Habilitation à Diriger des Recherches

en Sciences Physiques

présentée à

l'Université des Sciences et Technologies de Lille

par Nadine LOCOGE-KARBOWSKI

sur le thème de la

Caractérisation des Composés Organiques Volatils dans l'air ambiant : de la mesure à l'étude des sources

Soutenue le 29 Novembre 2006

Jury :

M. Bernard BONSANG	Rapporteur
M. Pierre LE CLOIREC	Rapporteur
Mme Valérie SIMON	Rapporteur
M. Pascal PERROS	Examinateur
M. Jean-Claude MERLIN	Examinateur
M. Jean-Claude GALLOO	Examinateur

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Remerciements

A tous ceux qui ont participé, suivi et soutenu ce travail….

Cette Habilitation à Diriger les Recherches est le fruit de treize années de recherche dans le domaine de la qualité de l'air au sein du Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai. En premier lieu j'aimerais remercier les personnes qui m'ont initiée à la recherche et qui m'ont permis d'acquérir à la fois le goût pour la recherche mais aussi pour l'enseignement au travers de mes trois années passées au LASIR et en particulier Guy Buntinx qui m'a enseignée patience et rigueur.

En second lieu, j'aimerais remercier la direction de l'Ecole des Mines qui m'a permise d'avoir les moyens de mener à bien les travaux que j'ai entamés. Mais cette réussite n'aurait pas été possible sans le soutien permanent, l'aide et les précieux conseils de deux personnes qui m'on fait confiance lorsque j'ai démarré mon parcours professionnel au sein de l'Ecole, René Guillermo et Jean Claude Galloo, tous les deux successivement responsables du département Chimie et Environnement.

Je remercie également Bernard Bonsang, directeur de recherche au Laboratoire des Sciences du Climat et de l'Environnement, Pierre Le Cloirec, professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes et Valérie Simon, Maître de Conférences à l'Ecole Nationale Supérieure des Ingénieurs en Arts Chimiques et Technologiques de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail en acceptant d'en être rapporteurs. Que Pascal Perros, Professeur à l'Université de Paris 12 et Jean Claude Merlin, professeur à l'Université de Lille 1 soient également remerciés d'avoir accepté de participer au jury.

Ce travail n'aurait évidemment pas été possible sans les collaborations qui, au cours de ces treize années, se sont développées avec de nombreuses personnes de différents organismes. L'exercice de tous les citer ici serait trop ambitieux et le risque d'oublier quelqu'un trop grand, mais que tous se trouvent remerciés des échanges fructueux que nous avons pu avoir et qui ont toujours été pour moi très enrichissants.

Au final, je me dois évidemment d'associer à ce travail l'ensemble du personnel du département Chimie et Environnement pour avoir contribué activement aux différentes études qui ont été menées. Mes remerciements les plus chaleureux vont à l'équipe technique du laboratoire COV, Laurence Depelchin, Isabelle Fronval et Thierry Léonardis qui m'ont toujours suivie avec enthousiasme dans l'ensemble des travaux que j'ai initié et sans qui rien n'aurait été possible. Il convient également de ne pas oublier les trois élèves

© 2008 Tous droits réservés.

chercheurs que j'ai encadrés, qui ont largement contribué à l'extension de mes compétences scientifiques et auprès de qui j'ai renforcé mon expérience.

Enfin je terminerai en associant à ce travail ma famille ; en premier lieu mes parents qui ont tout mis en œuvre pour me permettre de mener à bien mes études, mon mari qui a toujours été à mes côtés, qui a fait preuve d'une patience à toute épreuve et a été d'un grand réconfort dans les moments de doute et à mes trois filles à qui je promets de consacrer un peu plus de temps et que je me dois d'associer à ce projet…

© 2008 Tous droits réservés.

Table des matières

Remerciements **3**

Table des matières **5**

I. CURRICULUM VITAE **9**

I.1 TITRES ET DIPLOMES **11**

I.2 ACTIVITES PROFESSIONELLES **12**

I.2.1. Activités d'enseignement et d'encadrement 12

I.2.2. Activités en matière d'administration et autres responsabilités collectives 13

I.3. Liste des travaux, ouvrages et réalisations **15**

II. INTRODUCTION GENERALE **23**

II.1 Contexte **25**

II.2 La métrologie des COV dans l'atmosphère **28**

II.3 La caractérisation du comportement spatio-temporel des COV dans l'air ambiant **32**

II.4 Organisation du mémoire **33**

III. La métrologie des COV dans l'atmosphère **35**

III.1 La mesure on-line des COV **39**

III.1.1. Le système chromatographique bidimensionnel 40

III.1.2. Le dispositif de préconcentration 44

III.1.3. La mise en place du dispositif développé sur différents sites en France 47

III.1.4. L'incertitude associée à la mesure 48

III.2 L'échantillonnage à l'aide de canisters **51**

III.3 L'échantillonnage à l'aide de tubes passifs **55**

PUBLICATION N°1, Multidimensional capillary gas chromatography for the monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air, parue dans "Analusis", 1998 ..... **59**

PUBLICATION N°2, An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air : development implementation and data analysis, parue dans "Analytical and Bioanalytical Chemistry", 2004 ..... **67**

© 2008 Tous droits réservés.

PUBLICATION N°3, On-line monitoring of ambient NMHC Ozone Precursors: the French Experience, parue dans "Proceedings of the International Expert Meeting", Casa Don Guanelle, Barza d'Ispra, 2003 ..... **83**

PUBLICATION N°4, The French national program for on-line monitoring of ambient NMHC ozone precussors : determination of uncertainty; Round-robin study in Air Quality Monitorong Networks, en préparation pour le Journal of Chromatography A en 2007 ..... **95**

PUBLICATION N°5, Determination of VOCs concentrations using canisters sampling : the French experience in using canister, parue dans "Proceedings of the International Expert Meeting", Casa Don Guanelle, Barza d'Ispra, 2003 ..... **123**

PUBLICATION N°6, Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions. Part I : Study area description, source profile establishment and data set acquisition, soumise dans "The Science of the Total Environment", 2006 ..... **141**

PUBLICATION N°7, Dependance on sampling rates of Radiello® diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time, parue dans "TALANTA", 2004 ..... **165**

PUBLICATION N°8, Performances of the Radiello® diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates, parue dans "Atmospheric Environment", 2005 ..... **175**

IV. La caractérisation du comportement spatio-temporel des COV dans l'air ambiant .. 187

IV.1. Niveaux des teneurs en COV 190

IV.1.1. Les niveaux des teneurs en France 190

IV.1.2. Comparaison des niveaux mesurés en France avec d'autres sites dans le monde..... 193

IV.2. Travaux menés dans le domaine de l'identification des sources de COV 196

IV.2.1 les outils univariés 196

IV.2.1.1. Analyse temporelle : séries chronologiques 196

IV.2.1.2. Analyse spatiale : rose des polluants 201

IV.2.2 les outils bivariés 203

IV.2.2.1 Analyse graphique des ratios 203

IV.2.2.2 Distribution des nuages de points ou « diagramme de dispersion » 206

© 2008 Tous droits réservés.

IV.2.3 les outils multivariés : l'Analyse en Composantes Principales 209
IV.2.4 Bilan de l'apport de l'analyse descriptive des données 212

IV.3. Les contributions des sources de COV aux teneurs ambiantes 214
IV.3.1 Evaluation de la contribution des sources à partir du ratio à l'émission 214
IV.3.1.1 Principe : modèle de régression linéaire et incertitudes associées 215
IV.3.1.2 Contributions estimées 216
IV.3.1.3 Apports et limites de cette méthode d'évaluation des contributions 220
IV.3.2 Evaluation de la contribution des sources à l'aide de modèles de type sources-récepteur 221
IV.3.2.1 Le modèle CMB : conditions d'application et données d'entrées 222
IV.3.2.2 Les résultats obtenus 223

PUBLICATION N°9, Short-term and long-term trends in atmospheric concentrations of non-methane hydrocarbons in an urban area of nothern France, parue dans "Proceedings of the 8th International Symposium on Transport and Air Pollution, Graz, Autriche, Ed. Sturm P.J., 1999 ..... **229**

PUBLICATION N°10, Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources, parue dans "The Science of the Total Environment", 2002 ..... **243**

PUBLICATION N°11, Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon chracterisation in urban air - Part I: source identification, parue dans « Atmospheric Environment », 2003 ..... **261**

PUBLICATION N°12, Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon chracterisation in urban air - Part II: source apportionment, parue dans Atmospheric Environment, 2003 ..... **277**

PUBLICATION N°13, Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions. Part III : Source contribution assessment thanks to the Chemical Mass Balance (CMB) model, soumise dans "The Science of the Total Environment", 2006 ..... **291**

V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES 309

Références bibliographiques 317

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

I. CURRICULUM VITAE

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

KARBOWSKI Nadine épouse **LOCOGE**
Née le 10 octobre 1965
Nationalité: française
Situation familiale: Mariée, trois enfants

Adresse professionnelle :
Ecole des Mines de Douai
Département Chimie et Environnement
941, rue Charles Bourseul, BP 838
59 508 DOUAI Cedex
Tel : 03 27 72 26 19
E-maill : locoge@ensm-douai.fr

Fonction : Enseignant Chercheur au département Chimie et Environnement de L'Ecole des Mines de Douai depuis 1992
Responsable du laboratoire COV

I.1 TITRES ET DIPLOMES

13 Juillet 1992 : Thèse de Doctorat en Spectrochimie (Mention très honorable et félicitations du jury) obtenue à l'Université des Sciences et Technologies de Lille 1 sur le sujet suivant : "Etude de quelques intermédiaires réactionnels d'un composé α-dicarbonyle, le benzile, par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps" sous la direction de M.BRIDOUX

Jury :

M.BRIDOUX	Président
C.SOURISSEAU	Rapporteur
C.BREMARD	Rapporteur
L.LINDQVIST	Examinateur
P.GRANDCLAUDON	Examinateur
G.BUNTINX	Examinateur

.

Juillet 1989 : D.E.A. de Spectrochimie (Mention TB), Université des Sciences et Techniques de Lille 1 sur le sujet suivant : « Etude du premier état triplet et du radical anion de la molécule de p-terphényle par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps »

Juin 1989 : Diplôme d'ingénieur, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.

© 2008 Tous droits réservés.

I.2 ACTIVITES PROFESSIONELLES

I.2.1. Activités d'enseignement et d'encadrement

Activités d'enseignement

1989-1991 : Vacations :

- Travaux pratiques de génie chimique en 3ème année de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille.
- Travaux pratiques de spectroscopie en licence de chimie.

1991-1992 : Attachée Temporaire d'Enseignement et de Recherche à l'Université de Lille :

- Travaux pratiques de spectroscopie en licence de chimie.
- Travaux pratiques de chimie en 2ème année de DEUG A.
- Travaux dirigés de chimie générale en 1ère année de DEUG A.

Depuis 1992 : Enseignant-Chercheur à l'Ecole des Mines de Douai :

- De 1992 à 1998 : Travaux dirigés de thermodynamique chimique en formation initiale de 1ère année d'ingénieur
- De 1998 à 2002 : Cours et travaux dirigés de thermochimie en formation initiale de 1ère année d'ingénieur
- Depuis 1998 : Cours et travaux dirigés de chimie nucléaire en formation initiale de 1ère année d'ingénieur
- Depuis 2002 : Cours de thermodynamique chimique en formation de 3ème année d'ingénieur
- Depuis 1992 : Travaux pratiques de chimie formation initiale de 1ère année d'ingénieur
- Mise au point et encadrement de travaux pratiques de chimie physique analytique de l'option "Environnement et Industrie" (Analyse des composés organiques volatils par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse).
- De 1992 à 2003 : Encadrement de travaux de recherche d'élèves de l'option "Environnement et Industrie".
- Encadrement d'études bibliographiques à caractère général, technique et scientifique.
- Participation aux jurys d'études bibliographiques, de rapports de stage et projets de fin d'études, d'entretiens au concours d'entrée à l'Ecole.

© 2008 Tous droits réservés.

Activités d'encadrement :

Encadrement de plusieurs stagiaires aux niveau DUT, licence, maîtrise.

En termes d'encadrements de thèses : trois thèses ont fait l'objet d'un encadrement direct:

- A. BORBON : « Le comportement des Hydrocarbures Non-Méthaniques en zone urbaine : identification et contributions des sources » soutenue le 27 mars 2002.
- C. BADOL : « Caractérisation des Composés Organiques Volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle : de l'identification à la contribution des sources » soutenue le 6 avril 2005.
- F. TROUSSIER : « Caractérisation du comportement spatio-temporel des COV en atmosphère urbaine et péri-urbaine » à soutenir en décembre 2006.

Et co-encadrement avec H.Plaisance de la thèse de A. PENNEQUIN-CARDINAL : « Développement et qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour mesurer les Composés Organiques Volatils dans l'air intérieur » soutenue le 28 janvier 2005.

A partir d'octobre 2006, co-encadrement avec H.Plaisance de la thèse de J.ROUKOS : « Développement de méthodes chromatographiques et de capteurs pour la mesure de composés organiques volatils oxygénés polaires dans une zone multi-influencée ». Cette thèse est menée dans le cadre du programme de recherche dans le projet IRENI (Institut de Recherche en Environnement Industriel).

I.2.2. Activités en matière d'administration et autres responsabilités collectives

- Participation aux conseils des professeurs et commissions pédagogiques.
- Membre élu du Comité des Etudes à l'Ecole des Mines de Douai
- Membre élu du Comité de l'enseignement de l'Ecole des Mines de Douai
- Gestion du laboratoire d'analyse des COV : cette activité comprend l'encadrement des techniciens rattachés au laboratoire et la gestion des plannings, le contrôle qualité des analyses conduites, la rédaction des procédures en place au laboratoire COV, la veille technologique, le renouvellement et le suivi technique du matériel, la mise en place des développements analytiques.
- Responsable technique du marché MERA (programme de Mesure des Retombées Atmosphériques – MERA – en zone rurale) qui a pour objet l'analyse des Composés Organiques Volatils et des composés carbonylés du dispositif MERA.

© 2008 Tous droits réservés.

- Participation aux rassemblements des experts de la mesure des COV dans le cadre du réseau européen EMEP (European Monitoring Evaluation Program) et dans le cadre du centre de recherche européen sur la pollution de l'air d'ISPRA.

- Participation au groupe de travail national : « Spéciation de COVNM » sous l'animation du CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) dans le cadre de la mise en place de l'Inventaire National Spatialisé des Emissions (INS), groupe « Spéciation des COV » en tant qu'expert dans le domaine de la spéciation des COV dans les différentes sources.

- Animation de la thématique « COV » dans le cadre du LCSQA (Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air).

- Animation du groupe de travail « Surveillance du benzène » mis en place par le Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable (MEDD) et l'ADEME. L'un des principaux objectifs de ce GT est de vérifier si les mesures de benzène réalisées en France répondent bien à la Directive Européenne 2000/69/CE et si elles suivent les exigences contenues dans les normes CEN 14662 -1 à -5. Il s'agit donc à terme de définir des recommandations en termes de stratégie de mesure du benzène sur le plan national en adéquation avec les exigences européennes, au travers de réunions regroupant des représentants de quelques AASQA (Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air), l'ADEME et le MEDD.

En termes de contrat de recherche: une partie des travaux que j'ai menés se sont inscrits dans le cadre du Contrat de Plan Etat-Région (CPER) Nord-Pas de Calais (2000-2004), Axe « Qualité de l'Air » et dans le programme « Caractérisation des COV et autres gaz polluants en milieu anthropisé ». C'est dans le cadre de ce projet de recherche qu'ont été conduites les thèses de C.BADOL et A.PENNEQUIN-CARDINAL. Ces travaux sont amenés à se poursuivre dans le projet IRENI (Institut de Recherche en Environnement Industriel) au travers en particulier de la thèse de J.ROUKOS.

Dans le domaine spécifiquement de la métrologie des COV, une étude portant sur l'échantillonnage passif des éthers de glycol dans l'air intérieur a été financée dans le cadre de PRIMEQUAL 2 et une étude visant à l'élaboration d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse physico-chimique des composés organiques volatils odorants vient d'être financée depuis septembre 2005 par l'ADEME.

Les autres contrats de recherche sont menés au travers de conventions établies avec le MEDD et l'ADEME, essentiellement dans le cadre des travaux du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA). Ces travaux portent à la fois sur des développements métrologiques qui ont conduits à la mise au point d'une méthode de

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

prélèvement et d'analyse des COV avec une résolution temporelle fine (de l'ordre de l'heure) mais aussi sur l'exploitation scientifique des données

I.3. Liste des travaux, ouvrages et réalisations

Articles publiés dans des revues avec comité de lecture :

1) N.LOCOGE, G.BUNTINX, N.RATOVELOMANANA, O.POIZAT ; Time-Resolved Resonance Raman Analysis of the Lowest Triplet (T_1) State of Benzil. J.Phys. Chem., 96, 1106-1111, **1992.**

2) O.POIZAT, N.LOCOGE, G.BUNTINX ; The Photophysical and Photochemical Reactivity of Biphenyl, Phenylpyridines and Bipyridines Derivatives as Probed by Time-Resolved Resonance Raman Scattering. Trends in Physical Chemistry, Research Trends, Ed. Council of Scientific Research Integration, Triandum.

3) M.VEILLEROT, N.LOCOGE, J.C.GALLOO and R.GUILLERMO ; Multidimensional capillary gas chromatography for the monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air. Analusis, **1998**, 26, 9 : M38-M43.

4) A.BORBON, M.VEILLEROT, N.LOCOGE, J.C.GALLOO, R.GUILLERMO ; An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban sampling location. Atmospheric Environment, **2001**, vol. 35(22), pp. 3749-3760.

5) A.BORBON, N.LOCOGE, M.VEILLEROT, J.C.GALLOO, R.GUILLERMO ; Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere : overview of the main sources., The Science of the Total Environment, **2002**, vol.292(3), pp.175-189.

6) A.BORBON, H.FONTAINE, N.LOCOGE, M.VEILLEROT, J.C.GALLOO; Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air — Part I: source identification. Atmospheric Environment, **2003,** vol. 35, pp. 4051-4064.

7) A.BORBON, H.FONTAINE, N.LOCOGE, M.VEILLEROT, J.C.GALLOO; Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air — Part II: source apportionment. Atmospheric Environment, **2003,** vol. 35, pp. 4065-4076.

8) C.BADOL, A.BORBON, N.LOCOGE, T.LEONARDIS, J.C.GALLOO; An automated monitoring system for VOC precursors in ambient air : development, implementation and data analysis. Analytical and Bioanalytical Chemistry, **2004,** vol. 378, pp. 1815-1824.

9) A.BORBON, P.CODDEVILLE, N.LOCOGE, J.C.GALLOO; Caracterising sources and sinks of rural VOC in eastern France. Chemosphere, **2004,** vol. 57, pp. 931-942.

10) A.PENNEQUIN-CARDINAL, H.PLAISANCE, N.LOCOGE, O.RAMALHO, S.KIRCHNER, J.C.GALLOO; Performances of the Radiello® diffusive sampler for BTEX measurements: influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. Atmospheric Environment, **2005,** Vol 39, pp. 2535-2544.

11) A.PENNEQUIN-CARDINAL, H.PLAISANCE, N.LOCOGE, O.RAMALHO, S.KIRCHNER, J.C.GALLOO; Dependence on sampling rates of Radiello® diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time. Talanta, **2005,** vol. 65, pp. 1233-1240.

© 2008 Tous droits réservés.

12) A.BORBON, C.BADOL, N.LOCOGE ; Développement d'une méthodologie source récepteurs pour la caractérisation des COV dans l'air ambiant. Pollution atmosphérique, **2005**, N°188, pp. 489-502.

13) F.TROUSSIER, N.LOCOGE, J.C.GALLOO ; Ambient air concentrations and source attribution of VOC hourly measurements on 3 French sampling sites from 2001 to 2003. The Science of the Total Environment, soumis.

14) C.BADOL, N.LOCOGE, J.C.GALLOO ; Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions. Part I : Study area description, source profile establishment and data set acquisition. The Science of the Total Environment, soumis.

15) C.BADOL, N.LOCOGE, J.C.GALLOO ; Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions. Part II : Qualitative data analysis in the way to show the influence of multiple sources on VOC ambient concentrations. The Science of the Total Environment, soumis.

16) C.BADOL, N.LOCOGE, J.C.GALLOO ; Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions. Part III : Source contribution assessment thanks to the Chemical Mass Balance Model (CMB). The Science of the Total Environment, soumis.

Mémoires :

1) Etude du premier état triplet et du radical anion de la molécule de p-terphényle par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps. DEA-Spectrochimie, Université des Sciences et Techniques de Lille, 1989.

2) Etude de quelques intermédiaires réactionnels d'un composé α-dicarbonyle, le benzile, par spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps. Thèse-Spectrochimie, Université des Sciences et Techniques de Lille, 1992.

Participation à ouvrage :

Les composés organiques volatils dans l'environnement, LE CLOIREC P. – Chapitre 10 : La surveillance des COV dans la troposphère. N.LOCOGE, M.VEILLEROT, J.C.GALLOO et R.GUILLERMO, Editions Lavoisier, Tec et Doc, 1998, pp.263-301.

Communications avec comité de lecture (avec articles publiés dans les actes du colloque après acceptation par un comité de lecture : Proceedings) :

1) N.LOCOGE, G.BUNTINX, O.POZAT; Time-resolved resonance Raman spectroscopy of the lowest excited triplet state of benzyl. 2nd International Conference Laser M2P, Journal de Physique, IV, 1, C7-463, **1991. Poster**

2) C.ALLET, G.BUNTINX, N.LOCOGE, O.POIZAT; Time-resolved resonance Raman experiments with Q-switched Nd-Yag and excimers lasers. 2nd International Conference Laser M2P, Journal de Physique, Journal de Physique, IV, 1, C7-537, **1991. Poster**

3) N.LOCOGE, M.VEILLEROT, J.C.GALLOO, R.GUILLERMO; Short-term and long-term trends in atmospheric concentrations of non-methane hydrocarbons in an urban area of

© 2008 Tous droits réservés.

northern France. 8th International Symposium on Transport and Air Pollution, Graz Austria, 31 may-2 june **1999**, 76, p 549-560. **Communication orale**

4) A.BORBON, N.LOCOGE, M.VEILLEROT, J.C.GALLOO, R.GUILLERMO; The temporal variations of the evaporative fraction of Volatile NMHC at urban scale. The Third International Conference on Urban Air Quality, Loutraki, Greece, 19-23 March **2001**. **Communication orale**

5) A.BORBON, N.LOCOGE, M.VEILLEROT, J.C.GALLOO, R.GUILLERMO; The contribution of biogenic and anthropogenic sources to NMHC levels at urban scale. Air Pollution IX, Ancona, Italy, 12-14 September **2001**. **Communication orale**

6) C.BADOL, N.LOCOGE, J.C.GALLOO; The VOC in an urban area influenced by industrial emissions : characterization of their multi-origin and source contribution. Air Pollution XII Conference, Rhodes, Greece, 30 June-2 July **2004**. **Communication orale**

7) H.JUNNINEN, A.BORBON, C.ASTORGA, N.LOCOGE, B.R.LARSEN ; On-line monitoring Source Apportionment of Ozone Precursor VOCs in Urban Atmospheres by Receptor Modelling. Urban Air Quality Conference, Valencia, 29-31 March **2005**. **Communication orale**

8) F.TROUSSIER, N.LOCOGE, J.C.GALLOO ; Source apportionment of volatile organic compounds in 3 French sites by descriptive analyses and receptor modelling. Third International Symposium on Air Quality Management, Istanbul, 26-30 September **2005**. **Communication orale**

9) F.TROUSSIER, N.LOCOGE, J.C.GALLOO ; Source apportionment of VOC in 3 French sites by CMB and PMF models and critical analysis. Air Pollution XIV Conference, New Forest, UK, 22-24 May **2006**. **Communication orale**

Communications sans comité de lecture :

1) N.LOCOGE, G.BUNTINX, O.POIZAT ; La spectrométrie Raman laser résolue dans le temps comme méthode d'analyse d'états réactifs de photoinitiateurs de polymérisation. 2ème Colloque sur les lasers et l'optique quantique, Annales de physique, 16 (2), 183, **1991**. **Poster**

2) N.LOCOGE, J.C.GALLOO ; Mesure des composés organiques volatils en réseaux. 12èmes rencontres des réseaux de surveillance de la qualité de l'air, Ile Des Embiez, 11-13 octobre **1993**. **Communication orale**

3) N.LOCOGE ; Analyse des composés organiques volatils à l'aide d'analyseurs automatiques. 13èmes rencontres des réseaux de surveillance de la qualité de l'air, Compiègne, 11-13 octobre **1994**. **Communication orale**

4) N.LOCOGE, J.C.GALLOO, R.GUILLERMO ; Analyse des COV dans l'atmosphère : préconcentration à l'aide de tubes vortex et séparation par chromatographie multidimensionnelle. Proceedings of the 10th world clean air congress, Helsinki, **1995**. **Poster**

5) R.GUILLERMO, C.BUGAJNY, P.CODDEVILLE, J.C.GALLOO, N.LOCOGE ; Étude de la pollution photooxydante de Mexico à partir d'une campagne de mesures. Proceedings of the 10th world clean air, Helsinki, **1995**. **Poster**

© 2008 Tous droits réservés.

6) N.LOCOGE ; Analyse des composés organiques volatils à l'aide de l'analyseur BTX 61M Environnement SA. 14èmes rencontres des réseaux de surveillance de la qualité de l'air, La Rochelle, 11-13 octobre **1995**. **Communication orale**

7) N.LOCOGE. Comparaison des performances analytiques de deux analyseurs BTX. 15èmes rencontres des réseaux de surveillance de la qualité de l'air, Strasbourg, **1996**. **Communication orale**

8) N.LOCOGE ; Enquête sur la mise en place des analyseurs BTX dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Journées ATMO, Dijon, 26 au 28 octobre **1999**. **Communication orale**

9) N.LOCOGE ; Étalonnage des analyseurs BTX. Journées ATMO, Dijon, 26 au 28 octobre **1999**. **Communication orale**

10) N.LOCOGE ; Tests des analyseurs d'hydrocarbures totaux et non méthaniques Environnement SA et Seres. Journées ATMO, Dijon, 26 au 28 octobre **1999**. **Communication orale**

11) A.BORBON, M.VEILLEROT, N.LOCOGE, J.C.GALLOO, R.GUILLERMO ; Origin of NMHC in an urban area and contribution of the different sources to the ambient levels. Eurotrac-2 Symposium, Garmisch - Partenkirchen, 27 au 31 mars **2000. Poster**

12) N.LOCOGE ; Etude de l'analyseur VOC 71M Environnement SA. Journées ATMO, Bordeaux, 10 au 12 octobre **2000. Communication orale**

13) N.LOCOGE ; Mesure des COV de l'atmosphère en mode automatique et continu. Journées ATMO, Bordeaux, 10 au 12 octobre 2000. **Communication orale**

14) N.LOCOGE, M.VEILLEROT, A.BORBON, J.C.GALLOO ; Thermal desorption monitoring data from a study of ozone precursors in an urban environment. N.Locoge, M.Veillerot, A.Borbon, J.C.Galloo, Urban Air Quality and Monitoring Ambient Air, Londres, 13-14 décembre **2000**. **Communication orale**

15) N.LOCOGE; Determination of VOCs concentrations using Canister sampling the French Experience in using Canister, Proceedings of the International Expert Meeting, Casa Don Guanella, Barza D'ispra, Italy, 6-7 March, **2003**. **Communication orale**

16) N.LOCOGE; On-line monitoring of ambient NMHC ozone precursors : the French Experience, Proceedings of the International Expert Meeting, Casa Don Guanella, Barza D'ispra, Italie, Italy, 6-7 March 2003. **Communication orale**

17) A.BORBON, N.LOCOGE, J.C.GALLOO; On-line monitoring of ambient NMHC ozone precursors : the French experience. International conference QA/QC in the field of emission and air quality measurements, Praha, Czech Republic, 21-23 May **2003**. **Poster**

18) N.LOCOGE, A.BORBON, J.CGALLOO; Bilan de l'utilisation des analyseurs BTEX et de COV spécifiques, qualité des mesures et exercice d'intercomparaison, traitement des données horaires en HCNM, Séminaire technique du LCSQA, Paris, 20 juin **2003**. **Communications orales**

19/ N.LOCOGE, C.BADOL; Méthodologie développée pour le traitement des données (HCNM C_2-C_9) issues d'un système Turbomatrix/GC/FID, journée technique LCSQA, Paris, 22 février **2005**. **Communication orale**

© 2008 Tous droits réservés.

Rapports :

1) N.LOCOGE, J.C.GALLOO, R.GUILLERMO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS ; Analyse des composés organiques volatils en réseau – Présentation des techniques. Rapport n° 1, convention ADEME n° 26200050, octobre **1993**.

2) N.LOCOGE, J.C.GALLOO, R.GUILLERMO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS ; Analyse des composés organiques volatils en réseau – Partie 1 : Études des analyseurs de COV Chrompack (CP 9000) et Perkin Elmer (ATD 400). Rapport n° 2, convention ADEME n° 26200050, novembre **1994**.

3) N.LOCOGE, J.C.GALLOO, R.GUILLERMO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS ; Analyse des composés organiques volatils en réseau – Partie 2 : Analyse des COV à l'aide de canisters. Rapport n° 2, convention ADEME n° 26200050, novembre **1994**.

4) N.LOCOGE, J.C.GALLOO, R.GUILLERMO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS ; Analyse des composés organiques volatils en réseau – Étude de l'analyseur BTX 61 M Environnement SA. Partie 6, rapport n° 3, marché ADEME n° 4620046, janvier **1996**.

6) N.LOCOGE, J.C.GALLOO, R.GUILLERMO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS ; Analyse des composés organiques volatils en réseau – Étude de l'analyseur BTX Chrompack. Rapport n° 4, marché ADEME n° 4620046, juin **1996**.

7) N.LOCOGE, J.C.GALLOO, R.GUILLERMO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS ; Analyse des COV – Etude des conditions d'utilisation des canisters. Rapport n°5, Convention ADEME n°4620046, mars **1997**.

8) N.LOCOGE, N.WAETERAERE, J.C.GALLOO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS et D.MOULIN ; Analyse des COV – Conditions d'analyse en mode automatique et continu sur le site de Lille et résultats des mesures. Partie n° 1, rapport d'activités **1997** n° 4.

9) N.LOCOGE, N.WAETERAERE, J.C.GALLOO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS ; Mesure des COV par les réseaux – Étude de l'analyseur BTX GC 855 Syntech Spectra. Partie n° 2, rapport d'activités **1997** n° 4.

10) N.LOCOGE, M.VEILLEROT, J.C.GALLOO avec la collaboration technique de I.FRONVAL ; Mesure des teneurs en aldéhydes et en cétones en milieu urbain. Partie n° 3, rapport d'activités **1997** n° 4.

11) N.LOCOGE, J.C.GALLOO ; Analyse des COV en zone rurale. Rapport final MERA Juin 1998, pp.145-173, 1998.

12) N.LOCOGE, J.C.GALLOO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS et I.FRONVAL ; Analyse des composés organiques volatils en continu sur le site de Lille et en différé à l'aide de canisters en différents sites de l'agglomération lilloise. Partie 1, rapport d'activités **1998** n° 4.

13) N.LOCOGE, J.C.GALLOO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS et D.MERCIER ; Étude de l'analyseur BTX 61 M (2ème version) Environnement SA. Partie 2, rapport d'activités **1998** n° 4.

14) N.LOCOGE, J.C.GALLOO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS ; Mesure des COV en réseau : étude de l'analyseur HC 51 M Environnement SA et étude de l'analyseur HCNM 2000 Seres. Partie 8, rapport d'activités **1999** n° 3.

© 2008 Tous droits réservés.

15) N.LOCOGE, J.C.GALLOO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS, L.DEPELCHIN et I.FRONVAL Étude des analyseurs BTX – Étalonnage. Partie 10, rapport d'activités **1999** n° 3.

16) N.LOCOGE, J.C.GALLOO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS ; Etude de l'analyseur de BTX VOC 71 M Environnement SA. Etude n° 8, rapport d'activités **2000** n° 3.

17) I.DENIS, N.LOCOGE avec la collaboration technique de L.DEPELCHIN ; Etude de la mise au point de la mesure des COV oxygénés. Etude n° 10, rapport d'activités **2000** n° 3.

18) N.LOCOGE et J.C.GALLOO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS ; Etude des analyseurs de COV : analyseur de COV Chromato-Sud, analyseur HCnM Syntech-Spectras. Etude n° 8, rapport d'activités **2001** n° 3.

19) N.LOCOGE et J.C.GALLOO avec la collaboration technique de T.LEONARDIS ; Formation du personnel des réseaux de surveillance de la qualité de l'air à la mesure des COV - Réception technique des analyseurs de COV mis en place en France. Rapport d'activités 2001 n° 3, Etude n°10, **2001**.

20) N.LOCOGE, I.DENIS, P.CODDEVILLE avec la collaboration technique de T.LEONARDIS et L.DEPELCHIN ; Evaluation de systèmes de prélèvement des composés organiques en zone rurale. Rapport final MERA Octobre 2001, **2001**.

21) N.LOCOGE et M.VEILLEROT avec la collaboration technique de T.LEONARDIS , L.DEPELCHIN et I.FRONVAL ; Etude de la mise au point de la mesure des COV sur un site industriel. Etude n° 9, rapport d'activités **2001** n° 3.

22) P.CODDEVILLE, N.LOCOGE, S.GARCIA-FOUQUE ; Mesure des retombées atmosphériques en zone rurale sans le cadre du réseau MERA (2000), rapport relatif au marché ADEME n°0062019, Mai **2002**.

23) N.LOCOGE et A.BORBON avec la collaboration technique de T.LEONARDIS ; La mesure des COV spécifiques dans les réseaux : assurance qualité au travers de l'organisation du premier exercice d'intercomparaison national. Etude n° 9, partie 2, rapport d'activités **2002** .

24) N.LOCOGE et A.BORBON avec la collaboration technique de L.DEPELCHIN ; Etude des méthodes d'étalonnage des analyseurs de COV. Etude n° 9, partie 3, rapport d'activités **2002**.

25) A.TOMAS et N.LOCOGE, avec la collaboration technique de T.LEONARDIS; Etude de l'analyseur de BTX G2000 SERES. Etude n° 10, rapport d'activités **2002** n° 3.

26) N.LOCOGE, H.PLAISANCE, C.BADOL, A. PENNEQUIN-CARDINAL ; Caractérisation des COV et autre polluants en milieu anthropisé. Programme de Recherches Concertés : Qualité de l'air, Rapport d'activités de l'Ecole des Mines de Douai, Juin **2003**.

27) A.TOMAS, F.TROUSSIER et N.LOCOGE avec la collaboration technique de T. LEONARDIS ; Etude de la mise au point de la mesure en continu des COV toxiques dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Etude n° 4, rapport d'activités **2003** n° 2.

28) H.PLAISANCE, A.PENNEQUIN-CARDINAL, N.LOCOGE avec la collaboration technique de T.LEONARDIS; Evaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX dans l'air ambiant. Etude n°11, rapport d'activités **2003** n°2.

29) P.CODDEVILLE, N.LOCOGE ; Composition de l'atmosphère rurale en COV et composés carbonylés. Rapport final relatif au marché ADEME n°0036220052, Février **2004**.

© 2008 Tous droits réservés.

30) F.TROUSSIER et N.LOCOGE ; Caractérisation du comportement spatio-temporel des COV en atmosphère urbaine et périurbaine: caractérisation des niveaux de concentration et analyse qualitative des données. Etude LCSQA-EMD n°9, **2004**.

31) N.LOCOGE, GALLOO J.C., avec la collaboration de T.LEONARDIS, L.DEPELCHIN et I.FRONVAL ; Formation du personnel des réseaux de surveillance de la qualité de l'air à la mesure des COV - Réception technique des analyseurs de COV mis en place en France. Etude LCSQA-EMD n° 3, **2004**.

32) N.LOCOGE, GALLOO J.C., avec la collaboration de T.LEONARDIS, L.DEPELCHIN et I.FRONVAL ; La mesure des COV spécifiques dans les réseaux : assurance qualité au travers de l'organisation d'un exercice d'intercomparaison en 2003-2004. Etude LCSQA-EMD n° 3, **2004**.

33) F.TROUSSIER et N.LOCOGE ; Caractérisation du comportement spatio-temporel des COV en atmosphère urbaine et périurbaine: identification des sources de COV et évaluation des contributions des différentes sources. Etude LCSQA-EMD, **2005**.

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

II. INTRODUCTION GENERALE

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

Mes activités de recherche ont débuté en 1989 lors de mon DEA réalisé au LASIR (Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman) et portant sur l'utilisation du Raman résolu dans le temps pour la mise en évidence de la structure spatiale de « molécules » de courte durée de vie. Elles se sont poursuivies par une thèse sur le même thème. L'objet de cette thèse était d'obtenir, par spectrométrie vibrationnelle, des informations sur la structure et la configuration électronique d'intermédiaires réactionnels du benzile. Ces intermédiaires participent aux processus de photopolymérisation dans lesquels le benzile joue le rôle de photoinitiateur radicalaire. Pour cela, la technique de spectrométrie Raman de résonance résolue dans le temps (échelle de temps de la nanoseconde) a été employée.

Grâce à cette technique, il a été possible de mettre en évidence et de caractériser par leur spectre vibrationnel le premier état triplet T_1 du benzile, ainsi que le radical anion et le radical cétyle produis par photoréduction en présence respectivement de donneurs d'électrons et de donneurs d'atome d'hydrogène. Une quatrième espèce transitoire, issue d'un processus biphotonique, a également été détectée mais n'a pas pu être identifiée avec certitude.

Les spectres résolus dans le temps de ces espèces ont été attribués, d'une part par analogie avec une attribution précise établie préalablement pour la molécule de benzile à l'état fondamental, et d'autre part par l'analyse des déplacements de fréquence entraînés par substitution isotopique et par substitution de groupements méthyles sur les cycles phényles. La bonne qualité des spectres obtenus pour l'état triplet T1 a permis d'établir une attribution rigoureuse et d'en déduire des informations précises sur la structure et la configuration électronique de cet état.

Mes activités de recherche se sont ensuite orientées dans un domaine tout à fait différent qui est celui de la pollution atmosphérique et en particulier la pollution photo-oxydante au travers de l'étude d'une famille de composés vaste et complexe que sont les Composés Organiques Volatils (COV) au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai. Le développement de cet axe de recherche a été rendu possible grâce à la compétence des personnels et à l'infrastructure mise en place au sein du département Chimie et Environnement.

II.1 Contexte

Le rôle et l'importance dans la chimie atmosphérique des Composés Organiques Volatils produits par l'activité humaine ont été établis, il y a environ cinquante ans, par Haagen-Smit et son étude pionnière sur le « smog » de Los Angeles (Haagen-Smit et al., 1952 ; Haagen-Smit, 1970). Il identifie alors le rôle clé de l'oxydation des hydrocarbures en

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

présence de rayonnement solaire et d'oxydes d'azote comme source photochimique de l'ozone et d'autres oxydants. Depuis ces études pionnières, des épisodes de « Smog » photochimiques ont été détectés dans quasiment tous les centres urbains et industriels à des niveaux qui dépassent largement les seuils tolérables pour la protection de la santé publique (l'O.M.S. préconise une valeur limite, pour une exposition d'une heure, de 100ppb soit 200µg/m^3 ; la Directive européenne de 2002 fixe comme seuil entraînant la mise en œuvre de mesures d'urgence une valeur de 240 µg/m^3/h sur 3 heures consécutives et une valeur cible de 120 µg/m^3 sur 8 heures). Ainsi, cette forme de pollution de l'air a pour principale conséquence une augmentation chronique depuis le début du 20ème siècle des capacités oxydantes de l'atmosphère. De nombreux éléments ont permis d'établir ce constat : les niveaux relevés aussi bien dans l'hémisphère nord que dans l'hémisphère sud indiquent une augmentation globale des teneurs en ozone troposphérique, une forte asymétrie dans les évolutions relatives à chacune des hémisphères avec une augmentation accrue aux latitudes moyennes de l'hémisphère nord correspondant à la localisation de la majorité des pays industrialisés, les grands centres urbains des pays industrialisés connaissent des épisodes de pollution aiguë au cours desquels les concentrations en ozone atteignent des valeurs extrêmement élevées (au cours de l'été 1973 des concentrations en ozone supérieures à 500ppb ont été mesurées dans la région de Los Angeles) (Rapport de l'Académie des Sciences, 1993). Une compréhension détaillée du mécanisme de formation du smog photochimique a été développée depuis au travers de la combinaison d'expériences en chambre de simulation, d'études cinétiques en laboratoire, d'expériences sur le terrain, de la surveillance de la qualité de l'air et d'études de modélisation.

Les Composé Organiques Volatils, ou COV, comptent parmi les polluants directement mis en cause. Ils constituent une importante classe de polluants de l'air, ils sont présents dans l'atmosphère de tous les centres urbains et industriels à des concentrations variables selon la densité d'activités. Ce sont plusieurs centaines de composés qui entrent dans la catégorie des COV et la situation est encore compliquée par différentes définitions et nomenclatures. De manière stricte, le terme de COV se réfère aux composés organiques qui sont présents dans l'atmosphère à l'état de gaz ou de vapeur, et présentent des temps de séjour suffisamment longs pour pouvoir participer à des réactions photochimiques, mais qui, sous des conditions ambiantes de température et de pression, pourraient être liquides ou solides. Par définition, il est admis, qu'un Composé Organique Volatil est un composé organique se trouvant à l'état gazeux à température ambiante, grâce à une tension de vapeur suffisamment élevée (valeur minimale conventionnellement fixée à 1mmHg ou 0,13kPa à 20°C) . De plus, outre leur rôle dans les mécanismes de pollution photooxydante,

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

certains ont un effet nocif sur l'homme, par exemple, le benzène, le 1,3-butadiène, le formaldéhyde ont une action cancérigène.

Très tôt, le rôle des COV d'origine biotique (isoprène, pinène…) dans la pollution photo-oxydante a été démontré. Cependant, l'influence de l'homme sur cette source particulière de COV est particulièrement réduite. A l'opposé, une part importante des COV qui sont mesurés provient de sources anthropiques pour lesquelles des politiques de réduction des émissions peuvent être engagées. Ainsi, les principales sources des COV sont l'industrie manufacturière, le transport routier (échappement et évaporation), le secteur résidentiel/tertiaire avec en particulier les émissions liées aux activités urbaines. De manière globale, des efforts particuliers ont été entrepris en matière de réduction des émissions tant au niveau des transports (abaissement des seuils d'émission admissibles, généralisation des pots catalytiques) que dans le domaine industriel (développement de la taxe sur les polluants atmosphériques et adoption d'une législation spécifique réglementant les concentrations en COV des installations classées pour la protection de l'environnement).

De nombreuses études ont été consacrées au bilan des sources de COV et de leur participation aux mécanismes photochimiques (programme PRIMEQUAL[1], EUROTRAC/Sous Projet GENEMIS[2], SCOS97-NARSTO[3]) mais néanmoins, cette connaissance demeure encore insuffisante du fait des méthodologies développées. Les exercices d'établissement des inventaires d'émissions, d'une part, s'avèrent coûteux et apparaissent souvent incomplets, notamment en termes de résolution temporelle et de spéciation des COV. En effet, la multiplicité des émissions en partie à l'origine des teneurs mesurées (échappement automobile, chauffage urbain, phénomène d'évaporation, activités industrielles) entraîne une multiplicité des échelles temporelles de variations (heure, journée, saison…). De plus, il apparaît particulièrement intéressant de confronter les résultats des inventaires d'émissions, lorsqu'ils existent, aux mesures qui peuvent être faites. En effet, la nature et la concentration d'un polluant primaire sont deux indicateurs potentiels des sources d'émission présentes dans une aire d'étude et de leur implication photochimique. Ainsi, l'abondance d'un composé est dans une certaine mesure liée à la présence et à la densité de ces sources sur le domaine d'étude.

---

[1] *Programme de Recherche Interorganisme pour une Meilleure Qualité de l'Air à l'Echelle Locale*

[2] *GENeration and Evaluation of EMISsion dtata*

[3] *1997 Southern Californiа Ozone Study-North America Research Strategy for Trpospheric Ozone*

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Aussi, en raison de leurs effets multiples qu'ils soient directs ou indirects, la connaissance complète et précise des émissions de COV apparaît-elle comme une nécessité pour la poursuite de deux types d'objectifs :

- Des objectifs scientifiques :
  - L'établissement des relations entre les émissions et leurs effets directs que sont les teneurs ambiantes qui déterminent les niveaux d'exposition des populations notamment pour les composés les plus toxiques.
  - La compréhension des mécanismes conduisant à l'accroissement de l'ozone troposphérique permettant d'évaluer la responsabilité de chaque composé dans la production d'ozone, conséquence non seulement de sa concentration mais aussi de sa réactivité atmosphérique en termes de cinétique et de mécanisme réactionnel.
  - La prévision des épisodes de pollution photo-oxydante, les données d'émissions de COV constituant une partie des données d'entrée des modèles photochimiques.
- Des objectifs politiques visant à définir des stratégies de réduction des émissions conduisant à une réglementation des principaux rejets et à l'évaluation des effets des actions conduites.

Mon travail de recherche s'inscrit dans ce contexte général et dans celui des travaux du Département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai qui porte sur deux axes de recherche :

- la métrologie et la caractérisation des polluants atmosphériques, et pour ma contribution la métrologie spécifique des COV,
- le comportement des polluants dans l'environnement et en particulier des COV dans le cadre de ce travail.

II.2 La métrologie des COV dans l'atmosphère

La diversité des COV présents dans l'atmosphère et leurs faibles concentrations induisent une complexité relativement importante dans la mise en œuvre de leur mesure et de leur quantification.

Les premières années de mes travaux de recherche ont été consacrées à l'étude et au développement de différentes techniques de prélèvement et d'analyse en adéquation avec les objectifs métrologiques visés. En effet, le contexte dans lequel a été mené ce

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

travail a orienté les développements métrologiques réalisés. En France, dès 1991, le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) a été créé, par le Ministère en charge de l'Environnement à partir de compétences existantes au sein du Laboratoire National d'Essai (LNE), de l'Ecole des Mines de Douai et de l'Institut National de l'Environnement Industriel et des Risques (INERIS). Ses objectifs et ses missions visent à apporter un appui scientifique et technique aux AASQA (Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air) en réalisant des études afin d'améliorer la qualité des mesures, et de développer et d'harmoniser les méthodes et les moyens mis en oeuvre dans les réseaux au niveau national et européen. A l'Ecole des Mines de Douai, cette participation au LCSQA s'accompagne d'une activité importante dans le domaine des COV allant de la métrologie jusqu'à l'exploitation des données.

Ainsi en termes de métrologie, un souci constant d'applicabilité des méthodes analytiques sur le terrain nous a amenés à faire des choix en termes de stratégie de mesure à privilégier. Les travaux menés ont donc porté dans un premier temps, essentiellement, sur le développement d'expériences de laboratoire et, dans un second temps, sur la mise en œuvre des techniques développées lors d'applications de terrain. Au final, l'ensemble des actions mises en œuvre visant à l'amélioration et à la validation des techniques d'échantillonnage et d'analyse a été mené avec comme préoccupations essentielles : une applicabilité aisée sur le terrain, une rigueur métrologique indispensable à la qualité des mesures et le développement de l'assurance qualité permettant d'assurer des méthodes de mesure harmonisées sur l'ensemble du territoire français.

Les travaux de recherche dans le domaine de la métrologie des COV ont conduit à développer une technique de prélèvement et d'analyse en laboratoire puis à la compléter par la mise au point de différentes techniques de prélèvement sur le terrain restant associées à l'analyse en différé au laboratoire. Ces travaux ont débuté par le développement d'une chaîne de mesure horaire, automatique et continue spécifique des COV (Locoge et al., 1993 ; Locoge et al., 1994a). L'objectif étant également d'évaluer la faisabilité de la mesure de ces composés sur le terrain par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA), des campagnes de mesures ont été réalisées sur différents sites et dans différents environnements (Locoge et al., 1997a ; Locoge et al., 1997c ; Locoge et al., 1999a). Ces expériences ont permis de développer un contrôle qualité de la chaîne analytique au travers de la mise en œuvre de la validation des données tant qualitatives que quantitatives (Borbon, 2002b) et d'une méthode d'étalonnage basée sur la théorie du nombre d'atomes de carbone effectifs (Locoge, 2002b). Ces travaux ont eu pour conséquence le transfert de la méthode mise au point dans quatre AASQA, dans le cadre du

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

programme national pilote de surveillance des COV précurseurs d'ozone conduisant à la mesure horaire des 31 COV précurseurs de l'ozone dont la mesure est recommandée par la Directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant (Directive 2002/3/CE) (Locoge et al., 2001a ; Locoge et al., 2002a ; Locoge et al., 2003b).

