristics of the personal activity cloud on exposure assessments for indoor contaminants. *Indoor Air* 2, 123-145.

Rodhe, H., P. Crutzen et A. Vanderpol, 1981: Formation of sulfuric and nitric acid in the atmosphere during long range transport. *Tellus B* 33, 132-141.

Roustant, M., 1992: Etude sur la composition chimique des précipitations dans le massif du Morvan. *Memoire de DEA, Université de Bourgogne*.

Schütt, P., et R.B. Cowling, 1985: Waldsterben, a general decline of forests in Central Europe: Symptoms, development and possible causes. *Plant Disease* 69, 548-556.

Seibert, P., 1998: Inverse dispersion modelling based on trajectory-derived source-receptor relationships. In *Air Pollution Modelling and its Application XII*, eds. S.-E Gryning and N. Chaumerliac, pp. 711-713, Plenum Press, New York.

Seibert, P., H. Kromp-Kolb, U. Baltensperger, D.T. Jost, M. Schwikowski, A. Kasper et H. Puxbaum, 1994 : Trajectory analysis of aerosol measurements at high alpine sites. *Proc. Of EUROTRAC Symposium' 94*, ed. P.M. Borrell, T. Cvitas and W. Seiler, Academic Publishing bv, The Hague, Garmish-Partenkirchen, Germany, pp. 689-693.

Seinfeld, J.H., et S.N. Pandis, 1998 : *Atmospheric chemistry and physics : From air pollution to climate change*. John Wiley and Sons, Inc., New York.

Sexton, K., R. Letz et J.D. Spengler, 1983 : Estimating human exposure to nitrogen dioxide : an indoor/outdoor modeling approach. *Environmental Research* 32, 151-166.

Sigg, L., W. Stumm, et P. Behra, 1992: *Chimie des milieux aquatiques*. Edition Masson, Paris.

Sirois, A., et J.W. Bottenheim, 1995 : Use of backward trajectories to interpret the 5-year record of PAN and O₃ ambient air concentrations at Kejimikujik National Park, Nova Scotia. *Journal of Geophysical Research* 100, 2867-2881.

Sisterson, D.L., 1989: A method for evaluation of acidic sulfate and nitrate in precipitation. *Water, Air and Soil Pollution* 43, 61-72.

Stohl, A., et H. Kromp-Kolb, 1994 : Origin of ozone in Vienna and surroundings, Austria., *Atmospheric Environment* 28, 1255-1266.

Stohl, A., 1998 : Computation, accuracy and applications of trajectories – a review and bibliography. *Atmospheric Environment* 32, 947-966.

Tani, B., S. Siegel, S.A. Johnson, et R. Kumar, 1983: X-ray diffraction investigation of atmospheric aerosols in the 0.3-1.0 μm aerodynamic size range. *Atmospheric Environment* 17, 2277-2283.

Triplet, J.P., et G. Roche, 1986: *Météorologie générale*. Ecole de la Météorologie, Paris.

Ulrich, E., et B. Williot, 1993: *Les dépôts atmosphériques en France de 1850 à 1990*. Rapport de l'Office National des Forêts, Fontainebleau, France.

Valbjorn, O., et P. Skov, 1987: Influence of indoor climate on the sick building syndrome prevalence., *Indoor Air '87*. Proceedings of the 4th International Conference on Indoor Air Quality and Climate, Berlin (West), Germany, 17-21 August, 593-597.

Vasconcelos, L.A.P., J.D.W. Kahl, D. Liu, E.S. Macias et W.H. White, 1996a : Spatial resolution of a transport inversion technique. *Journal of Geophysical Research* 101, 19337-19342.

Virkkula, A., M. Makinen, R. Hillamo et 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.

Wackernagel H., 1998 : *Multivariate geostatistics: an introduction with applications*. Editions Springer, Berlin.

Wallace, L.A., 1991 : Personal exposure to 25 volatile organic compounds. EPA's 1987 team study in Los Angeles California. *Toxicology and Industrial Health* 7, 203-208.