Par ailleurs, d'autres techniques d'échantillonnage ont été explorées et mises en oeuvre permettant à la fois de s'affranchir de la nécessité de disposer sur site d'un dispositif analytique relativement lourd mais aussi de renseigner de nombreux points de mesure et d'accéder ainsi à la dimension spatiale de la distribution des concentrations en COV.

Ainsi des travaux ont porté sur l'utilisation de canisters (enceinte en acier inoxydable dont les parois internes ont subi un traitement de passivation) afin de permettre l'échantillonnage de l'air dans sa globalité sur site en vue de conduire ensuite la mesure des COV en différé au laboratoire. L'utilisation de ces enceintes dans des atmosphères où les niveaux de concentration sont particulièrement faibles telles que les atmosphères rurales de fond a été étudiée (Locoge et al., 1998b ; Denis et al., 2000 ; Locoge et al., 2001b). L'expérience acquise a été mise à profit dans le cadre de la mise en place de la mesure des COV en milieu rural. C'est ainsi qu'une cinquantaine d'espèces hydrocarbonées sont mesurées régulièrement en trois sites du dispositif français MERA (MEsures des Retombées Atmosphériques en zones rurales) qui répond aux objectifs du programme européen EMEP d'étude de la pollution de fond et du transport à longue distance des polluants sur le continent européen. Des travaux visant à mettre en œuvre des dispositifs simples et autonomes permettant d'automatiser les prélèvements sans utilisation de source d'alimentation électrique tout en assurant une stabilité du débit d'échantillonnage sur des durées de 30 minutes à 24 heures ont également été menés dans le cadre particulier du LCSQA (Locoge et al., 1994b ; Locoge et al., 1997b, Locoge et al., 1998). Une autre application des canisters a été développée : il s'agit de l'organisation d'exercices d'intercomparaison afin d'assurer la qualité des mesures conduites en mode continu et automatique sur plusieurs sites en France (Locoge et al., 2002a ; Locoge 2003a ; Locoge et al., 2004b).

Plus récemment, des travaux ont été menés sur l'utilisation d'un type particulier d'échantillonneurs passifs : le tube Radiello. Ce dispositif permet de se soustraire à la nécessité de disposer d'une infrastructure matérielle pour réaliser l'échantillonnage des COV. Cette méthode d'échantillonnage, de coût très réduit, permet également de multiplier le nombre de points de mesure. Des travaux, permettant la qualification du tube Radiello pour la mesure des BTEX dans l'air ambiant, ont été réalisés en particulier dans le cadre du LCSQA (Plaisance et al., 2002 ; Plaisance et al., 2003). Ils ont permis de mettre en évidence la sensibilité de cet échantillonneur à l'effet combiné de la durée d'exposition et de la

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

concentration (Pennequin-Cardinal et al., 2005b) et d'évaluer de manière complète l'influence de différents paramètres environnementaux sur le débit d'échantillonnage conduisant au final à l'établissement de débits modélisés permettant de prendre en compte ces paramètres (Pennequin-Cardinal et al., 2005a).

Ainsi, l'expérience initialement développée dans le cadre du LCSQA a été capitalisée au travers de notre participation à différents programmes de recherche : le programme MERA qui vise à étudier les retombées atmosphériques en zone rurale, le Contrat de Plan Etat-Région (CPER) Nord Pas de Calais (2000-2004), Axe « Qualité de l'Air » dans le programme « Caractérisation des COV et autres gaz polluants en milieu anthropisé ». Ces derniers travaux sont ciblés sur l'agglomération Dunkerquoise connue pour sa forte industrialisation. S'agissant d'une étude placée dans le cadre du CPER, de nombreuses équipes ont travaillé en collaboration. Ce travail a permis la mise en place d'un site atelier commun à plusieurs équipes. Le choix du site dit « site récepteur » a été réalisé suite à un inventaire complet des principales sources de COV susceptibles d'influencer les teneurs mesurées sur ce site. En particulier, deux thèses ont été menées dans le sous-programme de métrologie des COV en milieu urbain sous influence industrielle :

- l'une d'elle (C.Badol) portant sur la caractérisation des COV dans l'agglomération Dunkerquoise au travers du développement d'une métrologie fiable permettant la mesure automatique, horaire et continue des teneurs ambiantes en 53 COV caractéristiques de l'aire d'étude et au travers de l'étude du comportement spatio-temporel de ces COV.
- La seconde (A.Pennequin-Cardinal) portant sur le développement et la qualification de méthodes d'échantillonnage passif pour la mesure des COV.

Les développements métrologiques ont abouti à la mise en oeuvre sur le terrain de la mesure (généralement horaire) des COV dans différentes typologies de sites et dans différents cadres de recherche. La seconde partie des recherches s'est par conséquent attachée à caractériser le comportement spatio-temporel des COV au travers de l'exploitation des jeux de données dont disposait notre laboratoire.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

II.3 La caractérisation du comportement spatio-temporel des COV dans l'air ambiant

Le deuxième axe de recherche qui a été développé a pour objectif principal d'améliorer les connaissances sur les liens qui existent entre les teneurs mesurées en COV et les différentes sources à l'origine de ces teneurs. En particulier, ce travail se propose d'estimer à terme les contributions relatives des principales sources des COV à leurs teneurs ambiantes dans l'espace urbain et péri-urbain, d'évaluer l'homogénéité spatiale des ces contributions selon les sites en intégrant la dynamique temporelle des relations sources-récepteur. Ces travaux reposent essentiellement sur l'exploitation des données horaires de COV accumulées sur plusieurs sites en France.

L'exploitation des données a suivi une démarche progressive qui vise tout d'abord à évaluer et à comparer les teneurs mesurées sur l'ensemble des sites de différentes typologies en France puis à d'autres jeux de données comparables dans le monde. Une méthodologie originale dite sources-récepteur a été développée, elle a permis la caractérisation des sources des COV au travers de différents cas d'étude. Il s'agit d'une approche statistique et diagnostique, adaptable et transposable en tous sites, et qui intègre la dynamique spatio-temporelle des émissions. Les méthodes de recherche et d'identification des sources combinent plusieurs approches complémentaires descriptives ou plus complexes: (1) approche univariée au travers de l'analyse des séries chronologiques et des roses de concentrations, (2) approche bivariée au travers d'une Analyse Graphique des Rapports et d'une caractérisation de la distribution des nuages de points pour une paire de composés donnée, (3) approches multivariés avec des Analyses en Composantes Principales sur des bases de temps judicieusement choisies.

Les différents sites d'études sur lesquels les mesures ont été conduites permettent de mettre en évidence la complémentarité des approches développées et leur pertinence en fonction de la typologie du site. Ainsi, les principales sources à l'origine des teneurs en COV ont pu être mises en évidence : trafic automobile, évaporation des carburants et des solvants chauffage urbain et domestique, utilisation de solvants, émissions biogéniques, activités industrielles. Cette information est tout à fait en accord avec les informations apportées par les inventaires d'émission. La dimension supplémentaire qui peut être renseignée ici est la variabilité temporelle (aussi bien au niveau de la journée que de la saison) de ces sources qui peut être renseignée et ce pour chacun des COV de manière spécifique.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

La dernière partie de cet axe de recherche a consisté à étudier l'aspect quantitatif de l'exploitation des données qui peut être abordé lorsque les sites ont été finement explicités en termes des principales sources à l'origine des teneurs ambiantes. Tout d'abord, une méthode originale et simple basée sur la connaissance des ratios à l'émission des gaz d'échappement automobiles (au travers des régressions linéaires), a été développée. Cette méthode permet par conséquent d'établir la contribution de la source "gaz d'échappement automobile" pour un composé particulier. Cette contribution peut être étudiée en prenant en compte les évolutions temporelles et/ou la direction du vent. Puis le modèle CMB (Chemical Mass Balance) a été appliqué à nos jeux de données, son intérêt majeur par rapport à l'analyse précédente est de proposer une contribution des différentes sources pour la globalité des COV mesurés. Ce modèle nécessite comme données d'entrée complémentaires les profils des sources d'émission. Une comparaison des deux méthodes a été établie et explicitée. Les résultats obtenus sont en accord avec les évaluations des contributions réalisées sur quelques centres urbains dans le monde.

II.4 Organisation du mémoire

La suite de ce mémoire s'organise en deux parties traitant les deux thèmes de recherche étant entendu qu'ils sont aujourd'hui menés en parallèle. Ces thèmes sont replacés dans leur contexte au travers des connaissances existantes, puis les résultats majeurs sont présentés sous la forme de résumés des publications les plus illustratives qui sont placées à la fin des chapitres III et IV afin de faciliter la lecture.

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

III. La métrologie des COV dans l'atmosphère

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

De manière générale, la métrologie des COV doit répondre à deux challenges essentiels qui sont pour le premier lié à la diversité des COV présents dans l'atmosphère (plusieurs centaines de COV ont été identifiés dans l'atmosphère : Bloemen H.J.Th. et al., 1993 ; Hester et al., 1995 ; Le Cloirec P., 1998) et pour le second aux teneurs relativement faibles dans l'atmosphère. En effet, ces teneurs varient de quelques ppt en zone rurale (Solberg et al., 1996 ; Hagerman et al., 1997 ; Sharma et al., 2000b ; Borbon et al., 2004) à quelques ppb ou dixième de ppb en zone urbaine pour les plus grandes villes (Christensen et al., 1999 ; Muezzinoglu et al., 2001 ; Borbon et al., 2002a et 2002b ; Na et al., 2003) et peuvent atteindre plusieurs dizaines de ppb en zone industrielle (Mohan Rao et al., 1996 ; Na et al., 2001a ; Zou et al., 2003 ; Lin et al., 2004). Pour répondre à ces deux challenges la mesure des COV de manière spécifique repose inéluctablement sur deux étapes indispensables :

- la préconcentration sur un adsorbant (ou mélange d'adsorbants) mettant en jeu un phénomène d'adsorption du COV sur un adsorbant spécifique, soit l'absorption par l'intermédiaire d'une réaction chimique,
- la séparation des COV qui sera effectuée soit par chromatographie en phase gazeuse, soit par chromatographie liquide haute performance selon la nature des composés dont on souhaite réaliser la mesure.

Les travaux de développement métrologique qui ont été conduits se sont attachés à optimiser chacune de ces deux étapes étant entendu que la gamme des composés dont la mesure était souhaitée était la plus large possible. En effet, compte tenu à la fois de l'impact sanitaire avéré de certains COV (benzène, 1,3-butadiène) mais aussi de leur rôle dans l'équilibre de l'ozone troposphérique, le travail a été orienté dans un premier temps sur une liste de composés d'intérêt prioritaire qui avait été éditée par un groupe d'experts de la communauté européenne, liste qui a ensuite été reprise dans la Directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant (Kotzias et al., 1995 ; Directive 2002/3/CE). Les 31 COV visés et identifiés dans cette liste sont des HCNM[1] (regroupés dans le tableau 1): les alcanes linéaires et ramifiés de C_2 à C_{10}, les alcènes linéaires et ramifiés de C_2 à C_6, l'acétylène comme alcyne, les composés monoaromatiques de C_6 à C_9.

[1] *HydroCarbures Non Méthaniques*

© 2008 Tous droits réservés.

Tableau 1 : Liste des 31 COV visés par la Directive 2002/3/CE

Composés dont la mesure est recommandé dans l'annexe VI de la directive relative à l'ozone dans l'air ambiant	
éthane	**1-hexène**
éthylène	**hexane**
propane	**benzène**
propène	**isooctane**
isobutane	**heptane**
acétylène	**toluène**
butane	**octane**
trans-2-butène	**éthylbenzène**
1-butène	**para + méta xylène**
cis-2-butène	**ortho xylène**
isopentane	**1,3,5 triméthyl benzène**
pentane	**1,2,4 triméthyl benzène**
1,3-butadiène	**1,2,3 triméthyl benzène**
trans-2-pentène	
1-pentène	
cis-2-pentène	
isoprène	

L'ensemble des méthodes d'échantillonnage a été exploré. Elles présentent chacune des avantages et des inconvénients (Locoge et al., 1993 ; Locoge et al., 1994). Au final, le travail métrologique qui a été développé s'est orienté selon trois axes afin de répondre au mieux aux inconvénients inhérents à chacune des techniques :

1. En premier lieu, l'objectif original du travail de recherche étant de développer les connaissances sur les concentrations en COV mais aussi de renseigner la dynamique d'évolution de ces composés, il était nécessaire de développer une méthode de mesure des COV de manière spécifique avec une dynamique temporelle permettant de couvrir les échelles de temps de variation des émissions – échelles qui peuvent aller de l'heure (échappement automobile, sources industrielles…) à la saison (chauffage domestique, processus d'évaporation…). Ainsi, la technique on-line, permettant une mesure automatisée en temps réel avec des prélèvements et des analyses immédiates, a été développée.

2. La méthode visant à réaliser la mesure horaire en mode on-line des COV présente un inconvénient de taille qui réside dans le fait qu'un seul point de mesure est renseigné. Compte tenu de la lourdeur de la chaîne analytique de mesure, il paraît difficile de multiplier les points de mesure. Cependant, l'ubiquité des HCNM en

© 2008 Tous droits réservés.

particulier en zone urbaine traduit l'ubiquité des facteurs déterminant leurs concentrations: sources d'émission et puits (réactivité, dispersion). Ainsi, si la connaissance de la distribution spatiale des concentrations est souhaitée, une alternative consiste à échantillonner l'air en différents points (tout en assurant la conservation de l'intégrité de l'échantillon) et à réaliser ensuite l'analyse en différé au laboratoire. Pour les COV les plus légers et particulièrement volatils, la préconcentration directement sur site à température ambiante n'étant pas possible, l'utilisation de canisters, enceintes métalliques aux parois internes traitées spécifiquement, constitue donc une méthode de choix. Le second axe de développement métrologique a par conséquent porté sur la technique d'échantillonnage à l'aide de canisters.

3. Les deux méthodes de mesure des COV précédemment évoquées ne répondent cependant pas à une dimension particulière qui est la dimension spatiale sur une échelle relativement grande. L'accès à cette dimension spatiale peut néanmoins être assuré par la mise en œuvre de dispositifs d'échantillonnage passif tels que les tubes à diffusion. La base d'intégration temporelle sera généralement plus longue (de quelques heures à quelques jours) et la gamme des COV observable se limitera de manière générale à des composés à plus de cinq atomes de carbone. Un dernier axe métrologique développé plus récemment s'est donc intéressé à la mesure des composés mono-aromatiques (Benzène, Toluène, Ethyl-benzène et Xylènes) par échantillonnage passif.

Ce chapitre, portant sur les travaux développés au laboratoire dans le domaine de la métrologie des COV, s'est donc logiquement organisé en trois parties présentant pour chacune d'elles les recherches qui ont été menées dans chacun des trois axes métrologiques décrits précédemment. Ces parties s'attachent à présenter de manière synthétique le contexte dans lequel ces travaux ont été conduits, les développements qui ont été réalisés et sont complétées d'une ou deux publications permettant d'illustrer au mieux l'axe de recherche.

III.1 La mesure on-line des COV

Pour les raisons indiquées précédemment, ce travail de recherche a débuté par la mise au point d'une méthode permettant le prélèvement d'un échantillon d'air, l'analyse et la quantification des COV de 2 à 10 atomes de carbone de façon automatique et en continu. La chaîne de mesure, puisqu'elle permet l'acquisition des données, constitue un point essentiel

© 2008 Tous droits réservés.

dans le travail de recherche qui a été mené. Toute la rigueur apportée à cette étape du travail permettra d'obtenir une meilleure précision sur les données issues de cette chaîne et par conséquent pourra permettre de réaliser, à terme, une exploitation des données de concentration d'autant plus fiable mais permettra, également, l'analyse, avec la meilleure précision possible, de l'air échantillonné à l'aide de canisters par exemple (voir § III.2).

Le système analytique (figure 1) qui a été développé a porté sur les deux points essentiels précédemment évoqués : le dispositif chromatographique et le dispositif de préconcentration. Ce travail a été initié dans le cadre d'une étude, réalisée pour l'ADEME, visant à étudier la possibilité de mettre en œuvre le dispositif analytique développé dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Ainsi, le contexte dans lequel a débuté ce travail a entraîné une exigence forte qui était la non utilisation d'un fluide cryogénique.

III.1.1. Le système chromatographique bidimensionnel

L'inventaire des méthodes d'analyse existantes lors du développement de cette chaîne de mesure avait montré l'utilisation massive d'une seule colonne chromatographique pour la séparation des COV (Nelson et al., 1982 ; Seila et al., 1989). Les colonnes de type PLOT Alumine sont particulièrement adaptées à la séparation des composés légers de C_2 à C_7 (Boudries et al., 1994 ; Field et al. 1994 ; Derwent et al. 1995b ; Derwent et al. 2000 ; Ding et al., 1998 ; Roemer et al., 1999 ; Christensen et al., 1999) mais leur utilisation entraîne pour les composés les plus lourds un élargissement des pics et par conséquent une détérioration très sensible des limites de détection. La séparation chromatographique peut également être assurée par une colonne de phase relativement apolaire (Moschonas et al., 1996 ; Cheng et al., 1997 ; Grosjean et al., 1998a ; Rappenglück et al., 1999 ; Na et al., 2001a, Lee et al., 2002) mais dans ce cas la séparation des composés légers en C_2-C_4 n'est pas effective à température ambiante et ne peut être assurée que par refroidissement cryogénique de la colonne analytique à température subambiante de l'ordre de -40°C à -60°C imposant l'utilisation d'un fluide cryogénique ce qui était, dans notre cas, exclu comme cela a été spécifié précédemment.

Néanmoins, afin de garantir la meilleure séparation des composés sur une gamme relativement large de volatilité (de C_2 à C_9 par exemple), l'alternative a consisté à associer deux colonnes chromatographiques complémentaires liées par un système de commutation et permettant, en une seule injection, l'analyse complète de la gamme des COV visés. Le dispositif que nous avons optimisé est représenté sur la figure 1.

© 2008 Tous droits réservés.

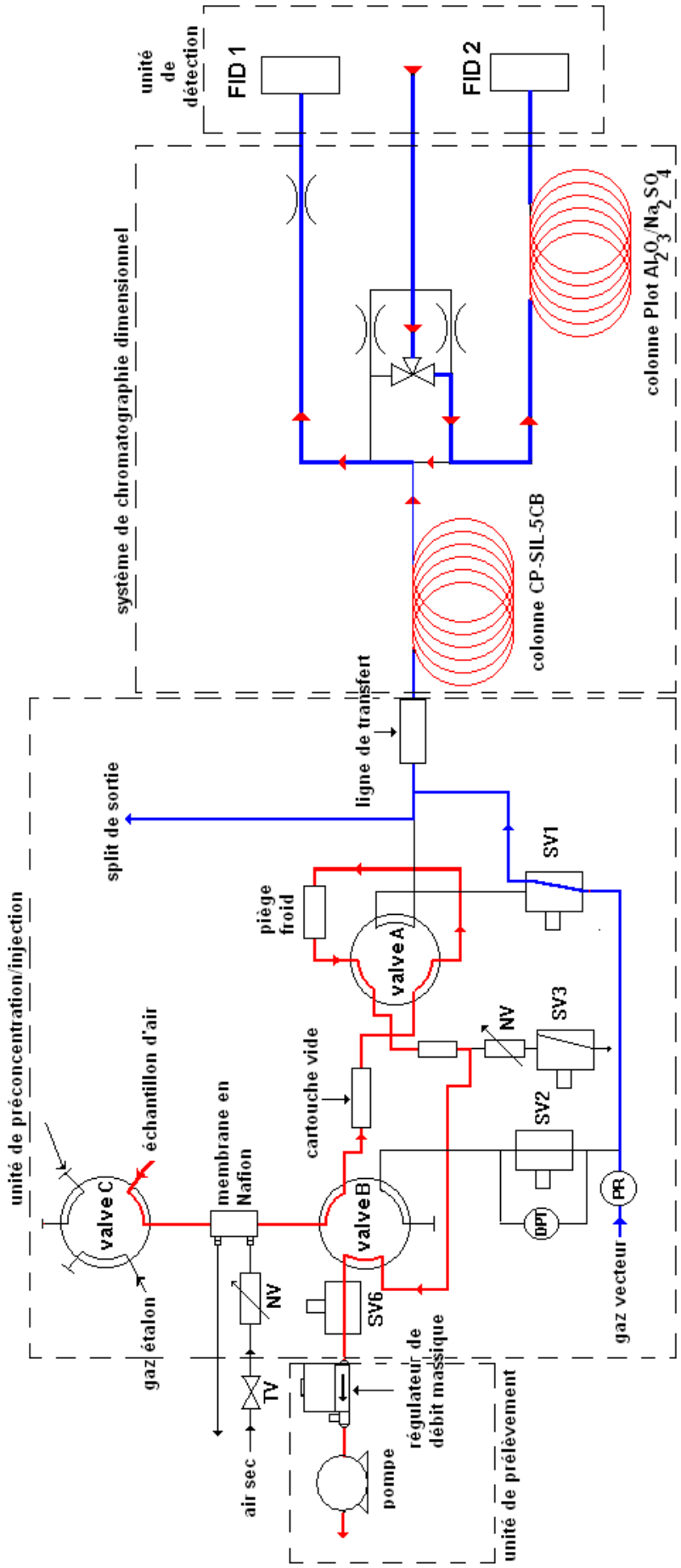


Figure 1 : Schéma de principe du système d'analyse des COV

© 2008 Tous droits réservés.

La séparation du grand nombre de COV présents dans l'atmosphère est assurée par deux colonnes chromatographiques, et deux détecteurs FID permettent la détection des composés étant entendu qu'un étalonnage préalable est nécessaire pour déterminer les teneurs en COV visés. La figure 2 présente un exemple de chromatogrammes obtenus lors de l'analyse d'air ambiant avec ce dispositif expérimental. Les composés de C_2 à C_5 sont élués sur la colonne Plot Al_2O_3 tandis que les composés à plus de 5 atomes de carbone sont élués sur la colonne CPSil 5CB. Il est ainsi possible de constater une bonne séparation pour les composés légers (éthane et éthylène) tout en conservant une finesse pour les pics correspondant aux composés les plus lourds (triméthylbenzènes).

La publication N°1 présente de manière détaillée le dispositif chromatographique mis en œuvre et son principe de fonctionnement. Les améliorations sensibles en termes de performances analytiques obtenues grâce à la mise en œuvre de cette technique de séparation chromatographique bidimensionnelle portent sur la qualité de la séparation optimale aussi bien pour les COV légers que pour les COV lourds. La qualité de la séparation chromatographique est illustrée par un chromatogramme où la seule coélution pour les 31 COV visés est celle du para et du méta-xylène. Les limites de détection sont inférieures à 0,05ppb pour les COV de 2 à 5 atomes de carbone et sont de l'ordre de 0,01ppb pour les composés les plus lourds, et la durée d'analyse chromatographique, qui n'excède pas 40 minutes, permet l'analyse horaire en mode on-line. La publication présente également la méthode initialement développée pour vérifier l'assignation correcte des pics pour tous les chromatogrammes à l'aide de diagrammes analysant l'évolution des temps de rétention en fonction du temps (jour et heure d'échantillonnage). Compte tenu de la mesure des COV de plus en plus répandue sur site, l'utilisation d'une base de données pour stocker les données a permis d'alléger la procédure initialement visuelle, même si le principe reste le même. Quelques jours de données sont sélectionnés, le temps de rétention moyen sur cette période est calculé. Pour chaque chromatogramme, la base de données indique les composés pour lesquels le temps de rétention diffère de plus de 0,05 minutes (3 secondes) du temps de rétention moyen. L'observation du chromatogramme détermine s'il s'agit d'une erreur d'identification, si c'est le cas, la teneur est corrigée dans la base de données. Si ce n'est pas le cas, le résultat est validé. Une légère variation du temps de rétention peut être due à la mauvaise définition du pic dans le cas d'une aire de pic très faible. Cette procédure est réitérée de façon glissante sur l'ensemble des données à valider.

© 2008 Tous droits réservés.

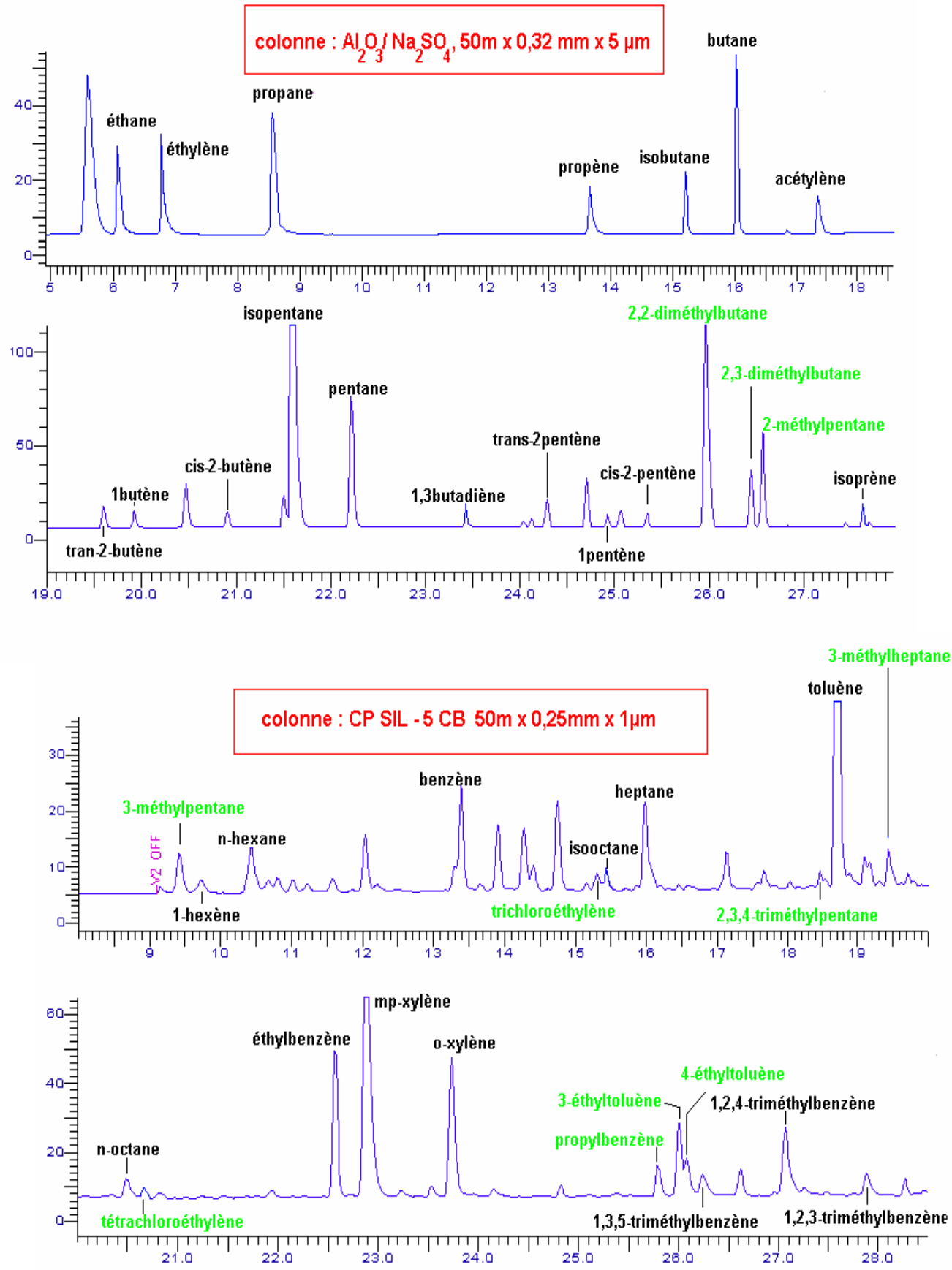


Figure 2 : Chromatogrammes obtenus lors de l'analyse d'un échantillon d'air ambiant

© 2008 Tous droits réservés.

III.1.2. Le dispositif de préconcentration

Comme cela a déjà été souligné, les très faibles concentrations en COV dans l'atmosphère rendent nécessaire une étape de préconcentration. Le préconcentrateur permet le prélèvement de l'échantillon d'air et l'adsorption des COV présents dans l'échantillon sur un piège maintenu à température subambiante. Le piège est ensuite chauffé rapidement, les composés sont désorbés, et injectés dans un système chromatographique détaillé dans le paragraphe III.1.1.

Les dispositifs analytiques, permettant la mesure on-line, initialement existants (Locoge et al., 1993 ; Boudries et al, 1994 ; Dollard et al., 1995 ; Fowler et al., 1997) mettaient en œuvre de manière générale une préconcentration en deux étapes : la première sur une cartouche d'adsorbants maintenue aux alentours de -20°C par un fluide cryogénique et une seconde étape de refocalisation sur un piège (rempli d'adsorbant(s) ou de billes de verre) maintenu selon la nature du remplissage à une température variant entre -30 et -170°C. Ce dispositif nécessitait donc l'utilisation d'un fluide cryogénique. Afin de se dégager de cette nécessité, une étude a été conduite afin d'envisager la possibilité de remplacer ce fluide cryogénique par un dispositif permettant de maintenir les deux étages de préconcentration à une température de l'ordre de -20°C par un système VORTEX (Locoge et al., 1995) avec évidemment une modification de la composition du second piège de reconcentration permettant de compenser la modification de capacité adsorbante entraînée par cette modification de température de piégeage. Ce dispositif permettait l'obtention de bons résultats analytiques mais son utilisation hors du cadre d'un laboratoire était difficile car nécessitait de générer un flux d'air comprimé à un débit de plusieurs litres/seconde.

Ainsi, compte tenu du fait qu'à terme, le souhait était de voir cette technique être implantée sur site dans les AASQA françaises ou dans un environnement de type « Portakabin », le développement a été largement orienté vers une méthode de préconcentration subambiante ne nécessitant ni l'utilisation de fluide cryogénique, ni une infrastructure lourde proche de celle d'un laboratoire telle que l'utilisation d'air comprimé à un débit important. En effet, l'expérience menée au Royaume Uni (Dollard et al, 1995) a mis à posteriori en évidence la difficulté d'assurer une mesure sur le long terme à une fréquence horaire avec la lourdeur d'un approvisionnement régulier en fluide cryogénique.

Une étude a donc été entreprise afin d'évaluer dans quelle mesure l'utilisation d'une température sub-ambiante moins basse (de l'ordre de –30°C) accessible à l'aide d'un système Peltier multi-étage ne nécessitant pas l'utilisation d'un fluide cryogénique pouvait permettre d'accéder à un piégeage quantitatif et réversible de l'ensemble des COV visés

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

(Locoge et al. 1994). Ainsi un travail conséquent a été mené afin d'optimiser l'ensemble des paramètres mis en jeu dans cette étape, qu'est l'échantillonnage, essentielle à l'obtention de résultats de qualité. **La publication N°2** présente l'optimisation de l'ensemble des paramètres d'échantillonnage qui a été conduite :

- composition du piège de préconcentration particulièrement critique compte tenu de la température à laquelle le piège est maintenu (-30°C) grâce à un système de refroidissement par effet Peltier. L'avantage d'un tel système de refroidissement, qui ne nécessite pas d'azote liquide, est la facilité d'implantation de la chaîne de mesure sur le terrain. Par contre, le système de refroidissement par effet Peltier ne permet pas d'atteindre des températures aussi basses qu'avec l'azote liquide (-30°C contre –180°C), il faudra donc augmenter l'efficacité de rétention du piège pour compenser cette différence,
- conditionnement du piège indispensable à l'obtention d'un volume de perçage permettant l'échantillonnage quantitatif sans risque de perçage, en particulier des composés les plus légers,
- établissement des volumes de perçage pour l'ensemble des composés visés
- température de thermodésorption elle aussi critique compte tenu du fait qu'elle doit permettre la thermodésorption complète des COV les plus lourds tout en n'entraînant pas une thermo-dégradation des composés les plus fragiles thermiquement,
- efficacité d'injection qui doit permettre d'obtenir une injection la plus rapide possible, garantie de la qualité du chromatogramme. En effet, l'injection d'un échantillon dans une colonne capillaire requiert deux spécifications : une quantité suffisamment petite pour prévenir la surcharge de la colonne mais suffisante pour permettre d'obtenir des limites de détection correctes, une durée très brève pour fournir une bonne résolution des pics (Tranchant, 1982). L'optimisation portera ici sur la qualité du débit d' « outlet split » , diviseur placé entre la sortie du piège et l'entrée de la colonne

La publication N°2 résume également les performances analytiques obtenues à l'aide du dispositif développé, en particulier au travers des résultats obtenus en termes de linéarité du système analytique (coefficients de corrélation supérieurs à 0,99), de répétabilité (coefficient de variation : CV inférieur à 1,5% pour 21 des 27 composés visés), de reproductibilité (suivi par tracé de la carte de contrôle), ainsi que des limites de détection (inférieurs à 25 ppt pour les trois quarts des composés visés).

© 2008 Tous droits réservés.

Ensuite sont présentées les différentes étapes de contrôle qualité qui regroupent un ensemble de procédures indispensable à la garantie de la qualité des mesures (vérification de l'identification des pics, contrôle des blancs, établissement de la carte de contrôle de la réponse de chacun des composés dans le temps, contrôle à distance…).

En dernier lieu, la description de la méthode d'étalonnage a été développée. En effet, d'après les conclusions d'exercices d'intercomparaison (Appel et al., 1999 ; Perez Ballesta et al., 2001 ; Slemr et al., 2002a), l'étape d'étalonnage des dispositifs analytiques est une des étapes les plus cruciales dans la mesure des COV. L'étude d'Apel (1999) précise d'ailleurs que de bons étalons sont le fondement pour de bonnes mesures. Il ajoute que la plupart des désaccords lors des exercices d'intercomparaison proviennent de laboratoires qui utilisent des étalons " maison " pour leur étalonnage et/ou des techniques d'injection avec seringues. Le but du travail réalisé a donc été de proposer et de tester une méthode d'étalonnage fiable reliée à un étalon certifié par un fournisseur accrédité COFRAC (COmité FRAnçais de Certification) selon la norme ISO 17025, afin d'assurer la meilleure exactitude aux mesures. La méthode d'étalonnage développée repose (1) sur l'utilisation d'un étalon de travail facilement transportable pour réaliser l'étalonnage de l'analyseur sur site et (2) sur la théorie du nombre d'atomes de carbone effectifs. Les teneurs de 2 composés (généralement propane et benzène) considérés comme composés de référence dans l'étalon de travail sont établies sur un analyseur de référence, lui-même étalonné par un étalon certifié COFRAC.

La méthode d'étalonnage basée sur la théorie du nombre d'atomes de carbone effectifs a été comparée aux résultats trouvés en utilisant les coefficients de réponse pratiques calculés à partir d'étalons internationaux NIST (USA) et NPL (UK) (Locoge 2002b). Cette étape de comparaison est absolument indispensable à la validation complète et exhaustive de la méthode de thermodésorption mise en œuvre comme cela a été mis en évidence au travers d'exercices d'intercomparaison organisés à l'échelle européenne (Slemr et al., 2004). Cette méthode d'étalonnage a également été validée au travers des résultats obtenus lors d'exercices d'intercomparaison européens (Perez Ballesta et al., 1998 ; Perez Ballesta et al., 2001). Elle nécessite en outre la validation complète et exhaustive de la méthode de thermodésorption mise en place. L'ensemble des travaux portant sur l'étalonnage ont fait l'objet de plusieurs études dans le cadre du LCSQA (Locoge et al., 1994a ; Locoge et al., 1999b ; Locoge et al. 2002b).

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

III.1.3. La mise en place du dispositif développé sur différents sites en France

Comme nous l'avons évoqué précédemment, les mesures on-line sont marginales. Seul le Royaume Uni disposait entre 1995 et 2001 d'un réseau de mesure automatique et continue des COVNM sur l'ensemble de son territoire, en zone urbaine et rurale (Dollard et al., 1995, Fowler et al., 1997). Les travaux des équipes anglaises reportées dans la littérature s'appuient sur les résultats de ces mesures (Field et al., 1994; Derwent et al., 1995b et 2000). Les mesures horaires automatiques menées en France à partir de 1997 d'abord sur le site de Douai (Locoge et al., 1997a ; Locoge et al., 1999a), puis sur un site de Lille (Locoge et al., 1997c ; Locoge et al., 1998, Borbon et al., 2002a, Borbon A., 2002b), s'alignent sur les travaux britanniques en termes de durée, de résolution temporelle et du nombre de composés ciblés. L'ensemble des autres études européennes et mondiales correspond de manière générale à des mesures non continues associées à des prélèvements des échantillons d'air sur des périodes de temps limitées (canisters ou adsorbants) et à leur analyse différée au laboratoire. Les quelques analyses continues à une fréquence horaire ou bi-horaire se limitent parfois aux composés de volatilité réduite ne nécessitant pas un piégeage à température subambiante (Rappenglück et al., 1999 ; Kourtidis et al., 1999 ; Yamamoto N. et al, 2000) et relèvent le plus souvent du court ou du moyen terme (Roemer et al., 1999 ; Rivett et al., 2003 ; Jorquera H et al., 2004 ; Latella et al., 2005). Ainsi, les études consacrée à la mesure horaire des COV sur des périodes relativement longues restent relativement marginales (Durana et al., 2006). Un tel constat rend compte du coût technique et humain des études on-line qui impliquent la mise en place d'une chaîne de mesure relativement complexe, automatisée, allant du développement analytique, au contrôle qualité à l'acquisition et au traitement final des données.

La publication N°3 présente la méthodologie qui a été adoptée en France concernant la surveillance des COV spécifiques visés comme précurseurs de l'ozone telle que recommandée dans la directive 2002/3/CE. Elle rappelle les différentes étapes qui ont été réalisées :

- la première dédiée à l'optimisation de la méthode analytique avec également une attention particulière sur le développement d'une méthode d'étalonnage pouvant être appliquée lors d'une implantation sur le terrain,
- la deuxième portant d'une part sur le développement d'une procédure de routine de contrôle de l'attribution correcte des pics chromatographiques et d'autre part sur le contrôle qualité de la reproductibilité de la concentration mesurée. Ces procédures ont été validées au travers de l'utilisation pendant 17 mois du dispositif analytique au laboratoire de l'Ecole des Mines de manière proche à ce qui peut

© 2008 Tous droits réservés.

être fait dans un environnement de station de mesure. L'étape de contrôle qualité regroupe ainsi un ensemble de procédures qui permettent d'assurer la qualité des mesures,

- la troisième étape consistant en l'étape expérimentale de l'implantation dans une station de mesure de l'AASQA ATMO-Nord Pas de Calais pendant plusieurs années sur deux sites de l'agglomération lilloise (le premier étant un site urbain de proximité trafic, le second un site urbain de fond),
- l'étape précédente ayant permis de mettre en œuvre avec succès le dispositif analytique dans un environnement de station de mesure, la dernière étape a abouti à l'implantation de ce dispositif avec un fonctionnement en mode on-line dans quatre AASQA (Marseille, Strasbourg, Grenoble et Paris) avec un programme de réception technique permettant de s'assurer du fonctionnement des dispositifs dans les conditions optimales, de déterminer les critères de performances (limites de détection, répétabilité,…) et en dernier lieu d'assurer la formation du personnel ayant la responsabilité technique du matériel (Locoge et al., 2001a ; Locoge et al., 2004a).

III.1.4. L'incertitude associée à la mesure

Compte tenu de l'exploitation des données horaires en COV qui sera présentée ultérieurement (cf Chapitre IV), il convient de connaître quelle précision peut être associée à chacune des teneurs horaires mesurées. Ainsi, une évaluation de l'incertitude sur la mesure en COV a été réalisée. Cette dernière permet d'une part de déterminer l'incertitude associée aux teneurs, qui sera indispensable, notamment lors de la modélisation CMB (Chemical Mass Balance) qui détermine les contributions des sources. Elle permet d'autre part d'évaluer les différents facteurs principalement à l'origine de cette incertitude.

Compte tenu également du fait que la mesure horaire des COV a été implantée en France dans plusieurs stations de mesure, il est indispensable de s'assurer de la qualité des mesures. Un des moyens de vérifier la qualité des mesures est d'organiser de manière régulière (une fréquence annuelle semble optimale) des exercices d'intercomparaison par circulation de différents mélanges gazeux étalon et d'échantillons réels. Cette démarche a été mise en place en France et l'organisation des exercices d'intercomparaison a été confiée au laboratoire COV de l'Ecole des Mines de Douai dans le cadre du LCSQA de manière comparable à ce qui peut être fait dans d'autres exercices du même type à une plus grande échelle (Apel et al., 2003 ; Plass-Dülmer et al., 2006). Ainsi, à deux reprises – une fois en 2002 puis une seconde fois en 2004 – des exercices d'intercomparaison ont été

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

organisés. Le premier a réuni cinq participants (4 AASQA + l'Ecole des Mines de Douai) et mis en jeu trois types d'échantillon (air zéro humide, mélange gazeux étalon contenant les 31 COV correspondant à ceux définis dans la directive 2002/3/CE et air ambiant) (Locoge et al., 2002a). Suite aux résultats du premier exercice, un second exercice d'inercomparaison a été organisé en 2004 (Borbon et al., 2003c, Locoge et al.,2004b). Il a réuni 8 participants (7 AASQA + l'EMD) et a intégré quatre types d'échantillons gazeux : un échantillon d'air zéro, un échantillon étalon et deux échantillons d'air ambiant à deux niveaux de concentration différents. Ces échantillons sont introduits dans des canisters, analysés dans un premier temps à l'Ecole des Mines de Douai, envoyés à chacun des participants afin qu'ils réalisent plusieurs analyses (un minimum de trois analyses est recommandé) et ensuite réanalysés à leur retour à l'Ecole des Mines de Douai afin de vérifier la stabilité des composés à l'intérieur des canisters.

La publication N°4, qui sera prochainement soumise, présente dans une première partie la méthode d'évaluation de l'incertitude qui a été développée sur la mesure des teneurs ambiantes en quelques COV avec la chaîne analytique implantée sur plusieurs sites d'étude et dans différentes AASQA. Le calcul a permis d'aboutir à des incertitudes de l'ordre de 10 %, variant de 5 à 13 % selon les composés. De manière générale, ce sont les composés les plus lourds et les plus légers qui affichent la plus grande incertitude. Les différentes sources d'incertitude qui ont été identifiées sont le débit d'outlet split, la variation d'humidité relative, l'effet mémoire, la répétabilité et la dérive dans le temps. Une répartition des différentes sources d'incertitude dans l'incertitude globale a également permis de mettre en évidence que les 2 facteurs apportant le plus d'incertitude sont la répétabilité et la dérive dans le temps. Il peut également être noté que l'incertitude due au débit de split est d'autant plus grande que le composé est léger.

Dans une seconde partie de cette publication, les résultats de l'exercice d'intercomparaison mené en 2004 dans les AASQA réalisant la mesure des COV spécifiques sont présentés. Les conditions d'organisation de cet exercice sont dans un premier temps rappelé. Dans un second temps, les principaux résultats exposés sont les suivants :

- l'analyse du mélange gazeux « AIR ZERO » n'a révélé aucune contamination particulière pour les systèmes analytiques concernés et a pu mettre en évidence que les concentrations faibles mesurées lors de la première analyse de ce mélange gazeux pouvaient être imputées en grande partie à un effet mémoire qui reste cependant limité,

- les circulations des mélanges gazeux « ETALON » sont satisfaisantes avec une répétabilité, évaluée au travers du coefficient de variation (calculé à partir de 3 analyses successives du mélange gazeux), pour 97% des valeurs inférieur à 4% et

© 2008 Tous droits réservés.

des écarts maximums par rapport à la référence qui, à quelques exceptions près, sont de l'ordre de 15 à 20%. Ceci indique une procédure d'étalonnage, en général, correcte et maîtrisée. Cependant, cette seconde circulation a montré l'intérêt du Contrôle Qualité sur une surveillance au long terme puisque pour un participant cet exercice a permis de diagnostiquer un problème technique,

- les circulations des deux échantillons d'air ambiant (ayant essentiellement pour but de vérifier la bonne séparation chromatographique et de s'assurer de l'identification correcte des pics attribués aux différents COV visés) à deux niveaux de concentrations différents ont permis de mettre en évidence des résultats variables selon les participants et le niveau de concentration. De manière générale pour les niveaux de concentration importants (supérieurs à 1ppb) les écarts sont comparables à ce qui a été observé pour le mélange gazeux étalon (entre 20 et 30%) Toutefois, cet exercice a démontré une fois encore l'importance de la validation des données de manière à s'assurer de l'identification correcte des pics chromatographiques correspondants aux COV visés. Plus les concentrations mesurées sont faibles et plus la dispersion des résultats augmente. Certaines valeurs affichées par quelques participants s'éloignent très nettement de la valeur de référence.

L 'ensemble de ces observations conduit à penser que le renouvellement annuel d'un exercice d'intercomparaison du même type ou plus allégé (uniquement deux échantillons : étalon + air ambiant) est important dans le but d'assurer la qualité des mesures de COV conduites en France par les AASQA.

L'ensemble des travaux présentés rend compte de l'importance d'une démarche qualité lors de la mise en œuvre d'une mesure complexe sur différents sites de mesure et permet d'associer une incertitude aux mesures réalisées. Ce dernier point est indispensable si une exploitation fine des données recueillies est ensuite réalisée.

© 2008 Tous droits réservés.

III.2 L'échantillonnage à l'aide de canisters

La chaîne de mesure, telle que décrite précédemment, même si elle permet d'accéder à une source importante d'informations concernant les COV et en particulier l'évolution temporelle de leurs concentrations (voir § III.1), présente un inconvénient de taille qui réside dans le fait qu'un seul point de mesure est renseigné.

Une autre alternative à l'analyse on-line des COV et en particulier des plus légers de ces composés (composés en C_2, C_3 et C_4 caractérisés par leur forte volatilité) est l'échantillonnage à l'aide de canisters. En effet, pour ces composés les plus légers, l'échantillonnage actif au travers d'un tube rempli d'adsorbants est difficilement envisageable à température ambiante car il entraîne, pour des volumes d'échantillonnage relativement faibles, un risque de perçage et par conséquent une détermination non quantitative des concentrations ambiantes. Par conséquent, l'utilisation sur site des méthodes d'échantillonnage mettant en œuvre la préconcentration sur tubes d'adsorbants, bien que toujours beaucoup utilisées car relativement simples de mise en œuvre sur le terrain, se limite toujours aux composés hydrocarbonés constitués d'au moins 5 atomes de carbone (Christensen C.S. et al., 1999 ; Cetin et al., 2003, Zou et al., 2003 ; Fernandez-Villarrenaga et al., 2004 ; Srivastava A. et al., 2005a et 2006) et ne sont conduites que très rarement sur de longues périodes (Thijsse et al., 1999).

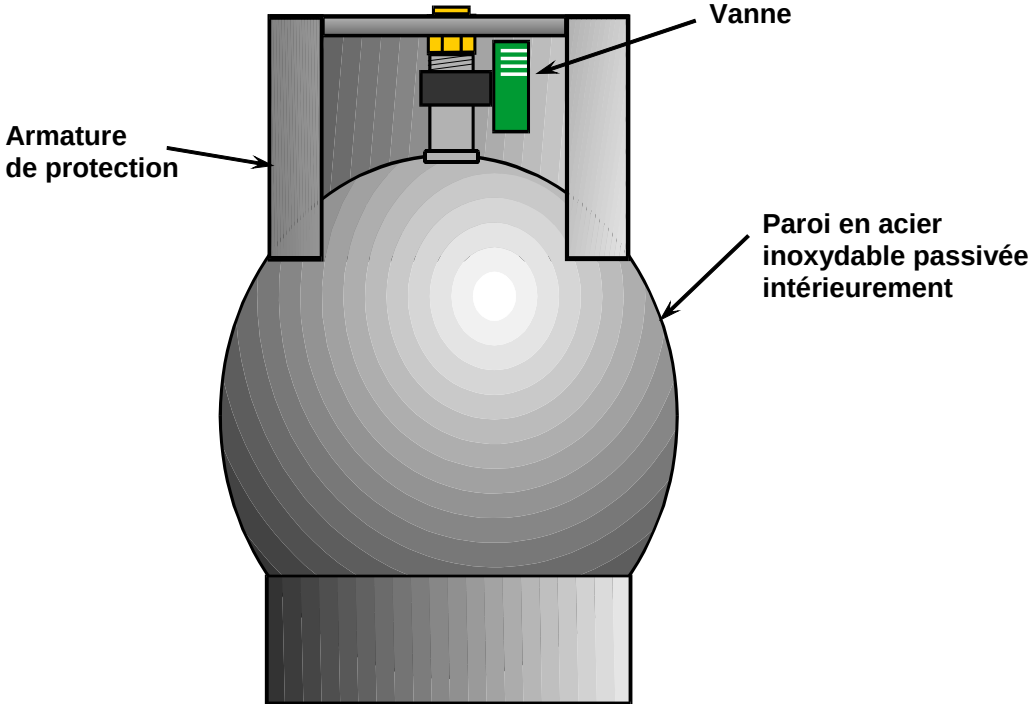


Figure 3 : Canister d'un volume de 6 litres typiquement utilisé pour l'échantillonnage d'air ambiant

© 2008 Tous droits réservés.