Wallace, L.A., W.C. Nelson, R. Ziegenfus et E. Pellizzari, 1991: The Los Angeles TEAM study: Personal exposures, indoor-outdoor air concentrations, and breath concentrations of 25 volatile organic compounds. *Journal of Exposure Analysis and Environmental Epidemiology* 1, 37-72.

WHO, 1999 : *Guidelines for Air Quality*. WHO, Geneva.

Wieslander, G., D. Norback, E. Björnsson, C. Janson et G. Boman, 1997 : Asthma and the indoor environment : the significance of emission of formaldehyde and volatile organic compounds from newly painted indoor surfaces., *International Archives of Occupational and Environmental Health* 69, 115-124.

Winkler, P., S. Jobst, et C. Harder, 1988: Intercomparison of precipitation sensors and wet-only collectors. Report of Meteorological Observatory, Hamburg, Germany.

Wolff, G.T., 1984: On the nature of nitrate in coarse continental aerosols. *Atmospheric Environment* 18, 977-981.

Wolkoff, P., P.A. Clausen, P.A. Nielsen et L. Molhave, 1991 : The Danish twin apartment study: part 1: formaldehyde and long-term VOC measurements. *Indoor Air* 4, 478-490.

Wotawa, G., et H. Kröger, 1999 : Testing the ability of trajectory statistics to reproduce emission inventories of air pollutants in cases of negligible measurement and transport errors. *Atmospheric Environment* 33, 3037-3043.

Xie, Y.-L., P.K. Hopke, P. Paatero, L.A. Barrie et S.-M. Li, 1999 : Locations and preferred pathways of possible sources of Arctic aerosol. *Atmospheric Environment* 33, 2229-2239.

Zeng, Y., et P.K. Hopke, 1989: A study of the sources of acid precipitation in Ontario, Canada. *Atmospheric Environment* 23, 1499-1509.

Zeng, Y., et P.K. Hopke, 1994: Comparison of the source locations and seasonal patterns for acidic species in precipitation and ambient particles in Southern Ontario, Canada. *The Science of the Total Environment* 143, 245-260.

Annexe I :
Poster présenté à la Conférence GEOENV 2002 de
Barcelone
27-29 novembre 2002

USING GEOSTATISTICS TO ASSESS THE AREA OF SPATIAL REPRESENTATIVITY OF AIR QUALITY MONITORING STATIONS

PERDRIX Esperanza (perdrix@ensm-douai.fr), FOURCHÉ Benoît and PLAISANCE Hervé
Ecole des Mines de Douai, Dépt. Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul, BP 838, 59508 Douai cédex, France.

ABSTRACT: In the field of air quality, common pollutants are continuously monitored by way of a limited number of fixed stations. In the case of nitrogen dioxide (NO₂) the automatic monitoring stations are generally spread across metropolitan areas, giving priority to densely populated zones. The knowledge of the area of spatial representativity of the stations may be useful to position the analysers in an optimal manner, avoiding redundant sites and unnecessary expenditures. Taking profit of temporary, consecutive measurement campaigns by NO₂ passive sampling (carried out with more than a hundred sampling sites), we applied kriging in order to perform NO₂ pollution maps. Then estimated concentrations were screened in order to get the locations where estimations are always (whatever the campaign) equal to the concentrations measured by a given fixed station. The selected locations allow to draw up the the area of spatial representativity of a fixed station.

INTRODUCTION

In the field of ambient air quality, common pollutants are continuously monitored by way of a limited number of fixed stations. The question is how to locate the fixed stations in order to have the measurements which are representative of pollution from the maximum area with the minimum of analysers. One way to solve this problem is to assess the area of representativity of an analyser.

This can be done by using the results of temporary measurement campaigns, run in addition to the continuous automatic monitoring. During a campaign a large number of diffusive samplers are spread all over the area of interest (Fig. 1). Usually campaigns are successively conducted in order to get various atmospheric conditions. The datasets are large enough to be treated by geostatistical techniques in order to perform pollution maps.