L'échantillonnage à l'aide d'un canister (figure 3) consiste à échantillonner l'air dans sa globalité sur site directement à l'aide d'une enceinte en acier inoxydable dont le volume est typiquement de 6L et dont la paroi interne a subi un traitement de passivation de manière à limiter au maximum l'adsorption des COV sur cette paroi. Les traitements de passivation de la paroi interne des canisters, autrefois réalisés par électropassivation (Kelly T.J., 1995 ; Batterman et al., 1998), ont aujourd'hui évolué vers la déposition d'un revêtement de silice désactivée permettant une meilleure inertie des canisters en particulier pour les composés les plus réactifs (Ochiai et al., 2002). Ainsi, cette technique offre de nombreux avantages et se doit d'être sérieusement prise en considération comme méthode pour la mesure en particulier des 31 COV visés par la Directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant.

Les principaux avantages de cette technique d'échantillonnage sont les suivants :

- aucun risque de perçage des composés (les plus légers en particulier) contrairement à l'échantillonnage actif sur les tubes d'adsorbants
- la multiplication des analyses de l'air échantillonné, avec plusieurs détecteurs par exemple, est possible,
- les canisters peuvent être réutilisables après l'échantillonnage à condition qu'ils soient nettoyés et certifiés avant l'utilisation suivante,
- le stockage de l'échantillon est possible et l'un des avantages les plus significatifs des canisters est l'assurance de la conservation de l'intégrité de l'échantillon durant la période de stockage,
- l'automatisation de l'échantillonnage est possible tout en restant vigilant sur le matériel d'échantillonnage qui doit, lui aussi, être certifié compte tenu des éventuels problèmes liés au blanc et à la possible contamination de l'échantillon avant son stockage dans le canister.

Le principal inconvénient reste le coût de ce matériel ainsi que des dispositifs permettant leur nettoyage (Dewulf et al., 1999) ainsi que le fait que le canister soit le dernier dans le dispositif d'échantillonnage (Mc Clenny et al., 1991) ce qui oblige l'utilisateur à être particulièrement attentif au contrôle qualité de l'ensemble des éléments mis en jeu dans la chaîne d'échantillonnage.

© 2008 Tous droits réservés.

Cette technique d'échantillonnage largement utilisée aux Etats-Unis depuis prés de 20 ans (Oliver et al., 1986 ; Gholson et al., 1989 ; Mc Clenny et al. 1991) où la mesure des COV – en particulier des composés toxiques – a d'ailleurs fait l'objet d'une procédure (US-EPA TO14), était et reste encore très peu utilisée en Europe hormis dans le programme de surveillance EMEP qui repose essentiellement sur des échantillonnages bihebdomadaires à l'aide de canisters en zone rurale de fond (Solberg et al., 1996 ; Schmidbauer N. et al., 1988 ; Borbon et al., 2004).

Quelques mesures sur des périodes relativement longues ont été réalisées avec ce type de matériel (Na et al., 2001 ; Ho et al., 2002a ; Arriaga-Colina, 2004 ; Curren K.C., 2006). Cependant, plus spécifiquement, ce type de matériel est utilisé en particulier lorsqu'une étude spatiale est visée (Ding et al., 1998 ; Saito et al., 2000 ; Wang et al., 2000 ; Lee S.C. et al., 2002 ; Arriaga-Colina, 2004 ; Lin T.Y., 2004) mais le type d'information collecté en terme de dynamique temporelle reste néanmoins plus limité qu'avec une mesure on-line et par conséquent cette technique reste le plus souvent dédiée à des études relativement limitées dans le temps (Moschonas et al., 1996 ; Seila et al., 1989 ; Cheng et al.,1997 ; Grosjean et al., 1998a et b; Sharma et al., 2000a ; Na et al. 2001a et b ; Rappenglück et al., 2005 ; Hellen et al., 2006).

Le travail qui a été mené dans ce domaine au laboratoire a consisté à tester l'ensemble des paramètres susceptibles d'influencer l'intégralité de l'échantillon en particulier en vue de l'utilisation de cette technique dans des sites ruraux de fond pour lesquels les niveaux de concentration sont particulièrement faibles. L'ensemble des travaux portant sur l'utilisation des canisters et des dispositifs de prélèvement associés dans le cadre de mesures en zone rurale ont fait l'objet de plusieurs rapports dans le cadre du programme de Mesures des Retombées Atmosphériques (MERA) en zones rurales (Locoge et al., 1998b, Denis et al., 2000 ; Locoge et al. 2001b).

Des travaux ont également été réalisés avec pour objectif de mettre en œuvre des dispositifs simples automatiques et autonomes permettant d'automatiser des prélèvements à l'aide de canisters sans utilisation de source d'alimentation électrique et avec une stabilité du débit d'échantillonnage sur des durées pouvant aller de 30 minutes à 24 heures. Ces travaux ont été effectués essentiellement dans le cadre du LCSQA (Locoge et al., 1994b ; Locoge et al., 1997b ; Locoge et al., 1998).

© 2008 Tous droits réservés.

L'ensemble de ce travail illustré au travers de la démarche adoptée en France pour tester les paramètres de mise en oeuvre des canisters (validations du dispositif de nettoyage, des dispositifs d'échantillonnage passif et actif, procédure de validation lors de l'utilisation sur le terrain) est présenté en détail dans **les publications N°4 et N°5**. En effet, comme cela a été mentionné précédemment, le canister constitue l'élément final de la chaîne d'échantillonnage à la différence du tube rempli d'adsorbants lors d'un prélèvement direct sur le terrain. Par conséquent, il convient de mettre en place une procédure qualité particulièrement exigeante. Cette publication présente également un exemple d'utilisation de ces canisters via l'organisation d'exercices d'intercomparaison nationaux dans les réseaux français équipés d'analyseurs automatiques.

Comme nous l'avons vu précédemment, le principal avantage de cette technique – outre la collection de l'échantillon dans sa globalité – est la potentialité de réaliser des échantillonnages sur différents sites sans aucune nécessité de source électrique ce qui induit une facilité logistique importante. Cette technique d'échantillonnage a d'ailleurs été utilisée avec succès lors d'un travail de recherche (thèse de C.Badol) visant à établir les profils spéciés en COV de différentes sources industrielles susceptibles d'influencer un site récepteur que nous cherchions à étudier. **La publication N°6** (soumise actuellement) présente la méthodologie mise en place et sa validation ainsi que les profils en COV spéciés qui ont été établis pour 8 sources représentatives de 8 activités associées à des émetteurs industriels pris dans leur globalité (l'objectif d'une telle démarche étant l'établissement d'un profil caractérisant un émetteur dans son ensemble, voire d'un groupe d'émetteurs ; le but n'étant pas de déterminer les émissions cheminée par cheminée). Cette expérience résume bien les potentialités de cette technique d'échantillonnage. En effet, des prélèvements ont été réalisées sur le terrain, à proximité de chaque émetteur industriel, et les analyses ont été conduites au laboratoire le plus précisément possible : aussi bien en termes d'identification des COV présents qu'en termes quantitatifs. Les prélèvements par canisters sont particulièrement adaptés à ces exigences, leur autonomie (pas d'électricité nécessaire pour un prélèvement à pression atmosphérique) permet de faire des prélèvements sur le terrain et leur volume (6 L) permet de réaliser plusieurs analyses. Cette multiplication des analyses s'avère dans certains cas nécessaire : l'utilisation de la spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse permet une identification de tous les composés présents dans l'échantillon, l'analyse en GC/FID permet, quant à elle, une quantification précise des composés identifiés lorsque les coefficients de réponse sont connus.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

III.3 L'échantillonnage à l'aide de tubes passifs

La pollution de l'air, en particulier dans l'espace urbain, est un phénomène complexe et variable non seulement dans le temps mais aussi dans l'espace. Si la technique on-line présentée précédemment permet d'accéder à la dimension temporelle, si la technique d'échantillonnage à l'aide de canisters permet, dans une certaine mesure, de réaliser des échantillonnages simultanés sur plusieurs sites de la zone d'étude, il convient de reconnaître que la dimension spatiale de la distribution des concentrations en COV n'est que très peu renseignée. Les dispositifs d'échantillonnage passif tels que les tubes à diffusion peuvent répondre à ce besoin. Ces dispositifs sont très semblables aux échantillonneurs actifs dans le sens où la préconcentration est réalisée sur site et l'analyse ensuite en différé au laboratoire. La différence réside dans le fait que l'air à analyser n'est pas aspiré à l'aide d'un dispositif permettant de réguler le débit (régulateur de débit massique et pompe) mais les polluants gazeux diffusent de manière passive à travers une colonne d'air ou d'une membrane poreuse et sont ensuite piégés sur un adsorbant ou un absorbant selon la nature des composés considérés. A l'origine conçus pour évaluer l'exposition des personnes dans des atmosphères de travail, le domaine d'application de ces échantillonneurs passifs s'est étendu à la mesure dans l'air ambiant (Woolfenden, 1997). Le principal intérêt du tube à diffusion est la simplicité de sa mise en œuvre et donc la possibilité de multiplier le nombre de points de mesure pour atteindre la dimension spatiale associée à la concentration en polluant visé.

Pour ce qui est de la gamme de COV visés il est clair que l'utilisation de ce type de dispositif va inéluctablement entraîner la restriction de la gamme de volatilité des COV mesurés comparativement à ce qui est accessible en mode on-line ou par la mise en œuvre de canisters.

Les principaux avantages de cette technique d'échantillonnage sont les suivants (De Saeger et al., 1991) :

- technique non bruyante, ce qui présente un avantage non négligeable, en particulier pour les mesures dans les environnements intérieurs
- aucune alimentation électrique nécessaire au prélèvement
- simplicité de mise en oeuvre
- possibilité de multiplier le nombre de points de mesure
- aucun étalonnage ou manipulation délicats sur le terrain
- possibilité de réutilisation des tubes

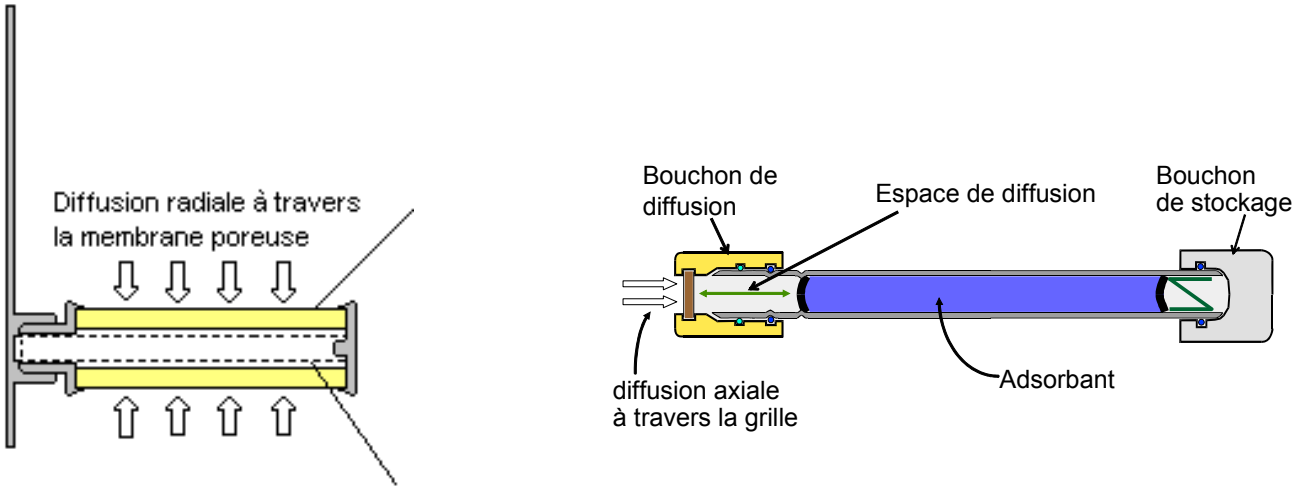
© 2008 Tous droits réservés.

A l'opposé, les principaux inconvénients de cette technique d'échantillonnage sont les suivants :

- méthode peu adaptée pour les expositions de courte durée, sauf lorsque les niveaux sont élevés,
- fourniture d'une mesure intégrée sur le pas de temps d'exposition et d'une donnée en différé suite à l'analyse en laboratoire
- possibilité d'erreur lors des fluctuations rapides des concentrations

Cependant, si le principe reste toujours le même, il existe néanmoins différents types de tubes passifs pour réaliser l'échantillonnage des COV qui se différencient essentiellement par leur géométrie. Les principaux types de tubes utilisés sont les suivants :

- les tubes axiaux : pour lesquels l'échantillonnage des composés se fait selon un axe perpendiculaire à la surface de piégeage. L'un des tubes axiaux les plus utilisés pour la mesure des COV est le tube Perkin Elmer (Rosmanith, 1986 ; Brown et al., 1992 ; Brown et al., 1998).
- les badges : dispositifs développés en particulier pour la mesure de l'exposition individuelle aux COV dans les ambiances de travail
- les tubes radiaux : de conception relativement récente (Cocheo et al., 1996), le tube Radiello est un tube à symétrie radiale. La particularité du tube Radiello est que l'échantillonnage se fait sur toute la surface du tube, les débits d'échantillonnage des COV sont alors plus élevés (plusieurs dizaines de cm^3/min) que ceux des échantillonneurs à diffusion axiale (quelques cm^3/min)



Tube passif à diffusion radiale **Tube passif à diffusion axiale**

Figure 4 : Schéma de différents échantillonneurs passifs mis en œuvre pour la mesure de COV

© 2008 Tous droits réservés.

Néanmoins, le principe même d'échantillonnage des capteurs passifs – la diffusion naturelle des polluants vers le support de rétention – va impliquer un certain nombre de difficultés. En effet, si de manière idéale le débit d'échantillonnage est constant pour un composé donné et un échantillonneur donné, en pratique, différents facteurs vont influencer ce débit. Parmi ces facteurs, on peut citer : les paramètres météorologiques (température, humidité, pression, vitesse du vent), la durée du prélèvement et les niveaux de concentrations.

Les travaux qui ont porté sur l'échantillonnage passif des COV se sont orientés en particulier vers la qualification du tube Radiello thermodésorbable utilisé pour la mesure des BTEX (Benzène, Toluène, Etylbenzène, Para et Méta-xylène et Ortho-xylène) dans l'air ambiant (Plaisance et al., 2002 ; Plaisance et al., 2003).

La publication N°7 présente les études qui ont été réalisées afin d'établir la dépendance du débit d'échantillonnage du tube Radiello pour la mesure des BTEX avec le niveau de concentration et la durée d'exposition. Dans une première partie les échantillonneurs testés sont décrits précisément (et en particulier les caractéristiques de l'adsorbant introduit dans le tube) ainsi que la chambre d'exposition utilisée pour réaliser les essais et finalement les conditions mises au point et validées pour l'analyse de ces tubes. Dans une seconde partie, les principaux résultats sont présentés : valeurs des blancs déterminant les limites de détection, vitesses d'échantillonnage et dépendance de ces vitesses avec la durée d'exposition et le niveau de concentration. Ainsi, il a pu être mis en évidence une diminution sensible des débits d'échantillonnage en particulier pour une durée d'exposition de 14 jours pour des fortes concentrations : à titre d'exemple, la diminution du débit d'échantillonnage du benzène à 10µg/m^3 atteint 30%, celui du toluène à 30µg/m^3 10%. Afin d'expliquer les résultats précédents, dans une dernière partie, les volumes de perçage de l'adsorbant (Carbograph 4) ont été déterminés à différentes températures et concentrations afin de déterminer les enthalpies d'adsorption des différents composés. Ces résultats permettent de mettre en évidence que le benzène a la meilleure affinité avec le Carbograph 4. Par conséquent, la diminution du débit d'échantillonnage n'est pas due à un déficit d'affinité du benzène sur cet adsorbant. Par conséquent, il est possible d'émettre l'hypothèse que lorsqu'il y a accumulation de polluants à la surface de l'adsorbant, des points de condensation apparaissent autour des sites d'adsorption et sur ces points de condensation, un équilibre liquide-gaz s'établit avec la possible vaporisation d'une partie du polluant. Ainsi en dépit du fait que le benzène a la meilleure capacité d'adsorption sur le Carbograph 4, la possible formation de points de condensation peut apparaître plus rapidement.

© 2008 Tous droits réservés.

Ces travaux ont été complétés par des essais qui ont permis d'évaluer de manière relativement exhaustive l'utilisation des tubes Radiello Carbograph 4 pour la mesure des BTEX dans l'air ambiant avec en particulier des essais complémentaires portant sur l'influence de la température et de l'humidité. **La publication N°8** présente l'ensemble des essais conduits en chambre d'exposition : influence de la durée d'exposition, du niveau de concentration, de la vitesse du vent, de la température, de l'humidité, effets de la rétro-diffusion et de l'exposition à un mélange complexe de 37 COV. A partir de l'ensemble des essais conduits en chambre d'exposition, des équations de débits modélisés permettant de prendre en compte la totalité des facteurs environnementaux susceptibles d'influencer les débits d'échantillonnage sont établies. Au final, les incertitudes de mesure ont été estimées entre 19 et 31% selon les composés et il a été établi que le facteur qui contribue le plus à cette incertitude totale est le débit d'échantillonnage.

L'ensemble de ces travaux permet de mettre en lumière les difficultés métrologiques inhérentes à l'échantillonnage passif. Cependant, les potentialités importantes de cette méthode d'échantillonnage explique qu'elle commence à être plus largement utilisée ces dernières années aussi bien lorsque les études sont conduites en atmosphère intérieure qu'en air ambiant (Angiuli et al., 2003 ; Bruno et al., 2005). Il est également important de noter que des développements récents dans le domaine des nouveaux adsorbants permettent d'envisager une amélioration sensible des capacités de rétention des tubes d'adsorbants utilisés aussi bien en mode actif que passif (Martin et al., 2003 ; Martin et al., 2005 ; Strandberg et al., 2005 ; Mc Clenny et al., 2006).

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

PUBLICATION N°1

Parue dans "Analusis", 1998

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

Dossier

Qualité de l'air

Multidimensional capillary gas chromatography for the monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air

M. Veillerot, N. Locoge, J.C. Galloo and R. Guillermo

Département Chimie et Environnement, École des Mines de Douai, 941 rue Charles Bourseul, 59508 Douai Cedex, France

Mainly of anthropogenic origin, volatile organic compounds (VOCs) are now well known to represent air pollutants of first priority, because of their harmful direct and indirect impacts on human health. So, a permanent and continuously monitoring of individual VOC in the atmosphere and especially in urban air becomes more and more required. In this paper, the ability of the multidimensional gas chromatography to constitute an alternative possibility in the monitoring of individual non-methane hydrocarbons (NMHC) in the atmosphere is demonstrated. The principle of the method as well as of the sampling and analytical system are described. Results obtained from a 2 years monitoring experiment in different areas in Douai are also reported.

Volatile organic compounds (VOC) are now commonly regarded as first priority air pollutants considering the various problems their presence in the atmosphere causes [1]. In particular, VOC have worrying impacts on public health by playing a direct and indirect role in the exposure of the population to air toxic compounds. Some of them like benzene or 1,3-butadiene are actually known or suspected to have carcinogenic and mutagenic properties for human beings. Then VOC, with nitrogen oxides, take a significant part in the complex photochemical mechanisms leading to the formation in near-the-ground levels of the atmosphere of secondary harmful compounds such as ozone or peroxyacylnitrates. These effects are of major importance in urban areas where elevated concentrations and high population densities are found simultaneously. In these places, VOC are mainly composed of non-methane hydrocarbons (NMHC) with carbon atom number up to twelve (C_{12}) and have principally an anthropogenic origin, from road transport, industrial and domestic activities. So, there is a strong demand for a permanent and continuously monitoring of individual VOC in the atmosphere and especially for NMHC in urban air, measurements which could be useful in particular for:

- carrying out the epidemiological studies for the assessment of the exposure of the population to toxic components,
- verifying the efficiency of emission control policies on levels in ambient air,
- supplying data for the validation of photochemical models simulating the physico-chemical processes occurring in the atmosphere.

At present, the available methods for the individual measurement of NMHC in air are developed in specialised laboratories mainly for research purposes and are based exclusively upon non-continuous gas chromatography techniques. They generally use a two step procedure considering first a concentrating sampling stage followed by the chromatographic separation of the components on high resolution capillary columns [2]. Single column approach is usually chosen for the separation of NMHC, and two kinds of stationary phases have been ordinarily used: either Alumina PLOT column [3,4] or polydimethylsiloxane apolar one [5,6]. The former is suitable for separation of light C_2 hydrocarbons, but strongly retains less volatile components, limiting the analysis up to C_8. On the contrary, the latter is unable to resolve light components, even considering subambient cooling of the oven with cryogenic fluid, but provides correct separation for highest boiling fraction of NMHC in air [7].

An alternative possibility is multidimensional gas chromatography, which considers a two combined column approach, and gives simultaneously a correct resolution for all the components of interest, in the lowest analysis time.

Multidimensional gas chromatography

Multidimensional gas chromatography (MDGC) is a very powerful chromatographic tool for both favouring complete separation of very complex mixtures and reducing the time of analysis. This technique is based on the time-commanded connection, following predetermined experimental procedures, of different analytical columns with complementary separation abilities [8]. At chosen moments, insufficiently resolved fractions coming from a first analytical column can be selectively switched to another more effective one. The resolution finally obtained by MDGC, and without increasing the analysis duration, is always better than single column techniques, even considering the best commercially available ones [9]. The simplest example of MDGC, known as "heart-cutting" chromatography, uses two columns, as illustrated in the schematic diagram given in figure 1.

A first column, often a preparative packed one, is connected to a second analytical column, of different polarity, by a switching device. This one directs the flow from the pre-column to either a detector (in control mode), or the analytical column (in heart-cutting mode). A deactivated fused silica column plays simultaneously the role of a transfer line for the detector 1 and of a flow restriction to equilibrate the carrier gas pressures inside the switching device.

© EDP Sciences, Wiley-VCH

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

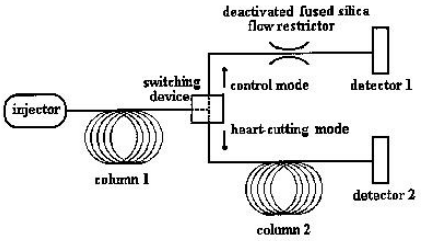


Figure 1. Schematic flow diagram for heart-cutting gas chromatography, adapted from [8].

Such dual column systems are used for laboratory research application or for industrial process control in very different fields, like wine quality control [10], fuels characterisation [8], exhaust gases analyses [11], and recently for the determination of volatile organic in air [2,12]. In our laboratory, heart-cutting switching facilities are installed on different chromatographs for various analysis of organics in the atmosphere or in exhaust gases. In particular, we have developed a specific application that we have been using for more than two years for the hourly monitoring of individual NMHC in urban air.

Analytical system

Air sampling

Air sampling is provided by the Perkin Elmer ATD 400 system, in its on-line mode. In this configuration, the sampling and injection operations are fully automated. Air, collected at a constant flow rate regulated by a mass flow controller, is first dried with the help of a permeable Nafion membrane (Perma Pure). In this way, water is removed from the sample and does not interfere with the focusing device and the analytical system [2]. Then, air is directed to a sorbent trap maintained at −30 °C by a Peltier cooling system. At this moderately low temperature, the complete trapping of NMHC in the range of C_2 to C_{10}, is obtained with the help of a two phase 100 mg mixed sorbent bed, consisting of Carbopack and Carbosieve SIII (both 60/80 mesh from Supelco). A 600 mL maximum volume of air can be collected without a breakthrough of the trap for the C_2 hydrocarbons. At the end of the sampling stage, the cartridge is quickly heated (40 °C/s) up to 300 °C and maintained at this temperature during 10 minutes, while it is swept by an inert flow gas circulating in the opposite direction of sampling. The compounds are then desorbed from the trap and injected into the chromatographic system through a heated (200 °C) deactivated fused silica capillary transfer line. In order to ensure a quick injection of the desorbed compounds into the capillary columns, a desorption flow higher than the column carrier gas flow is required, what is practically achieved by a splitter device. A split factor set at 1.5 was experimentally found to be enough for a correct resolution of all eluting peaks.

Chromatographic separation

The separation of individual NMHC is performed on a Perkin Elmer Autosystem gas chromatograph equipped with a dual column pneumatic switching facility. A schematic flow diagram indicating the switch working is shown in figure 2.

The two capillary columns used for the NMHC separation, a Plot fused silica Al_2O_3/Na_2SO_4 (Chrompack, 50 m × 0.32 mm; 5.0 µm film thickness) and a CP-Sil-5 CB (Chrompack, 50 m × 0.25 mm; 1.0 µm film thickness) are initially connected according to the heart-cutting mode. The compounds desorbed from the concentration trap and pushed by the carrier gas (helium) penetrate the CP-Sil column first. The lighter components, weakly retained on this column, are allowed to enter the Plot alumina column where they can be resolved and then detected by the flame ionisation detector number 2 (FID 2). When the heavier components appear to be correctly resolved on the CP-Sil column, the additional carrier gas supply is then switched by the means of the 3-port valve and the effluent coming from this column is directed to the FID number 1. From this moment, each column works independently with its own carrier gas and detector. The chromatographic conditions used for the analysis are summarised in table I.

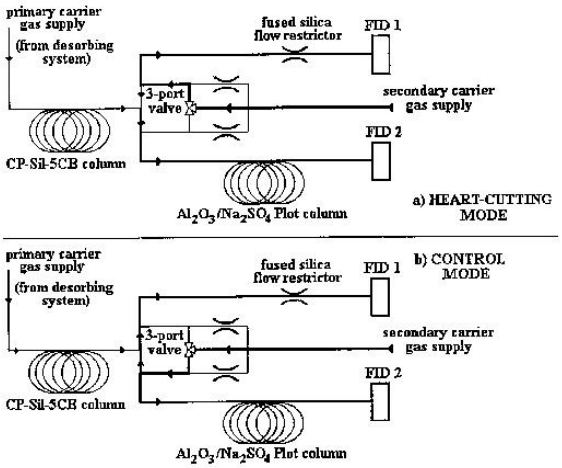


Figure 2. Flow diagram describing the column switch.

Table I. Chromatographic conditions for the analysis of individual NMHC in the air.

Perkin Elmer Autosystem GC oven	: 45 °C isothermal for 10 minutes : 7.5 °C/min to 170 °C : 15 °C/min to 200 °C : 200 °C isothermal for 10 minutes
carrier gas	: Helium: primary supply at 45 psi secondary supply at 22 psi
switch time	: 11 minutes
detection	: dual FID at 250 °C

© EDP Sciences, Wiley-VCH

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Dossier

Qualité de l'air

The oven temperature program combined with the switch time set at 11 min give an excellent resolution for nearly all components as represented in figure 3, for a 31 compound standard gas mixture (in the $C_2 - C_9$ range).

The analysis is completed in less than 30 minutes and only one coelution (*m*- + *p*-xylene) is noticeable among these 31 compounds. Additional qualitative experiments have been carried out in the same analytical conditions with 49 other hydrocarbons (i.e. for an 80 component mixture in the $C_2 - C_{12}$ range) and have shown only four more coelutions.

Monitoring of individual NMHC in urban air

The analytical facility described above has now been used for more than two years for different measurement experiments of the atmospheric concentrations of NMHC in urban areas.

Target monitored compounds

For the moment, neither a regulation text nor even international scientific unanimity exists for the definition of a representative list of compounds to be measured in urban areas. So, we have decided to follow during our air monitoring experiments the concentrations of a 31 hydrocarbons list recommended by a CEC working group of experts [13]. These compounds, presented in Table II, were defined as of the highest priority considering criteria of reactivity, emission rates, and abundances in urban atmospheres as well as in the free troposphere.

Table II. Individual non-methane hydrocarbons measured during our air monitoring studies.

1	ethane	12	*n*-pentane	23	toluene
2	ethene	13	1,3-butadiene	24	*n*-octane
3	propane	14	*trans*-2-pentene	25	ethylbenzene
4	propene	15	1-pentene	26	*m*-xylene
5	*i*-butane	16	*cis*-2-pentene	27	*p*-xylene
6	*n*-butane	17	isoprene	28	*o*-xylene
7	acetylene	18	1-hexene	29	1,3,5-trimethyl-benzene
8	*trans*-2-butene	19	*n*-hexane	30	1,2,4-trimethyl-benzene
9	1-butene	20	benzene	31	1,2,3-trimethyl-benzene
10	*cis*-2-butene	21	*i*-octane		
11	*i*-pentane	22	*n*-heptane		

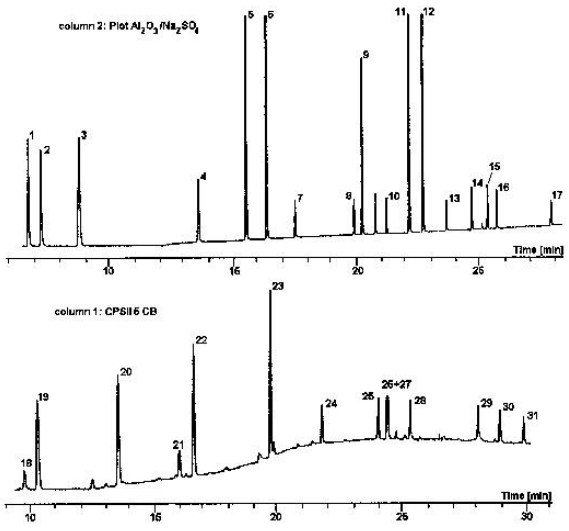


Figure 3. Separation of a C2 - C9 hydrocarbon standard gas mixture using heart-cutting chromatography. ethane: 1, ethene: 2, propane: 3, propene: 4, *i*-butane: 5, *n*-butane: 6, acetylene: 7, *trans*-2-butene: 8, 1-butene: 9, *cis*-2-butene: 10, *i*-pentane: 11, *n*-pentane: 12, 1,3-butadiene: 13, *trans*-2-pentene: 14, 1-pentene: 15, *cis*-2-pentene: 16, isoprene: 17, 1-hexene: 18, *n*-hexane: 19, benzene: 20, *i*-octane: 21, *n*-heptane: 22, toluene: 23, *n*-octane: 24, ethylbenzene: 25, *m*-xylene: 26, *p*-xylene: 27, *o*-xylene: 28, 1,3,5-trimethylbenzene: 29, 1,2,4-trimethylbenzene: 30, 1,2,3-trimethylbenzene: 31.

Experimental conditions

Our first field NMHC monitoring experimentation was held from May 1995 to September 1996, that is to say a 17 month period, in the town of Douai, in northern France. The sampling site was located at "L'École des Mines" which can be considered as an urban site. Practically, the sampling location was set at about 200 m from a main double track way leading to the city centre, submitted to a high density traffic (maximum of 4000 vehicles per hour) influenced by several traffic lights. Sampling was performed during 30 minutes every hour. Air samples of 600 mL were taken, which gave, in our analytical conditions detection limits better than 0.05 ppbv for all the quantified components.

Calibration was carried out using a standard gas mixture containing the 31 target compounds in the ppbv range, and also by dilution of a COFRAC certified propane standard at 1.022 ppmv ± 1.17%, both supplied by Air Liquide. Calibration coefficients for all components were calculated from the experimental one of propane, considering their theoretical response factors relative to carbon atom numbers [14]. Specific studies showed that differences between theoretical and experimental response factors were less than 10% for all quantified components. Weekly calibration was performed in order to follow the evolution of the response factors. At the end of the 17 months, calibration coefficients had changed by less than 10% in comparison with their initial values, sign of a very good stability of the response of the analyser.

During all the course of the experiment, the different monitoring operations (sampling, injection, analysis, quantification, data treatment…) were automatically performed. In particular, peak identification was achieved from retention times relative to the ones of judiciously chosen reference peaks. The correct assignation of the peaks was checked for all the chromatograms with the help of time retention con-

© EDP Sciences, Wiley-VCH

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

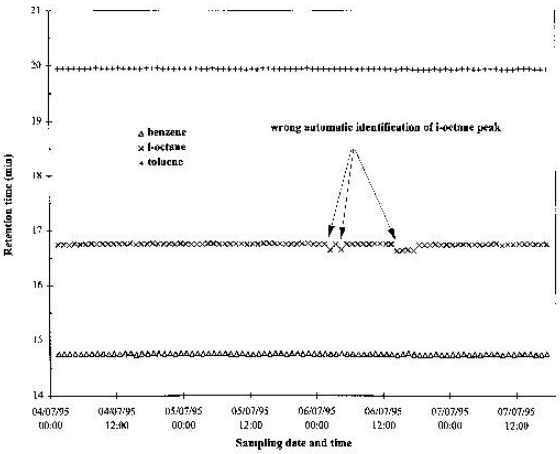


Figure 4. Example of time retention control chart used for checking peak identification.

trol charts. An example of such a graph is given in figure 4. Any disruption in the normally flat curve representing peak retention times peak versus sampling time can be seen as a likely misidentification. Then the identification was verified, and eventually manually corrected, by the examination of the chromatogram. Identification mistake rates have been calculated over the 17 months duration of the experiment. While more than 10000 samples had been analysed, these rates were less than 2% for all but 6 of the 31 compounds studied. Larger numbers of mistakes (up to 5%) were observed for compounds (isoprene, *n*-hexane, 1-hexene, *n*-octane, *i*-octane and 1,2,4-trimethylbenzene) showing both low atmospheric concentration, and incomplete peak resolution, for which automatic identification was trickier.

Atmospheric concentrations of NMHC in urban area

At the end of the monitoring experiment, a concentration data base has been created, whose exploitation, in combination with additional information such as meteorological parameters, traffic counting, emission inventories…, can allow to draw very accurate pictures of the spatial and temporal variations of individual NMHC in air for the sampling site considered [15]. It is not the scope of this paper to present such a study and only some examples of our observations will be given here as an illustration of the utility of long term monitoring data for the characterisation of individual NMHC atmospheric behaviours.

Air concentrations of pollutants in urban areas are the result of a dynamic balance between source strengths, dilution processes and physico-chemical removal mechanisms taking place at the observation site. Then the concentration of any pollutant, for instance non-methane hydrocarbons, is subjected to wide variations as a consequence of modifications in the relative influences exerted by these parameters. A first example of the variety observed in the air levels of individual NMHC is shown in table III where the ranges of hourly concentrations measured for the 31 quantified compounds during the monitoring period are presented. The

Table III. Ranges of hourly concentrations measured for the 31 hydrocarbons quantified over the monitoring period.

Compound	*Mean (ppbv)*	*Minimum (ppbv)*	*Maximum (ppbv)*
ethane	3.91	0.38	30
ethene	3.01	0.09	155
propane	2.74	0.10	370
n-butane	2.61	0.11	860
acetylene	2.36	0.10	350
toluene	1.68	0.11	95
i-pentane	1.61	0.10	81
m- + *p*-xylene	0.95	0.07	77
i-butane	0.92	0.03	124
benzene	0.91	0.10	26
propene	0.78	0.04	25
n-pentane	0.64	0.04	20
ethylbenzene	0.41	0.03	22
o-xylene	0.36	0.03	29
1,2,4-trimethyl-benzene	0.32	<0.01	33
n-hexane	0.31	<0.01	69
1,2,3-trimethyl-benzene	0.18	<0.02	12.6
1-butene	0.17	<0.01	6.3
1,3-butadiene	0.16	<0.02	8.0
trans-2-butene	0.15	<0.03	8.1
cis-2-butene	0.13	<0.01	14.2
n-heptane	0.13	<0.01	11.1
1,3,5-trimethyl-benzene	0.11	<0.01	14.0
trans-2-pentene	0.10	<0.01	6.5
isoprene	0.10	<0.02	7.5
n-octane	0.07	<0.01	6.6
1-pentene	0.06	<0.01	3.9
1-hexene	0.06	<0.01	4.1
i-octane	0.06	<0.01	1.8
cis-2-pentene	0.05	<0.01	3.9

mean, the lowest and highest hourly values recorded for each hydrocarbon are given following relative abundance decreasing order.

Significant differences appear between mean hourly concentrations of compounds, reaching nearly two orders of magnitude between the most and least abundant ones. This classification reflects the global partition among weakly reactive, highly emitted compounds and quickly chemically degraded, low emission ones. Another interesting element given by table III is the range of variability of hourly levels of each compound. Depending on the species, the difference between minimum and maximum values can

© EDP Sciences, Wiley-VCH

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

attain a factor of about 10 000 (for *n*-butane) and is beyond a factor 100 for most of the compounds. This difference indicates for each hydrocarbon to what degree the emission and atmospheric dispersion extreme characteristics can affect the measured levels around the sampling site.

A more detailed illustration of the variety of NMHC behaviour in urban air can be seen considering their temporal variations at different time scales. In figures 5, 6 and 7, respectively the hourly, daily and monthly evolutions of concentrations of 4 compounds presenting typical patterns: ethane, 1,3-butadiene, isoprene and benzene, are shown.

In urban areas, benzene and 1,3-butadiene come from human activities, mainly from road transport, while ethane and isoprene have both anthropogenic and natural origins, the latter being the preponderant hydrocarbon emitted from biogenic sources. Furthermore, isoprene and 1,3-butadiene are strongly reactive and are then removed from the atmosphere in a few hours. On the contrary, ethane and benzene have longer atmospheric lifetimes (more than several days) and may be transported fairly far from their sources.

The short-term influences of the strength of emission and meteorological parameters on the measured concentrations of the 4 hydrocarbons are shown in figure 5. A typical diurnal two peaks pattern (one in the morning at 7h – 10h and one weaker in the evening between 17h and 20h), corresponding to the traffic rush hours, is seen for the 3 less volatile compounds. The hourly profile for ethane is relatively different with high values at night that decrease during the day. This evolution is associated with the diurnal variation of the efficiency of the vertical dispersion linked to the rise of wind and mixing height during the day. This meteorological factor also explains the weaker concentration peak seen in the evening for the other 3 hydrocarbons.

The role of the source strength is as well observed from figure 6 where the evolution of daily mean concentration during the week are presented. All compounds show lower levels on weekend days, corresponding to the decrease in the urban road traffic.

The long-term monthly evolutions of the concentrations of the 4 hydrocarbons are given in figure 7. All components but isoprene present maximum concentration during the autumn and winter months. This behaviour is generally associated with worse dispersion conditions and less photochemical activity during these periods. On the contrary, isoprene shows a maximum concentration during the summer. Although its chemical reactivity is extremely high, the summer increase of the concentration of this compound is the result of the intense biogenic activity taking place at this time.

This study shows that multidimensional capillary gas chromatography is a very suitable method for the analysis of individual NMHC in air, that can be used in particular for

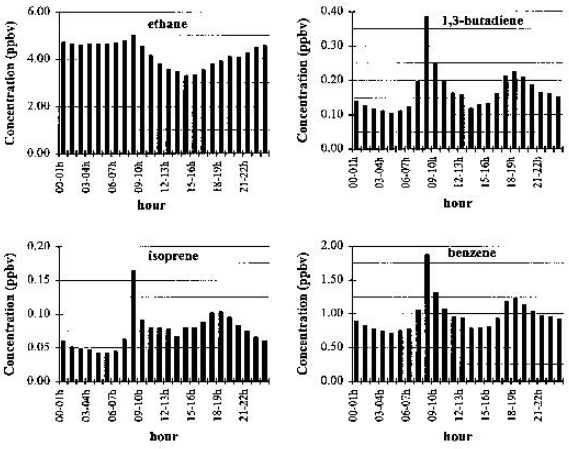


Figure 5. Hourly variations of the annual mean concentrations (from Sept. 95 to Aug. 96) of 4 hydrocarbons measured at "l'École des Mines de Douai" urban sampling site.

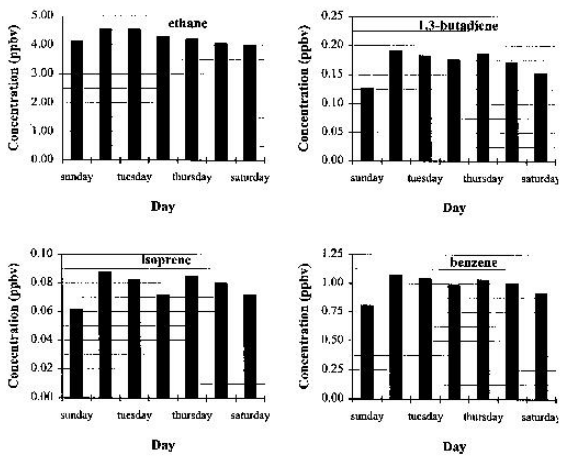


Figure 6. Daily variations of the annual mean concentrations (from Sept. 95 to Aug. 96) of 4 hydrocarbons measured at "l'École des Mines de Douai" urban sampling site.

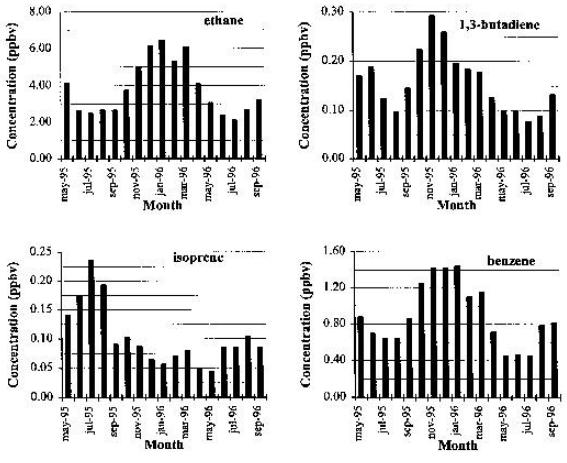


Figure 7. Seasonal variations of the monthly mean concentrations of 4 hydrocarbons measured at "l'École des Mines de Douai" urban sampling site.

© EDP Sciences, Wiley-VCH

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

monitoring applications where high periodicity measurements are necessary. In this way, concentration data base can be set up, and the short- and long-term concentration variability be analysed and exploited for the population exposure assessment and simulation model validation.

Acknowledgments

The authors wish to thank the French Ministry of Environment and the French Agency of Environment and Energy (ADEME) for their financial support to this work. We are also grateful to Mr Leonardis for his technical assistance and to Mrs Coquelle for her valuable comments on this paper.

References

1. Ciccioli, P. In: Volatile organic compounds in the environment, Bloemen, H. J. Th.; Burn, J. Eds., Blackie Academic & Professional, London, 1993; pp 92-174.
2. Woolfenden, E. A. In: Quality assurance in environmental monitoring, Subramanian, G. Ed., VCH, Weinheim, 1995; pp 133-191.
3. Boudries, H.; Toupance, G.; Dutot, A. L. *Atm. Env.* **1994**, *28*, 1095-1112.
4. Field, R. A.; Goldstone, M. E.; Lester, J. N.; Perry, R. *Env. Tech.* **1994**, *15*, 931-944.
5. Yokouchi, Y.; Ambe, Y.; Maeda, T. *Anal. Sci.* **1986**, *2*, 571-575.
6. Moschonas, N.; Glavas, S. *Atm. Env.* **1996**, *30*, 2769-2772.
7. Lay, J. Y. K.; Matisova, E.; He, D.; Singer, E.; Niki, H. *J. Chromatogr.* **1993**, *643*, 77-90.
8. Jonhson, G.; Marmonier, C.; Garrabé, G. *Spectra 2000* **1988**, *16*, 23-35.
9. Witier, P. In: Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse: 4ème édition, Tranchant, J. Ed., Masson, Paris, 1995; pp 587-603.
10. Mosandl, A. *Analusis* **1997**, *25*, M31-M38.
11. Rudlein, N.; Geiger, W.; Pelz, N.; Scherrbacher, H. J. SAE Technical Paper Series, 1994, Paper n°940827, 31-44.
12. Mc Clenny, W. A. In: Volatile organic compounds in the environment, Bloemen, H. J. Th.; Burn, J. Eds., Blackie Academic & Professional, London, 1993; pp 237-267.
13. Kotzias, D.; Hjorth, J. Pollution Atmosphérique, 1991, n° spécial juillet, 209-216.
14. Tranchant, J. In: Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse: 4ème édition, Tranchant, J. Ed., Masson, Paris, 1995; pp 452-492.
15. Derwent, R. G.; Middleton, D. R.; Field, R. A.; Goldstone, M. E.; Lester, J. N.; Perry, R. *Atm. Env.* **1995**, *29*, 923-946.

© EDP Sciences, Wiley-VCH

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

PUBLICATION N°2

Parue dans "Analytical and Bioanalytical Chemistry", 2004

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

Anal Bioanal Chem (2004) 378: 1815-1824
DOI 10.1004/s00216-003-2474-0

ORIGINAL PAPER

C. Badol · A.Borbon · N. Locoge · T.Léonardis · J.-C. Galloo

An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air : development, implementation, and data analysis

Received: 22 September 2003 / Revised:11 December 2003 / Accepted : 12 December 2003 / Published online: 5 February 2004 © Springer-Verlag 2004

Abstract An automated system for the monitoring of Volatile Organic Compound (VOC) ozone precursors in ambient air is described. The measuring technique consists with subambient preconcentration on a cooled trap followed by thermal desorption and GC/FID analysis. First, the technical develop-ment, which permits to reach detection limits inferior to 0.05 ppbV, proceeded in two steps : (1) the determination of optimum sampling parameters (trap composition and conditioning, outlet split, desorption temperature), (2) the development of a reliable calibration method based on a highly-accurate standard. Then, a four-year field application of the hourly measuring chain was carried out at two urban sites. On the one hand, quality control procedures have provided the best VOC identification (peak assignation) and quanti-fication (reproducibility, blank system control). On the other hand, success and performances of the routine experience (88% of the measurements covered, more than 40 target compounds) have indicated the high quality and suitability of the instrumentation which is actually applied in several French air quality monitoring networks. Finally, an example of data analysis is presented. Data handling has provided the identification of important organic compound sources other than vehicle exhaust.

Keywords NMHC analysis and sampling, gas chromatography (GC), QC procedure, concentrations, sources.

Introduction

Air quality degradation in urban areas is supposed to be responsible for the development or aggravation of chronic diseases like asthma[1]. Volatile Organic Compounds (VOCs) play an important role in this degradation due to their participation in the cycle leading to the forma-tion of excess irritating ozone. Furthermore some VOCs like benzene and 1,3-butadiene are carcinogenic.
Consequently, public authorities laws are evolving towards an increased VOC ambient monitoring for a variety of uses:
- developing, evaluating, and defining O_3 control strategies,
- tracking VOC emission reductions (the 2002-213 European decree of February, 15th fixes the benzene limit value to protect human health to 5µg·m^{-3} in 2010),
- characterising human exposure to VOCs and O_3,
- establishing VOC source-receptor relation-ships.
In the past 20 years, enormous resources have been expended to develop the measuring techniques. Automatic gas chromatography is particularly adapted to study the evolution of VOC concentrations in ambient air[2,3]. A recent study of Durana[4] underlines that an automatic chromatograph is able to provide frequent (hourly) analyses for long periods. But, intercomparison exercises[5-7] have put in evidence some shortcomings regarding VOC monitoring : the establishment of a reference calibration method and the implementation of a quality control system. These shortcomings are certainly due to the great complexity involved in VOC measurements. The analytical challenge is the separation and the identification of important species present in the sampled air. In remote environments, the difficulty

© 2008 Tous droits réservés.

is to quantify very low levels (ppt). Once analysis difficulties resolved, the calibration is the second and most critical step in VOC measuring. Furthermore, long-term monitoring implies some technical constraints such as maintenance and frequent calibrations.
At last, the measuring system has to integrate an objective of data quality and traceability to provide a reliable VOC monitoring on a long period. Moreover, an adapted protocol is needed to permit field measurements, especially for air quality monitoring networks.
On the basis of VOC monitoring shortcomings and achievements, the purpose of this paper is to report on a comprehensive VOC monitoring experience led in northern France. This study particularly focuses on Non-Methane Hydro-Carbons (NMHC) which mainly correspond to the European ozone precursor priority list established by Kotzias[8] and modified by the EC 2002/3/CE directive.
The first step was the determination of the sampling and analytical parameters (subambient preconcentrating, GC separation, FID detection) and the development of a reliable calibration method. Then, a quality control (QC) procedure is presented through a four-year monitoring campaign at an urban area in northern France. Finally, an example of NMHC data analysis has permitted to explore VOC source receptor relationships.