According to a desired precision, a selection interval can be applied to the kriged values of each campaign, in order to reveal the area where the pollutant concentration can be considered as not different to the value given by a fixed station.

The area of spatial representativity of the fixed station is then determined as the intersection of the areas selected for all the campaigns.



Figure 1: Location of the fixed stations and of the temporary samplers in the city of Lille.

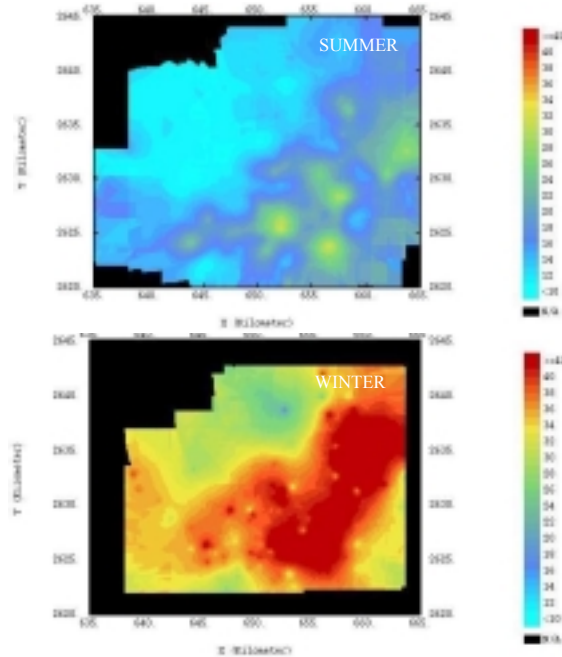


Figure 2: Examples of NO₂ air pollution maps obtained by kriging.

RESULTS AND DISCUSSION

Experimental variograms were fitted with isotropic models made of three basic structures including a nugget effect. Neighbourhoods were circular. The slope of the linear regression between “cross-validation estimates” and “true values” ranges from 0.747 to 0.971. An example of estimation pictures of NO₂ air pollution obtained by kriging in summer and in winter conditions is given Figure 2. NO₂ levels are lower in summer due particularly to the decrease of traffic and urban heating.

As expected, the area of representativity depends on the typology of the fixed station, being shorter for traffic stations than for suburban ones (Fig. 3). Moreover we showed that a limited number of stations could be sufficient to give information about annual mean NO₂ concentrations over a large urban area (40% coverage with four fixed stations for the black polygon drawn in Figure 3).

CONCLUSION

The shape of the areas of spatial representativity depends strongly on the land cover features. It could be useful to cross our results with land cover data through a GIS.

MATERIALS AND METHODS

The pollutant under study is nitrogen dioxide (NO₂), an ozone precursor.

The continuous measurements are given by chemiluminescent analysers.

Our dataset is based on seven campaigns settled in the city of Lille (France) and its suburbs. The diffusive samplers use the triethanolamine as specific absorbent and are exposed for a sampling period of two weeks. After then, they are brought back to a laboratory where the pollutant is extracted and analysed as nitrite by ion chromatography.

For each campaign, a NO₂ air pollution map is obtained by kriging using the geostatistical software ISATIS [1]. The kriged values are then compared to the mean value measured by a given fixed station during the same period, in order to select all the estimated concentrations equal to the mean of the fixed station plus or minus 30%. This latter corresponds to the minimum precision required for the assessment by modelling of NO₂ annual mean concentrations [2]. Applying the selection interval to each of the seven campaigns gives seven selected areas whose intersection corresponds to the area of representativity of a given fixed station. According to a previous statistical classification of the stations typology [3], we applied this procedure to four different types of fixed stations.