VOC sampling and analysis

Analytical system

The analytical procedure has already been described in details elsewhere[9] and only the main operations are reported here.
Air sampling is provided by the new Perkin Elmer thermodesorption unit, the Turbo Matrix TD in its on-line mode. In this mode, preconcentration is performed directly on the second trap (cooled trap) whereas the first trap (cartridge) remains empty.
Air collected at a constant flow rate is first dried through a permeable Nafion membrane. Then air is preconcentrated on a cool sorbent trap maintained at –30°C by a Peltier cooling system. The exemption of liquid nitrogen provided by such a cooling system is cheaper and suitable for field campaigns. The combi-nation of two carbon-based sorbents allows to focus on a wide range of hydrocarbons [3,10,11]. Carbopack B (granulometry of 60-80 mesh) was chosen as the first sorbent to capture the heaviest fraction (C_6-C_9). Carbosieve S III (granulometry of 60-80 mesh) was chosen to capture the lighter compounds (C_2-C_5). Finally the trap is quickly heated up to 300°C (40°C.s^{-1}). Compounds are desorbed and injected into the Perkin Elmer Auto-System for separation and analysis. Separation is performed using a dual capillary column system equipped with a switching facility : the first column is a CP Sil 5CB (50 m x 0.25 mm x 1 µm) for C_6-C_9 range and the second one is a Plot Al_2O_3/Na_2SO_4 (50 m x 0.32 mm x 5 µm) for the C_2-C_5 range. The use of bidimensional gas chro-matography permits a good separation of both heavy and light compounds, resolves coelution problems and prevents from peak widening of heavier compounds (Figure 1), which could be responsible for high detection limits. Finally, a flame ionisation detector (FID) is used to ensure the detection of eluted compounds.
While this technique has been successfully used with the previous ATD 400 preconcentrator unit, only a few experiments were conducted to determine optimum parameters for NMHC on-line sampling. As the Turbo Matrix precon-centrator unit was a recent apparatus in the laboratory, it seemed essential to complete optimisation tests in order to check and refine the operating parameters.

Determination of sampling parameters

Trap composition and breakthrough volume

With the use of a Peltier cooling system for NMHC trapping, it is not possible to reach very low temperatures (-30°C against -180°C with liquid nitrogen). Thus, it became necessary to reinforce the retention efficiency of the material to compensate for this difference. To do so, the influence of the trap composition on the breakthrough volume (BTV) was preliminarily studied with the previous ATD 400 unit. An ideal sorbent for preconcentrating VOCs from an air matrix has to fulfil four main properties : an infinite breakthrough volume for the sampled compounds, a complete desorption for the target compounds at moderate temperatures, the non-generation of artefacts and the non-retention of water vapour[12]. In practice, the problem of water vapour retention is resolved by using a Nafion membrane. This membrane dries the air sample before the preconcentration step. The complete desorp-tion and the presence of artefacts could be checked thanks to QC procedures. So the best sorbent

© 2008 Tous droits réservés.

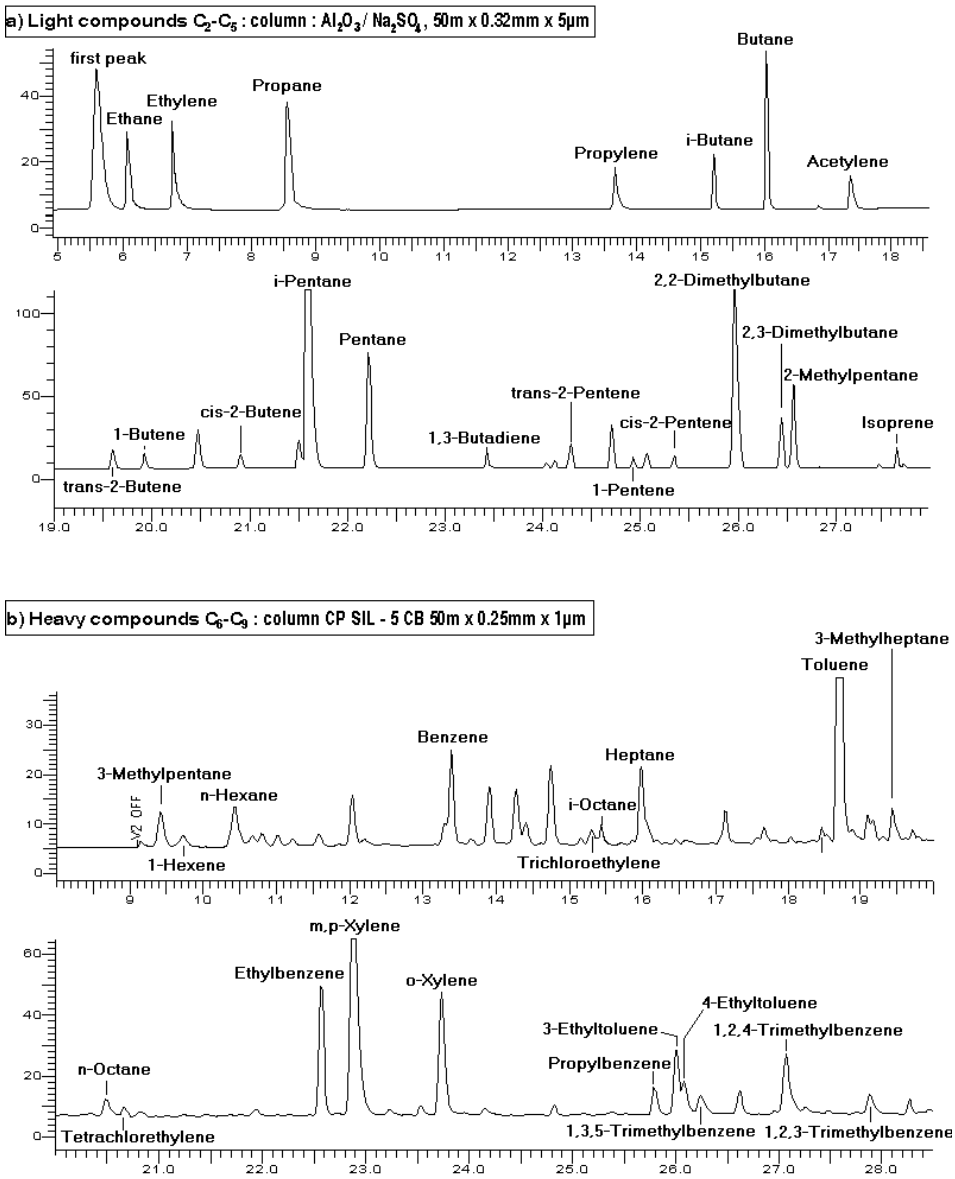


Figure 1 : Ambient air chromatograms

composition is the one that corresponds to the highest BTV, which implies a larger amount of trapped compounds and better detection limits. Naturally the lightest compounds are the first to leak out and expe-riments show that ethylene and acetylene leak out just before ethane. Consequently BTV deter-mination focused on these two compounds.

Three different quantitative combinations of Carbopack B and Carbosieve SIII were tested with an increasing sampling volume of a ppb calibration standard blend (from 200 mL to 800 mL) at a constant sampling rate (20 mL.min^{-1}). This ppb calibration standard blend contains the 31 priority NMHC. It is prepared and certified at ± 20 % by Air Liquid. Its concentration range lies between 1ppb (for trimethylbenzenes) and 10 ppb (for C_2-C_5 compounds). This standard has been chose because its concentrations do not differ from ambient mid-levels.

Peak areas versus sampling volume were plotted on Figure 2 for acetylene. The BTV is determined here as the sampling volume corresponding to the end of the linear part of the plotted curve[13]. For composition n°1 (60 mg Carbosieve + 60 mg Carbopack) and n°2 (83 mg Carbosieve + 48 mg Carbopack), the BTV of acetylene does not exceed 500 mL. The third composition (108 mg Carbosieve + 20 mg Carbopack) enriched with Carbosieve dramatically improves its BTV (>600 mL) and has been retained.

The BTV has finally been determined for every compound with the actual Turbo Matrix/Auto-System configuration and with the third composition. Sampling volume range has been increased (200 mL to 1500 mL) with variations of

© 2008 Tous droits réservés.

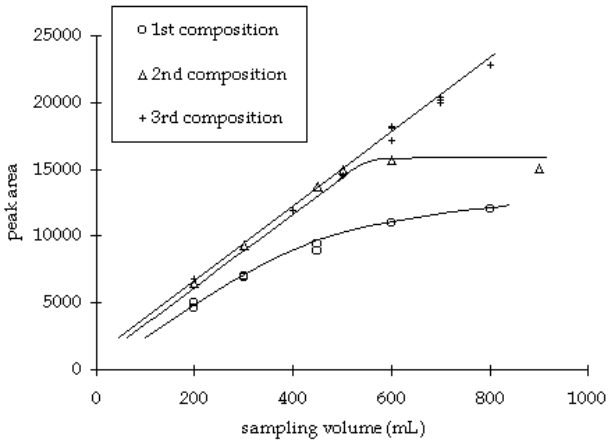


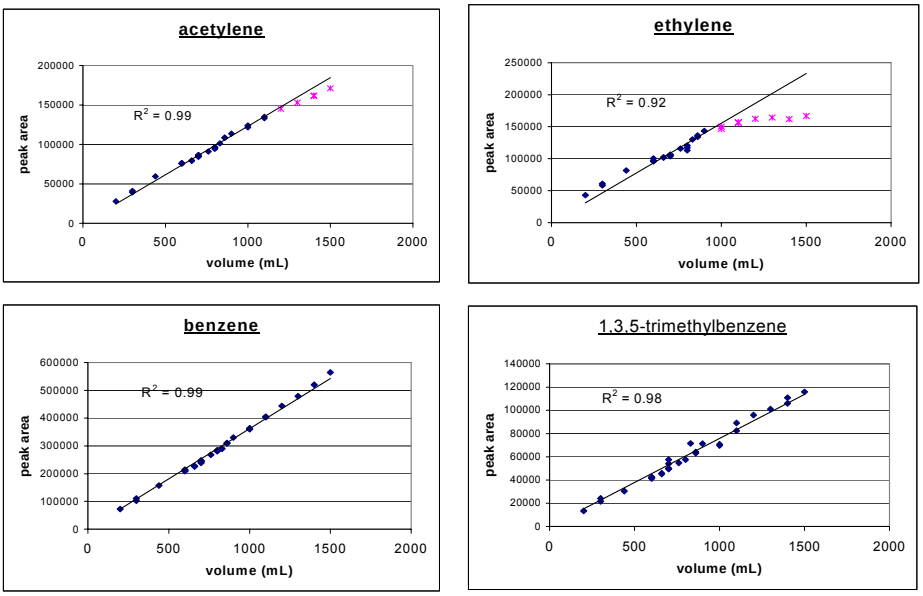
Figure 2: Influence of the trap composition on the breakthrough volume of acetylene

the sampling duration at a constant sampling rate (20 mL.min^{-1}). Indeed, some experiments have shown that the increase of the sampling rate implied the decrease of the trap retention capacity. Results are given on Figure 3. Black rhombuses represent the linear part of the plot. The crosses point out that the peak area is no more linearly proportional to the sampling volume, indicating that the BTV is overtaken.

Ethylene is the first compound that leaks out with a BTV of nearly 900 mL. While Figure 2 shows that the Carbosieve enrichment improves the acetylene BTV, Figure 3 confirms that a smaller quantity of Carbopack has no consequence on the heaviest fraction trapping (1,3,5-trimethylbenzene). Nevertheless the sampling volume has been fixed at 600 mL as a precaution (30 minutes at a constant flow rate of 20 mL.min^{-1}) and this is enough to obtain good DL (lower than 0.05 ppb for the majority of the compounds, 2.2.5). Indeed, this instrumentation will be devoted to field measurements in a multi influenced area (urban and industrial influences) where the concentration levels are expected to be high enough. Thus it is not necessary to increase the sampling volume by risking to leak out and a competitive adsorption if compounds are higher concentration than those tested in laboratory.

Trap conditioning

It should be noted that the response of the most volatile compounds was increasing the days following the new trap installation. The evolution of the breakthrough volume of the most volatile compounds versus the number of cooling and heating cycles of the trap has been studied. It appeared that after one-week operating cycles of the trap and with a sampling volume of 600 mL, the complete retention of the C_2 organic fraction, and acetylene in particular, was strongly improved. Consequently, the new traps have always been pre-conditioned in a laboratory oven (heating at 250°C) with a 10mL.min^{-1}-flow of carrier gas during 5 days, at least) before their installation in order to minimize the stabilisation duration and the number of missing data.



Only the data represented by black rhombus are taken into account for the linear regression

Figure 3: Determination of the breakthrough volume

© 2008 Tous droits réservés.

Outlet split

The injection in a capillary column requires two specifications : (1) a quantity small enough to prevent the column from overloading but sufficient to allow correct detection limits, (2) a duration brief enough to provide a good resolution of the peaks[14]. Specification (2) is resolved by the design of the trap : its diameter becomes smaller towards the column to increase the injection speed. To answer specification (1), a part of the sample volume is rejected into the atmosphere during the injection. This volume corresponds to the outlet split.

To obtain the best compromise, the resolution between the first three peaks (1st peak i.e. injection peak, probably CO_2 or methane, ethane, ethylene; see Figure 1a) was calculated for different outlet splits. The resolution R between two peaks A and B is determined as follows :

$$R_{A,B} = (Tr_B - Tr_A)/[1/2(\varpi_B + \varpi_A)],$$

where Tr is the retention time and ϖ the baseline-width of the peak.

In the objective of a quantitative analysis, Tranchant[14] recommends to obtain an R value at least equal to 1. Resolution values are reported in Table 1. Regarding these results and the observations of ambient air chromatograms, it appears that the optimum outlet split is nearly 1.9 mL.min^{-1}. This value permits a good resolution of the first peaks and is small enough to provide good detection limits. Consequently, the following experi-ments will be carried out with an outlet split of 1.9 mL min^{-1}.

Table 1: Influence of the outlet split on the resolution of the first peaks

	Outlet split (mL.min^{-1})						
	0	0.4	0.8	1.5	1.9	2.5	2.9
$R_{1^{st}\ peak/ethane}$	0.61	1.25	1.42	1.76	1.85	1.73	2.13
$R_{ethane/ethylene}$	0.91	1.64	1.57	1.91	2.21	2.27	2.44

Desorption temperature

At the end of the preconcentrating step, the trap temperature rises from -30°C to 300°C. This desorption temperature should insure the best desorption of the whole target hydrocarbon range from C_2 to C_9. The aim of this section is to study the behaviour of NMHC through their peak area evolution with changing desorption temperature. Indeed, it may be difficult to obtain a great desorption of the heaviest compounds (trimethylbenzenes) without a thermodegradation of the most sensitive ones (acetylene). Seven desorption temperatures were tested, from 250 to 400 °C. At each temperature, three injections of a ppm calibration standard blend diluted to ppb levels (using humidified air and a highly accurate dilution system constituted of a mass flow controllers) were carried out and the average of the peak area calculated (Figure 4). This ppm calibration standard blend containing 35 NMHC is prepared and certified at ± 10 % by Air Liquid. Its concentration range lies from 1 ppm (for C_9-C_{10} compounds) to 5 ppm (for C_2-C_8 compounds).

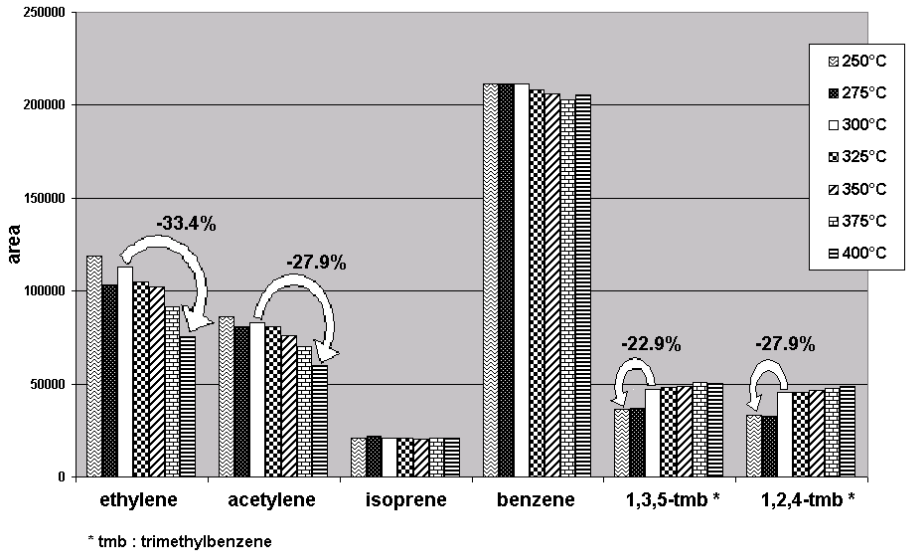


Figure 4: Influence of the desorption temperature on a few compounds

© 2008 Tous droits réservés.

For the majority of hydrocarbons, the desorption temperature has almost no consequence (benzene and isoprene). Nevertheless the peak areas of acetylene and ethylene decrease between 300°C and 400°C(respectively 27.9 % and 33.4 %). These two light compounds are observed to be very sensitive to temperature and are supposed to be thermally degraded. Moreover, the peak area of heaviest compounds decreases below 250°C (22.9 % for 1,3,5-trimethylbenzene and 27.9 % for 1,2,4-trimethylbenzene), probably due to an incomplete desorption.
In conclusion, a desorption temperature of 300°C seems to be the best compromise for the measured compound range.

Summary

All the sampling and analytical parameters which allow to reach the best results have been reported in Table 2. The detection limits in such conditions are 0.06 ppbv for ethylene, equal or inferior to 0.05 ppbv for ethane, propane and acetylene, and equal or inferior to 0.02 ppbv for the other compounds. These DL are determined by several injections (at least 7) of standard mixtures with concentrations close to DL.
It is important to notice that all the optimisation experiments with the Turbo Matrix led to the same operating conditions than those obtained with the old ATD 400. Following the optimisation experiments on the Turbo Matrix none analytical parameters have been changed. On the one hand, one of the advantages of the Turbo Matrix is the possibility to heat the Valco valve at 350°C instead of 200°C with the ATD400. Indeed, this valve located between the empty cartridge and the cold trap may accumulate heavy compounds (>C_{10}) at 200°C. At 350°C this phenomenon is limited. Such improvement can not be appreciated in this study interested in the C_2-C_9 range. On the other hand, another advantage could be cited : the Turbo Matrix permits to avoid the ice formation on the trap which was a real field problem with the ATD 400 after power cut. Finally the new design of the Turbo Matrix preconcentrator makes the replacement of the trap technically far more easier.

Table 2: Analytical parameters

Sampling and Preconcentrating step

Sampling volume	600mL (30 minutes at a rate of 20mL min^{-1})
Drying system	Nafion membrane (MD-125-48 S)
Trap composition	20 mg Carbopack B + 108 mg Carbosieve SIII
Trap temperature	-30°C
Desorption temperature	300°C

Chromatographic Conditions

Parameters	C_6-C_9	C_2-C_5
Outlet split	1.9 mL min^{-1}	
Columns	CP Sil 5 CB 50 m x 0.25 mm x 1.0 µm	Al_2O_3/Na_2SO_4 50 m x 0.32 mm x 5 µm
Temperature programming of the columns	45°C (10 min), 7.5°C min^{-1} → 170°C, 15°C min^{-1} → 200°C, 200°C (10 min)	
Vector gas (nature and pressure)	Helium	
	45.2 psi	22.4 psi
Column switching time	11 minutes	
Detectors	FID 1	FID 2
Temperatures	250°C	250°C

© 2008 Tous droits réservés.

SYSTEM CALIBRATION

One of the conclusions of intercomparison exercises is that the instrument calibration is a critical step of volatile hydrocarbon analyses[5,6]. Apel's study[6] specifies that good standards are the foundation of good measurements. Moreover, large disagreements generally appeared from laboratory that used in-house standards for their calibration and/or syringe sample injection techniques. So the scope of this paragraph is to finalise a reliable calibration method linked to a COFRAC certified standard (COFRAC is the French Committee of Certification) to guarantee a maximum accuracy for the measurements. Here are given the details of the calibration method used for this study.
The ambient concentration (C) is connected to the peak area (A) thanks to relation (1):
$C = A / k$ (1) ,
where k is the response coefficient for one compound which permits to connect peak area and ambient concentration.

The response coefficient : k

The laboratory holds a reference propane standard certified by COFRAC at 1.0118 ppm ± 0.0085 ppm. This certified standard is diluted with humidified air to ppb level using a highly accurate dilution system (mass flow controllers). Propane concentration in the diluted standard is noted C. The diluted standard is analysed at least seven times with the Perkin Elmer system on both FID1 and FID2. A modification of the commutation time allows the elution of light compounds on the CP Sil 5CB column, and consequently the detection of propane on FID 1. The mean value of propane peak areas of the diluted standard is thus determined and noted $\mathcal{A}_1$ and $\mathcal{A}_2$ respectively for the area on FID1 and FID2.
The answer of a FID detector is linked to the Effective Carbon Number (ECN) in the molecule[14]. The Effective Carbon Number depends on the number of carbons and the chemical function in which the carbons are involved. Thanks to this concept, it is possible to calculate the k coefficient for each compound.
The k coefficient for the i compound (C_6-C_9) detected on FID1 is :
$k_{i,1} = [A_1 / (C \times n_r)] \times n_{i,1}$,
and the k coefficient for the i compound (C_2-C_5) detected on FID2 is :
$k_{i,2} = [A_2 / (C \times n_r)] \times n_{i,2}$,
where n_r and n_i are respectively the ECN for the reference compound (propane) and for the i compound.
Because the use of a single calibration substance instead of a multicomponent one could be controversial [15], some laboratory tests have been conducted to compare the concentrations certified from two QC standards (US NIST, UK NPL) to the ones obtained from our calibration method. Differences are lower than 5% for the majority of compounds and between 5% and 10% for 1,3,5 and 1,2,4-trimethylbenzenes, indicating the reliability of our calibration method. Moreover some compounds (acetylene, trimethylben-zenes) are quite not stable in commercial standard blends and their concentrations are certified with poor uncertainty (± 20%). It should be noted that trimethylbenzenes, only present in the NPL standard, are also recognised as the less stable compounds by the NPL. Consequently, our calibration method based on a single propane component has been preferred to the one using individual compounds.

System linearity

Before applying relation (1) to quantify samples, it is indispensable to check that the relation between the concentration (C) and the peak area (A) is linear in a range large enough to provide the quantification of atmospheric samples. After several dilutions of the ppm calibration standard blend, the graph A = f(C) can be drawn. The determination coefficient R^2 and the range of linearity for some compounds are reported in Table 3. Sometimes the limit of linearity is achieved but sometimes the experiments have not allowed to determine the limit of linearity. For all the compounds, the range of linearity is sufficient to permit a good quantification of a large majority of atmospheric samples.

Table 3: Linearity range of the analytical system for some compounds

	Range of linearity (ppb)	R^2
ethylene	0 – 215*	0.9990
acetylene	0 – 210*	0.9996
propane	0 – 230*	0.9998
pentane	0 – 175*	0.9997
isoprene	0 – 195*	0.9997
benzene	0 – 104**	0.9992
toluene	0 – 72**	0.9992
m + p xylene	0 – 70**	0.9992
1,3,5-trimethylbenzene	0 – 36*	0.9990

*: the limit of linearity is not reached,
* *: the limit of linearity range

NMHC monitoring

While sampling and analysis of NMHC require a high technical and experimental degree in the laboratory (see 2.2 and 2.3), the same operations applied to NMHC ambient monitoring are far more complex. Indeed, an integrated measuring system

© 2008 Tous droits réservés.

devoted to NMHC monitoring includes several different operations from the analytical facility to data handling. It is also clear that routine operations using an hourly automated VOC system produce a large number of data. To guarantee a high-performance and high-quality-data monitoring chain as well as its timelessness, the different operations have to hang together well. This section describes the quality control procedures devoted to NMHC monitoring through a four-year field campaign in the french city of Lille.

Remark. The old ATD 400 preconcentrator was used during the first three years of the campaign. Then the new Turbo Matrix preconcentrator was installed. The Quality Control protocol was unchanged and no notable differences were observed : retention times and concentrations were stable. Consequently, results have been indiscriminately exploited.

LOCATION

The suitability for long periods of the measuring system is illustrated through a four-year-field monitoring held in the city of Lille (northern France) at two urban roadside and background sites. One site ("Liberté") was located in the urban centre, at 6m away from a one-way four-lane road. It is the way out of the urban centre traffic flow (up to 2000 vehicles per hour) toward the ring road. The other site ("Fives") consisted in residential neighbourhoods and zones of industrial activities related to railway machine and printing workshops. "Fives" also remained influenced by traffic emissions.

The results of the four-year monitoring in Lille urban air are presented in Table 4.

Table 4 : Results of the VOC four-year monitoring in Lille urban air

	Performances				**Concentration (ppbv)**			
	Liberté		Fives		Liberté (April-97 to May-99)		Fives (July-99 to June-00)	
Compounds	errors of identification	number of values < DL	errors of identification	number of values < DL	median	hourly maximum	median	hourly maximum
ethane	0,1	0,0	0,0	0,0	4,1	199	3,2	54
ethylene	0,1	0,0	0,0	0,0	4,7	94	1,9	45
propane	0,1	0,0	0,0	0,0	1,8	1582	1,4	20
propene	0,4	0,2	0,0	0,0	1,1	513	0,45	11
isobutane	0,3	0,0	0,0	0,0	1,1	124	0,61	12
butane	0,1	0,0	0,0	0,0	2,1	71	1,2	23
acetylene	0,4	0,0	0,0	0,0	2,9	114	1,1	30
trans-2-butene	0,2	0,0	0,0	0,0	0,33	10	0,34	2,9
1-butene	0,2	0,0	0,0	0,0	0,35	9,6	0,14	3,12
cis-2-butene	0,1	0,1	0,0	0,0	0,24	7,3	0,13	2,0
isopentane	1,7	0,0	0,6	0,0	2,9	118	1,1	23
pentane	0,2	0,0	0,1	0,0	0,94	32	0,39	7,1
1,3-butadiene	0,3	1,4	1,0	0,4	0,21	5,8	0,07	2,5
trans-2-pentene	1,5	2,2	0,4	5,0	0,15	14	0,03	1,3
1-pentene	1,2	5,1	1,1	10,2	0,07	6,0	0,02	0,68
cis-2-pentene	2,2	8,1	0,1	20,7	0,08	7,6	0,02	0,66
2,2-dimethylbutane*	-	-	0,1	0,0	-	-	0,25	8,5
2,3-dimethylbutane*	-	-	0,4	0,2	-	-	0,06	1,5
2-methylpentane*	-	-	0,1	0,0	-	-	0,18	3,9
isoprene	1,4	7,0	1,1	9,7	0,10	4,4	0,03	1,1
3-methylpentane*	-	-	2,6	3,3	-	-	0,12	1,8
1-hexene	1,0	23,6	0,5	3,8	0,07	4,3	0,12	0,82
hexane	1,1	0,4	3,3	1,0	0,32	51	0,15	2,8
benzene	0,8	0,8	3,2	0,0	1,5	44	0,61	13
isooctane	0,5	3,5	1,1	4,5	0,08	3,6	0,05	1,3
heptane	0,0	0,4	0,7	0,1	0,22	8,0	0,09	3,2
toluene	0,0	0,0	0,6	0,0	2,7	198	1,2	153
3-methylheptane	-	-	2,9	17,1	-	-		
octane	0,1	2,0	1,1	4,6	0,07	2,1	0,04	0,80
ethylbenzene	0,5	0,2	0,8	0,0	0,47	13	0,19	5,3
m+p-xylene	0,6	0,0	2,3	0,0	1,4	67	0,50	15
o-xylene	0,4	0,0	2,3	0,0	0,55	16	0,18	5,5
propylbenzene*	-	-	2,3	16,4	-	-	0,04	0,91
3-ethyltoluene*	-	-	2,6	7,1	-	-	0,09	2,7
4-ethyltoluene*	-	-	2,6	11,8	-	-	0,05	1,3
1,3,5-trimethylbenzene	0,6	4,2	2,9	17,6	0,15	7,1	0,05	1,5
1,2,4-trimethylbenzene	0,6	1,4	2,4	2,4	0,43	10	0,14	4,9
1,2,3-trimethylbenzene	0,5	5,8	3,1	10,2	0,16	5,9	0,06	1,8
trichloroethylene*	-	-	1,9	25,2	-	-	0,82	59
tetrachloethylene*	-	-	6,2	51,0	-	-	0,12	21

* aditionnal compounds monitored at Fives

© 2008 Tous droits réservés.

QUALITY CONTROL (QC)

NMHC identification

Principle. During the entire course, the different monitoring operations are automatically performed (sampling, injection, analysis, identification, quantification, data acquisition). In particular, long-term measurements may involve a derive of the retention times (T_r) causing misidentifications. Peak identification is achieved from T_r relative to the ones of reference peaks provided that reference peaks are well and judiciously attributed. These reference peaks should correspond to the major, well resolved and well defined peaks, which make them easily recognised. The correct assignation of the peaks is checked for all chromatograms with the help of T_r evolution versus time (day and hour of sampling). Any disruption in the normally time series flat curve can be seen as a likely misidentification[9].

QC procedure. The PC unit collects two raw chromatograms each hour. Figure 1 shows an example of a typical 40 urban ambient air VOC sample. Then, the software integrates, identifies the peaks and produces two report files. The automatic recognition of the peaks requires the implementation of an identification table composed of : the name of the compound, its retention time, its recognition time window, its reference peak (or compound). Propane, isopentane, hexane, toluene and m+p-xylenes have finally been selected as reference compounds for the automatic identification. The whole identification was continuously verified and eventually manually corrected. A systematic misidentification led to the modification of the recognition method retention time and/or the recognition time window.

QC field example. Identification mistake rates were calculated over the 48 months of the duration of the experiment. While more than 35,000 hourly samples have been analysed these rates were inferior to 3% for all the target compounds (Table 4 2nd and 4th column) indicating the efficiency of relative T_r for long-term analyses. The greater number of misidentifications generally concerns hydro-carbons with low concentration levels that make their identification trickier; for instance, 20% of 1-hexene levels were below its detection limit (0.02 ppbv) at "Liberté" (Table 4, 3rd and 5th column).

NMHC calibration refining

Principle. For field application, it quickly appeared constraining to transport the ppm COFRAC standard blend, the multiple dilution system and to carry out a double analysis, once on FID 1, another time on FID 2. The use of a transfer standard blend (the 31 NMHC ppb blend by Air Liquid) has constituted an interesting alternative.

First, propane and benzene concentrations of the transfer blend are certified in the laboratory using a reference GC-FID analyser (VOC-AIR Chrompack system) calibrated with the diluted propane COFRAC blend according to the method described in section 2.3.1. As for propane (detected by FID 2), benzene (detected by FID 1) is generally suggested as a second standard to calibrate switching dual-column systems[15]. Indeed, benzene is a stable non-coeluted component in the gas mixture. It is easily trapped and totally desorbed. It is quasi-absent in our blank system and its peak is well defined. Then, the k response coefficients of propane (k_2) and benzene (k_1) are determined *in-situ* on the automated Perkin Elmer GC system. Finally, k_i are evaluated for all the other compounds: $k_{i,2}$ for the C_2-C_5 fraction and $k_{i,1}$ for the C_6-C_9 fraction.

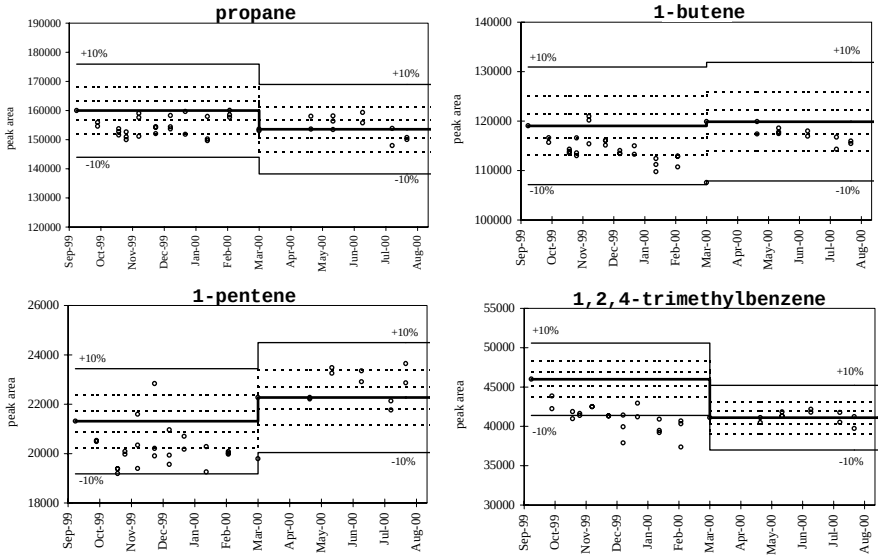
QC procedure. Concentration reproducibility QC is based on mean control charts for outliers detection[16]. The evolution of peak areas versus time is established by the regular analysis of the preceded transfer standard blend. Control charts provide a basis for action, that is, they indicate when changing data patterns over time should be examined to determine causes. All the compounds were examined during reproducibility control charts with a bimonthly frequency. In particular, compounds that were carefully checked are: propane and benzene, reference compounds for the k calculation, propene and 1-butene, possible indicators of the Nafion membrane pollution, ethylene and acetylene, tracers of the trap breakthrough (see section 2.2.1.), 1-butene, 1-pentene and trimethylbenzenes for trap ageing. Peak area variability is not allowed to exceed ± 10% of the mean value which historically corresponds to the seven injections of the initial calibration of the analyser. After each trap removing (every six months in general) the optimised parameters and the relative response factors were systematically re-evaluated. In particular, the breakthrough volume and the blank values were checked. It should be noted that the response factor was quite stable in the time.

QC field example. An example of control charts which caused the removal of the trap is given in Figure 5. Before trap removing, the responses clearly decreased. With the new trap, peak area variability no more exceeds the allowed ± 10%.

Validation

Missing data are caused by a power cut, control charts, blank analysis or trap removing that refers to QC procedures. Concentration values below the detection limits (DL) are replaced by DL/2[16].

© 2008 Tous droits réservés.



The upper and lower lines correspond to +/- 10% of the mean value of the initial calibration peak areas corresponding to the mid-bold line. Trap removing also corresponds to the replacement of the calibration standard blend

Figure 5 : Example of peak area control charts
before and after trap removing (March –00) for reproducibility Quality Control

Blank system QC

The non-contamination of the samples by the analytical system is regularly checked through the sampling and the analysis of a humidified air zero sample (RH = 50 %) between two ambient air measurements. For most compounds air zero concentrations are lower than the detection limits (DL), see 2.2.5.

SCHEMA OF THE FINAL CONFIGURATION

The final configuration of the integrated measuring chain system is illustrated schematically in the Figure 6. The integrated measuring system included : (❶) the optimisation step (pre-easurement sampling and analysis verification), (❷) the sampling and analysis step, (❸) the data acquisition step with Quality Control (QC) and data validation, (❹) the data storage step, (❺) the data processing step.

An example of VOC data analysis

At the end of step (❸), hourly validated data are stored in a data base created on ACCESS, whose exploitation, in combination with additional information (meteorological parameters, traffic counting, emission inven-tory) has allowed to draw very accurate pictures of the spatial and temporal variations of individual VOC in air[17,18] (step ❺).

THE NMHC DISTRIBUTION

Table 4 reports the spatial distribution of the VOC concentrations. More than 40 hydrocarbons have been identified in the range of 0.1 ppbv-10 ppbv. Broadly the concentrations are in agreement with the ones at other northern Europe urban latitudes[19-21]. The major compounds were in order of decreasing importance : ethylene, ethane, isopentane, acetylene, toluene, butane, propane and benzene with median concentrations generally higher than 1 ppbv. The bimodal fingerprint of the daily concentration profiles corresponding to traffic rush hours and references to French and European VOC source emission profiles[22,23] confirm that the major source of most of the above compounds are automotive emissions: vehicle exhaust emissions for combustion derived products (acetylene, ethylene, propane, benzene, toluene) and the fuel derived products (butanes, pentanes, aromatics) and vehicle evaporative losses for C_4-C_5 alkanes and alkenes, and BTX. Anyway, there was some evidence for sources other than traffic depending on the season and the site. On the one hand, the toluene maximum at “Fives” (Table 4 9th column) refers to the surrounding industrial activities which generate some discrete emission events through their use of solvent. On the other hand the simultaneous hourly maxima of propane

© 2008 Tous droits réservés.

(1582 ppbv), ethane (199 ppbv), propene (513 ppbv) and isobutane (124 ppbv) at "Liberté" point out the behaviour of compounds related to LPG (Liquid Petroleum Gas) and natural gas leakage.

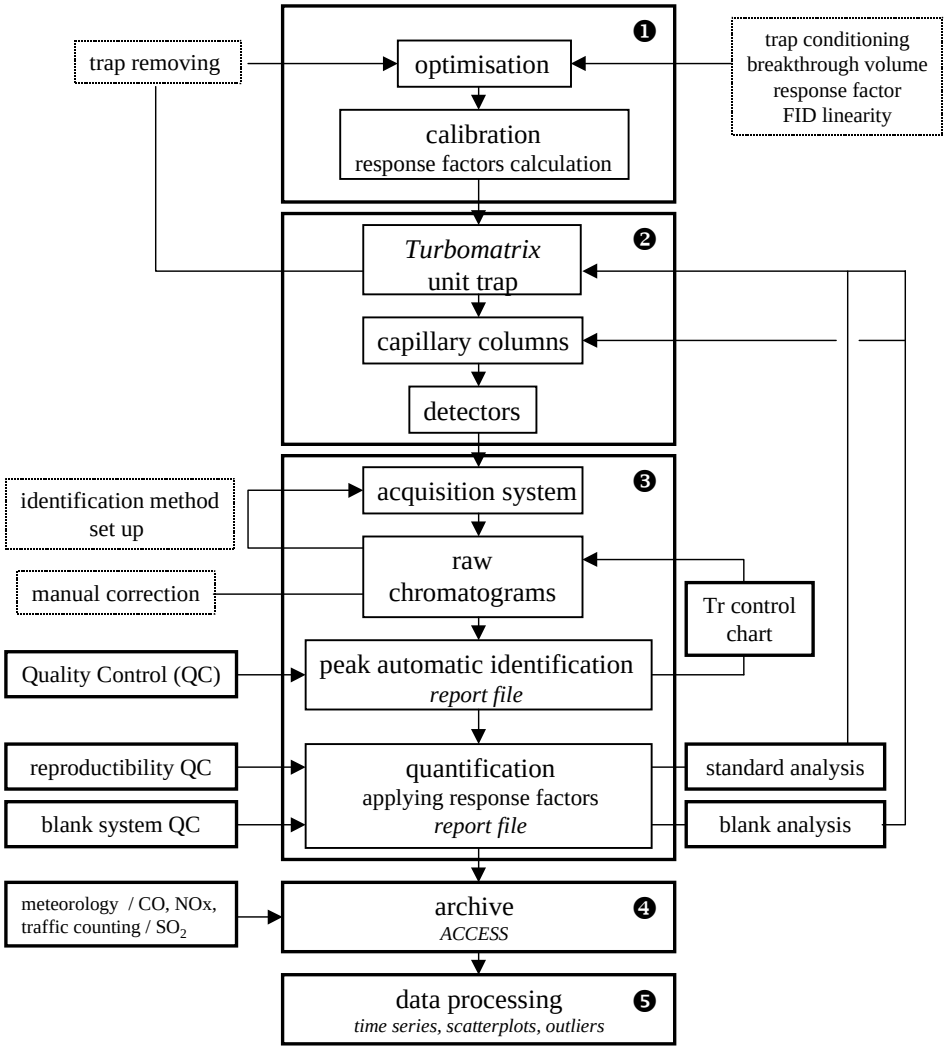


Figure 6 :The different steps of the VOC monitoring system

SOURCES IDENTIFICATION

To establish more precisely VOC source-receptor relationships, our approach to the data has been to work with the daily average concentration ratios VOC/acetylene by the use of simple linear regression inspired by Derwent and co-workers[19]. Acetylene has been chosen as a reference compound based on a number of considerations. As acetylene is thought to be wholly combustion derived and relatively unreactive, it is often used as a reference compound to identify vehicle exhaust-derived HC, especially in the vicinity of a high traffic roadway[24]. In addition to the visual exploration of the ambient ratio distribution, we also compared their seasonal value to underline a possible contribution of a new source other than traffic exhaust. Table 5 lists the calculated regression parameters (linear least square regressions of some representative ambient HC vs. ambient acetylene) and the descriptors as defined by Derwent[19] for a summertime (from June to August) and wintertime (from December to February) dataset at the two measuring sites. *Uniform* distributions indicate that both compounds have the same vehicle exhaust origin while *diffuse* or *satellite* distributions highlight additional contributions other than traffic exhaust.

Generally, the Liberté site shows the most consistent behaviour for most of the HC-acetylene pairs. Excepted ethane and propane, the data follow a *uniform* distribution with elevated correlation coefficients ($r>0.84$) in winter. Such behaviour

© 2008 Tous droits réservés.

reflects the predominant motor vehicle exhaust source. In contrast, the background site of Fives has a greater number of its HC pairs allocated to the *diffuse* or *satellite* category. On the one hand, such distribution refers to the surrounding emissions and industrial activities in particular, generating a number of discrete emission events. On the other hand, it can be due to differential chemical

Table 5 : Summary of the most representative scatter plots for hydrocarbon-acetylene pairs at each site

	LIBERTE						FIVES					
compounds	**Winter**			**Summer**			**Winter**			**Summer**		
	slope	**R^2**	**descriptor**	**slope**	**R^2**	**descriptor**	**slope**	**R^2**	**descriptor**	**slope**	**R^2**	**descriptor**
ethane	0.452	0.49	diffuse[a]	0.357	0.67	diffuse	1.875	0.75	diffuse	2.951	0.53	satellite
ethylene	1.519	0.98	uniform[b]	1.566	0.99	uniform	1.830	0.92	uniform	1.860	0.62	diffuse
propane	0.436	0.46	diffuse	0.371	0.39	diffuse	0.938	0.84	diffuse	1.564	0.52	satellite
butane	0.522	0.72	diffuse	0.618	0.72	diffuse	0.757	0.85	diffuse	1.588	0.53	diffuse
isopentane	0.811	0.92	satellite[c]	1.290	0.88	satellite	0.552	0.74	satellite	1.557	0.63	diffuse
1-pentene	0.024	0.93	uniform	0.037	0.80	satellite	0.016	0.91	uniform	0.035	0.55	diffuse
isoprene	0.021	0.95	uniform	0.073	0.17	diffuse	0.016	0.92	uniform	0.042	0.07	diffuse
hexane	0.098	0.16	satellite	0.100	0.77	diffuse	0.095	0.73	satellite	0.274	0.24	diffuse
octane	0.024	0.90	uniform	0.031	0.96	uniform	0.024	0.87	uniform	0.563	0.66	diffuse
benzene	0.425	0.95	uniform	0.497	0.92	uniform	0.348	0.67	satellite	0.605	0.47	diffuse
toluene	0.870	0.97	uniform	1.152	0.94	uniform	0.970	0.41	satellite	3.343	0.12	satellite
m+p-xylenes	0.466	0.97	uniform	0.570	0.97	uniform	0.343	0.89	uniform	0.675	0.76	diffuse
1,3,5-trimethylbenzene	0.044	0.95	uniform	0.064	0.96	uniform	0.033	0.81	satellite	0.078	0.56	diffuse

[a] *diffuse* refers to the very large number of data which are well removed from the main family of points
[b] *uniform* indicates a narrow distribution of the family of points and an excellent correlation
[c] *satellite* refers to the presence in the scatter plot of a number of single isolated values well removed from the main group of points

degradation of the compounds in accordance with their respective reactivities during their transport time as the distance between the dominant source (motor vehicle) and the measuring site has increased compared to Liberté.

A first pattern is illustrated by isoprene. Its wintertime *uniform* distribution at both sites indicates its anthropogenic origin[17] while its *diffuse* summertime pattern and greater ratio are related to the known biogenic contribution, independently on traffic but dependent on temperature and solar radiation[25]. Indeed summertime isoprene concentrations are well correlated with temperature at both sites ($r = 0.75$). Ethane and propane also show a different pattern from those shown by the other compounds, associated with *diffuse* scatter plots against acetylene and weak correlation, whatever the site and the season. Their behaviour associated to natural gas leakage and already described in detail for UK urban areas[26] corroborates Derwent's conclusions[19].

Ethylene illustrates the behaviour of combustion derived products which shows a *uniform* pattern ($R^2>0.90$), excepted at Fives in summer, and a constant ratio between summer and winter. Propene and 1,3-butadiene have similar characteristics. Finally, the last pattern, characterised by higher summertime slopes and summertime *diffuse* distributions for the C_4-C_9 organic fraction, illustrates the potential increase of evaporation. The usual petrol evaporative-species pairs: isobutane/butane; isopentane/pentane show up as *diffuse* or *satellite* whatever the season and the site. While significant correlation coefficients reflect their strong vehicle exhaust origin, these species, which are the major light component of petrol[23], could be also associated with petrol evaporative emissions, even in winter. In addition, butane and isobutane may be related to surfacic sources (domestic heating through the use of natural gas for instance).

In contrast, light alkenes (e.g. 1-pentene), heptane and octane have *uniform* scatter plots in winter at Liberté and Fives indicating their predominant vehicle exhaust origin at this period. Finally, what should be noted for aromatics with greater summertime ratios, is their high R^2 with acetylene and their uniform distribution at Liberté, even in summer. Such pattern relates them to vehicle evaporative emission as if evaporation and exhaust emissions would arise from a single motor traffic source. On the contrary, their weaker correlation at Fives with acetylene points out the additional contribution of industrial activities through solvent use.

Conclusion

© 2008 Tous droits réservés.

Further than providing guidance and method descriptions for monitoring individual NMHC in the right conditions, especially intended for French Air Quality Monitoring Networks, this paper has provided important insights in VOC source-receptor relationships on a seasonal basis.
The key aspects of the monitoring system and its application were : the premeasurement chromatographic system verification in the laboratory which led to the determination of the optimum sampling and analysis parameters, trap composition and conditioning, breakthrough volume, desorption temperature, outlet split and calibration procedure.
Trapping, desorption, chromatographic separation and detection have provided, in a single injection, the hourly measurements of 40 VOC from C_2 to C_9 with low detection limits (< 0.05 ppb).
The development of a routine quality control focused on VOC identification (peak identification check based on relative retention time) and quantification (reproducibility control charts, blank system quality control).
The four-year-successful routine experience in the city of Lille (northern France) indicates the suitability of the monitoring system for long periods. On the one hand eighty - eight percent of the survey period was covered by VOC measurements representing a database of about 35,000 data per compound. On the other hand, data processing, which is the last step of the integrated measuring chain, is able to provide important insights into VOC urban climate related to their anthropogenic and biogenic sources[27]. Clearly, vehicle exhaust emissions and evaporative emissions through petrol or solvent use largely dominate the C_2-C_9 hydrocarbon concentrations. The highly photoreactive isoprene illustrates the potential biogenic contribution even in the northern urbanised areas in summer.
It also appeared that our validation protocol fits well with field experimentation. This procedure is now used as a basic reference in France by Air Quality Monitoring Networks equipped with the optimised Turbo Matrix/GC-FID system described here. Anyway, managing, processing and validating the data still require technical expertise and a constant intensive effort to obtain reliable data to continuously provide an accurate information.

Acknowledgements

The authors wish to thank the French Ministry of Environment and the French Agency of Environment (ADEME) for their financial support to the laboratory within the framework of the Central Laboratory of Air Quality Monitoring (LCSQA). We are also grateful to AREMA-LM (Lille air quality monitoring network) for placing their buildings at our disposal.

References

1. Clench-Aas J, Bartonona A, Bohler T, Gronskei K E, Sivertsen B and Larssen S (1999) J Environ Monit 1 : 313-319
2. Farmer C T, Miine P J, Riemer D D and Zika R G (1994) Environ Sci Technol 28 : 238-245
3. Oliver K D, Adams J R, Daughtrey E H J, Mc Lenny W A, Yoon M J and Pardee M A (1996) Atmos Environ 30 : 2751-2757
4. Durana N, Navazo M, Alonso L, Garcia J A, Ilardia J L, Carmen Gomez M and Gangoiti G (2002) J Air & Waste Manage 52 : 174-185
5. Perez Ballesta P, Field R, and De Saeger E (2001) Atmos Environ 35 : 5729-5740
6. Apel E C, Calvert J G, Gilpin T M, Fehsenfeld F C, Parrish D D and Lonneman W A (1999) J Geophys Res 104 : 26,069-26,086
7. Apel E C, Calvert J G and Fehsenfeld F C (1994) J. Geophys. Res. 99 : 16,651-16,664.
8. Kotzias D, Duane M and Munari F (1995) Proc of 3rd International Conference on Air Pollution, Porto Carras, Greece, 217-226
9. Veillerot M, Locoge N, Galloo J-C and Guillermo R (1998) Analusis 26 : M38-M43
10. Boudries H, Toupance G and Dutot A L (1994) Atmos Environ 28 : 1095-1112
11. Mc Lenny W A and Colon M (1998) J Chromatogr A 813 : 101-111
12. Dewulf J and Van Lagenhove H (1999) J Chromatogr A 843 : 163-177
13. Simon V, Riba M L, Waldhart A and Torres L (1995) J Chromatogr A 704 : 465-471
14. Tranchant J, Gardais J F, Gorin P, Prévôt A, Serpinet J and Untz G (1982) Ed Masson, Paris, France
15. US Environmental Protection Agency (1998) National Exposure Research Laboratory, Human Exposure and Atmospheric Sciences Division, Research Triangle Parck, North Carolina, USA
16. Gilbert RO (1987) Ed Van Nostrand Reinhold Company Inc, New York, USA
17. Borbon A, Fontaine H, Veillerot M, Locoge N, Galloo J-C, Guillermo R (2001) Atmos Environ 35 : 3749-3760
18. Borbon A, Locoge N, Veillerot M, Galloo J-C, Guillermo R (2002) Sci Total Environ 292 : 177-191
19. Derwent R G, Davies T J, Delaney M, Dollard G J, Field R A, Dumitrean P, Nason P D, Jones B M R and Pepler S A (2000) Atmos Environ 34 : 297-312
20. Hassoun S, Pilling M J and Bartle K D (1999) J Environ Monit 1 : 453-458
21. Locoge N, Veillerot M, Galloo J-C and Guillermo R (1999), Proc of 8th International Symposium on Transport and Air Pollution, Graz, Austria, Ed Sturm PJ, 549-559

© 2008 Tous droits réservés.

22. Fontaine H (2000) PhD Thesis, Ecole des Mines de Douai, University of Compiègne, France
23. Mc Innes G, (Ed) (1996) Joint EMEP/CORINAIR Atmospheric Emission Inventory Guidebook, A publication of the European Environment Agency
24. Whitby RA and Altwhicker ER (1978) Atmos Environ 12 : 1289-1296
25. Guenther A, Hewitt CN, Erikson D, Fall R, Geron C, Graedel T, Harley P, Klinger L, Lerdau M, McKay WA, Pierce T, Scholes B, Steinbrecher R, Tallamraju R,Taylor J, Zimmerman P (1995) J Geophys Res 100 : 8873-8892
26. UK PORG : Fowler D, Coyle M, Anderson R, Ashmore MR, Bower JS, Burgess RA, Cape JN, Cox RA, Derwent RG (1997) Fourth report of the Photochemical Oxidants Review Group (PORG), London, UK
27. Borbon, A (2002) PhD Thesis Ecole des Mines de Douai, Science and Technology University of Lille, France

© 2008 Tous droits réservés.

PUBLICATION N°3

Parue dans "Proceedings of the International Expert Meeting",

Casa Don Guanelle, Barza d'Ispra, 2003

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

EUROPEAN COMMISSION
DIRECTORATE-GENERAL
Joint Research Centre

Institute for Environment and Sustainability

Measurement of Ozone Precursor Volatile Organic Compounds (VOCs)

Proceedings of the International Expert Meeting,
Casa Don Guanella, Barza d'Ispra, 6th and 7th March 2003

Organised by the Emissions and Health Unit
In Contribution to the FP6 Integrated Scientific Area
"Emissions, Air Quality and Health"

© 2008 Tous droits réservés.

2. On-line monitoring of ambient NMHC Ozone Precursors : the French Experience

Nadine Locoge
Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai,
941 rue Charles Bourseul, 59508 DOUAI cedex, France

1. Introduction

Non-methane hydrocarbons (NMHC) with up to 10 carbon atom number form the main part of volatile organic compounds (VOC) in urban areas. They play an important role in urban air quality since among these compounds some of them like benzene and 1,3-butadiene are proven carcinogens. Moreover, NMHC play an important role in the photochemical mechanism leading to the formation of excess ozone and other oxidants in the troposphere.

This paper presents the French experience in the on-line monitoring of NMHC Ozone Precursors focused on the thirty-one VOC whose concentrations are recommended for measurement in the European directive relating to ozone in ambient air (EC 2002/3/CE directive). Concerning the BTEX compounds and more precisely the benzene which is the only one reglemented compound a brief presentation of the automatic French equipment will be made.

Concerning the on-line monitoring, the implementation of automated monitoring systems was made in France step by step from the development of the equipment (on-line sampling with GC-FID analysis of the C2-C9 NMHC priority list) at the 'Ecole des Mines de Douai' (EMD, France) with emphasis on sampling optimisation and calibration method to the field implementation of the automated system at urban locations in northern France with the parallel development of a routine Quality Control (QC) procedure. This work was supported supported by the LCSQA (French Central Laboratory of Air Quality Monitoring).

The four-year-successful routine experiences have indicated the suitability of the system for long periods (operating ratio: 88%). An so, finally, although there is no legal requirements concerning the monitoring of ozone precursors, the on-line measuring equipment was extended to four of the French Air Quality Monitoring Networks in 2001 through a national programme devoted to the monitoring of ozone precursors in ambient air and initiated by the French Ministry of Environment.

2. Measuring

2.1. The first step : optimisation of the analytical system

At the beginning of the study, we have decided to carry out the VOCs monitoring with the use of the Perkin Elmer preconcentrator ATD 400, now replaced by the Turbo Matrix preconcentrator coupled with the GC/ FID Auto-System from Perkin Elmer. This choice was made because one of the most important advantage of the Perkin Elmer preconcentrator is the exemption of liquid nitrogen compared to the VOC-AIR Chrompack system. The Perkin Elmer preconcentrator is equipped with a Peltier cooling system for NMHC trapping which doesn't permit to reach very low temperatures (-30°C against –180°C with liquid nitrogen) but such a cooling system is cheaper and suitable for field campaigns.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Considering the trapping temperature (-30°C), the first step was to optimise the sampling parameters focused on :

- the trap composition which allows to obtain the higher breakthrough volume particularly for the lightest compounds,
- the trap conditioning which permits to increase the breakthrough volume after several cycles of cooling and heating of the trap,
- the outlet split between the desorption point and the injection point which permits to obtain a injection duration brief enough to provide good resolution of the first peaks, a quantity small enough to prevent the capillary column from overloading BUT sufficient to allow good detection limits,
- the desorption temperature to insure the best desorption of the whole target hydrocarbons range from C2 to C9.

With the optimized parameters, the sampling volume was fixed to 600mL. The detection limits in such conditions are 0.06ppbv for ethylene, equal or inferior to 0,05ppbv for ethane, propane and acetylene and equal or inferior to 0,02ppbv for the other compounds.

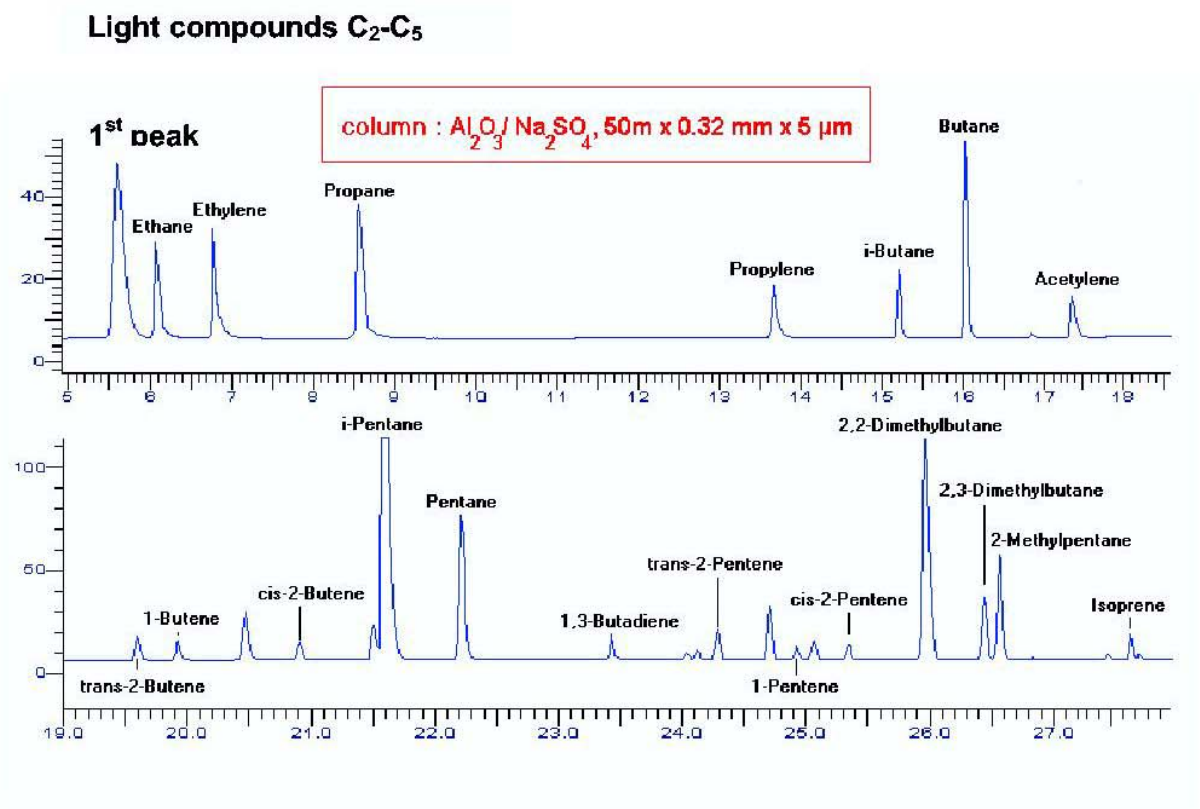
After the preconcentration step, the target compounds are desorbed and injected into the Perkin Elmer Auto-System for separation and analysis. Separation is performed using a dual capillary column system equipped with a switching facility : the first column is a CP Sil 5 CB for the C6-C9 range and the second one is a Plot AL2O3/NA2SO4 for the C2-C5 range.

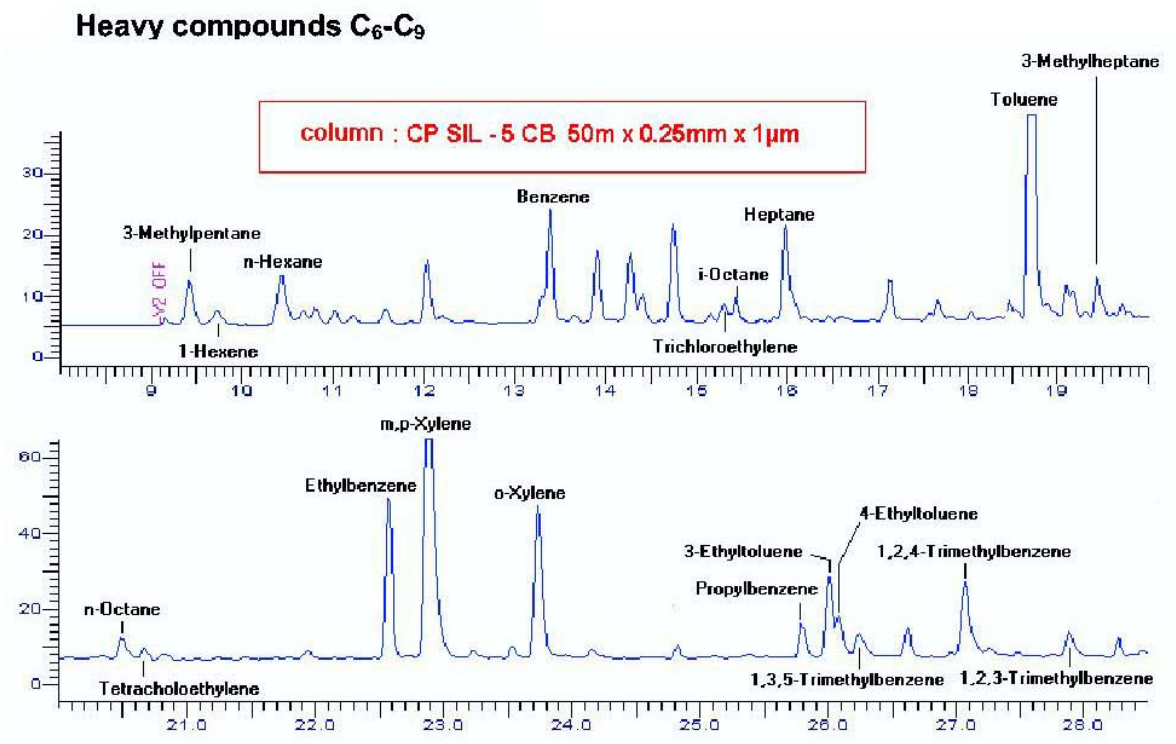
As it can be seen on the chromatograms below, the use of this bidimensional gas chromatograhy system allows a good separation of both heavy and light compounds, resolves a majority of coelution problems and prevents from peak widening of heavier compounds which could be responsible for high detection limits.

Concerning the calibration of the on-line analyser, the ambient concentration (C) is connected to the peak area (A) thanks to relation : $C = A / k$, where k is the response coefficient for one compound which permits to connect peak area and ambient concentration. For field application, the use of a transfer standard blend (the 31 NMHC ppb blend by Air Liquid) has constituted an interesting alternative. The response factor of two reference compounds : propane (detected by FID 2), benzene (detected by FID 1) are first certified in the laboratory using a reference GC-FID analyser (VOC-AIR Chrompack system) and in a second step are determined in-situ on the automated Perkin Elmer GC system. As the answer of a FID detector is proportional to the Effective Carbon Number (ECN) of the molecule, it is possible to calculate the k coefficient for each compound referring to propane (for compounds in the C_2-C_5 fraction) or benzene (for compounds in the C_6-C_9 fraction).

Some laboratory tests have been conducted to compare the concentrations certified from two QC standards (US NIST, UK NPL) to the ones obtained from our calibration method (before presented). Differences are lower than 5% for the majority of compounds and between 5% and 10% for 1,3,5 and 1,2,4-trimethylbenzenes, indicating the reliability of our calibration method.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl





Ambient air chromatograms

© 2008 Tous droits réservés.

2.2. The second step : the quality control procedure

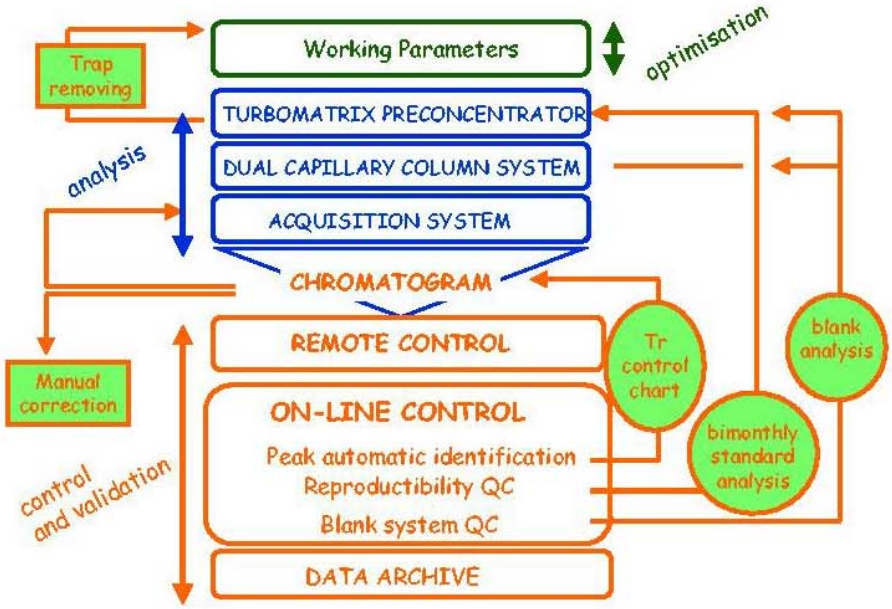
To provide a reliable VOC monitoring on a long period, the measuring system has to integrate an objective of quality and traceability of the collected data. So, the integrated measuring system includes the optimisation step and the sampling and analysis step which are the initial points of the on-line monitoring but the following step is to develop quality control procedures to provide the NMHC identification (peak assignation) and quantification (reproductibility and blank system control). Moreover, an adapted protocol is needed to permit field measurements, especially for air quality monitoring networks. And so, after the optimization step, the VOCs monitoring was carried out during 17 months in the laboratory in Douai and during this time the second sep : the Quality Control procedure was developed.

1/The correct assignation of the peaks is checked for all chromatograms with the help of retention time evolution versus day and hour of sampling. Any disruption in the normally time series flat curve can be seen as a likely misidentification. So the whole identification is continuously verified and eventually manually corrected. A systematic misidentification led to the modification of the recognition method (retention time and/or recognition time window)

2/ Concentration reproducibility QC is based on mean control charts. The evolution of peak areas is established by the regular analysis of the calibration standard blend of the 31 target VOCs. Peak area variability is not allowed to exceed 10% of the initial mean value. Through the examination of the reproducibility control charts established with a bimonthly frequency, the removal of the trap can be decided.

Moreover the non contamination of the samples by the analytical system is regularly checked through the sampling and the analysis of a humidified zero air sample between two ambient air measurements.

The final configuration of the integrated measuring system with the QC/QA procedure is illustrated schematically on this figure.



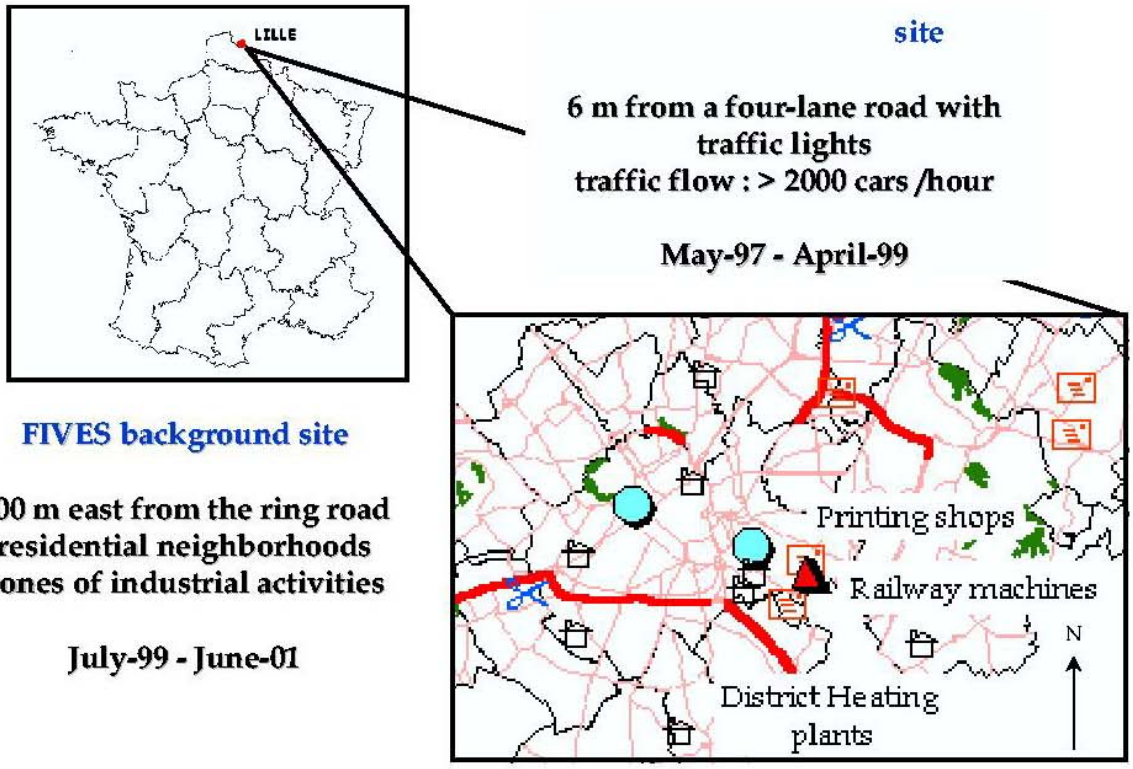
© 2008 Tous droits réservés.

So, the integrated measuring system included : the optimisation step (pre-measurement sampling and analysis verification), the sampling and analysis step, the data acquisition step with Quality Control (QC) and data validation, the data storage step.

2.3. The third step : the field application, "the experimental stage"

After the optimisation and development of the quality control procedures, the field implementation was carried out through a four-year-field monitoring at two urban roadside and background sites located in two stations of the Lille network in nothern France . This field experimentation began in 1997.

The first site - the Liberté site -was located in the urban centre was located in the urban centre, at 6m away from a one-way four-lane road. It is the way out of the urban centre traffic flow (up to 2000 vehicles per hour) toward the ring road. Traffic emissions were the main source influencing the sampling site.



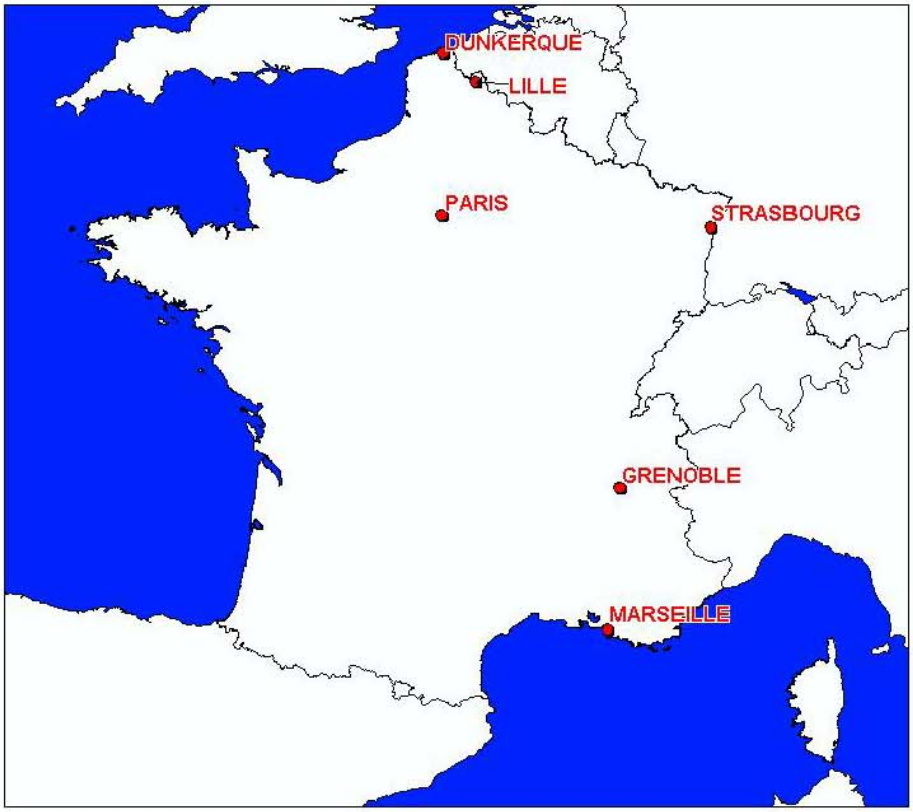
The second site, located at Fives, consisted of residential neighbourhoods and zones of industrial activities related to railway machines and printing shops. Fives remains also influenced by traffic emissions.

On the one hand, success and performances of the routine experience (88 % of the measurements covered, more than 40 target NMHC at the second site) indicate the high quality and suitability of the instrumentation. On the other hand, the data have been analysed on a site-by-site and HC-by-HC basis by constructing seasonal scatter plots of daily concentrations against acetylene, a classic vehicle exhaust tracer. A number of important sources other than vehicle exhaust have been identified: evaporative emissions of petrol and solvent, particularly in summer, isoprene summertime biogenic emissions, natural gas leakage of ethane and propane all over the year.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

2.4. The last step : the extension of on-line monitoring in several networks

Finally, the on-line measuring equipment was extended to four of the French Air Quality Monitoring Networks in 2001 through a national programme initiated by the French Ministry of Environment.



We can distinguish three types of sites :

1)The first type of sites, illustrated here by PARIS and MARSEILLE, can be considered as roaside sites. Paris was equipped in June 2001 and would like to study several sites. Marseille network has been monitoring the 31 VOCs of the priority list since May 2001 at one site

2) the second type of sites is illustrated here by STRASBOURG and GRENOBLE and can be considered as background sites. Strasbourg network has been measuring the 31 VOCs in on-line mode since June 2002. The site of Grenoble can be considered as a residential area influenced by several industrial activities and the measurements started in June 2001.

3) the last one type of site is indicated here : DUNKRQUE. We moved our on-line system from Lille to Dunkerque, an urban area influenced by industrial emissions to investigate in details VOC source-receptor relationships in a such type of sites.

One another network (Amiens, located at 100kms in north of Paris) has been equipped but has decided to use the Perkin Elmer in its off-line mode to provide the desorption and analysis of passive tubes exposed in several sites.

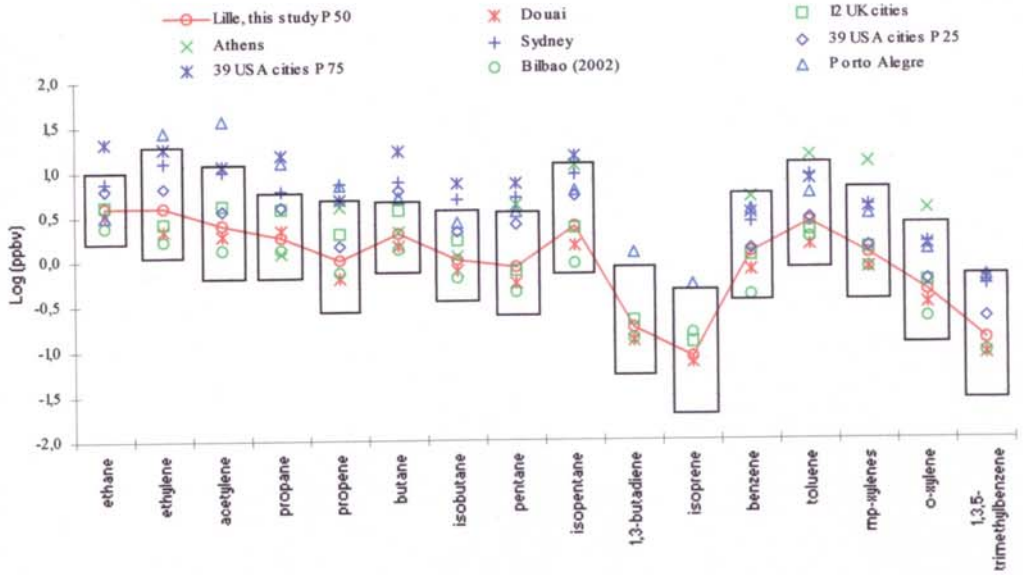
© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

3. Data handling

The table below indicates the median values of some VOCs in several sites. This table reports the spatial distribution of the NMHC concentrations. More than the 31 hydrocarbons of the priority list have been identified in the range of 0.1 ppbv-10 ppbv. This table shows that compounds are ubiquitous from one site to another, the major compounds were in order of decreasing importance ethylene, ethane, isopentane, acetylene, toluene, butane, propane and benzene with median concentrations generally higher than 1 ppbv whatever the site. NMHC concentrations at the roadsite site , like Lille or Marseille, are generally greater than those at residential neighborhoods (like Douai, Fives or Strasbourg). These spatial differences are closely related to the sites tipology.

French cities	Douai (May 95 - Sept.96)	Lille (May 97 - April 99)	Fives (July 99 - June 00)	Marseille (june 01 - june 02)	Strasbourg (july 02 - dec 02)
Compounds	Median Value	Median Value	Median Value	Median Value	Median Value
ethane	3,22	4,12	3,22	3,28	2,69
ethylene	1,90	4,67	1,90	2,13	1,51
acetylene	1,65	2,91	1,11	1,63	0,75
propane	1,75	1,75	1,37	1,23	1,14
butane	1,24	2,13	1,20	1,60	0,86
toluene	1,23	2,75	1,19	2,63	0,72
isopentane	1,22	2,92	1,06	2,47	0,73
mp-xylenes	0,63	1,40	0,50	1,76	0,49
benzene	0,67	1,46	0,61	0,63 (mean : 1,35)	0,46
isobutane	0,62	1,08	0,61	0,74	0,52
propene	0,57	1,13	0,45	0,67	0,56
pentane	0,48	0,94	0,39	0,73	0,34
o-xylene	0,25	0,55	0,18	0,57	0,20
1,3-butadiene	0,11	0,21	0,07	0,17	0,07
1,2,4-trimethylbenzene	0,21	0,43	0,14	0,47	0,13
1,3,5-trimethylbenzene	0,07	0,15	0,05	0,16	0,05
isoprene	0,06	0,10	0,03	0,10	0,04

The figure below presents the comparison of some selected NMHC with those from other urban locations in France and in the world.



From "Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources", 2002, A. Borbon, N. Locoge, M. Veillerot, J.C. Galloo, R. Guillermo, The Science of the Total Environment, vol. 292, pp. 177-191.*The hierarchical order of the compounds regarding their abundance is respected whatever the site indicating ubiquitous urban sources.*

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

The hierarchical order of the compounds regarding their abundance is respected whatever the site indicating ubiquitous urban sources. Broadly, the concentrations determined in France are in good agreement with the corresponding ones at northern latitudes.

In contrast, levels encountered in Greece and Latin America cities tend to be greater, particularly for the light organic fractions (ethane, acetylene, propane) and those that may be related to evaporation release (butane, toluene, xylenes).

Concerning the diurnal profiles observed at Liberté and Fives, they exhibit a general shape with a first sharp maximum in the morning and a second one in the afternoon. This bimodal fingerprint of the daily concentration profiles, apparent for a majority of NMHCs, corresponding to traffic rush hours confirm that the major source of most of the measured compounds are automotive emissions : vehicle exhaust emissions for combustion derived products (acetylene, ethylene, propane, benzene, toluene) and the fuel derived products (butanes, pentanes, aromatics) and vehicle evaporative losses for C4-C5 alkanes and alkenes, and BTX.

4. Conclusion

In conclusion of this brief presentation on the French experience in on-line monitoring of ambient NMHC ozone precursors, we can say that the French Ministry of Environment has decided not to go further in the equipment of other networks with this type of continuous on-line analysers. And so no implementation of new on-line analysers is planed for 2003. The objective now is to study the possible exploitation of the stored data to see if it is necessary or not to develop this kind of measurements in France.

To provide the Quality Control of the measurements, a first intercomparison exercise was carried out in 2002 after approximately one-year operating and the second intercomparison exercise which is planed for 2003. This first intercomparison exercise was including three kinds of mixtures: an air zero mixture (ZM, < 0.02 ppb), (2) a standard mixture (SM, 1-10 ppb) and (3) an ambient air mixture (AM, 0.02-3.5 ppb). First results have indicated the NMHC stability in the canisters (variability<10%), the non-contamination of the analytical systems by ZM analysis, weak dispersions for the two reference compounds for field calibration propane and benzene (3%-8%) and for the C6-C9 fraction in general ($< \pm 10\%$), greater dispersions for AM in relation with the lower ppb levels and for the C2-C5 fraction in general ($< \pm 40\%$) and a systematic underestimation of isoprene (from 20% to 40% for the SM and until 80% for AM). Such results are quite encouraging and corroborate larger intercomparisons at European scale.

Concerning always the monitoring of NMHC Ozone Precursors, some measurements are made twice a week in three different French rural sites in the frame of the EMEP programme.

Concerning the monitoring of the BTEX aromatic compounds : Benzene, Toluene, Ethyl benzene and Xylenes in 2002, approximately 43 automatic BTEX monitors are installed in 22 different networks from three different manufacturers (Chromatosud/AIRMOTEC, Environnement SA : VOC 71M and Syntech Spectra : GC 855 and GC 955). The implementation of these dedicated instruments have began in 1998. These automatic monitoring systems permit only analysis of BTEX but they are easier and cheaper to use than Perkin Elmer systems and they give 96 quarter-hour mean values a day.

Moreover, concerning always the monitoring of the aromatic compounds (BTEX) a lot of French networks use passive sampling systems followed by GC analysis in a laboratory. Several campaigns using passived tubes with a large majority of Radiello tubes

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

are planed in 2003: approximately 1300 sites. This non-automatic system permits to evaluate annual mean value particularly for benzene at several sites. This technique allows to implement a space resolution and the cost is relatively cheap.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

PUBLICATION N°4

(en préparation pour le Journal of Chromatography A en 2007*)*

Projet d'article, actuellement rédigé en français,

qui présente l'essentiel des travaux faisant l'objet de la soumission

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

The French national program for on-line monitoring of ambient NMHC ozone precursors : determination of uncertainty ; Round-Robin study in Air Quality Monitoring Networks.

C. Badol • N. Locoge • A. Borbon• S. Sauvage • H. Plaisance • J.-C. Galloo

Resumé

Ce travail présente dans une première partie la méthode d'évaluation de l'incertitude qui a été développée sur la mesure des teneurs ambiantes en quelques COV avec la chaîne analytique décrite dans un publication précédente (Badol et al. 2004), implantée sur plusieurs sites d'étude et dans les différents réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France. Le calcul a permis d'aboutir à des incertitudes de l'ordre de 10 %, variant de 5 à 13 % selon les composés. De manière générale, ce sont les composés les plus lourds et les plus légers qui affichent la plus grande incertitude. Les différentes sources d'incertitude ont été identifiées. Une répartition des différentes sources d'incertitude dans l'incertitude globale a également permis de mettre en évidence que les 2 facteurs apportant le plus d'incertitude sont la répétabilité et la dérive dans le temps. Il peut également être noté que l'incertitude due au débit de split est d'autant plus grande que le composé est léger.

Dans une seconde partie de cette publication, les résultats de l'exercice d'intercomparaison mené en 2003/2004 dans les AASQA réalisant la mesure des COV spécifiques sont présentés. Les conditions d'organisation de cet exercice sont dans un premier temps rappelé. Dans un second temps, les principaux résultats obtenus sont résumés. Ainsi, l'analyse du mélange gazeux « AIR ZERO » n'a révélé aucune contamination particulière pour les systèmes analytiques concernés. Les circulations des mélanges gazeux « ETALON » sont satisfaisantes avec une répétabilité, évaluée au travers du coefficient de variation (calculé à partir de 3 analyses successives du mélange gazeux), pour 97% des valeurs inférieur à 4% et des écarts maximums par rapport à la référence qui, à quelques exceptions près, sont de l'ordre de 15 à 20%. Ceci indique une procédure d'étalonnage, en général, correcte et maîtrisée. Les circulations des deux échantillons d'air ambiant (ayant essentiellement pour but de vérifier la bonne séparation chromatographique et de s'assurer de l'identification correcte des pics attribués aux différents COV visés) à deux niveaux de concentrations différents ont permis de mettre en évidence des résultats variables selon les participants et le niveau de concentration. De manière générale pour les niveaux de concentration importants (supérieurs à 1ppb) les écarts sont comparables à ce qui a été observé pour le mélange gazeux étalon (entre 20 et 30%) Toutefois, cet exercice a démontré une fois encore l'importance de la validation des données de manière à s'assurer de l'identification correcte des pics chromatographiques correspondants aux COV visés. Plus les concentrations mesurées sont faibles et plus la dispersion des résultats augmente. Certaines valeurs affichées par quelques participants s'éloignent très nettement de la valeur de référence.

L 'ensemble de ces observations conduit à penser que le renouvellement annuel d'un exercice d'intercomparaison du même type ou plus allégé (uniquement deux échantillons : étalon + air ambiant) est important dans le but d'assurer la qualité des mesures de COV conduites en France par les AASQA.

Concernant la cohérence entre les incertitudes globales évaluées pour plusieurs composés dans la première partie de ce travail et les résultats obtenus par les différents participants à l'exercice d'intercomparaison, il apparaît globalement un bon accord. En effet, d'une part, il est possible de constater que les écarts entre les différents participants sont les plus importants pour les composés les plus légers (éthane) et plus globalement pour les composés les plus lourds (triméthylbenzènes) et que c'est aussi pour les deux familles de composés que les incertitudes maximales avaient été évaluées (entre 10 et 13%). D'autre part, pour une large majorité de composés, l'attribution à chacun des participants des incertitudes évaluées permet d'expliquer les écarts observés. Cependant, pour le para+méta-xylène, l'incertitude 3,6% associées à chacun des participants ne peut pas expliquer les écarts observés qui sont de l'ordre de 16%. Cette observation est à analyser en lien une hypothèse faite

© 2008 Tous droits réservés.

selon laquelle, malgré des paramètres de consigne identiques pour l'ensemble des utilisateurs, il est probable qu'un chauffage du piège un peu plus fort sur un analyseur par rapport à un autre analyseur pourrait entraîner une dégradation des composés les plus sensibles (1-pentène, isoprène) et une thermodésorption non totale pour les composés les plus lourds (triméthylbenzènes). La confirmation de ce dernier élément, aurait pour conséquence l'obligation pour l'ensemble des utilisateurs de mettre en oeuvre une méthode d'étalonnage basée sur l'utilisation des coefficients de réponse pratiques établis à partir d'un étalon de référence international (NIST ou NPL).

L'ensemble des travaux présentés rend compte de l'importance d'une démarche qualité lors de la mise en œuvre d'une mesure complexe sur différents sites de mesure et permet d'associer une incertitude aux mesures réalisées. Ce dernier point est indispensable si une exploitation fine des données recueillies est ensuite réalisée.

1 - Introduction

Compte tenu de l'exploitation des données horaires en COV qui sont généralement conduites aujourd'hui et en particulier de la mise en œuvre de modèles sources-récepteur de type CMB (REF CMB ; Badol et al, Soumis), il convient de connaître quelle précision peut être associée à chacune des teneurs horaires mesurées. Ainsi, une évaluation de l'incertitude sur la mesure en COV a été réalisée. Cette dernière permet d'une part de déterminer l'incertitude associée aux teneurs, qui sera indispensable, notamment lors de la modélisation CMB (Chemical Mass Balance) qui détermine les contributions des sources. Elle permet d'autre part d'évaluer les différents facteurs principalement à l'origine de cette incertitude.

La définition du terme incertitude (de mesure) utilisée dans les ouvrages traitant des incertitudes, et tirée de la version actuelle adoptée pour le Vocabulaire des Termes Fondamentaux et Généraux en Métrologie (1993) est : "un paramètre associé au résultat d'une mesure, qui caractérise la dispersion des valeurs et pourrait être raisonnablement attribué au mesurande" (NF ENV 13005, EURACHEM). En pratique l'incertitude affectant un résultat peut provenir de plusieurs sources possibles, dont par exemple une définition incomplète du mesurande, l'échantillonnage, les effets de matrice, et les interférences, les conditions d'environnement, les imprécisions des appareils mesurant les masses et les volumes, les valeurs de référence, les approximations et restrictions de la méthode de mesure, et la variation aléatoire (guide EURACHEM/CITAC).

L'évaluation de l'incertitude sur la teneur en un COV a de nombreux intérêts. Dans le cadre de l'interprétation de données, sa connaissance permettra de mieux apprécier les différences entre les teneurs. Cette incertitude s'avèrera utile lors d'une étude d'intercomparaison afin de comparer de façon plus pertinente les écarts entre les mesures effectuées par différentes équipes. De plus, une telle démarche permet d'identifier les différentes sources d'incertitude et donc de connaître les "points faibles" de la méthode. Ceci permettra pour la suite de mieux cibler les améliorations à apporter à notre méthode.

A notre connaissance, la littérature ne rapporte aucun calcul d'incertitude en ce qui concerne la mesure des COV spéciés. Il paraît dés lors particulièrement intéressant d'effectuer une évaluation de

© 2008 Tous droits réservés.

l'incertitude liée à la mesure de COV avec notre méthode analytique : chromatographie en phase gazeuse avec préconcentration et détection FID, en mode on-line, étalonnage effectué à partir d'un étalon certifié COFRAC et de la théorie du nombre effectif d'atome de carbone. Deux guides ont permis d'aborder l'évaluation de cette incertitude : « Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure » (NF ENV 13005), et « Quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques » (EURACHEM).

Compte tenu également du fait que la mesure horaire des COV a été implantée en France dans plusieurs stations de mesure, il est indispensable de s'assurer de la qualité des mesures. Un des moyens de vérifier la qualité des mesures est d'organiser de manière régulière (une fréquence annuelle semble optimale) des exercices d'intercomparaison par circulation de différents mélanges gazeux étalon et d'échantillons réels. Cette démarche a été mise en place en France et l'organisation des exercices d'intercomparaison a été confiée au laboratoire COV de l'Ecole des Mines de Douai dans le cadre du LCSQA de manière comparable à ce qui peut être fait dans d'autres exercices du même type à une plus grande échelle (Apel et al., 1999 ; Apel et al., 2003 ; Plass-Dülmer et al., 2006). Ainsi, un exercice d'intercomparaison a été organisé en 2003/2004. Il a réuni 8 participants (7 AASQA + l'EMD) et a intégré quatre types d'échantillons gazeux : un échantillon d'air zéro, un échantillon étalon contenant les 31 COV correspondant à ceux définis dans la directive 2002/3/CE et deux échantillons d'air ambiant à deux niveaux de concentration différents. L'ensemble des échantillons sont introduits dans des canisters, analysés dans un premier temps à l'Ecole des Mines de Douai, envoyés à chacun des participants afin qu'ils réalisent plusieurs analyses et ensuite réanalysés à leur retour à l'Ecole des Mines de Douai afin de vérifier la stabilité des composés à l'intérieur des canisters.

2 - Evaluation de l'incertitude sur la mesure des COV en mode on-line

2.1. Présentation de la démarche suivie pour le calcul de l'incertitude

2.1.1. Expression de l'incertitude :

Selon le guide de l'expression de l'incertitude de mesure (NF ENV 13005), si une mesure y est exprimée par la fonction f à n grandeurs non corrélées x_i, l'incertitude de mesure est la racine carrée de la variance composée $u^2(y)$:

$$u^2(y)=\sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)^2 \times u^2(x_i) \qquad \text{[eq. 1]}$$

avec $u^2(y)$ la variance associée à la grandeur x_i.

© 2008 Tous droits réservés.

Lorsque certaines grandeurs sont corrélées, il convient d'ajouter à l'équation précédente le terme suivant :

$$2\sum_{i=1}^{n-1}\sum_{j=i+1}^{n}\frac{\partial f}{\partial x_i}\frac{\partial f}{\partial x_j}\times r(x_i,x_j)\times u(x_i)\times u(x_j) \qquad \text{[eq. 2]}$$

avec r(xi, xj) le coefficient de corrélation entre les grandeurs xi et xj.

La notion d'incertitude élargie est définie de la manière suivante :

$U(y) = K \cdot u(y)$ avec $K=2$ pour un intervalle de confiance à 95%.

2.1.2. La mesure des COV :

La mesure de teneur ambiante C_i effectuée par le système analytique mis en oeuvre, pour un composé *i*, s'exprime de la manière suivante :

$$C_i = \frac{A_i}{k_{i,P}} \qquad \text{[eq. 3]}$$

avec C_i, la mesure de la teneur ambiante en composé *i*,
A_i, l'aire de pic du composé *i* sur le chromatogramme,
$k_{i,P}$ le coefficient de réponse du composé *i* sur l'analyseur Perkin Elmer (site récepteur), déterminé lors de l'étape d'étalonnage,

en considérant une relation linéaire entre l'aire d'un pic chromatographique et la concentration d'un composé, il conviendra lors du calcul de l'incertitude totale d'ajouter un terme représentant l'incertitude engendrée par cet écart de linéarité.

2.1.3. Incertitudes associées à la mesure

L'expression de l'équation 3 permet d'identifier 3 sources d'incertitude :

1. La détermination du coefficient de réponse k_i,
2. La mesure de la réponse du système analytique, c'est-à-dire, l'aire du pic chromatographique A_i,
3. L'incertitude due à la linéarité du système qui prend en compte l'écart de linéarité du système entre l'aire de pic et la teneur.

Les différentes sources d'incertitude de notre système analytique et leurs parentés peuvent être représentées sur le diagramme des causes et des effets : (l'incertitude sur k_i le facteur de réponse ayant de nombreuses sources d'incertitude, la figure 1 fait état d'une version simplifiée.

© 2008 Tous droits réservés.

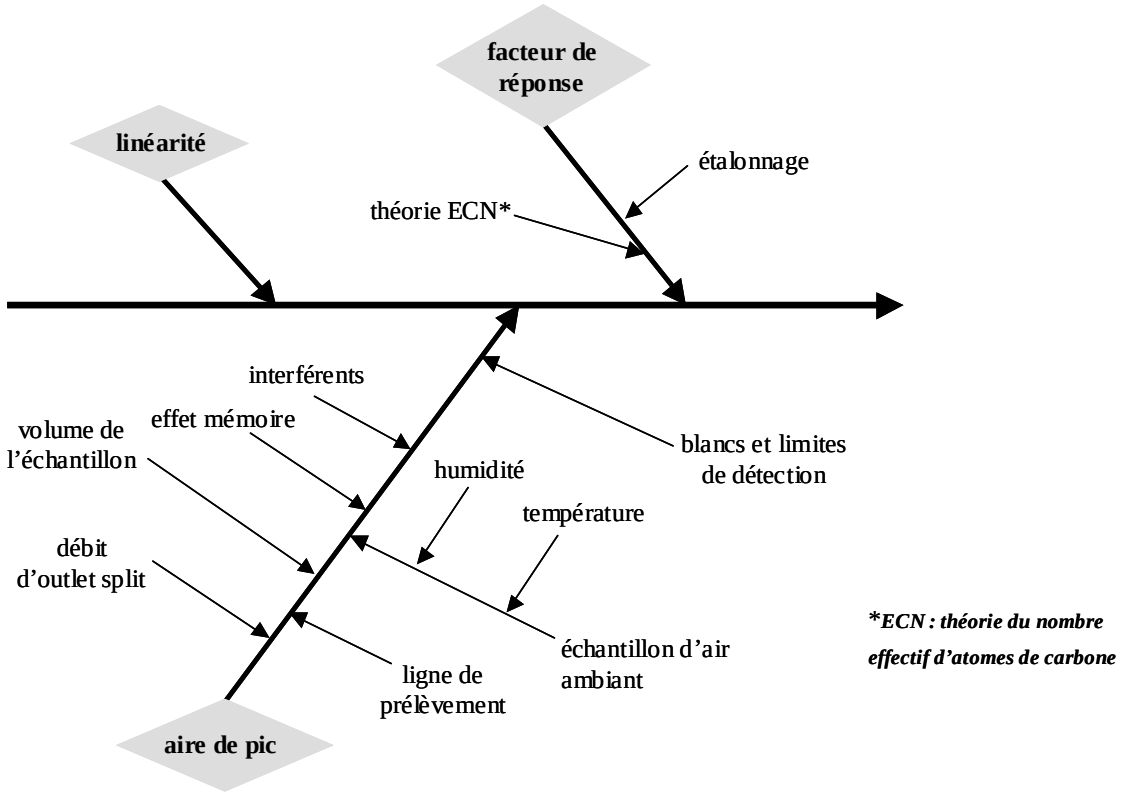


Figure1 : Diagramme des causes et des effets des différentes sources d'incertitude de notre système analytique

2.1.4. Expression de l'incertitude sur la mesure :

La mesure de la concentration (C_i) est liée à l'équation 3, donc l'expression de l'incertitude sur cette mesure aura un premier terme résultant de la variance composée associée aux grandeurs A_i et k_i, respectivement, l'aire de pic et le coefficient de réponse. En considérant les grandeurs non corrélées et l'équation 1, il vient les équations 4 et 5.

avec $$u^2(C_i)=\left(\frac{1}{k_{i,P}}\right)^2\times u_{A_i}^2+\left(\frac{A_i}{k_{i,P}^2}\right)^2\times u_{k_i}^2 \qquad \text{[eq. 4]}$$

donc, $$u(C_i)=\sqrt{\left(\frac{1}{k_{i,P}}\right)^2\times u_{A_i}^2+\left(\frac{-A_i}{k_{i,P}^2}\right)^2\times u_{k_{i,P}}^2} \qquad \text{[eq. 5]}$$

Chacun des 2 termes de l'équation 5, sera une incertitude calculée à partir de plusieurs incertitudes types. Une fois toutes les données recueillies, l'équation 5 nous permettra de conclure.

2.1.5. Composés ciblés :

Suivant les sources d'incertitude, les valeurs des incertitudes pourront différer d'un composé à l'autre, suivant la nature du composé.

© 2008 Tous droits réservés.

L'utilisation de gaz étalons pour réaliser les expériences nécessaires à la détermination de certaines incertitudes ne nous permet pas d'étudier l'incertitude de l'ensemble des composés mesurées lors des périodes de mesure sur site. En effet, certains composés (par exemple le propyl benzène) ne sont pas présents dans les mélanges gazeux étalons.

A titre d'exemple, l'éthane, le propane, le 1-butène, le 1,3-butadiène, le benzène, le toluène, les m+p-xylènes et le 1,2,4-triméthylbenzène ont fait l'objet de la détermination de l'incertitude sur leur mesure. Ces composés permettent de couvrir toute notre gamme de composés, des plus légers aux plus lourds, des alcanes aux aromatiques en passant par les alcènes. Ils sont représentatifs des COV visés par l'ensemble des sites de mesure.

2.2. Calcul de l'incertitude associée au facteur de réponse $u_{ki,P}$

Compte tenu de la méthode d'étalonnage mis en œuvre, la détermination de ce facteur de réponse fait intervenir de nombreux paramètres : deux analyseurs et deux gaz étalons.