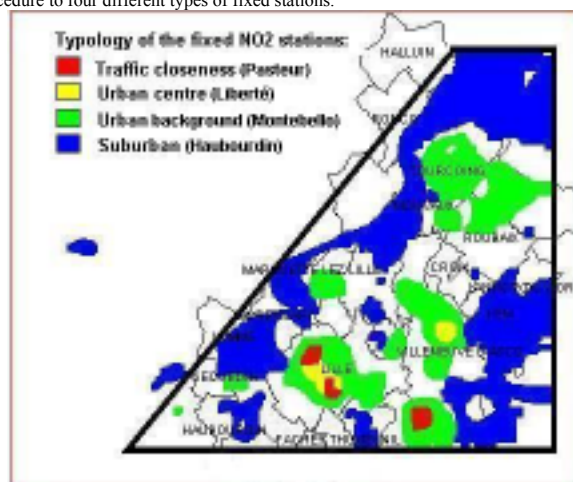


Figure 3: Areas of spatial representativity of fixed NO₂ stations depending on their typology.

LITERATURE

- [1] <http://www.geoaniances.fr>
- [2] Council Directive 1999/30/CE relating to limit values for sulphur dioxide, nitrogen dioxide and oxides of nitrogen, particulate matter and lead in ambient air, Official Journal of the European Communities, 22 April 1999, L163/41-L163/60.
- [3] Plaisance H., Gallo J. C. et Guillermo R., Utilisation de méthodes multivariées pour caractériser et optimiser un réseau de surveillance de la qualité de l'air, *Pollution atmosphérique*, avril-juin 1999, 61-69.

ACKNOWLEDGMENTS: this study was funded by the French Ministry of Environment and the French Agency for Environment and Energy Management (ADEME) in the frame of the activities of the French Central Laboratory for Air Quality Monitoring (LCSQA).

Résumé :

La pollution de l'air se manifeste sous de multiples formes, implique des espèces chimiques qui sont, soit émises, soit formées dans l'atmosphère et couvre des échelles spatiales allant du micro local au global. Les travaux présentés dans ce mémoire portent sur trois formes de pollution de l'air, appartenant à des échelles spatio-temporelles différentes : les retombées atmosphériques acides (échelle régionale), la pollution en milieu urbain (échelle locale) et la pollution intérieure en relation avec l'estimation de l'exposition des personnes aux aérocontaminants (échelle micro locale). Les investigations menées ont eu pour objectif de réaliser une analyse structurale de ces phénomènes de pollution pour d'une part, proposer des évolutions en matière de diagnostic et de surveillance de la qualité de l'air et d'autre part, apporter des éléments de base à l'élaboration des stratégies de lutte contre la pollution. Chaque cas d'étude a nécessité une approche spécifique basée sur la mise en œuvre d'outils de mesures adaptés, couplés à des méthodes statistiques avancées pour l'exploitation des données.

Les recherches menées sur le thème des retombées atmosphériques acides ont principalement porté sur l'analyse des relations sources-récepteurs, réalisée au moyen de modèles statistiques de type récepteur-orienté. En combinant les mesures chimiques enregistrées sur des sites du réseau MERA aux données de rétro trajectoires, ces modèles ont permis de révéler les principales zones sources de polluants-cibles et d'établir des relations entre les émissions dans ces zones et les dépôts enregistrés sur les sites récepteurs.

Le deuxième volet de ces travaux a porté sur les caractéristiques spatiales de la pollution dans les espaces urbains et sur la typologie des stations de mesures d'un réseau de surveillance. Des représentations cartographiques de la pollution au NO₂ et au SO₂ ont pu être établies sur l'agglomération lilloise grâce à des mesures de tubes à diffusion et à la mise en œuvre d'outils géostatistiques. Ce travail propose également une méthodologie pour intégrer les données des tubes à diffusion au dispositif de surveillance, dans le but d'élaborer un outil opérationnel capable de fournir une information spatialisée de la pollution.

Le troisième volet de ces travaux a concerné le développement et l'application de nouvelles méthodes d'échantillonnage passif destinées à l'évaluation de l'exposition des personnes à la pollution. Les résultats ont mis en lumière le caractère dominant des ambiances intérieures sur l'exposition des personnes au NO₂.