- L'analyseur Perkin Elmer : l'outil analytique fonctionnant en mode on-line au site récepteur et permettant de déterminer les teneurs ambiantes en COV au site récepteur, et dont nous cherchons à déterminer l'incertitude de mesure
- L'analyseur Chrompack : outil analytique de référence au laboratoire
- Un gaz étalon de référence contenant du propane dont la teneur et l'incertitude associée sont certifiées par un fournisseur accrédité par le COFRAC : étalon COFRAC
- Un gaz étalon contenant 31 COV : étalon de travail

2.2.1. Nomenclature :

Afin d'alléger l'écriture des équations, la nomenclature suivante sera adoptée :

- Analyseur Perkin Elmer : *P*
- Analyseur Chrompack : *CH*
- Etalon COFRAC propane : *COFRAC*
- Etalon COFRAC propane dilué : *REF* (pour étalon de référence)
- Etalon de travail 31 COV : *ET*
- Aire chromatographique : *A,* exprimée en unité d'aire u.a.
- Coefficient de réponse : *k, en ua/ppb*
- Concentration : *C,* exprimée en ppb
- Les composés propane et benzène sont respectivement désignés par *p* et *b*.
- *i* et *j* désignent respectivement les composés légers (C_2-C_5, détectés sur le FID2) et les composés lourds (C_6-C_{10}, détectés sur le FID1) sur les analyseurs Perkin Elmer et Chrompack.

Pour l'analyseur Chrompack, l'étalon REF est utilisé pour les étalonnages des 2 FID, donc la mention du FID sera précisée. Sinon dans le cas général, pour l'étalon ET, les composés lourds sont détectés sur le FID 1 et les composés légers sur le FID 2 quel que soit l'analyseur.

A titre d'exemple, $A_{p,REF,CH-1}$ désignera l'aire chromatographique du propane dans l'étalon REF sur le FID 1 de l'analyseur Chrompack ; $k_{i,P}$ désignera le coefficient de réponse d'un composé léger i sur

© 2008 Tous droits réservés.

l'analyseur Perkin Elmer ; $A_{b,ET,CH}$ désignera l'aire chromatographique du benzène de l'étalon ET sur le Chrompack, il sera sous-entendu sur le FID1 puisque le benzène est un composé lourd.

2.2.2. Incertitude sur la détermination du coefficient de réponse du propane sur l'analyseur Perkin Elmer

Les coefficients de réponse (k) nécessaires à la quantification des COV mesurés par l'analyseur Perkin Elmer sur site dépendent des k du propane et du benzène sur ce même analyseur.
Au travers de la succession de manipulations effectuées pour la détermination de ces 2 coefficients de réponse, on peut écrire :

$$k_{p,P} = \frac{A_{p,ET,P} \times A_{p,REF,CH-2}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}} \qquad \text{[eq. 6]}$$

L'incertitude du coefficient de réponse du propane sur l'analyseur Perkin Elmer $u(k_{p,P})$ peut donc être calculée suivant l'équation 1 (on considèrera en première approche que les variables sont non corrélées) :

$$u(k_{p,P}) = \sqrt{\left(\frac{A_{p,REF,CH-2}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}}\right)^2 u^2_{A_{p,ET,P}} + \left(\frac{A_{p,ET,P}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}}\right)^2 u^2_{A_{p,REF,CH-2}} + \left(\frac{-A_{p,ET,P} \times A_{p,REF,CH-2}}{A_{p,ET,CH} \times C^2_{REF}}\right)^2 u^2_{C_{REF}} + \left(\frac{-A_{p,ET,P} \times A_{p,REF,CH-2}}{C_{REF} \times A^2_{p,ET,CH}}\right)^2 u^2_{A_{p,ET,CH}}} \qquad \text{[eq. 7]}$$

$u^2_{A_{p,ET,P}}; u^2_{A_{p,REF,CH-2}}; u^2_{A_{p,ET,CH}}$ sont calculées à partir d'essais de répétabilité et $u^2_{C_{REF}}$ est calculé à partir de l'incertitude sur l'étalon COFRAC et des incertitudes apportées par la dilution.

L'application numérique donne le résultat suivant : $u(k_{p,P})$ = 148 u.a./ppb,
pour $k_{p,P}$ = 20584 u.a./ppb

2.2.3. Incertitude sur la détermination du coefficient de réponse du benzène sur l'analyseur Perkin Elmer

De manière comparable à l'équation 6, l'équation suivante peut être écrite pour le coefficient de réponse du benzène sur l'analyseur Perkin :

© 2008 Tous droits réservés.

$$k_{b,P}=2\times\frac{A_{b,ET,P}\times A_{p,REF,CH-1}}{A_{b,ET,CH}\times C_{REF}} \qquad \text{[eq. 8]}$$

Le facteur 2 provient du fait que la technique d'étalonnage repose sur les coefficients de réponse théoriques (ECN). Par conséquence, le coefficient de réponse du benzène (6 atomes de carbone) sur l'analyseur Chrompack, calculé à partir de la réponse de l'étalon de propane (3 atomes de carbone), est donné par la relation suivante :

$$k_{b,CH}=k_{p,CH-1}\times 2=\frac{A_{p,REF,CH-1}}{C_{REF}}\times 2 \qquad \text{[eq. 9]}$$

L'incertitude s'exprimera donc de la manière suivante :

$$u\left(k_{b,P}\right)=2\times\sqrt{\left(\frac{A_{p,REF,CH-1}}{A_{b,ET,CH}\times C_{REF}}\right)^2 u^2_{A_{b,ET,P}}+\left(\frac{A_{b,ET,P}}{A_{b,ET,CH}\times t_{REF}}\right)^2 u^2_{A_{p,REF,CH-1}}+\left(\frac{A_{b,ET,P}\times A_{p,REF,CH-1}}{A_{b,ET,CH}\times C^2_{REF}}\right)^2 u^2_{C_{REF}}+\left(\frac{A_{b,ET,P}\times A_{p,REF,CH-1}}{C_{REF}\times A^2_{b,ET,CH}}\right)^2 u^2_{A_{b,ET,CH}}} \qquad \text{[eq. 10]}$$

L'application numérique donne le résultat suivant : $u\left(k_{b,P}\right)$ = 327 u.a./ppb
Pour $k_{b,P}$ = 40748 u.a./ppb

2.2.4. Incertitude sur la détermination des autres coefficients de réponse sur l'analyseur Perkin Elmer

Les équations 7 et 9, associées à la théorie ECN permettent d'écrire :

$$k_{i,P}=\left(\frac{k_{p,P}}{3}\right)\times n_i \text{ et } k_{j,P}=\left(\frac{k_{b,P}}{6}\right)\times n_j, \qquad \text{[eq. 11,a et b]}$$

avec n_i et n_j, le nombre d'atomes de carbone effectifs du composé *i* ou *j* considéré.

D'après l'équation 1 sur l'incertitude composée,

$$u\left(k_{i,P}\right)=\sqrt{\left(\frac{1}{3}n_i\right)^2\times u^2_{k_{p,P}}} \text{ et } u\left(k_{j,P}\right)=\sqrt{\left(\frac{1}{6}n_j\right)^2\times u^2_{k_{b,P}}} \qquad \text{[eq. 12, a et b]}$$

Par exemple $u(k_{1\text{-butène},P})$ = 192,6 u.a./ppb, pour $k_{1\text{-butène},P}$ = 26759 u.a./ppb
et $u(k_{\text{toluène},P})$ = 381 u.a./ppb, pour $k_{\text{toluène},P}$ = 47539 u.a./ppb

© 2008 Tous droits réservés.

2.3. Calcul de l'incertitude associée à l'aire de pic chromatographique u_{Ai}

L'inventaire des sources d'incertitude agissant sur l'aire de pic fait apparaître un grand nombre de paramètres (figure 1). La poursuite de l'évaluation de l'incertitude de notre mesure passe par la détermination de l'incertitude de chacun de ces paramètres. Et pour chacun d'entre eux, il faudra quantifier la répercussion de leur incertitude sur l'incertitude de l'aire de pic en unité d'aire, de façon à pouvoir sommer ces incertitudes. La notion de dérive dans le temps sera également prise en compte au travers de l'établissement des contrôles Chart.

$$u_{A_i}^2 = u_{répétabilité}^2 + u_{volech}^2 + u_{split}^2 + u_{humidité}^2 + u_{tempamb}^2 + u_{mémoire}^2 + u_{interf}^2 + u_{ligneprelv}^2 + u_{dérive}^2 + u_{linéarité}^2 \quad [13]$$

Chaque source d'incertitude a été quantifiée et exprimée en pourcentage d'aire de pic chromatographique. Ce pourcentage est ensuite ramené à une valeur en unité d'aire en considérant une aire de pic équivalente à 1 ppb.

Les incertitudes liées au débit de split, à l'humidité relative, à l'effet mémoire et à la dérive dans le temps seront déterminées à partir d'un écart maximal qui sera divisé par 2 puis par $\sqrt{3}$, puisque nous considérerons que l'incertitude calculée suit une loi rectangulaire.

2.3.1. Incertitude de répétabilité $u_{répétabilité}$

Afin de déterminer cette incertitude 15 injections successives de l'étalon de travail ont été effectuées. Le coefficient de variation (en %) obtenu a permis de calculer une incertitude sur une aire de pic correspondant à 1 ppb. Cela a été intégré au calcul final par l'équation 13.
Cette incertitude englobe aussi l'incertitude sur le volume échantillonné. En effet, dans notre cas, la connaissance exacte de ce volume n'est pas utile, c'est sa répétabilité qui est primordiale.

2.3.2. Incertitude due au débit de split u_{split}

Tout au long de la période de mesure, les valeurs extrêmes du débit de split relevées ont été 2,4 et 2,7 mL/min. Trois injections de l'étalon de transfert ont été réalisées à ces deux valeurs d'outlet split. L'écart des moyennes des 3 injections a été calculé. Celui-ci représente un écart maximal que l'on divise par 2 puis $\sqrt{3}$ pour caractériser l'incertitude due à l'outlet split.
De manière générale, les composés légers ont des incertitudes plus larges que les composés lourds : 2,5% pour l'éthane, 1,2% pour le 1-butène contre 0,6%pour les m+p xylènes.

© 2008 Tous droits réservés.

Ici, l'incertitude liée au débit de split est dépendante du composé. Par conséquent elle sera calculée pour chacun des composés ciblés dans le cadre de l'évaluation de l'incertitude et intégrée dans le calcul final.

2.3.3. Incertitude due aux variations d'humidité relative $u_{humidité}$

Nous avons considéré deux paliers d'humidité relative : 75 et 95 %, ce qui représente près de 95% des données collectées de manière générale. Sept injections d'un gaz étalon à des teneurs d'environ 5 ppb (1ppb pour les triméthylbenzènes) ont été réalisées pour les 2 niveaux d'humidité relative. L'écart entre les 2 moyennes de 7 injections aux 2 niveaux d'humidité relative correspond donc à un écart maximal, que l'on divise par 2 puis $\sqrt{3}$. Ainsi, une fois ramenée aux teneurs injectées, nous obtenons pour chacun des composés l'incertitude liée aux variations d'humidité relative.
Cette incertitude est maximale dans le cas des composés les plus lourds (4% pour le 1,2,4-triméthylbenzène) et aussi pour les plus légers (1,3% pour l'éthane).

2.3.4. Incertitude due aux variations de température $u_{température\ amb}$

Etant donné la configuration de l'outil analytique, les COV présents dans l'air ambiant échantillonné sont adsorbés sur un piège de focalisation refroidi à –30°C. L'utilisation de cette technique de préconcentration suivie d'une thermodésorption à 300°C implique que l'échantillon introduit dans le système chromatographique est toujours à la même température. Par conséquent, nous négligerons l'influence de la température de l'échantillon ambiant.

2.3.5. Incertitude due à l'effet mémoire $u_{effet\ mémoire}$

Afin d'appréhender l'incertitude engendrée par l'effet mémoire sur l'aire de pic, l'expérience suivante a été réalisée : sept injections d'un gaz étalon à 10 ppb ont été effectuées, suivies d'une injection d'air zéro. Les aires de pic relevées sur ce dernier chromatogramme ont été exprimées en pourcentage de l'aire de pic moyenne obtenue sur les sept injections précédentes.
Pour les composés légers, ce pourcentage atteint un maximum de 0,16% pour le 1,3-butadiène, composé qui présente le plus fort effet mémoire. Pour les composés les plus légers, l'éthane, l'éthylène et le propane, le pourcentage est nul. En revanche pour les composés lourds cet effet est plus sensible. La valeur dépasse les 1% pour les m+p xylènes (1,04%), et elle atteint 2,07% pour le 1,2,4-triméthylbenzène.
Nous sommes à nouveau dans le cas d'une incertitude de type B, l'écart maximal que nous venons de déterminer devra être divisé par 2 puis par $\sqrt{3}$ afin d'obtenir u^2. Dans ce cas aussi, l'incertitude varie d'un composé à l'autre et sera donc différente dans le calcul global.

2.3.6. Incertitude due aux interférents u_{interf}

© 2008 Tous droits réservés.

La programmation en température des colonnes combinée à l'utilisation d'un système chromatographique bidimensionnel permet de réaliser une séparation chromatographique d'excellente qualité. Par conséquent, les composés quantifiés ne font l'objet d'aucune coélution identifiée, à l'exception des m-xylène et p-xylène, dont nous considérerons la somme.
Aucune incertitude liée aux interférents n'a été retenue.

2.3.7. Incertitude liée à la ligne de prélèvement $u_{ligne\ prelv}$

L'injection d'un gaz étalon contenu dans un canister, successivement injecté directement au niveau de l'"entrée échantillon" dans l'analyseur (comme pour toutes les analyses d'un étalon) et via la ligne de prélèvement ne nous a pas permis de mettre en évidence un éventuel effet de la ligne.
Le CV sur l'aire chromatographique pour les deux injections faites au niveau de l'"entrée échantillon" a été comparé à celui résultant des 4 injections (2 au niveau "entrée échantillon" et 2 via la ligne de prélèvement). Pour le propane, le CV sur les deux premières injections est 4,3 % et 3,9 % dans le cas des quatre injections. Pour le benzène, le CV est égal à 1,9 % dans le premier cas et 2,2 % dans le second. Nous avons pu en conclure que la ligne de prélèvement n'a pratiquement pas d'influence sur l'incertitude sur l'aire de pic.
En effet, tout a été mis en œuvre pour en limiter ces effets : longueur réduite au maximum, matériau inerte (téflon et inox), section de la ligne faible (1/8 de pouce à l'intérieur du local et 1/4 de pouce à l'extérieur).
Donc $u_{ligne\ prelv} = 0$.
Néanmoins, une investigation plus grande serait indispensable pour s'assurer de l'effet de la ligne. Notamment en ce qui concerne les conditions hivernales, l'air froid arrivant dans le local à 20°C, des phénomènes de condensation peuvent se produire et engendrer un effet mémoire.

© 2008 Tous droits réservés.

2.3.8. Dérive dans le temps de la mesure udérive

Lors de l'établissement du Control Chart, plusieurs injections (2 ou 3) de l'étalon de travail étaient effectuées. A titre d'exemple, la moyenne pour chaque jour d'intervention a été calculée. Il y a eu 19 interventions sur une période de 222 jours. Nous avons tracé la moyenne de l'aire de pic en fonction du temps, et considéré la pente de la droite de tendance. Cette pente multipliée par le nombre de jours constitue la dérive potentielle maximale. Une fois divisée par 2 puis par $\sqrt{3}$ (et relativisée par rapport aux teneurs injectées), cette valeur permet de déterminer l'incertitude liée à la dérive dans le temps de l'analyseur.

Elle varie de moins de 1% (1-butène, m+p xylène) à plus de 3% (propane et 1,2,4-triméthylbenzène).

2.3.9. Calcul de l'incertitude associée à l'écart de linéarité du système ulinéarité

Des injections successives de gaz étalons de teneurs différentes ont permis de tracer la droite *aire de pic* = *f* (*teneur*). A partir de ces expériences les méthodes statistiques ont permis de définir l'écart de linéarité du système pour une gamme de concentration donnée. Les teneurs en chacun des COV dans le gaz étalon n'étant pas les mêmes, la gamme de linéarité considérée pour chacun des composés peut varier, néanmoins au moins au niveau de concentration supérieur à 1 ppb est considéré.

Par exemple, le propane, pour une gamme de concentration de 0 à 4 ppb, l'écart de linéarité introduit une incertitude 0,06 ua, pour une gamme de concentration de 0 à 5 ppb, elle est de 0,02 ua pour le 1-butène. Dans le cas du benzène, cette incertitude est de 0,01 ua pour une gamme de 0 à 2 ppb. Ces valeurs, une fois divisée par le coefficient de réponse (afin d'avoir une valeur en ppb) deviennent largement négligeables. Ce résultat correspond bien avec la théorie du FID qui lui accorde une très forte linéarité.

2.3.10. Bilan : incertitude sur l'aire de pic

Chaque source d'incertitude a été quantifiée et exprimée en pourcentage d'aire de pic chromatographique. Ce pourcentage est ensuite ramené à une valeur en unité d'aire en considérant une aire de pic équivalente à 1 ppb.

Prenons l'exemple du propane, avec une aire de pic pour 1 ppb correspondant donc au *k*, de 20584 u.a./ppb.

$u_{répétabilité}$ = 0,84 % de 20584, soit 172,9 ua

$u_{outlet\ split}$ = 1,67% de 20584, soit 343,8 ua

$u_{humidité}$ = 0,49% de 20584, soit 100,8 ua

$u_{dérive\ dans\ le\ temps}$ = 3,09% de 20584, soit 636,0 ua

$u_{température}$ = 0; $u_{effet\ mémoire}$ = 0; $u_{interférents}$ = 0 ; $u_{linéarité}$ = 0 et $u_{ligne\ prélèvement}$ = 0.

© 2008 Tous droits réservés.

Ensuite l'incertitude sur l'aire de pic est la racine carrée de la somme des incertitudes ci-dessus au carré (eq. 13),

Donc u_{aire} = 750 ua soit 3,6 % de l'aire chromatographique d'un pic correspondant à 1 ppb de propane.

2.4. Evaluation de l'incertitude de mesure de notre méthode analytique u_{Ci}

L'application de l'équation 5 permet de conclure (tableau 1) :

$$u(C_i)=\sqrt{\left(\frac{1}{k_{i,P}}\right)^2\times u_{A_i}^2+\left(\frac{-A_i}{k_{i,P}^2}\right)^2\times u_{k_{i,P}}^2} \qquad \text{[eq. 5]}$$

Tableau 1 : Incertitude globale de la mesure au niveau de 1 ppb

composé	*k en ua/ppb* (= aire pour 1ppb)	$u(C_i)$ pour 1ppb (ppb)	$u(C_i)$ (%)	$U(C_i)$ *incertitude élargie (K=2)* (%)
éthane	13722,9	0,050	5,0	10,0
propane	20584,3	0,037	3,7	7,4
1-butène	26759,6	0,022	2,2	4,4
1,3-butadiène	26073,5	0,025	2,5	5,0
benzène	40748,2	0,026	2,6	5,2
toluène	47539,6	0,026	2,6	5,2
m+p xylène	54330,9	0,018	1,8	3,6
1,2,4 triméthyl benzène	61122,3	0,064	6,4	12,8

Il apparaît au travers de ce calcul, que les incertitudes maximales sont obtenues pour les composés les plus légers (éthane) et les plus lourds (1,2,4-triméthylbenzène) pour lesquels elles sont de l'ordre de 10 %. Pour les autres composés, pour lesquels l'incertitude a été quantifiée, cette dernière est comprise entre 5 et 8 %. Par contre, pour 2 composés, le m+p xylène et le 1-butène, l'incertitude calculée chute respectivement à 3,6 et 4,4 % ce qui paraît très faible. Néanmoins, aucun facteur en particulier ne peut expliquer la valeur de ce résultat.

L'intérêt d'une telle démarche est de faire l'inventaire de tous les paramètres pouvant introduire une incertitude, ainsi la prochaine et dernière étape sera la répartition de l'incertitude totale selon les différents paramètres. Celle-ci permettra de mettre en évidence la contribution de chaque paramètre dans l'incertitude totale et par conséquent, définir des pistes pour améliorer les performances de la méthode analytique.

© 2008 Tous droits réservés.

2.5. Répartition des sources d'incertitudes

La dernière étape dans l'évaluation de l'incertitude sur la mesure de notre méthode analytique a été la répartition de l'incertitude entre les différents facteurs. En fait, il s'agit de déterminer la part de chaque variance associée aux différents paramètres dans la variance totale, c'est-à-dire de quantifier la part de chacun des 2 termes dans $u^2(C_i)$: la variance liée à l'aire de pic, celle liée au coefficient k, puisque l'incertitude due à la linéarité est négligeable. La variance liée à l'aire de pic sera répartie entre 5 facteurs : répétabilité, débit d'outlet split, effet mémoire, humidité relative (figure 2).

$$u^2(C_i)=\left(\frac{1}{k_{i,P}}\right)^2\times u_{A_i}^2+\left(\frac{A_i}{k_{i,P}^2}\right)^2\times u_{k_i}^2$$

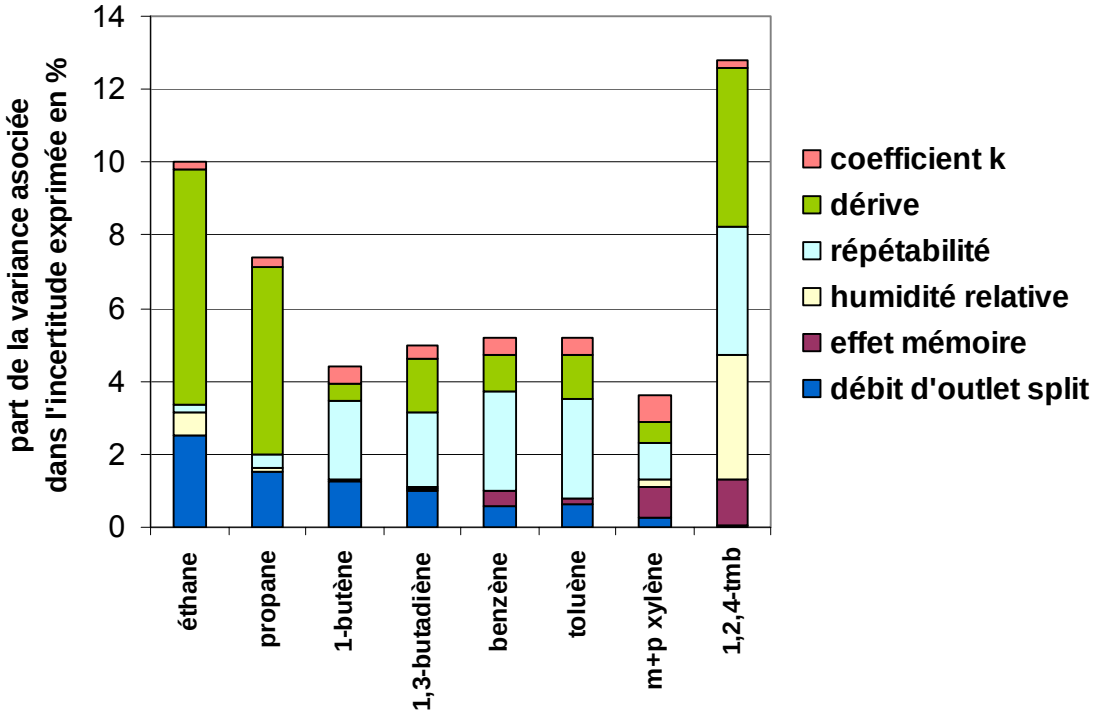


Figure 2 : Répartition de l'incertitude entre les différents facteurs

Ensuite la part de la variance associée de chaque source d'incertitude est répartie dans l'incertitude estimée par notre calcul. D'une part les composés les plus lourds et les plus légers sont ceux qui affichant la plus grande incertitude. D'autre part, il apparaît que les 2 facteurs apportant le plus d'incertitude sont la répétabilité et la dérive dans le temps. Il peut également être noté que l'incertitude due au débit de split est d'autant plus grande que le composé est léger. D'une manière générale l'incertitude sur le coefficient k est faible : moins de 10% de l'incertitude totale pour ces composés, sauf pour les m+p xylènes (20%). Pour ce qui est de l'humidité relative, son incertitude devient importante pour les composés lourds (27% pour le 1,2,4-triméthylbenzène) et significative pour les plus légers (6,3% pour l'éthane).

© 2008 Tous droits réservés.

Aucune proposition ne peut être apportée en ce qui concerne l'amélioration de la répétabilité de l'outil analytique. Dans le cas de la dérive dans le temps, et notamment pour les composés légers une augmentation de la fréquence des étalonnages pourrait améliorer ce problème, en effet, pour le composé servant de référence à l'étalonnage des composés légers, le propane, l'incertitude provenant de la dérive est importante (70%). L'incertitude sur l'éthane serait alors elle aussi améliorée. Des investigations sur une plus large gamme de composés pourront être menées.
La faiblesse de certaines incertitudes provient essentiellement de la faiblesse de leur dérive dans le temps par rapport aux autres composés. Une détermination plus poussée de ce paramètre pourrait être envisagée.

3 – Exercice d'intercomparaison organisé dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air assurant la mesure des COV en mode on-line

De manière générale, les exercices d'intercomparaison qui ont été organisés et qui sont présentés dans la littérature (Appel et al., 1999 ; Perez-Ballesta et al., 1998 ; Perez-Ballesta et al., 2001 ; Slemr et al., 2002, Slemr et al., 2004) ont mis en jeu des laboratoires équipés de dispositifs analytiques différents ou fonctionnant avec des conditions différentes et la plupart du temps mettant en jeu des méthodes d'étalonnage différentes. De manière sensiblement différente, tous les réseaux assurant la mesure des COV spécifiques en France, sont équipés d'un analyseur Perkin Elmer fonctionnant avec des paramètres de consigne identiques et la même technique d'étalonnage est employée.

Par conséquent, il paraît particulièrement intéressant d'évaluer quels écarts peuvent être observés en termes de concentrations et de les comparer à l'incertitude qui a été précédemment déterminée sur un analyseur identique, fonctionnant avec des paramètres de consigne et une méthode d'étalonnage identiques.

3.1. Organisation de l'exercice

L'exercice d'intercomparaison comprend quatre types d'échantillons gazeux:

- un échantillon d'air zéro pour lequel les concentrations en COV sont inférieures à 0,02 ppbv, en vue d'évaluer la qualité du blanc du système analytique et de déterminer les limites de détection,
- un échantillon étalon contenant les 31 hydrocarbures correspondant à ceux repris dans la directive ozone avec des concentrations comprises entre 1 et 10 ppbv, dans le but de vérifier la cohérence de l'étalonnage entre les différents participants et l'Ecole de Mines de Douai (EMD) et de mettre en évidence d'éventuels problèmes analytiques,
- un échantillon d'air ambiant prélevé dans une station du réseau ATMO-Nord Pas de Calais, station de proximité de trafic située boulevard de la Liberté à Lille. Cette station est représentative des niveaux maximums d'exposition des populations situées dans un pôle urbain à l'infrastructure routière dense et où le transport routier constitue le principal émetteur.

© 2008 Tous droits réservés.

- un échantillon d'air ambiant prélevé dans l'environnement immédiat de l'EMD de type périurbain. Ces deux derniers échantillons ont pour but de vérifier la bonne séparation chromatographique lors de l'analyse d'un échantillon d'air réel, de s'assurer de l'identification correcte des pics attribués aux différents COV visés et de quantifier les éventuels écarts entre les teneurs mesurées par le réseau et celles évaluées à l'EMD pour deux niveaux de concentrations différents.

La circulation des canisters, s'est déroulée en deux temps, une 1ère circulation concernant les échantillons d'air zéro et étalon, une 2ème circulation concernant les échantillons d'air ambiant . Le déroulement complet de l'exercice est schématisé sur la figure 3. Après l'étape de nettoyage des canisters, l'analyse systématique des teneurs résiduelles en COV est conduite, ces teneurs devant être inférieures à 0,02 ppbv avant introduction du mélange gazeux souhaité. L'analyse par l'EMD des échantillons gazeux est réalisée avant envoi et après retour des canisters afin de s'assurer de la stabilité dans le temps des échantillons. Après la 1ère circulation, les résultats sont communiqués aux participants afin de résoudre d'éventuels problèmes ou de répondre à certaines questions. Une telle organisation permet le traitement des problèmes au fur et à mesure de leur apparition.

3.2 – Résultats de l'exercice via la circulation de canisters

Mélange gazeux « AIR ZERO »

Les résultats des analyses des mélanges gazeux "AIR ZERO" sont satisfaisants d'une manière générale avec des écarts généralement faibles. Plus de 90% des composés ont leurs concentrations inférieures à la limite de détection de l'analyseur (variable selon les composés). De tels résultats traduisent la non-contamination des systèmes analytiques pour la plupart des COV visés.

Les écarts les plus importants sont relevés pour la fraction lourde de C_6 à C_8. Cependant dans la majorité des cas (3 participants), une contamination sensible du dispositif analytique est observée lors de la première analyse du mélange gazeux, elle diminue de manière très sensible lors de la deuxième puis la troisième analyse du même mélange indiquant sans doute possible qu'il s'agit d'un effet mémoire du système analytique en relation avec l'analyse précédemment menée d'un échantillon d'air relativement concentré en ces composés.

A l'opposé, dans d'autres cas, aucune diminution sensible des teneurs mesurées n'est observée au cours des diverses analyses conduites sur l'air zéro (propène et trans-2-butène pour un participant, benzène pour un autre participant,...) indiquant alors qu'il ne s'agit pas d'un effet mémoire mais d'une contamination du système analytique.

Il faut noter cependant que le benzène reste de manière générale un composé assez souvent détecté dans l'AIR ZERO en quantité non négligeable (0,05, 0,04 et 0,06 ppb respectivement pour trois participants). Cependant, les teneurs quantifiées ici sont sensiblement plus faibles que ce qui avait été mis en évidence lors d'un précédent exercice d'intercomparaison (entre 0,12 et 1,60ppb) mené en 2002 (Locoge, 2003).

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

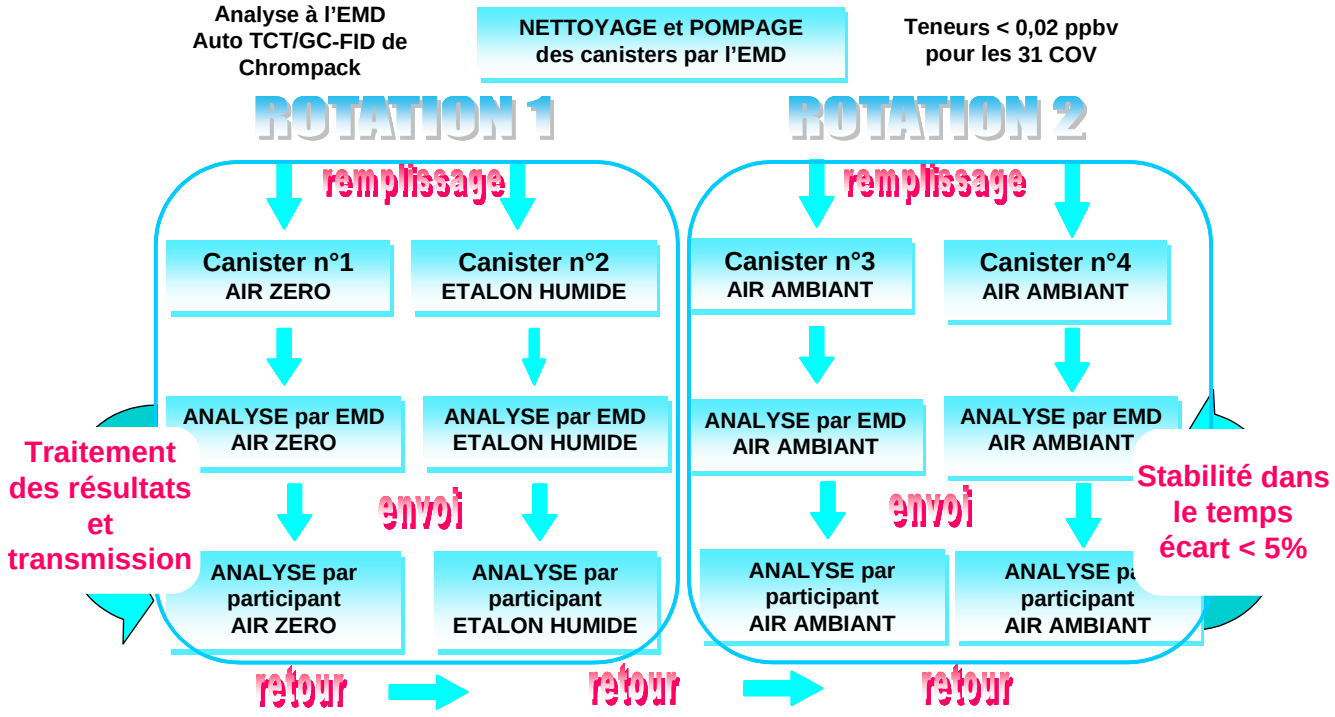


Figure 3 : organigramme de l'exercice d'intercomparaison

Mélange gazeux « ETALON »

Les teneurs en COV dans l'étalon sont comprises entre 1 et 7 ppb. Les résultats des écarts entre les teneurs moyennes de chacun des participants et celles (dites de référence) de l'EMD sont partagés selon que l'on considère la fraction légère ou lourde et sont présentées sur la figure 4.

En premier lieu, il convient de noter la bonne répétabilité de la mesure pour des concentrations de ce niveau puisque pour 97% des résultats le coefficient de variation (calculé à partir de 3 analyses successives du mélange gazeux) est inférieur à 4%. De manière générale, les coefficients de variation les plus importants sont observés pour les triméthylbenzènes (également présents en concentrations les plus faibles). A noter quelques résultats moins répétables pour quelques composés (1-hexène, acétylène) obtenus par les participants G et H. Pour les participants B et G les résultats relativement dispersés observés respectivement pour le 1,2,3-triméthylbenzène et le propène peuvent être expliqués par la présence de ces composés dans le blanc.

A noter que pour le participant A, une répétabilité médiocre a été obtenue pour plusieurs composés (isobutane, butane, trans-2-butène, 1-butène, isoprène, benzène..). De même, des écarts très importants ont été calculés. Après un examen minutieux des analyses du mélange gazeux étalon au cours du mois où a été conduit l'exercice d'intercomparaison, il semble qu'une partie de ces écarts

© 2008 Tous droits réservés.

puisse être imputée à des problèmes analytiques (manque de stabilité du débit d' « outlet split »). Ces problèmes ont conduit à l'échange d'un bloc d'électrovanne sur l'unite de préconcentration.

A l'exception du participant A, de manière générale, les écarts sont relativement faibles : inférieurs à 20% pour les hydrocarbures légers de C_2 à C_6 et inférieurs à 15% sur les composés lourds de C_6 à C_9 . Les écarts les plus importants sont observés pour l'isoprène (3 participants à ±5%, 2 participants à –18% et 2 participants à environ –25%) et les triméthylbenzènes (de manière générale surévalués). A noter que lors de l'exercice précédemment mené en 2002 (Locoge, 2003), des écarts importants avaient déjà été observés pour l'isoprène (de manière systématique, une sous-estimation de –20 à –40%). L'hypothèse alors émise avait été sa thermo-sensibilité lors de l'étape de désorption (température de consigne de 300°C) qui se traduirait par une éventuelle dégradation de ce composé au cours des analyses réalisées par les différents participants.

Cependant, les analyses réalisées par l'un des participants, équipé de deux analyseurs identiques, montre que l'analyse du même mélange gazeux étalon sur les deux analyseurs est cohérente (écarts inférieurs à 7%) pour la grande majorité des composés mais que pour les couples de composés : 1-pentène/isoprène et 1,2,4-triméthylbenzène/1,2,3-triméthylbenzène, les écarts entre les deux analyseurs peuvent atteindre pour le premier couple de composés –20% et pour le second couple +16% (analyseurs fonctionnant avec les mêmes paramètres). Ces résultats ont été confirmés lors de l'analyse du mélange gazeux étalon provenant d'une bouteille commerciale. L'hypothèse la plus probable est un chauffage du piège un peu plus fort sur un analyseur par rapport à l'autre analyseur qui entraînerait une dégradation des composés les plus sensibles (1-pentène, isoprène) tandis que les triméthylbenzènes seraient mieux thermodésorbés sur le premier analyseur. Le meilleur moyen de confirmer cette hypothèse consiste à réaliser l'échange des deux pièges équipant les analyseurs pour identifier si l'écart de chauffage est lié au piège (dont la fabrication est manuelle) ou à l'analyseur lui-même (dans ce cas il faudrait envisager qu'une même température de consigne de thermodésorption ne conduise pas à la même température au niveau des adsorbants). Sachant que dans tous les cas, l'optimisation des conditions de thermodésorption a été réalisée comme étant le meilleur compromis par rapport à l'objectif du dosage des 31 COV dont les volatilités sont très différentes (de l'éthane en C_2 jusqu'aux triméthylbenzènes en C_9).

Pour des raisons d'efficacité, de manière à perdre le moins de temps possible, ce changement de piège a été réalisé au cours de la deuxième phase de l'intercomparaison et les analyses des deux mélanges « AIR AMBIANT » ont été conduites avant et après changement du piège. Pour une majorité de composés, aucun écart significatif n'a été constaté au cours des analyses conduites sur les deux « AIR AMBIANT » et par conséquent aucune conclusion définitive n'a pu être tirée.

A relever également que les écarts du propane et du benzène, composés de référence pour l'étalonnage, sont faibles. Ils n'excèdent pas 8% pour le propane et 10% pour le benzène (hors valeur affichée par C à 13%).

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

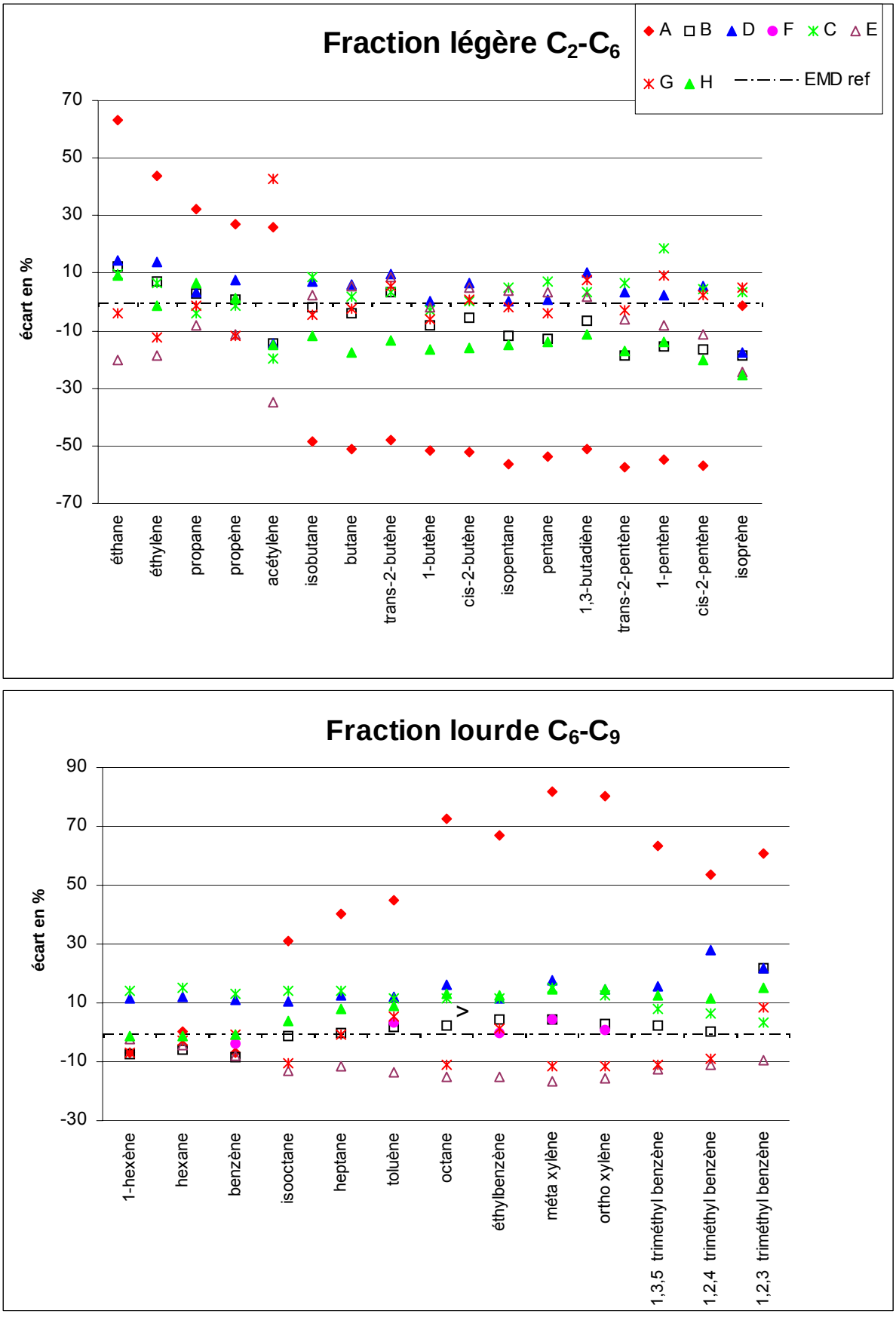


Figure 4 : dispersion des résultats des différents participants pour le mélange gazeux « ETALON »

© 2008 Tous droits réservés.

L'échantillon « AIR AMBIANT fortes concentrations »

Les teneurs en COV dans l'air ambiant prélevé dans une station du réseau AREMA-LM, station de proximité de trafic située boulevard de la Liberté à Lille sont comprises entre 0,2 et 15 ppb. Les résultats des écarts entre les teneurs moyennes de chacun des participants et celles (dites de référence) de l'EMD sont partagés selon que l'on considère la fraction légère ou lourde et sont présentées sur la figure 5.

En premier lieu, il convient de noter que, pour le participant A, le diagnostic permettant d'identifier l'origine des écarts observés lors de l'analyse du mélange gazeux étalon a pris un laps de temps relativement important et par conséquent le participant A n'a pas été en mesure de participer à cette seconde phase de l'exercice d'intercomparaison.

De manière générale, pour une grande majorité de composés, la dispersion des résultats est comparable à celle précédemment observée pour le mélange gazeux étalon, étant entendu que les concentrations sont du même ordre de grandeur. A la différence de ce qui avait pu être observé lors du précédent exercice d'intercomparaison ayant eu lieu en 2002 (déviation systématiquement positive pour l'éthane, systématiquement négative pour l'isoprène…) aucune déviation systématique pour aucun composé n'est observée. Pour les deux composés utilisés comme composés de référence lors de l'étalonnage de l'analyseur, les écarts n'excèdent pas 5% (sauf pour le participant H : 11%) pour le propane et 15% (sauf pour le participant F : 24%) pour le benzène

A relever cependant des écarts importants pour le participant G sans qu'aucune explication ne puisse être avancée

Pour le participant D ayant réalisé deux analyses suite à un changement du piège, les écarts les plus importants sont observés pour les composés légers : pour le propène, le 1,3-butadiène et le 1-pentène ; pour les composés lourds : pour l'heptane et le 1,3,5-triméthylbenzène. Pour tous les composés les écarts entre les deux analyses n'excèdent pas 15%, ce qui est tout à fait de l'ordre de grandeur des écarts mesurées pour l'ensemble des autres participants.

Pour le participant E, une première exploitation des résultats (E1) a été conduite à l'aide de la méthode d'identification automatique des pics utilisée pour les analyses d'air ambiant et des écarts importants pour plusieurs composés ont été observés (isopentane, pentane, hexane, benzène, isooctane…). A la suite de l'échange des résultats, il est apparu que des erreurs d'identification des pics chromatographiques aux COV visés étaient à l'origine des écarts observés. Une réattribution correcte des pics chromatographiques a entraîné une diminution sensible des écarts.

© 2008 Tous droits réservés.

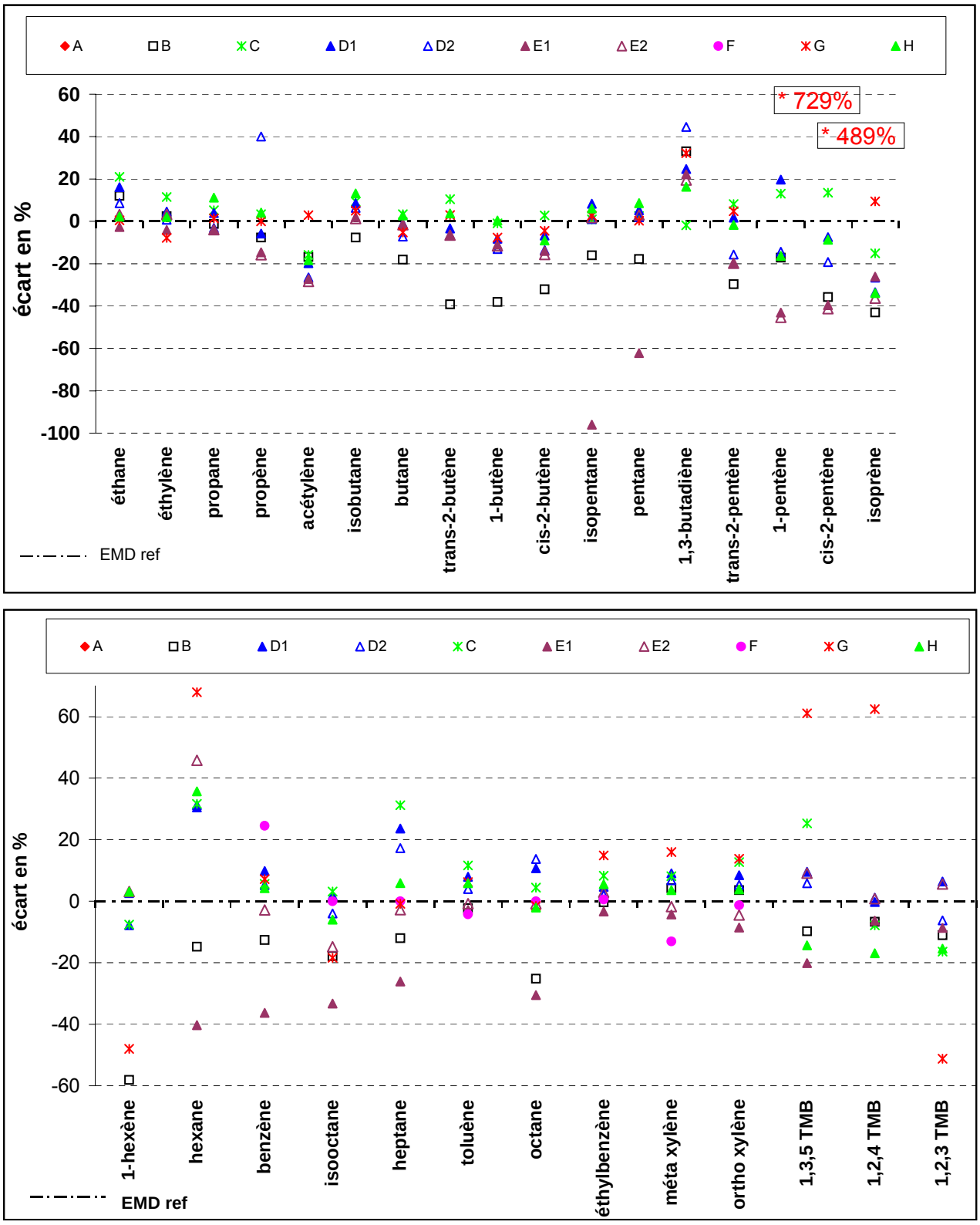


Figure 5 : dispersion des résultats des différents participants pour le mélange gazeux « AIR AMBIANT fortes concentrations »

© 2008 Tous droits réservés.

L'échantillon « AIR AMBIANT faibles concentrations »

Le second prélèvement d'air ambiant a été réalisé dans l'environnement immédiat de l'EMD, site de type périurbain. Les teneurs en COV dans cet échantillon sont comprises entre 0,01 et 4 ppb. A noter que pour l'ensemble des composés lourds les concentrations n'excèdent pas 0,8ppb. Les résultats des écarts entre les teneurs moyennes de chacun des participants et celles (dites de référence) de l'EMD sont partagés selon que l'on considère la fraction légère ou lourde et sont présentées sur la figure 6.

En premier lieu, il convient de noter que, de manière comparable à ce qui avait été remarqué pour l' « Air Ambiant fortes concentrations » le participant A n'a pas été en mesure de participer à cette seconde phase de l'exercice d'intercomparaison. Pour des raisons de manque de sensibilité de l'analyseur au moment où a été conduite cette deuxième phase de l'exercice d'intercomparaison, le participant E n'a pas analysé l' « Air Ambiant basses concentrations ».

De manière générale, pour les composés majoritaires mesurés à une concentration supérieure à 0,5ppb (composés légers en C2, C3 et alcanes en C4, benzène, toluène) la dispersion des résultats n'excède pas 20% à 30%. A l'opposé plus les concentrations mesurées sont faibles (butènes, pentènes, triméthyl benzènes) et plus la dispersion des résultats augmente. C'est une tendance généralement observée et qui avait déjà été relevée au cours du premier exercice d'intercomparaison conduit en 2002 (Locoge, 2003). Ces résultats indiquent que pour des sites faiblement pollués, il conviendra d'être vigilant à la qualité de l'analyse chromatographique et plus précisément à la bonne qualité du « blanc » de l'analyseur. Pour les deux composés utilisés comme composés de référence lors de l'étalonnage de l'analyseur, malgré les faibles concentrations, les écarts n'excèdent pas 10% pour le propane présent à une concentration inférieure à 2ppb et 20% (sauf pour le participant F : 118%) pour le benzène présent à une concentration de l'ordre de 0,5ppb.

A relever cependant des écarts importants pour le participant G sans qu'aucune explication ne puisse être avancée

Pour le participant D ayant réalisé deux analyses suite à un changement du piège, des écarts importants peuvent être observés pour des composés présents en faibles concentrations (1-hexène : 0,02ppb, trans-2-pentène : 0,05ppb). Pour ces composés présents à des teneurs très faibles, des écarts absolus faibles (de l'ordre de 0,02ppb) peuvent se traduire par des écarts relatifs très importants qu'il conviendra de prendre avec précaution.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

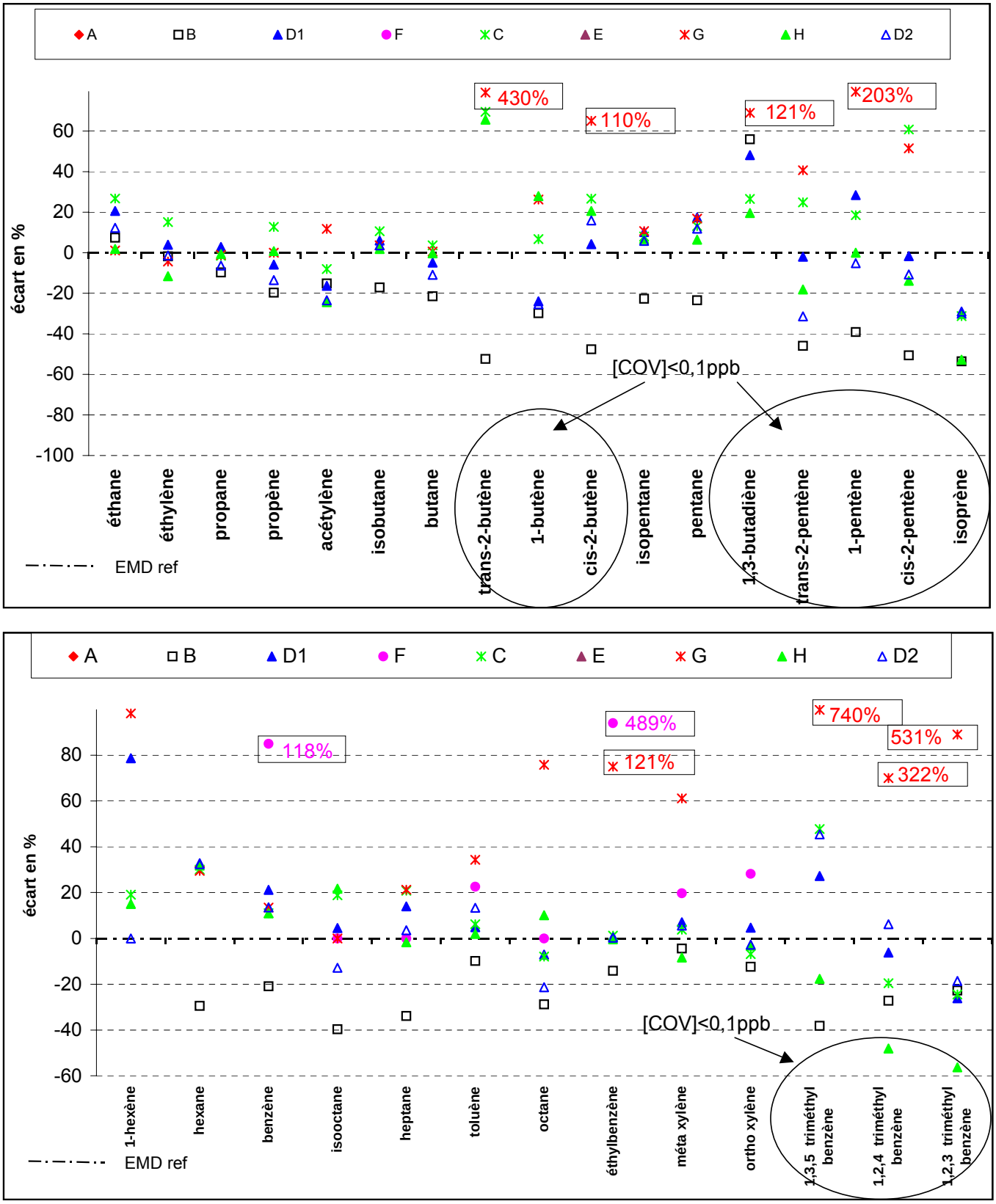


Figure 6 : dispersion des résultats des différents participants pour le mélange gazeux « AIR AMBIANT faibles concentrations »

© 2008 Tous droits réservés.

4 – CONCLUSION

Dans une première partie, une méthode d'évaluation de l'incertitude sur la mesure des teneurs ambiantes en quelques COV avec la configuration analytique mise en place dans l'ensemble des stations participant au programme national pilote français de surveillance des COV précurseurs d'ozone a été proposée. Un inventaire exhaustif des sources d'incertitude a été réalisé, puis à partir de la formule reliant l'aire de pic, le coefficient de réponse et la teneur ambiante le calcul a été conduit grâce à la loi de propagation des variances. Ce calcul a permis d'aboutir à des incertitudes de l'ordre de 10 %, variant de 5 à 13 % selon les composés. Les principales sources d'incertitude identifiées sont la variation du débit d'outlet split, la variation d'humidité relative, l'effet mémoire, la répétabilité et la dérive dans le temps.

Dans une seconde partie, l'organisation et les résultats obtenus lors d'un exercice d'intercomparaison national concernant la mesure des COV spécifiques ont été présentés. Le nombre de participants à l'exercice conduit en 2003/2004 a été de 8. L'exercice d'intercomparaison a intégré quatre types d'échantillons gazeux un échantillon d'air zéro, un échantillon étalon contenant les 31 hydrocarbures correspondant à ceux définis par la liste de priorité européenne et deux échantillons d'air ambiant à deux niveaux de concentration différents.

L'analyse du mélange gazeux « AIR ZERO » n'a révélé aucune contamination particulière pour les système analytiques concernés et a pu mettre en évidence que les concentrations faibles mesurées lors de la première analyse de ce mélange gazeux pouvaient être imputées en grande majorité à un effet mémoire qui reste cependant limité.

Les circulations des mélanges gazeux « ETALON » sont satisfaisantes avec des écarts par rapport à la référence qui, à quelques exceptions près, sont de l'ordre de 15 à 20%. Ceci indique une procédure d'étalonnage, en général, correcte et maîtrisée. Cependant, cette seconde circulation a montré l'intérêt du Contrôle Qualité sur une surveillance au long terme puisque pour un participant cet exercice a permis de diagnostiquer un problème technique.

Les circulations des deux échantillons d'air ambiant (ayant essentiellement pour but de vérifier la bonne séparation chromatographique et de s'assurer de l'identification correcte des pics attribués aux différents COV visés) à deux niveaux de concentrations différents ont permis de mettre en évidence des résultats variables selon les participants et le niveau de concentration. De manière générale pour les niveaux de concentration importants (supérieurs à 1ppb) les écarts sont comparables à ce qui a été observé pour le mélange gazeux étalon (entre 20 et 30%) Toutefois, cet exercice a démontré une fois encore l'importance de la validation des données de manière à s'assurer de l'identification correcte des pics chromatographiques aux COV visés. Plus les concentrations mesurées sont faibles et plus la dispersion des résultats augmente. Certaines valeurs affichées par quelques participants s'éloignent très nettement de la valeur de référence.

© 2008 Tous droits réservés.

L 'ensemble de ces observations conduisent à penser que le renouvellement annuel d'un exercice d'intercomparaison du même type ou plus allégé (uniquement deux échantillons : étalon + air ambiant) est important dans le but d'assurer la qualité des mesures de COV conduites en France par les AASQA.

Concernant la cohérence entre les incertitudes globales évaluées pour plusieurs composés dans la première partie de ce travail et les résultats obtenus par les différents participants à l'exercice d'intercomparaison, il apparaît globalement un bon accord. En effet, d'une part, il est possible de constater que les écarts entre les différents participants sont les plus importants pour les composés les plus légers (éthane) et plus globalement pour les composés les plus lourds (triméthylbenzènes) et que c'est aussi pour les deux familles de composés que les incertitudes maximales avaient été évaluées (entre 10 et 13%). D'autre part, pour ce qui est des écarts constatés une bonne cohérence apparaît, de manière générale, entre les incertitudes évaluées et les écarts observés. A titre d'exemple :

- pour l'éthane, une incertitude de ±10% associée à chacun des participants explique les écarts observés qui n'excèdent pas 20% (exception faite du participants A pour lequel un dysfonctionnement analytique a été identifié),
- pour le propane ou le 1,3-butadiène, des incertitudes respectives de 7% et 5% associées à chacun des participants explique les écarts observés qui n'excèdent pas 10% (à l'exception du participant A),
- pour le benzène, l'incertitude de ±5,2% associée à chacun des participants est un peu faible pour permettre d'expliquer globalement les écarts observés qui atteignent 12% (exception faite du participants A).

Pour les composés plus lourds (triméthylbenzènes), les écarts des résultats obtenus lors de l'exercice d'intercomparaison qui peuvent atteindre 25% sont encore explicables par l'incertitude relativement importante associée à ces composés (±13%). Cependant, pour des composés tels que le toluène et le para+méta-xylène, les incertitudes respectives de 5,2% et 3,6% associées à chacun des participants ne peuvent pas expliquer les écarts observés en particulier pour le para+méta-xylène qui sont de l'ordre de 16%. Cette observation est à analyser en lien avec l'hypothèse qui a été faite précédemment selon laquelle malgré des paramètres de consigne identiques pour l'ensemble des utilisateurs, il est probable qu'un chauffage du piège un peu plus fort sur un analyseur par rapport à un autre analyseur pourrait entraîner une dégradation des composés les plus sensibles (1-pentène, isoprène) et une thermodésorption non totale pour les composés les plus lourds (triméthylbenzènes). Ce dernier élément demande à être confirmé de manière incontestable et entraînerait l'obligation pour l'ensemble des utilisateurs d'utiliser une méthode d'étalonnage basée sur l'utilisation des coefficients de réponse pratiques établis à partir d'un étalon de référence international (NIST ou NPL).

© 2008 Tous droits réservés.

Références bibliographiques

Apel E.C., Calvert J.G., Gilpin T.M., Fehsenfeld F.C. et al.; The Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): task 3. Journal of Geophysical Research 104 (D21), 26.069-26.086, 1999.

Apel E.C., Calvert J.G. et Gilpin T.M. et al.; Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): task 4, ambient air. Journal of Geophysical Research, 108 (D09), 19.1-19.19, 2003.

Badol C., Borbon A., Locoge N., Léonardis T., Galloo J.C.; An automated monitoring system for VOC precursors in ambient air : development, implementation and data analysis. Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 378, pp. 1815-1824, 2004.

Badol C., Locoge N., Galloo J.C.; Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions. Part III : Source contribution assessment thanks to the Chemical Mass Balance Model (CMB). The Science of the Total Environment, soumis.

Locoge N. ; Determination of VOCs concentrations using Canister sampling the French Experience in using Canister, Proceedings of the International Expert Meeting, Casa Don Guanella, Barza D'ispra, Italy, 6-7 March, 2003.

NF ENV 13005 (1999), norme européenne "Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure ".

Perez Ballesta, P., Field, R.A. et De Saeger, E.; The second EC Intercomparison of VOC Measurements. ERLAP and AEA Technology, EUR 17757EN, 77p., 1998.

Perez Ballesta, P., Field, R. et De Saeger, E.; Interlaboratory exercises for volatile organic compound determination. Atmospheric Environment, 35, pp.5729-5740, 2001.

Plass-Dülmer C., Schmidbauer N., Slemr J. et al.; European hydrocarbon intercomparison experiment AMOHA part 4 : Canister sampling of ambient air. Journal of Geophysical Research, 111, D04306, 2006.

Slemr J., Slemr F., Partridge R. et al.; Accurate Measurements of Hydrocarbons in the Atmosphere (AMOHA): Three European intercomparisons. Journal of Geophysical Research, 107 (D19), 4409, 2002.

Slemr J., Slemr F., D'Souza H., Partridge R.; Study of the relative factors of various gas chromatograph-flame ionisation detector system for measurement of C2-C9 hydrocarbons in air. Journal of Chromatography A, 1061, pp. 75-84, 2004.

© 2008 Tous droits réservés.

PUBLICATION N°5

Parue dans "Proceedings of the International Expert Meeting",

Casa Don Guanelle, Barza d'Ispra, 2003

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

EUROPEAN COMMISSION
DIRECTORATE-GENERAL
Joint Research Centre

Institute for Environment and Sustainability

Measurement of Ozone Precursor Volatile Organic Compounds (VOCs)

Proceedings of the International Expert Meeting,
Casa Don Guanella, Barza d'Ispra, 6th and 7th March 2003

Organised by the Emissions and Health Unit
In Contribution to the FP6 Integrated Scientific Area
"Emissions, Air Quality and Health"

© 2008 Tous droits réservés.

6. Determination of VOCs concentrations using Canister sampling The French Experience in using Canister

Nadine Locoge
Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai,
941 rue Charles Bourseul, 59508 DOUAI cedex, France

1. Introduction

The role of Non-Methane Hydrocarbons (NMHC) as precursors to ozone formation and toxics make their measurements an important issue for the scientific community and authorities.

The accurate determination of trace level volatile organic compounds in ambient air requires sophisticated instrumentation with always a pre-concentration step of VOCs, a subsequent thermo-desorption and a separation step in a chromatographic system.

There are two general approaches to collect air samples :

- the first one is « in-field concentration » sampling using sorbent tubes or cold traps but which is very limited when the quantification of light compounds (like ethane, ethylene or acetylene) is regarded.
- the second one is « whole-air » sampling with canisters (spherical stainless-steel containers passivated on the inside). In this second way the collection of whole air samples is made on the site with the use of passive stainless steel canisters. This sampling technique avoids the cost, inconvenience and difficulty of transporting the analytical equipment to sampling sites and offer the possibility of making air sampling in several sites. After the sampling step, the canisters are returned to a central laboratory for analysis. The analysis of sampled air in canisters is performed using the usual technique of analysis : preconcentration + GC+ FID or MS detection

This paper presents the technique of sampling VOCs in ambient air with using canisters and particularly the different important steps when using this type of equipment : canisters stability, cleaning, certification and conditioning of the canisters and the different techniques of sampling with the necessary certification of the sampling train.

One example of using these canisters in the first intercomparison exercise in the French network is presented and the results of this exercise are exposed.

2. The use of canister as sampling method for VOC measurements

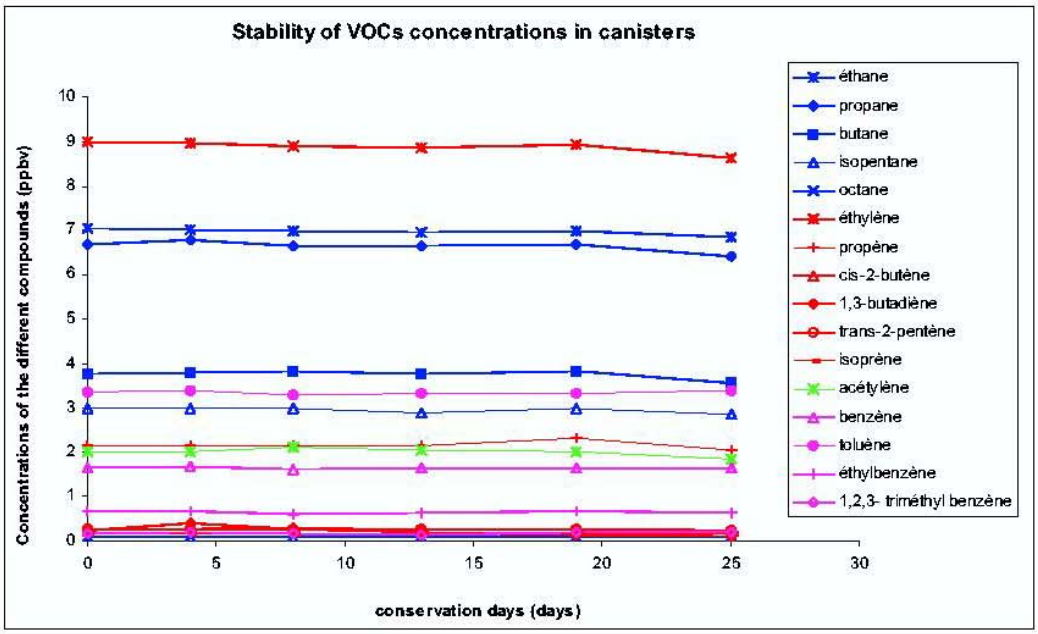
2.1. The stability of VOCs in the canisters

This method of air sampling in the objective of VOCs concentration determination is applicable to specific VOCs that have been tested and determined to be stable when stored in pressurized and sub-atmospheric canisters. Various sample integrity studies of gases stored in canisters have been conducted in several laboratories. Numerous compounds, and particularly the VOCs of the priority list indicated in the European

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

directive relating to ozone in ambient air (EC 2002/3/CE directive), were successfully tested for storage in canisters and moreover now with the new " Silcosteel " canisters. Silcosteel treatment, which is an inert layer, is chemically bonded to a metal surface. The surface produced by this treatment is virtually inert to active compounds.

One example of the stability of compounds when the air sample is stored in a canister is presented in the figure below.



Several family are presented : alkanes in blue, alkenes in red, acetylene (alkins) in green and aromatics in fushia. Over a period of 25 days, there is no sensible decrease of the concentrations of the target compounds in the canisters. Even for low concentrations, no sensible decrease of the concentrations has been observed.

2.2. The canister cleaning and certification

Before sample collection, all the canisters must be clean and free of any contaminants and the cleaning procedure is an important part of canister sampling.

The cleaning procedure consists in several cycles of evacuation/pressurization :

1)The evacuation step is performed by the use of a turbomolecular pump. The canisters are evacuated to a pressure below 10mTorr(10^{-2}mmHg)

2)After this evacuation step, the zero air valve is opened to pressurize the canisters with humid zero air to approximately 30psi.

To provide a constant quality of zero air, the use of a generator system is recommended and the flow rate should be limited to 1,5L/min to be sure that the relative humidity is closed to 100%.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

The evacuation/pressurization steps are repeated as necessary. The number of cycles will be determined by how dirty the canisters are and how easily they are cleaned.

The cleaning procedure can be performed with using an automatic cleaning system which permits the cleaning of several canisters simultaneously. One example of an automatic cleaning system, used in the laboratory of the "Ecole des Mines", is presented on the figure below.

The automatic canister cleaning system presented, which permits the cleaning of 4 canisters simultaneously, is equipped with :

- The four canisters equipped with the temperature controlled band heaters placed around the equator of the canisters. These band heaters typically will be able of heating the canisters to approximately 100°C. In most sampling situation, this temperature should be sufficient for effectively removing contaminants from the canisters and the valves.
- The control unit with inside the three valves to permit the different steps of evacuation/pressurization and the molecular drag pump.
- And the PC associated

Before using the canister for sample collection, the canister have to be certifying for cleanliness. For that, the canister is pressurized to a final pressure closed to 30psi with humidified zero air after it has gone through the cleaning cycles. Each

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

canister is then analysed by the usual technique. And the canister is considered as clean if the concentrations of the target compounds are below 0,02 ppbv for the large majority of the compounds except for the lightest compounds (ethane and ethylene) for which the limit concentrations have been fixed at 0,10ppbv.

2.3. The sampling techniques

Before their use for air sampling, the canisters are evacuated to a high vacuum of at least 10^{-4}mbar ($7{,}5.10^{-5}$mmHg).

Ambient air sampling involves collecting a representative sample of ambient air for analysis. If the environment is not changing , or if only a qualitative sample is needed, a simple "grab" sample can be obtained. For example, an evacuated sample canister can be opened and sample rapidly collected at a non-controlled rate, usually over several seconds, until the canister attains equilibrium with atmospheric pressure. To obtain a more representative samples requires time-integrated sampling. A flow restrictor is used to spread the sample collection flow over a specific time period, to ensure a time-weighted average sample. This sample will accurately reflect the mean conditions of the ambient air in the environment and is generally preferred. To provide this time-weighted average sampling, two sampling techniques can be used and are used in France : the passive sampling and the non passive (or active) sampling distinguished by the absence or use of an active pumping device respectively. In non-passive (or active) sampling, a pumps is used to push the sample though a flow controller and into the canister. Additional sample can be collected, relative to the amount that can be collected by passive sampling by pressurizing the canister with sample. Commonly, the sample is pressurized to 15psi effectively doubling the sample volume.

One example of automatic sampler which permits an active sampling and consequently to obtain pressurized canisters is the AVOCS (Air Volatile Organic Canister Sampler) provided by Andersen .The AVOCS system utilizes several main components to collect a representative sample of the ambient air.

The AVOCS system is equipped with :

- A manifold tube : ambient air is pulled through the manifold tube by a fan. As large volume of ambient air pass the sample point, a small sample is extracted. This process increases the accuracy of the collected sample by providing a more representative sample of ambient air. A stainless steel screen at the inlet prevents the entry of large debris and insects.
- A stainless steel particulate filter is placed between the manifold tube and the rest of the sample path to prevent the introduction of some particulates that could damage system components.
- Several solenoid valves : the system uses solenoid valves to control the path of sample through the system. A first solenoid valve (inlet valve) is placed in line between the pump and the flow controller so that the incoming path can be

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

shut off during the leak checking of the system. A second valve (purge valve) is used at the end of the flow path to allow the system to purge sample air prior to sampling. Two output valves are used to select the output path of sampling and so the air sampling can be programmed in two different canisters.

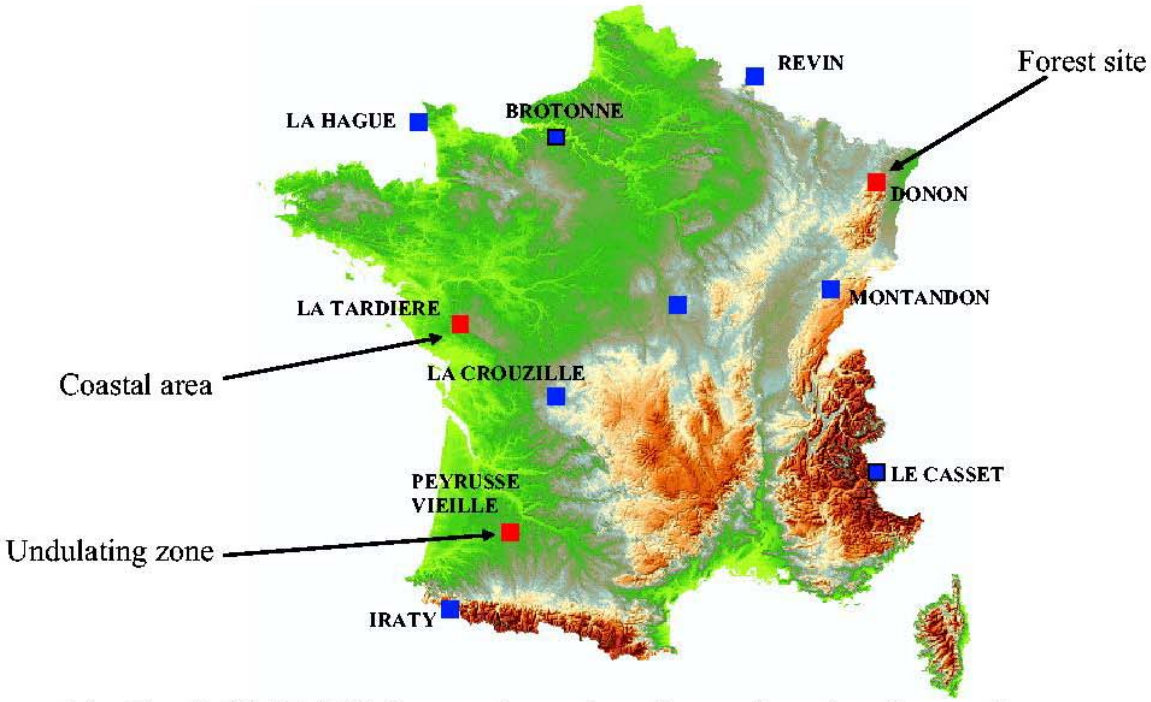
- A stainless steel pump with a teflon diaphragm is used to extract a representative sample from the manifold tube and push it through the sample path and into the sampling canister
- A stainless steel pressure transducer enables the unit to measure the pressure of the sample in the canister.
- A pump permits the pressurization of the canister with sample.
- A mass flow controller is used to maintain a constant flow rate through the sample path.

One example of implementation of this AVOCS in one French rural site is presented on the figure below, with 2 canisters connected in the below of the

sampler.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Several sites have been equipped in France with this type of sampler to provide the VOCs monitoring in the frame of the French MERA/EMEP network.



The French MERA/EMEP network consists of several rural stations well distributed over France. These sites are characterized by being not directly exposed to industrial and urban emissions. Of these eleven stations, three have been equipped with an AVOCS system in the objective to determine VOCs concentrations at rural sites.

These three rural sites can be characterized as one in forest (Donon), one is situated in a coastal area (La Tardiere) and the last one (Peyrusse Vieille) is very isolated in a undulating zone.

At these three rural sites, 2 samplings of air are made each week.

Before beginning the use of a new sampling system, it have to be cleaned. Humidified zero air was passed through the pump, mass flow controller and tubing of the canister-filling apparatus and analysed for comparison with chromatograms of instrument background to ensure that the filling apparatus would not contaminate samples.

And moreover, with the use of this sampling system to ensure a good quality of the sampling it is necessary to conduct several times in a year parallel sampling with an another system.

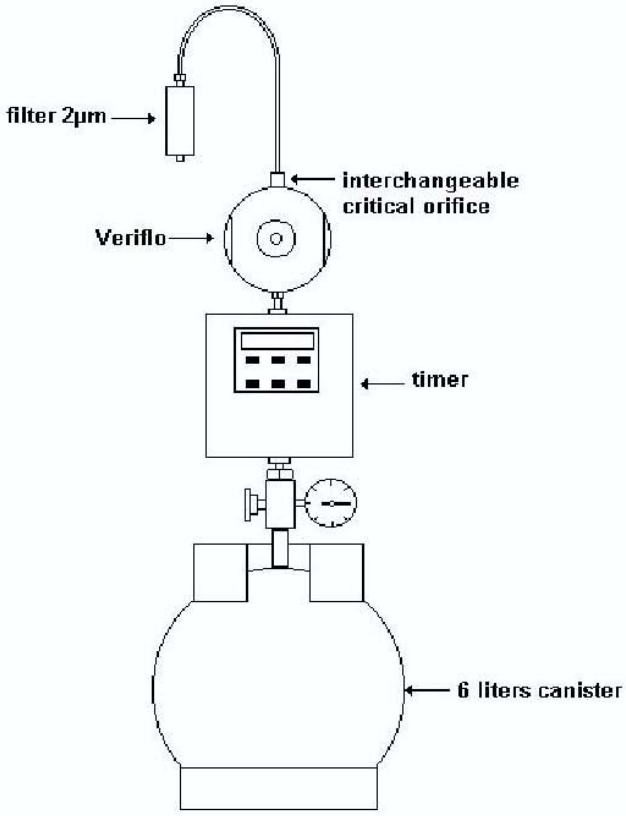
Although active sampling is very flexible, the necessity of using a pump is the need for additional quality assurance requirements for sample integrity. More over, a pump requires a line power source which may raise logistic difficulty in remote field-site sampling. And so, an alternative solution is the use of a passive sampling kit provided in France by Restek.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

With the volume of the canister and the chosen sampling period, the flow rate can be determined.

A typical passive sampling kit should include the following components :

- A particle filter installed at the entrance of the sampling inlet, the particle filter prevents airborne particles from entering the sample flow path, the particles could partially obstruct the flow path and alter the flow rate during the sampling
- The critical orifice restricts the flow to a specified flow range. In conjunction with the flow controller, this allows the canister to fill at a specified rate over a specified time period
- The flow controller maintains a constant flow over the integrated time period despite changes in the vacuum in the canister or in the environmental temperature
- A timer can be added to permit the time programming of the sampling



3. One example of use canisters : The first intercomparison exercise for VOCs concentrations in the French networks

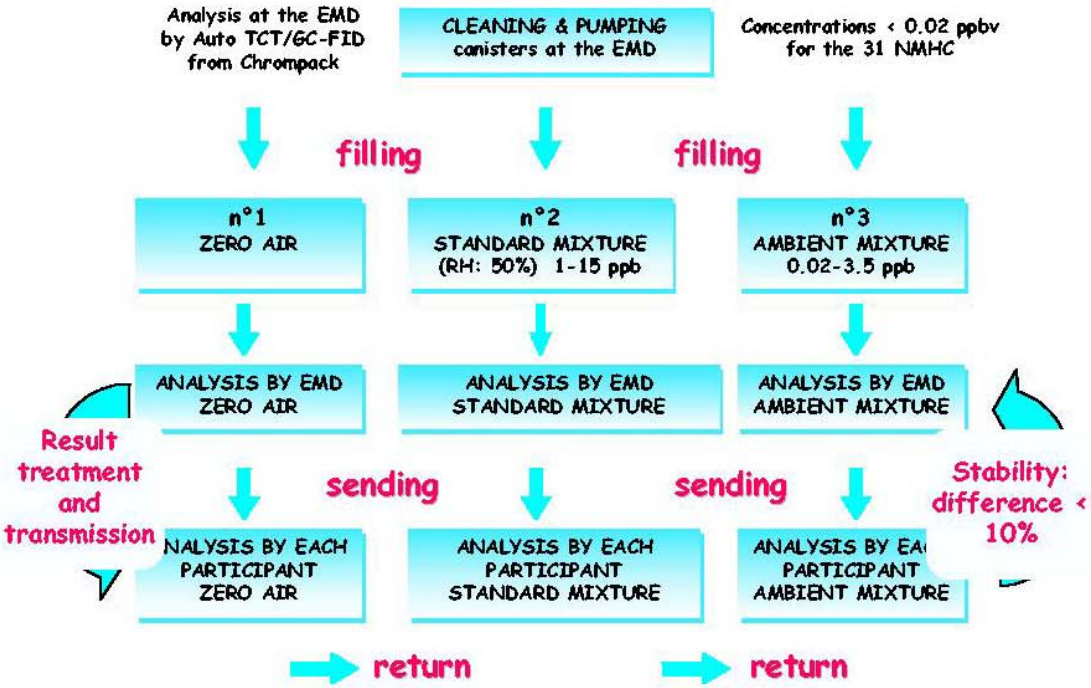
A first intercomparison exercise was carried out in 2002 after approximately one year off on-line VOCs monitoring in several networks in France and this intercomparison exercise was performed with the use of canisters.

The aim of this exercise is to evaluate the differences in the concentrations measured by all the networks recently equipped with the analysers. The main difference compared with the other larger intercomparisons at European scale is that, in this French intercomparison exercise, all the networks are equipped with the same type of analytical systems and the calibration procedure is the same.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

3.1 The organisation of the intercomparison exercise

The figure below resumes the protocol of the intercomparison exercise.



First of all, each canister is cleaned with the previous presented automatic system and certified : for each compound the concentration has to be below 0,02pbv before the evacuation to the final vacuum.

Three kinds of mixtures were sent to each network :

1. The first one was constituted by a zero air mixture to verify the non-contamination of the analytical systems and to determine the detection limits.
2. The second one was an humidified standard mixture with the 31 target compounds from 1 to 10ppbv to verify the accuracy of the calibrations made by each network and eventually to point out some analytical problems.
3. And the last one was the ambient air mixture to evaluate the efficiency of the separation of the chromatographic system and the good attribution of each peak to the right compound and to quantify the deviations between the concentrations measured by the network and the concentrations determined at the "Ecole des Mines" laboratory.

After each rotation, the canisters have been reanalysed at the "Ecole des Mines" to verify the NMHC stability in the canisters and the first result is the good stability of the mixtures : the deviations are below than 10%.

The last step of this exercise was the result treatment and the transmission of all the results to each participant.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

3.2 The results of the zero air analysis

The main results of the zero air analysis are presented in the table below. It's important to note that the network D has decided to use the Perkin Elmer in its off-line mode to provide the desorption and analysis of passive tubes exposed in several sites.

Compounds	A	B	C	D	EMD	
					min	max
ethane	0,05	< 0,04	< 0,10	-	0,03	0,07
ethylene	0,04	< 0,06	0,07	-	0,02	0,04
propane	<0,01	0,01	< 0,04	-	0,01	0,04
propene	0,02	0,05	0,02	-	<0,01	0,02
trans-2-butene	0,14	0,05	< 0,02	-		<0,01
cis-2-butene	0,01	0,03	< 0,02	-		<0,01
1-pentene	0,01	0,20	< 0,01	-		<0,01
isoprene	0,04	< 0,01	< 0,01	-		<0,01
benzene	0,17	0,02	0,12	1,60		<0,01
toluene	0,05	0,05	0,02	0,30		<0,01
octane	0,03	0,07	< 0,01	-		<0,01
ethylbenzene	0,02	0,07	0,01	0,10		<0,01
m+p-xylenes	0,05	0,10	< 0,02	0,30		<0,01
o-xylene	0,03	0,08	0,01	0,10		<0,01
1,3,5-triMetbenzene	0,01	0,05	0,01	-		<0,01
1,2,4-triMetbenzene	0,03	0,12	< 0,01	-		<0,01
1,2,3-triMetbenzene	0,05	0,05	0,01	-		<0,01

The results point out :

1. The most important deviations have been observed for the light organic fraction : ethane, ethylene, and in smaller concentrations propane, propene et butenes. Nevertheless, ethane and ethylene are among the major compounds in ambient air and so the detected concentrations do not disturb greatly the on-line monitoring.

2. Concerning the heavier organic fraction :

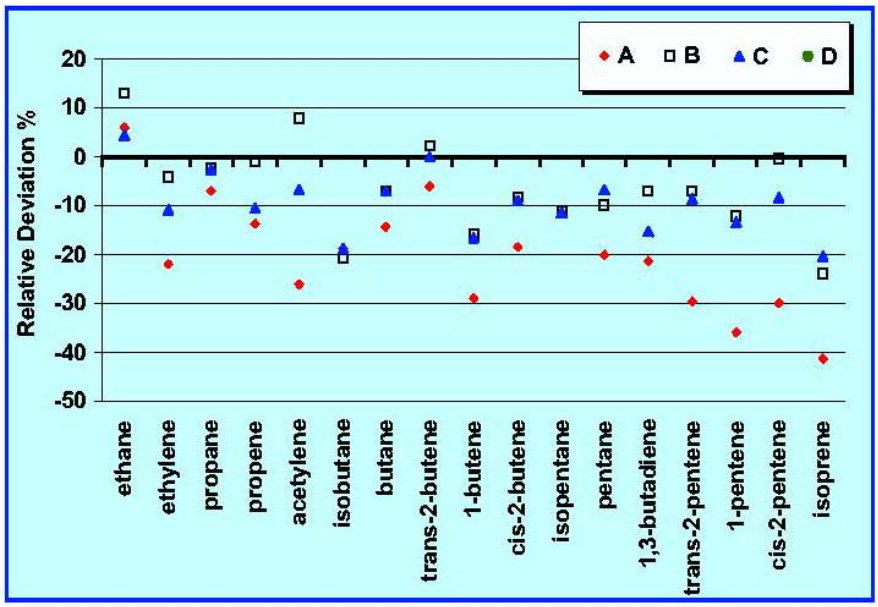
- benzene has been detected in a relatively high concentration. A possible explanation of this observation is the possible pollution due to the Valco valve situated between the trap and the transfer line to the GC and a solution could be the periodic heating of this valve.
- The results obtained by the network D reveal a pollution of the system probably due to the carrier gas and more probably the associated materials (tubing, filters…) or due to the use of the analytical system in its off-line mode and to the conditioning of the sorbent tubes.
- For A et B, relatively high concentrations have been obtained for the heavier compounds. This results tend to decrease in the second analysis of the zero air mixture and a likely explanation for this result is a memory effect due to the previous analysis of ambient air with high concentrations of these compounds.

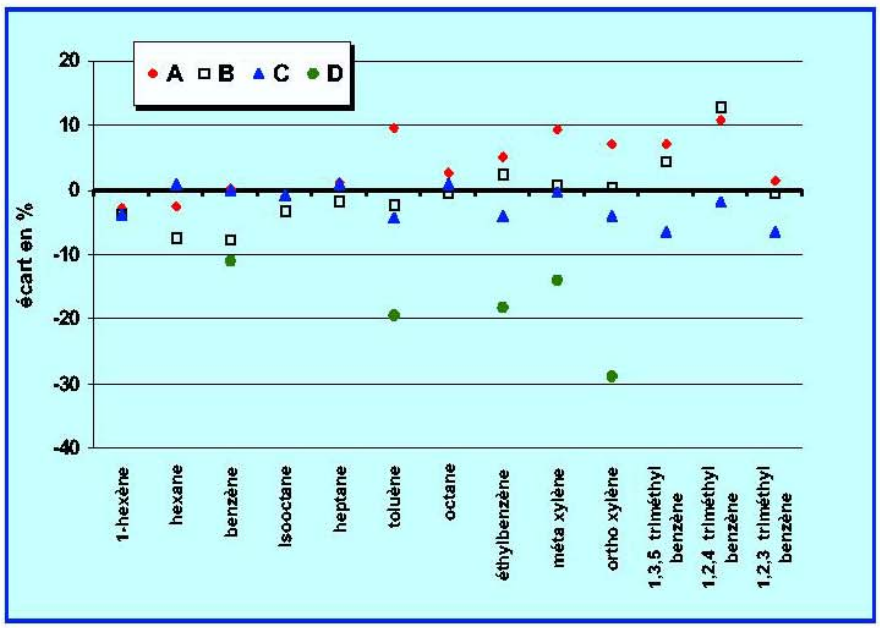
© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

In conclusion concerning the zero air, we can say that 90% of the VOC levels are below 0,05ppb, some compounds (C_2-C_4, benzene) have been observed with significant levels and a memory effect is suspected for the heavier hydrocarbons.

3.3 The results of the standard mixture analysis

The figures below present the results obtained by the different participants considering the C_2-C_5 fraction and the C_6-C_9 fraction.





The deviations have been calculated considering the concentrations determined at the laboratory of the "Ecole des Mines" as right concentrations.

© 2008 Tous droits réservés.

For the C2-C5 fraction, commonly, all the concentrations have been under estimated except for ethane. For propane, which is one of the two reference compounds for the calibration, the deviations are low and do not exceed 3%.

For isoprene very important deviations have been observed and a possible explanation is the thermic degradation of this compound. Despite of the fact that the set temperature has been fixed to 300°C : the question is now to know if among all the systems the real temperature inside the trap is the same.

For the network A : a large under estimation has been calculated and consequently the manufacturer (Perkin Elmer) resolves a leak matter on this preconcentrator.

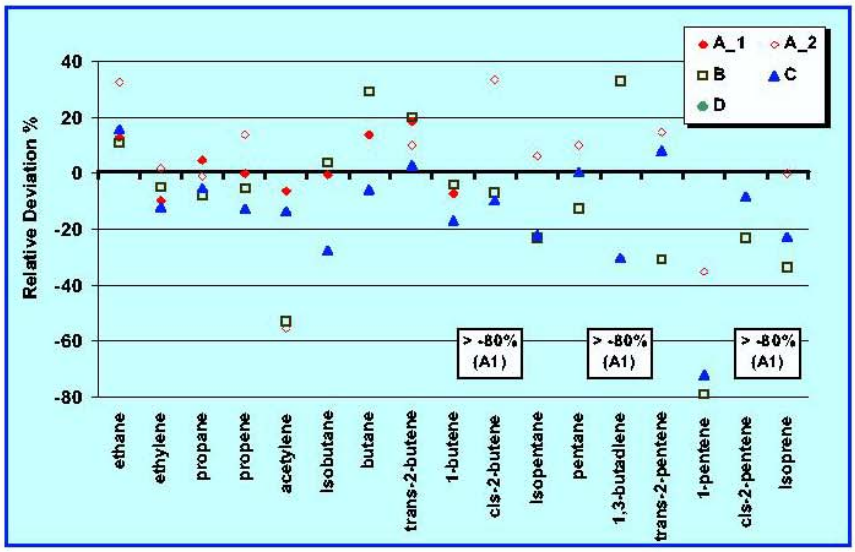
For the heavy organic fraction, we can see that, except for D, the deviations are lower than for light compounds and do not exceed 20%. For

benzene, which is the second of the two reference compounds for the calibration, the deviations are lower than 10%. For the participant D, greater dispersion have been observed but these deviations are probably due to the problem of blank earlier observed.

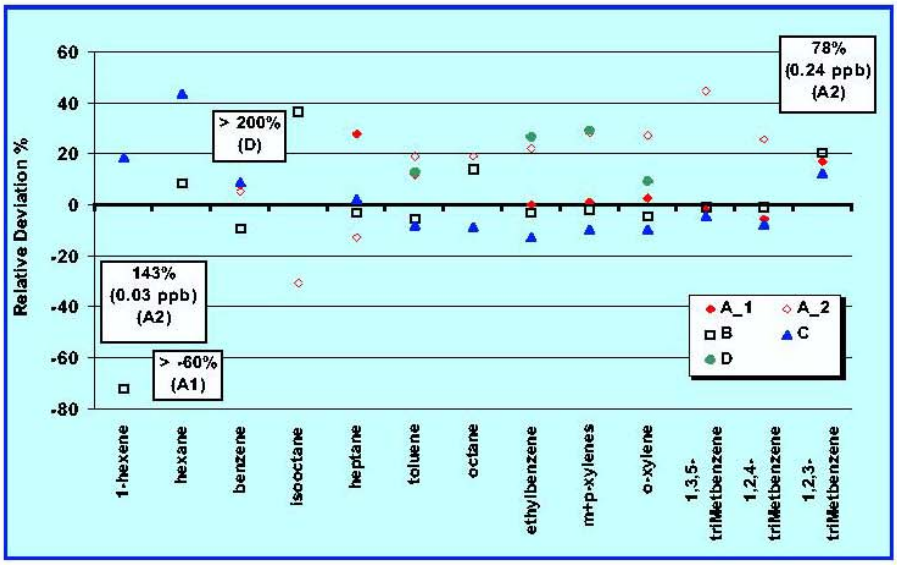
In conclusion concerning the Standard Mixture, we can say that a greater dispersion has been observed for the C2-C5 fraction but the deviations generally do not exceed 20% and for the C6-C9 fraction the deviations are lower than 10% and so this step of the intercomparison exercise shows that the calibration is correctly operated.

3.4 The results of the ambient mixture

The figures below present the results obtained by the different participants considering the C2-C5 fraction and the C6-C9 fraction.



© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl



On this figure, more important deviations of the results are observed comparatively to the standard mixture.

It should be noted that deviations higher than 50% have not been indicated. For the network A, two results have been indicated because there was some connecting problems with the first canister, and so a second canister was sent.

For propane (which is one of the two reference compounds), very low deviations are observed. From this observation, we can say that the calibration made by each laboratory, which has be seen to be true with the analysis of the standard mixture, is always good with the analysis of the ambient mixture even if the concentrations are lower ([propane]standard mixture = 6,7ppb and [propane]ambient mixture = 1,7ppb).

Acetylene shows the highest dispersion between the analysed compounds. A possible explanation is a bad resolution of the peaks of acetylene and isobutane. Nevertheless, for isobutane, the results are relatively good indicating that the partial coelution is probably not the cause of this problem. And so, an another explanation could be the stability problems very often observed for this compound in the canisters.

All the measurements for 1-pentene, exhibit an underestimation, a coelution of this compound with an another alkene at the "Ecole des Mines" laboratory can explain this result.

For the heavy compounds, like for the C2-C5 fraction, more important deviations of the results are observed comparatively to the standard mixture.For benzene (which is the second of the two reference compounds), the deviations are lower than 10%, except for the network D but the blank value determined by this network is closed to the benzene concentration in the ambient air mixture. Like for propane, this result indicates that that the calibration made by each laboratory, which has be seen to be true with the analysis of the standard mixture, is always good with the analysis of the ambient mixture even if the concentrations are lower ([benzene]standard mixture = 5,3ppb and [benzene]ambient mixture = 0,4ppb).

For the network A, large deviations are always observed for several compounds (1-hexene, hexane, 1,2,3-trimethylbenzene) even for the second analysis. But these deviations appear only for few components although for other compounds at

© 2008 Tous droits réservés.

very low concentrations (octane : 0,06ppb) the results are good. So, we are sure that it's not a problem of calibration, it's not a problem of blank and so the likely explanation is a memory effect probably related to a previous analysis of ambient air with high concentrations of these compounds.

In a general view, the more important deviations have been observed for components with very low concentrations (below 0,25ppb).

Concerning the repeatability of the measurements, the network B makes several analysis and the Relative Standard Deviation do not exceed 10%.

4. Conclusion

In conclusion concerning this brief presentation on the use of canisters as sampling materials for VOCs concentration determination, we can say that this sampling technique is not very largely used in Europe.

The main advantages of this sampling technique are the following :

- No breakthrough of compounds comparatively of pumped sampling on sorbent tubes and so possibility of measuring all the VOC whose concentrations are recommended for measurement in the European directive relating to ozone in ambient air (EC 2002/3/CE directive) even the lighter.
- Multiple analysis of the sampled air is possible with several detectors for example.
- Canisters are re-usable after each use but they have to be cleaned and certified before the next use.
- The sample storage is possible and one of the more significant advantage for the canisters is the assurance of sample integrity during storage.

The automation of the sampling process is possible but the material has to be certified because one of the most important disadvantage in using canisters is the problem of blank values and the contamination of the sample before storage in the canisters. The main reason that good quality control is so important to the use of canisters is that the canister is the last element in the sampling train. In contrast, the solid sorbent approach to sampling VOCs places the sorbent as the first element in the sampling train.

In France, canisters are used in the frame of the French MERA/EMEP network. In this case, an automatic sampler is used to provide at three rural sites two samplings of air each week.

Moreover, several networks which are not equipped with an on-line analyser or which want to study the spatial distribution of VOCs in several sites use canisters sampling to determine VOCs concentrations. Very often, in this case, the canisters are equipped with passive sampling kits. One example of the use of canisters in the organisation of an intercomparison exercise in the frame of the Quality Control of the measurements carried out in the French networks in 2002 shows the feasibility of using this type of equipment to carry out the implementation of QA/QC systems for the VOCs monitoring.

This first intercomparison exercise was including three kinds of mixtures: an air zero mixture (ZM, < 0.02 ppb), (2) a standard mixture (SM, 1-10 ppb) and (3) an ambient air mixture (AM, 0.02-3.5 ppb). The results based on the same analytical

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

system are quite encouraging and corroborate larger intercomparison results at European scale obtained with various analytical systems.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

PUBLICATION N°6

Soumise dans "The Science of the Total Environment", 2006

Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions

Part I : Study area description, source profile establishment and data set acquisition

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions.

Part I : Study area description, source profile establishment and data set acquisition.

C.Badol • N. Locoge • J.-C. Galloo

Abstract

The global objective of this three part study is conduct VOC measurements in order to further understand VOC behaviour in an urban area influenced by industrial emissions and to evaluate the role of specific sources relatively to urban sources. This first part deal with study area description, source profile establishment and data set acquisition.

In this first part of a global study, the receptor site and the study area has been widely and precisely characterized.

First, the study area has been localised, and a map presenting its major industrial VOC emitters, as well as its urban areas and its road network has been established. It was noticed that most of the industrial sources are situated at the north and the west of the receptor site whereas urban and traffic sources are located at the south and est.

Secondly, a emission profile has been attributed to each activity present in the study area. 6 profiles (urban heating, solvent use, natural gas leakages, biogenic emissions, gasoline evaporation and vehicle exhaust) have been extracted from literature to characterize urban sources. Concerning industrial activities, 7 own profiles have been established via canister sampling around industrial plants. The following activities have been considered: hydrocarbon cracking, oil refinery, hydrocarbon storage, lubricant storage, lubricant refinery, surface treatment and metallurgy.

Then a data set has been developed from the hourly continuous measurement of 53 VOC during one year, it is constituted of nearly 330 000 VOC data, and also meteorological parameters as temperature, wind direction and wind speed.

Finally a preliminary analysis of the data is proposed, in terms of means, medians, hourly maxima and minima. A relevant comparison with VOC levels in France and in the world showed that means in sites under industrial sites do not differ of means in urban sites. So, effective methodology will have to be developed to highlight the influence of industrial sources on these sites.

© 2008 Tous droits réservés.

Introduction

Many varied activities emit large amounts of anthropogenic hydrocarbon in the atmosphere (traffic via vehicle exhaust and fuel evaporation, industries, energy production, solvent use…). Most ambient hydrocarbon species are strongly involved in the formation of photochemical oxidants and elevated surface ozone levels in urban areas (Seinfeld and Pandis, 1997). Some of them are toxic or carcinogenic for humans and animals above certain doses (Ashford and Miller, 1998).

A large number of studies or monitoring programs have been devoted to VOCs measurements in urban areas (Singh et al., 1992; Hansen and Palmgren, 1996; Moschonas and Glavas, 1996; Cheng et al., 1997; Brocco et al., 1997; Derwent et al., 2000; Liu et al., 2000; Na et al., 2001a; Colon et al., 2001; Barletta et al., 2002; Lai et al., 2004; Barletta et al. 2005; Latella et al., 2005) and thus concentration levels, behaviours and sources of VOCs in this type of sites are now well known. Indeed, a lot of studies have been conducted to show the importance of traffic on VOC ambient concentrations, all have demonstrated the increase of VOC concentrations with increase of traffic flow densities in urban areas (Kourtidis et al., 1999; Muezzinoglu et al., 2001; Na et al., 2002; Lai et al., 2004). Some other studies have demonstrated that quantity and nature of VOC emit into atmosphere are related to the fuel type used, vehicle types and ages, flow rates and speeds of traffic as well as road and environmental conditions in the city (Fontaine, 2000; Fontaine, 2002; Paul, 1997). Considering this information, effective methods to reduce atmospheric HCNM levels have been developed. In France, like in other countries, recent important efforts have been conducted in the objective to reduce the quantities of VOCs emitted by traffic. Figure 1 illustrates the evolution of VOC emissions between 1998 and 2002 depending on source types. On the one hand, during 4 years the total quantity of VOC decreased of more than 40%. On the other hand, the decrease of the traffic emissions came with the increase of the relative part of VOC emitted by industrial activities. So industrial emissions constitute now the first emitter of VOC reaching 27 %. Considering this fact, it seems particularly important to evaluate the role of specific sources like industrial areas.

Some recent studies deal with industrial source influence on VOC levels measured in urban areas close to industrial activities and show the importance of industrial emissions for some VOCs (Na et al., 2001b; Jobson et al., 2004; Lai et al., 2005). Because their processes are associated with emission of a large number of VOCs into the atmosphere, the study areas are very often petrochemical complexes with petroleum refinery and petrochemical plants which are generally large industrial installations (Cetin et al., 2003; Lin et al, 2004). Most of these studies were performed punctually with canister campaigns and only Cetin'study (2003) permits to appreciate seasonal variations of concentrations.

In this study, hourly concentrations of 53 different VOCs were measured between September 2002 and August 2003 to obtain one total year of measurements. Thus, the data could be used to study the

© 2008 Tous droits réservés.

sources of VOC in an urban area influenced by important industrial activities. Indeed, Dunkerque area (Northern France) gathers around 225 industrial plants which emits more than 4000t/year of VOCs. 75% of these emissions are distributed between only 6 major emitters. Considering the long observation duration (one year), the seasonal variations of source contributions can be evaluated and considering the hourly frequency of measurements the daily variations of these contributions can be investigated.

More generally, the global objective of this study is to conduct VOCs measurements in order to further understand VOC behaviour in an urban area influenced by industrial emissions and to evaluate the role of specific sources (industrial plants) relatively to urban sources. Several steps have been necessary to reach this objective : (1) to measure VOC concentrations in an urban site close to a large industrial area and to compare the measured concentrations with the values measured in urban and suburban sites in France and in other sites around the world; (2) to establish industrial source profiles in the way to conduct a CMB modelling for the source contribution assessment; (3) to investigate the temporal and spatial behaviour of VOC concentrations to identify precisely the sources playing a role in ambient levels; (4) to evaluate source contribution assessment thanks to the Chemical Mass Balance (CMB) model and the importance of industrial activities.

1. Study area

Dunkerque belongs to the urban community of Dunkerque (CUD) located in northern France with a total population of 200,000 inhabitants dispersed on a surface of 250 km^2. Dunkerque is the third French port and concentrates a large industrial activity with around 200 factory constructions in the CUD (www.dunkerquegrandlittoral.org). Figure 2 shows a map of the CUD. Dunkerque, Saint Pol sur Mer, Grande-Synthe and Petite-Synthe constitute the major urban areas. The CUD is equipped with a network of roads and motorways that are represented on the map. The ten VOC larger industrial emitters have been identified thanks to the data of the DRIRE (Regional Direction of Industry, Research and Environment) and are also located on the map. Chemistry and oil industries are the main industrial activities (in term of VOC emissions) with six emitters and more than 75% of the total VOC emissions for the CUD according to DRIRE data.

The receptor site has been located in Grande-Synthe with the aim of being influenced by both urban and industrial sources. The chemistry and oil industries are gathered on two sites. The first one is located in Mardyck, in the WNW-NW sector (more precisely 280°-320°), and is composed of a refinery, a hydrocarbon cracking industry and a storage area of hydrocarbons. Winds from the sector WNW-NW are able to transport industrial emissions from Mardyck to the receptor site. The second one is located in the port of Dunkerque in the NNE-NE wind sector (30°-50°) and is constituted of two storage areas and a refinery less important than the one quoted previously.

© 2008 Tous droits réservés.

Consequently we could notice that most of industrial sources are situated at the north and the west of the receptor site whereas urban and traffic sources are located at the south and est.

2. Source profiles establishment

As already noted in introduction, the final objective of this study is the assessment of source contributions into ambient VOC concentrations. Especially, the study will try to distinguish industrial and urban sources. The contribution assessment will be made thanks to the CMB model. Thus, despite the lack of data concerning the emission profiles, we absolutely needed them in the way to conduct a CMB modelling. Moreover our study area presents a wide variability of source types because of the double influence.

In a first approach, after the localisation of urban, traffic and industrial sources, and considering the other VOC studies with the CMB model (Hellen, 2003; Fujita, 2001; Vega, 2000; Lawrimore, 1997; Scheff, 1996), we retain 5 types of urban sources and 7 types of industrial sources. For each type of source, the data referenced in the literature have been consulted, as well as the data that could help to characterize the sources, for example, data bases concerning population density. Then, the method we used to determine one source profile is not unique but depending of the source type. It will be discuss for each source in the following paragraphs.

A source profile consists of a mass percent for each VOC, the sum for all target VOC is equal to 1.

These source profiles will first help us to interpret VOC ambient concentrations, and secondly will be essential for the CMB modelling.

2.1. The urban sources

Urban heating

First, we used the NAEI (NAtional Emission Inventory) which gives sources profiles for each types of fuels. The used of each type of fuels (natural gas, fuel, coal, wood, electricity) in the city of Grande-Synthe has been given by INSEE (French National Institute of Statistics). Consequently a source profile has been calculated. However, in Grande-Synthe the gas natural heating represents more than 75 % of the global heating, and the NAEI gas combustion profile does not contain any data for ethane. So our calculated profile presents a very low percentage of ethane which seems unlikely.

Because of the very poor amount of data contains in the literature on urban heating emissions, the only data that could help us to establish our source profile has been found in the GENEMIS data set (GENEMIS, 1994). This data base has been developed in the framework of an European project called EUROTRAC. The two activities that contribute to this “urban heating” profile are “Commercial and institutional plants” and “Residential plants”, respectively 02 01 00 and 02 02 00 in SNAP code (Selective Nomenclature for Atmospheric Pollution). The data concerning the target compounds have

© 2008 Tous droits réservés.

been extract from the data base and a source profile has been established. “Urban heating” source profile is present in Table 1. The major compounds for this source are ethylene (21.7 %) and ethane (11.0 %), followed by benzene (7.7 %)

We can also notice that the GENEMIS data base has not been used for the establishment of other source profiles. Indeed, this base gives only the major compounds of each source type, consequently if the major compounds are chlorinated or oxygenated ones, no data on alkanes, alkenes, and alkynes are available. Data given by family compounds are not exploitable in the case of source profile establishment.

Solvent use

This source, often integrated in source repartition thanks to CMB modelling (Vega, 2000; Scheff, 1996; Scheff and Wadden, 1993), is very difficult to characterize because its huge diversity. Indeed, the NAtional Emission Inventory (NAEI) in UK count 14 different profiles of solvents. These profiles are not suitable in the case of our study because our needs focus on a global profile which may reflect the whole activity.

All the profiles presented in the literature agree on the absence of light compounds (C_2-C_5), compared to heavy compounds (more than C_6), (Vega, 2000; Scheff and Wadden, 1993). The study of Vega (2000) presents 4 profiles, each of them characterizing one type of activity linked to solvent use. The study of Scheff (1993) presents one profile corresponding to printing activities. We decided to characterize “solvent use” profile by the average of these 5 profiles. The major compounds are toluene (31.7 %) and cyclohexane (19.4 %) (Table 1).

Natural gas leakages

Our research in the literature has allowed to confront 3 profiles, more or less complete, coming from different countries : Egypt for Doskey’study (1999), USA for the study of Fujita et al. (1995) and UK for the data provided by NAEI (NAtional Emission Inventory) in 2002. The profiles established for these 3 studies are rather coherent. Indeed, for ethane (the major compound) the 3 studies of Doskey, Fujita and the NAEI give respectively 62.0%, 69.4% and 65.0%. As data provided by NAEI were the most recent and the only European one, this profile has been retained to characterize VOC emission of “gas natural leakage” in our study area (Table1).

Biogenic emissions

The whole literature shows that isoprene is the major compound of this profile type, with some others terpenes such as -pinene, -pinene and limonene (Hellen, 2003) which are not measured in our study. Consequently, a profile with 100% of isoprene has been retain to characterize “biogenic emissions” (Table1).

© 2008 Tous droits réservés.

Gasoline evaporation

Many publications present profiles dealing with fuel evaporation. 9 profiles have been compared: Hellen (2003) for Finland, Duffy (1999) for Australia, Harley (1992), Scheff (1993, 1996), Fujita (1995) and the data set SPECIATE from USA. All these profiles show the same 4 major compounds: n-butane, i-pentane, i-butane and n-pentane. The differences between all these profiles are very weak, so the average between the 9 profiles from literature has been retain to characterize the "fuel evaporation" source profile in our study (Table 1).

Vehicle exhaust

In the case of our study and its global aim, we focus on the distribution of industrial and urban sources in VOC ambient concentrations. Consequently, we will establish only one vehicle exhaust profile in contrast with a lot of CMB studies concerning VOC. Indeed, these studies often deal with the distribution of different motorization and present up to 4 vehicle exhaust profiles.

Thanks to the data of the CCFA (Committee of the French Manufacturers of Cars) we reached a first good estimation of the car park for the year 2003. The second estimation concerns the "travelling car park" that consists of the car park weighting by the numbers of traversed kilometres in function of vehicle type (diesel vehicle making more kilometres for example). We distinguished diesel and petrol vehicles, catalysed and non-catalysed vehicles, passenger cars and light commercial vehicles, then 8 categories. Results concerning the "travelling car park" in 2003 are given in Table 2.

Emission factors (EF) of vehicle exhaust have been determined by Fontaine (2002) in a French study for each type of vehicles described above. Thanks to these EF and the distribution of "travelling car park" we obtained an EF for each VOC which take in account all the motorizations and different types of vehicles.

For a compound i, the EF representing all the motorizations is the sum of each EF for this compound i and a motorization j multiplied by the part of the motorization j in the "travelling car park" (TCP), (Equation 1).

$$EF_i = \sum_{j=1}^{8} EF_{i,j} \times TCP_j \qquad (1)$$

Then these results were expressed in mass percent to be compare with the other ones (Table 1).

2.2. The industrial sources

Very few data are available on industrial source profiles (Srivastava, 2004). Moreover, the industrial process employed all over the world should be very different and the profiles are probably not transposable. So we decided to established our own profiles characterizing all types of industrial process present on our study area : metallurgy, hydrocarbon cracking, oil refinery, hydrocarbon storage, lubricant storage, lubricant refinery, surface treatment.

© 2008 Tous droits réservés.

Methodology

The methodology we chosen were an experimental one, involving field measurements.

We needed to realize field sampling around the industrial plants. Then the analyse should be carried out at the laboratory to ensure a good identification of present VOC like a good quantification. Canister sampling has been chosen for 3 reasons : (1) easy to bring everywhere, (2) autonomy towards energy supply and (3) a sampling volume of 6 liters that permits several analyses. Indeed, with our analytical system we have to conduct 2 analyses for each sample, the first one for a GC/MS analyse to identify all the compounds present in the sample, and the second one for a GC/FID analyse to quantify precisely these VOC.

The sampling sites were outside plants, under prevailing winds in the way to characterize the whole industrial plant taking in account all its activities. Indeed, our methodology did not consist in a characterization of each factory chimney.

Several field campaigns permitted to collect more than 40 samples. For each activities, we had at least 3 samples and up to 7 samples for the major emission plants. The average between all the samples from a same activity have been calculated. When the standard deviation was to high for major compounds, we tried to improve it eliminating one or more samples. The criteria to eliminate one sample were : 1) a low amount of total VOC which can imply that the sampling was not representative of the industrial source (often charged in VOC), 2) a wind direction at sample time that not guarantee that only one source was bring at the sample site. Finally, the results obtained in ppb were expressed in mass percent. The Table 3 presents the 7 industrial source profiles we established.

Validation thanks to the metallurgy profile

We obviously tried to compare our results with the few data of literature. The comparison was relevant for metallurgy profile which was a little more described in literature (NAEI, Scheff, 1996). Indeed, we had few profiles in literature, but only one with globally the same compounds that constitute our study: NAEI data. For the profile established by Scheff (1996), ethane is not included. The results are given in Table 4 for the major compounds, concerning our study standard deviations are also presented in the way appreciate the comparison. The good agreement between the NAEI data and our experimental source profile shows that our methodology permits to reach a good estimation of an industrial source profile.

The others industrial profiles

6 others industrial profiles have been established following the same methodology : hydrocarbon cracking, oil refinery, hydrocarbon storage, lubricant storage, lubricant refinery, surface treatment (Table 3).

© 2008 Tous droits réservés.

3. Data set acquisition

3.1. Duration and frequency of the measurements

The amount of industrial emissions are linked to the process and plant's activities. They are consequently not predictable, as could be car exhaust emissions (traffic rush hours), evaporation emissions (summer times) and natural gas leakages (constant). Moreover, the receptor site is situated close of the littoral which could implies quick changes in meteorological conditions as wind directions. Consequently, we need a high frequency of measurements to identify all variations of the ambient concentrations. Furthermore, to understand long term variations as seasonal variations we also require at least one year of measurements. Because of all these reasons an hourly continuous measurement of VOC for one year as been retain to collect a maximum of ambient data, and thus increasing our knowledge on VOC ambient concentrations and improving our interpretation of variations at different time scales.

3.2. Analytical method and measured compounds

The gas chromatography followed by a ionisation flame detector in on-line mode has been retained for the VOC measurements in our study.
Concerning the choice the VOC measured, the 31 VOC regarded as ozone precursors by the European standard 2002/3/CE were selected. We added to this list 22 others VOC often found in our industrial samples. The list could be consult in Table 1 and 3 which present source profiles that have obviously been established for the same list of compounds. This list is composed of : 22 alkanes, 16 alkenes, 1 alkyne, 12 aromatic compounds and 2 chlorinated compounds.
To ensure a good measure of these 53 COV the analytical chain has been optimised (trap composition, desorption temperature, calibration system, system linearity) and a quality control procedure has also been performed (Badol, 2004).

3.3. The data set

The period of measurement started in September 2002 and finished in August 2003. The rate of operation over this period was 72%. The continuous hourly measurement of 53 VOC during one year corresponds to nearly 330 000 data.
We also collected meteorological data : temperature, wind direction and wind speed. These data were provided by OPAL'AIR, the air quality French network for northern France.
This amount of data has been managed by a ACCESS base which permits to select relevant data thanks to "requests".

© 2008 Tous droits réservés.

4. VOC ambient concentrations in Dunkerque

4.1. Ambient concentrations in Dunkerque

Table 5 shows the ambient concentrations measured in Dunkerque. The first column presents the annual mean concentration for each compound. The second and the third ones respectively give the maximal and the minimal hourly concentration for the measurement period. The fourth one indicates median.

4.2. Local observations

Figure 3 presents the rose diagram of wind directions during the measurement period (one year).
The most frequent wind directions are the ones coming from south and south-west with 37.2 % of the measurement period. Winds coming from east are also frequent with 12.5 % of the period, like those from north-east with 11.7 % of the period. Winds coming from north are rare.
As we already noticed the most important industrial VOC emitters are gathered between west and north-east, consequently the influence of industrial emissions could be difficult to highlight in the continuation of this study. Anyway this first information appears essential for the following data analyses and its interpretation.

4.3. Comparison of ambient concentrations with other studies

Comparison with French studies

Our laboratory, through its activities in the framework of the central laboratory of air quality monitoring has several VOC data set collected in different French towns. 7 data sets (Lille-Liberté, Lille-Fives, Strasbourg, Marseille, Douai, Grenoble, Paris) consist in hourly continuous measurements in on-line mode. 3 others sites (Tradière, Peyrusse, Donon), which are rural ones, have constituted thanks to canister twice-weekly sampling and differed analysis at laboratory.
The qualification of the site, the sampling period and the mean concentration for each compound are presented on Figure 4 for the 10 sites cited previously and Dunkerque.
First, the hierarchical distribution is globally respected for the majority of compounds in all the urban and sub urban sites. That reflects the homogeneous behaviour of VOC whatever the site, sources and sinks being identical in urban areas. Indeed, concentrations follow the same hierarchisation. The highest concentrations are recorded in Lille-Liberté (traffic site) and in Marseille (urban site, but close to traffic sources). Slightly below we can find the concentrations of all the urban sites (Paris, Lille-Fives, Dunkerque), then come the ones of sub urban sites (Douai, Strasbourg). The lowest concentrations are recorded in rural sites.

© 2008 Tous droits réservés.

Dunkerque mean concentrations are situated around other urban and sub urban site concentrations, demonstrating that industrial emissions around the receptor site have none influence on mean concentrations, and consequently effective methodology will have to be developed to highlight the influence of these specific sources.

Comparison with studies from the whole world

A comparison of ambient VOC levels measured in Dunkerque and in France with the levels measured all over the world has been done. Figure 5 presents qualification of the site, the sampling period and the level concentrations for 13 compounds. Indeed, we focused the comparison on the major compounds because many studies do not measures 30 VOC.

3 types of site are compared on the Figure 5: (1) 4 sites under industrial influence called “Indus.” In the caption and represent with black full symbol on the graph, (2) 9 urban sites called “Urb.” in the caption and represent with an empty black symbol, (3) 6 rural sites called “Rural” in the caption and represent by a grey symbol on the graph.

Globally, levels in rural areas are the lowest measured, whatever the site. In terms of mean levels measured, urban sites and sites under industrial influence seem to be mixed. The urban site of Porto Alegre, the urban site in Taïwan and the site under industrial influence in Edmonton present the highest levels. Dunkerque, as well as Milan or Helsinki, is among the lowest levels measured in urban sites.

Concerning, the sites under industrial influence, they do not present particularly high concentrations, whereas they would be supposed to be very high. Nevertheless, the studies concern long term measurements, consequently if the influence of industrials is punctual, then they will not influence annual mean values.

So, as already noticed previously effective methodology will have to be developed to highlight the influence of industrial sources on these sites.

Comparison with Borbon’s study in France (2003)

Dunkerque is an urban site under industrial influence. The study of Borbon (2003) contains 2 sites, Lille-Liberté which is a traffic site and Lille-Fives which is an urban site. So we decide to compare Dunkerque and Lille-Fives considering their mean and median. Finally, a comparison of the ratio median/mean has been retained to analyse the difference between the 2 sites.

Before analyse we can notice that a median/mean ratio smaller than another will imply a mean more distant from the median. Moreover high concentrations measured with a low frequency could explain such a case. Indeed, these values will have more influence on the mean than on the median.

Figure 6 shows the median/mean ratio for 24 compounds and 2 sites: Lille-Fives and Dunkerque. Two groups of compounds could be distinguish. The first group (points surrounded of a circle on Figure 6) contains 14 compounds and presents a median/mean ratio nearly equal in Lille-Fives and in

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Dunkerque, a ratio characterising urban areas. In the second group (surrounded of a rectangle on Figure 6), median/mean ratio is smaller in Dunkerque than in Lille-Fives. So for the Dunkerque area, high concentrations should be measured with a low frequency. As winds coming from industrial area are rare and industrial emissions are often strong, then industrial emissions could explain means distant from median. Consequently, compounds of the second have probably an industrial source in Dunkerque area. These compounds are mainly alkenes, and also pentane, isopentane and octane. The toluene presents another behaviour with a ratio median/mean smaller in Lille-Fives than in Dunkerque. It could be the result of an industrial source of toluene in Lille-Fives, which is probable since printing works have been localised around the receptor site of Lille-Fives (Borbon, 2003a).

Conclusion

First, the study area has been localised, and a map presenting its major industrial VOC emitters, as well as its urban areas and its road network has been established. It was noticed that most of the industrial sources are situated at the north and the west of the receptor site whereas urban and traffic sources are located at the south and est.

Secondly, a emission profile has been attributed to each activity present in the study area. 6 profiles (urban heating, solvent use, natural gas leakages, biogenic emissions, gasoline evaporation and vehicle exhaust) have been extracted from literature to characterize urban sources. Concerning industrial activities, 7 own profiles have been established via canister sampling around industrial plants. The following activities have been considered: hydrocarbon cracking, oil refinery, hydrocarbon storage, lubricant storage, lubricant refinery, surface treatment and metallurgy.

Finally a preliminary analysis of the data is proposed, in terms of means, medians, hourly maxima and minima, and a relevant comparison with VOC levels in France and in the world showed that means in sites under industrial sites do not differ of means in urban sites. So, effective methodology will have to be developed to highlight the influence of industrial sources on these sites.

References

Ashford N.A. and Miller C.S., Low-level chemical exposures: a challenge for science and policy, Environmental Science and Technology, 32, pp. 508A-509A, 1998.

Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T. et Galloo, J. C. (2004). "An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis", Analytical and Bioanalytical Chemistry 378, 1815-1827.

Barletta B., Meinardi S., Rowland S. et al.; Volatile organic compounds in 43 Chinese cities. Atmospheric Environment, vol. 39, pp.5979-5990, 2005.

© 2008 Tous droits réservés.

Barletta B., Meinardi S., Simpson I.J. et al.; Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan. Atmospheric Environment, vol. 36, pp.3429-3443, 2002.

Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M. et Galloo, J. C. (2003). "Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air - Part I: source identification", Atmospheric Environment 37, 4051-4064.

Brocco D., Fratarcangeli R., Lepore L. et al.; Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. Atmospheric Environment, 31, pp. 557-566, 1997.

CCFA, French committee of the car manufacturers, www.ccfa.fr

Cetin E., Odabasi M., Seyfioglu R.; Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. The Science of the Total Environment, vol. 312, pp. 103-112, 2003.

Cheng L., Fu L., Angle R.P. et al.; Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta. Atmospheric Environment, 31, pp. 239-246, 1997.

Colon M., Pleil J.D., Hatlage T.A. et al. ; Survey of volatile organic compounds associated with automoyive emissions in the urban airshed of Sao Paulo, Brazil. Atmospheric Environment, 35, pp. 4017-4031, 2001.

CUD, Urban community of Dunkerque, www.dunkerquegrandlittoral.org

Derwent R.G., Davies T.J., Delaney M. et al. ; Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C_2-C_8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. Atmospheric Environment, 34, pp. 297-312, 2000.

European standard 2002/3/CE of 12th February 2002 relative to ozone in ambient air, L 67/14-L 67/30, 2002.

Doskey, P. V., Fukui, Y., Sultan, M., Maghraby, A. et Taher, A. (1999). "Source profiles for Non-methane Organic Compounds in the atmosphere of Cairo, Egypt", J. Air & Waste Manage. Assoc., 49, 814-822.

Fontaine H., Volatile organic compounds in the exhaust gases of passenger cars: determination of representative emission profiles for different driving conditions, PhD thesis, University of Technology of Compiègne, Douai, France, 2000.

Fontaine, H. et Galloo, J. C., Volatile organic compound emission factors in the exhaust gases of light duty vehicles: uncertainty, influence of fuel formulation and new data, Final report PRIMAQUAL-PREDIT 1999, March 2002, Department of Chemistry and Environment, Ecole des Mines de Douai, Douai, France.

Fujita, E. M. (2001). "Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study", The Science of the Total Environment 276, 171-184.

Fujita, E. M., Watson, J. G., Chow, J. C. et Magliano, K. L. (1995). "Receptor model and emissions inventory source apportionments of non-methane organic gases in California's San Joaquin Valley and San Fransisco bay area", Atmospheric Environment 29 (21), 3019-3035.

© 2008 Tous droits réservés.

GENEMIS,(1994). Data base, Institute for Energy Economics and Rational Use of Energy, University of Stuttgart, Germany.

Hansen A.B., Palmgren F.; VOC air pollutants in Copenhagen. The Science of the Total Environment, 189/190, pp. 451-457, 1996.

Harley R.A., Hannigan M.P., Cass G.R., Respeciation of organic gas emissions and the detection of excess unburned gasoline in the atmosphere, Environmental Science and Technology, 26, pp. 2395-2408, 1992.

Hellén, H., Hakola, H. et Laurila, T. (2003). "Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60°N, 25°E) using chemical mass balance and Unmix multivariate receptor models", Atmospheric Environment 37, 1413-1424.

Jobson B.T., Berkowitz C.M., Kuster W.C. et al.; Hydrocarbon source signatures in Houston, Texas : Influence of the petrochemical industry. Journal of Geophysical Research, 111 D : Atmospheres, 109, 24, pp. 1-26, 2004.

Kourtidis K.A., Ziomas I.C., Rappenglueck B. et al., Evaporative traffic hydrocarbon emissions, traffic CO and speciated HC traffic emissions from the city of Athens. Atmospheric Environment, 33, pp. 3831-3842, 1999.

Lai C.H., Chen K.S., Ho Y.T., Chou M.S.; Characteristics of C2-C15 hydrocarbons in the air of urban Kaohsiung, Taiwan. Atmospheric Environment, 38, pp. 1997-2011, 2004.

Lai C.H., Chen K.S., Ho Y.T., Peng Y.P., Chou Y.M.; Receptor modelling of source contributions to atmospheric hydrocarbons in urban Kaohsiung, Taiwan. Atmospheric Environment, 39, pp. 4543-4559, 2005.

Latella A., Stani G., Cobelli L. et al., Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for sources apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003, Journal of Chromatography A, 1071, pp 29-39, 2005.

Lawrimore, J. H. et Aneja, V. P. (1997). "A chemical mass balance analysis of non methane hydrocarbon emissions in North Carolina", Chemosphere 35 (11), 2751-2765.

Lin T.-Y., Sree U., Tseng S.-H., Chiu K. H., Wu C.-H., Lo J.-G., (2004), Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan, Atmospheric Environment, 38(25), 4111-4122.

Liu C., Xu Z., Du Y., Guo H., Analyses of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China. Atmospheric Environment, 34, pp. 4459-4466, 2000.

Moschonas N. et Glavas S.; C_3-C_{10} hydrocarbons in the atmosphere of Athens, Greece. Atmospheric Environment, 30, pp. 2769-2772, 1996.

Muezzinoglu A., Odabasi M. et Onat L.; Volatile Organic Compounds in the air of Izmir, Turkey. Atmospheric Environment, 35, pp. 753-760, 2001.

Na K., Kim Y.P.; Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea. Atmospheric Environment, 35, pp. 2603-2614, 2001a.

© 2008 Tous droits réservés.

Na K., Kim Y.P., Moon K.C. et al.; Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea. Atmospheric Environment, 35, pp. 2747-2756, 2001b.

Na K., Kim Y.P., Moon K.C.; Seasonal variation of the C2-C9 hydrocarbons concentrations and compositions emitted from motor vehicles in a Seoul tunnel. Atmospheric Environment, 36, pp. 1969-1978, 2002.

NAEI, National Emission Inventory, "Speciation of the UK emissions of non-methane volatile organic compounds", Passant, R., (2002), www.aeat.co.uk/netcen/airqual

Paul J., Improved air quality on Turkish roads : fuels and exhaust treatment. Environmental Research Forum 7-8, 145-152, 1997.

Scheff, P. A. et Wadden, R. A. (1993). "Receptor modeling of volatile organic compounds. 1.Emissions inventory and validation", Environ. Sci. Technol. 27(4), 617-625.

Scheff, P. A., Wadden, R. A., Kenski, D. M., Chung, J. et Wolff, G. (1996). "Receptor Model Evaluation of the Southeast Michigan Ozone Study Ambient NMVOC Measurements", Air & Waste Management Association 46, 1048-1056.

Seinfeld J. H., Pandis S. N., (1997), Atmospheric chemistry and physics, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1326p

Singh H.B., Salas L., Viezee W., Sitton B. et al.; Measurements of volatile organics chemicals at selected sites in California. Atmospheric Environment, 26, pp. 2929-2946, 1992.

Srivastava A., Sengupta B., Dutta S.A., 2005, Source apportionment of ambient VOCs in Delhy City, Atmospheric environment, 343, 207-220.

Vega, E., Mugica, V., Carmaona, R. et Valencia, E. (2000). "Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the Chemical Mass Balance receptor model", Atmospheric Environment 34, 4121-4129.

© 2008 Tous droits réservés.

Tables and Figures

Table 1 : Source profiles of urban sources

urban sources	urban heating	solvent use	natural gas leakages	biogenic emissions	gasoline evaporation	vehicle exhaust
ethane	0.022	0.000	0.680	0.000	0.002	0.016
ethene	0.020	0.000	0.000	0.000	0.000	0.141
propane	0.135	0.000	0.170	0.000	0.034	0.001
propene	0.002	0.000	0.000	0.000	0.000	0.058
acetylene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.056
i-butane	0.003	0.000	0.040	0.000	0.101	0.006
n-butane	0.293	0.000	0.049	0.000	0.302	0.015
trans-2-butene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.014	0.007
1-butene	0.003	0.000	0.000	0.000	0.009	0.014
i-butene	0.002	0.000	0.000	0.000	0.004	0.000
cis-2-butene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.005
i-pentane	0.000	0.000	0.000	0.000	0.210	0.069
n-pentane	0.205	0.000	0.018	0.000	0.079	0.016
1,3-butadiene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.021
3-methyl-1-butene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.005	0.000
trans-2-pentene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.007
2-methyl-1-butene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.013	0.000
1-pentene	0.001	0.000	0.000	0.000	0.018	0.005
cis-2-pentene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.004
2,2-dimethylbutane	0.000	0.000	0.000	0.000	0.007	0.044
isoprene	0.000	0.000	0.000	1.000	0.001	0.004
cyclopentene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
2,3-dimethylbutane	0.000	0.000	0.002	0.000	0.009	0.007
2-methylpentane	0.000	0.000	0.006	0.000	0.031	0.016
3-methylpentane	0.000	0.000	0.004	0.000	0.018	0.005
1-hexene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001
n-hexane	0.029	0.081	0.009	0.000	0.014	0.005
methylcyclopentene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
benzene	0.149	0.001	0.012	0.000	0.012	0.059
cyclohexane	0.031	0.203	0.000	0.000	0.002	0.000
2-methylhexane	0.000	0.001	0.002	0.000	0.007	0.009
3-methylhexane	0.000	0.001	0.000	0.000	0.006	0.009
trichloroethene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
i-octane	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.006
n-heptane	0.011	0.013	0.004	0.000	0.003	0.008
methylcyclohexane	0.000	0.009	0.000	0.000	0.001	0.003
2,3,4-trimethylpentane	0.000	0.000	0.000	0.000	0.003	0.000
toluene	0.088	0.333	0.000	0.000	0.027	0.138
2-methylheptane	0.000	0.005	0.001	0.000	0.007	0.005
n-octane	0.000	0.012	0.002	0.000	0.001	0.004
tetrachloroethene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
ethylbenzene	0.000	0.030	0.000	0.000	0.002	0.028
m,p-xylene	0.002	0.073	0.001	0.000	0.011	0.081
styrene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.002	0.000
o-xylene	0.001	0.049	0.000	0.000	0.003	0.032
n-nonane	0.000	0.016	0.001	0.000	0.000	0.000
1,3-ethyltoluene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.024
1,4-ethyltoluene	0.000	0.024	0.000	0.000	0.000	0.010
1,3,5-trimethyl benzene	0.000	0.014	0.000	0.000	0.001	0.010
1,2,4-trimethyl benzene	0.000	0.039	0.000	0.000	0.003	0.035
n-decane	0.000	0.095	0.001	0.000	0.000	0.003
1,2,3-trimethyl benzene	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.009

© 2008 Tous droits réservés.

Table 2 : Distribution of the "travelling car park" in 2003

	% of vehicles		
type of vehicles	***total***	***non-catalysed***	***catalysed***
passenger car petrol	*37.4*	*14.6*	*22.8*
passenger car diesel	*43.3*	*23.8*	*19.5*
light commercial vehicles petrol	*1.9*	*0.7*	*1.2*
light commercial vehicles diesel	*17.3*	*9.5*	*7.8*

Table 4 : Comparison between our results and NAEI data for metallurgy profile

metallurgy profile			
	this study		NAEI*
	mass %	*SD (%)*	*mass %*
ethane	16.38	3.6	12.66
benzene	15.84	6.3	17.72
ethylene	14.96	6.6	13.92
toluene	8.57	2.6	7.59
propane	6.53	2.6	nd
m,p-xylene	4.09	1.2	5.06
i-pentane	3.73	2.9	nd
propene	3.54	1.5	nd
n-butane	3.26	1.7	nd
n-pentane	1.84	1.4	nd

nd : non determined

SD : standard deviation

* NAEI : NAtional Emissions Inventory

© 2008 Tous droits réservés.

Table 3 : Source profiles of industrial sources

sources	metallurgy	hydrocarbon cracking	oil refinery	hydrocarbon storage	lubricant storage	lubricant refinery	surface treatment
ethane	0,164	0,085	0,081	0,012	0,039	0,102	0,194
ethene	0,150	0,282	0,085	0,020	0,014	0,039	0,069
propane	0,065	0,043	0,040	0,029	0,061	0,199	0,171
propene	0,035	0,485	0,070	0,043	0,011	0,016	0,022
acetylene	0,011	0,002	0,003	0,004	0,002	0,007	0,036
i-butane	0,010	0,005	0,016	0,056	0,027	0,044	0,037
n-butane	0,033	0,010	0,025	0,077	0,093	0,045	0,063
trans-2-butene	0,002	0,001	0,004	0,014	0,002	0,002	0,000
1-butene	0,005	0,006	0,008	0,020	0,005	0,006	0,005
i-butene	0,007	0,002	0,005	0,005	0,004	0,007	0,006
cis-2-butene	0,002	0,001	0,005	0,011	0,002	0,002	0,000
i-pentane	0,037	0,008	0,099	0,215	0,064	0,052	0,046
n-pentane	0,018	0,008	0,071	0,169	0,092	0,039	0,027
1,3-butadiene	0,004	0,002	0,001	0,001	0,000	0,001	0,000
3-methyl-1-butene	0,000	0,000	0,003	0,001	0,001	0,000	0,000
trans-2-pentene	0,001	0,000	0,008	0,004	0,002	0,002	0,000
2-methyl-1-butene	0,002	0,000	0,007	0,004	0,002	0,002	0,000
1-pentene	0,002	0,000	0,009	0,003	0,003	0,003	0,000
cis-2-pentene	0,001	0,000	0,005	0,002	0,001	0,000	0,000
2,2-dimethylbutane	0,010	0,001	0,021	0,041	0,002	0,006	0,007
isoprene	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	0,002	0,007
cyclopentene	0,001	0,000	0,001	0,001	0,003	0,002	0,000
2,3-dimethylbutane	0,003	0,001	0,016	0,022	0,013	0,012	0,005
2-methylpentane	0,009	0,005	0,047	0,042	0,031	0,030	0,015
3-methylpentane	0,010	0,002	0,026	0,021	0,029	0,016	0,008
1-hexene	0,002	0,001	0,003	0,002	0,004	0,003	0,000
n-hexane	0,009	0,007	0,041	0,035	0,080	0,029	0,012
methylcyclopentene	0,001	0,000	0,002	0,000	0,001	0,000	0,000
benzene	0,158	0,008	0,027	0,026	0,012	0,022	0,043
cyclohexane	0,014	0,002	0,024	0,016	0,019	0,015	0,003
2-methylhexane	0,003	0,001	0,011	0,006	0,022	0,011	0,002
3-methylhexane	0,005	0,001	0,011	0,007	0,021	0,009	0,006
trichloroethene	0,000	0,000	0,006	0,000	0,000	0,000	0,000
i-octane	0,002	0,002	0,004	0,002	0,015	0,026	0,001
n-heptane	0,006	0,001	0,017	0,007	0,066	0,031	0,004
methylcyclohexane	0,006	0,001	0,032	0,008	0,038	0,013	0,004
2,3,4-trimethylpentane	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
toluene	0,086	0,009	0,043	0,028	0,029	0,053	0,086
2-methylheptane	0,000	0,000	0,004	0,002	0,023	0,005	0,000
n-octane	0,004	0,001	0,013	0,004	0,046	0,015	0,002
tetrachloroethene	0,001	0,000	0,005	0,001	0,006	0,017	0,001
ethylbenzene	0,013	0,002	0,009	0,005	0,007	0,009	0,013
m,p-xylene	0,041	0,005	0,029	0,013	0,026	0,033	0,026
styrene	0,006	0,001	0,001	0,000	0,002	0,006	0,008
o-xylene	0,013	0,002	0,012	0,005	0,013	0,014	0,016
n-nonane	0,004	0,001	0,014	0,002	0,028	0,015	0,003
1,3-ethyltoluene	0,004	0,001	0,007	0,002	0,005	0,005	0,006
1,4-ethyltoluene	0,002	0,001	0,004	0,001	0,002	0,002	0,005
1,3,5-trimethyl benzene	0,004	0,000	0,004	0,001	0,005	0,004	0,002
1,2,4-trimethyl benzene	0,007	0,001	0,009	0,003	0,006	0,008	0,017
n-decane	0,003	0,002	0,008	0,003	0,017	0,014	0,011
1,2,3-trimethyl benzene	0,003	0,001	0,004	0,001	0,005	0,006	0,013

© 2008 Tous droits réservés.

Table 5 : Ambient concentrations measured in Dunkerque

	Dunkerque urban sept 2002-august 2003			
	MEAN	MAX	MIN	MEDIAN
ethane	4.40	243	0.07	3.48
propane	2.28	112	0.03	1.64
ethylene	3.06	231	0.02	1.49
toluene	1.06	31.0	0.06	0.78
butane	1.03	55.2	0.01	0.72
acetylene	0.87	33.9	0.03	0.65
isopentane	0.94	36.9	0.02	0.57
isobutane	0.68	15.9	0.03	0.46
benzene	0.53	23.2	0.06	0.39
m+p xylene	0.53	18.9	0.01	0.38
propene	1.07	104	0.01	0.36
pentane	0.53	41.4	0.02	0.26
o xylene	0.20	6.97	0.01	0.15
2-methylpentane	0.23	17.8	0.01	0.14
ethylbenzene	0.17	5.68	0.01	0.12
isobutene	0.16	4.06	0.01	0.12
hexane	0.22	18.8	0.01	0.12
2-methylhexane	0.13	2.21	0.01	0.11
1,2,4 trimethyl benzene	0.14	4.15	0.01	0.10
2,3-dimethylbutane	0.14	7.41	0.01	0.08
3-methylpentane	0.13	10.7	0.01	0.08
1,3-ethyltoluene	0.09	3.67	0.01	0.07
heptane	0.11	5.17	0.01	0.07
1-butene	0.20	20.1	0.01	0.07
2,2-dimethylbutane	0.14	20.1	0.01	0.06
3-methylhexane	0.08	1.79	0.01	0.06
1,4-ethyltoluene	0.06	3.57	0.01	0.05
1,2,3 trimethyl benzene	0.07	3.62	0.01	0.05
cyclohexane	0.10	17.4	0.01	0.05
methylcyclohexane	0.07	2.92	0.01	0.04
decane	0.06	1.18	0.01	0.04
2-methyl-1-butene	0.07	2.42	0.01	0.04
methylcyclopentene	0.04	0.81	0.01	0.04
trans-2-butene	0.08	3.39	0.01	0.04
nonane	0.05	0.79	0.01	0.04
1,3,5 trimethyl benzene	0.05	1.32	0.01	0.04
isooctane	0.05	1.03	0.01	0.03
octane	0.05	1.37	0.01	0.03
cis-2-butene	0.07	2.80	0.01	0.03
1,3-butadiene	0.06	3.53	0.01	0.03
cyclopentene	0.03	0.47	0.01	0.03
trans-2-pentene	0.04	1.48	0.01	0.03
tetrachloroetylene	0.04	0.73	0.03	0.03
1-pentene	0.03	0.79	0.01	0.02
styrene	0.04	5.10	0.01	0.02
2 methylheptane	0.03	0.90	0.01	0.02
isoprene	0.04	2.30	0.01	0.02
1-hexene	0.03	0.88	0.01	0.01
234 trimethylpentane	0.02	0.65	0.01	0.01
3-methyl-1-butene	0.01	1.60	0.01	0.01
cis-2-pentene	0.02	0.73	0.01	0.01

© 2008 Tous droits réservés.

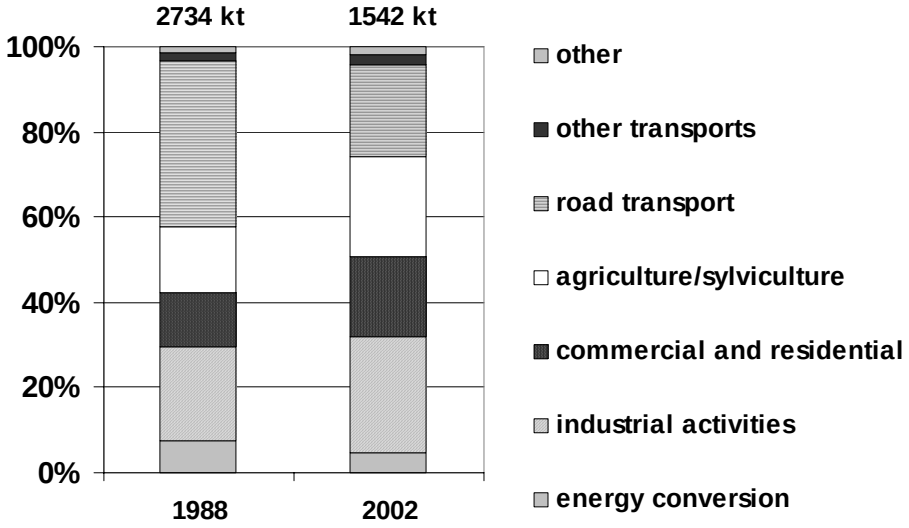


Figure 1 : Evolution of VOC emissions between 1998 and 2002

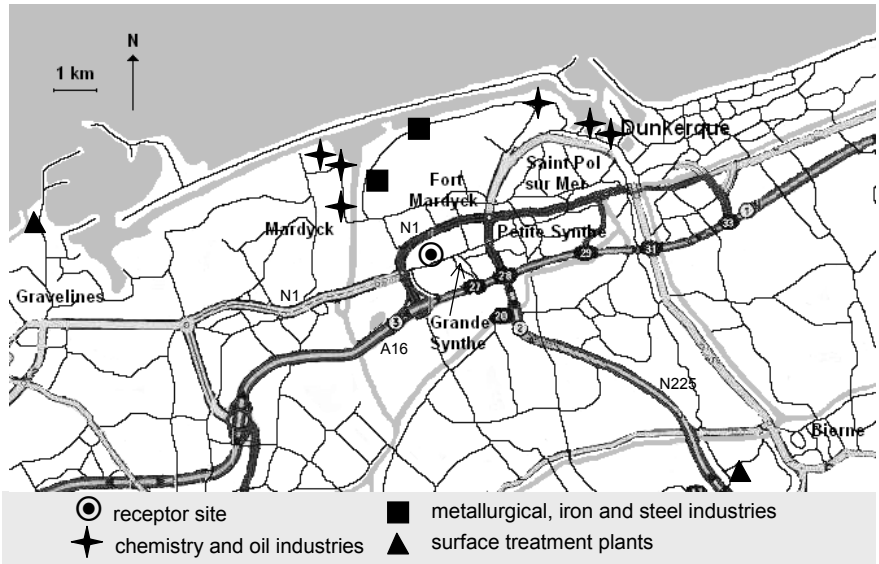


Figure 2 : Receptor site and source location

© 2008 Tous droits réservés.

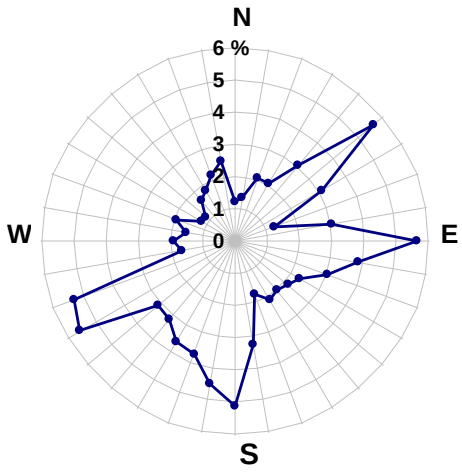


Figure 3 : Rose diagram of wind direction during the measurement period (in %)

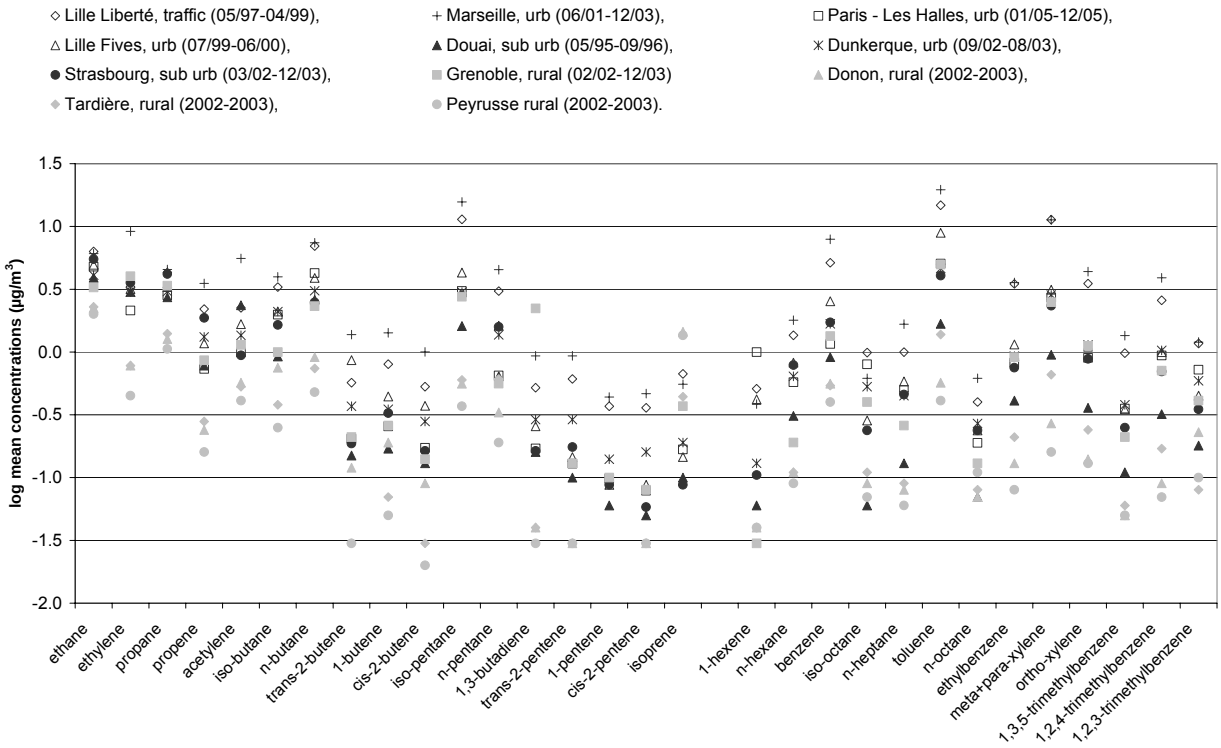


Figure 4 : Ambient VOC levels in different French sites

© 2008 Tous droits réservés.

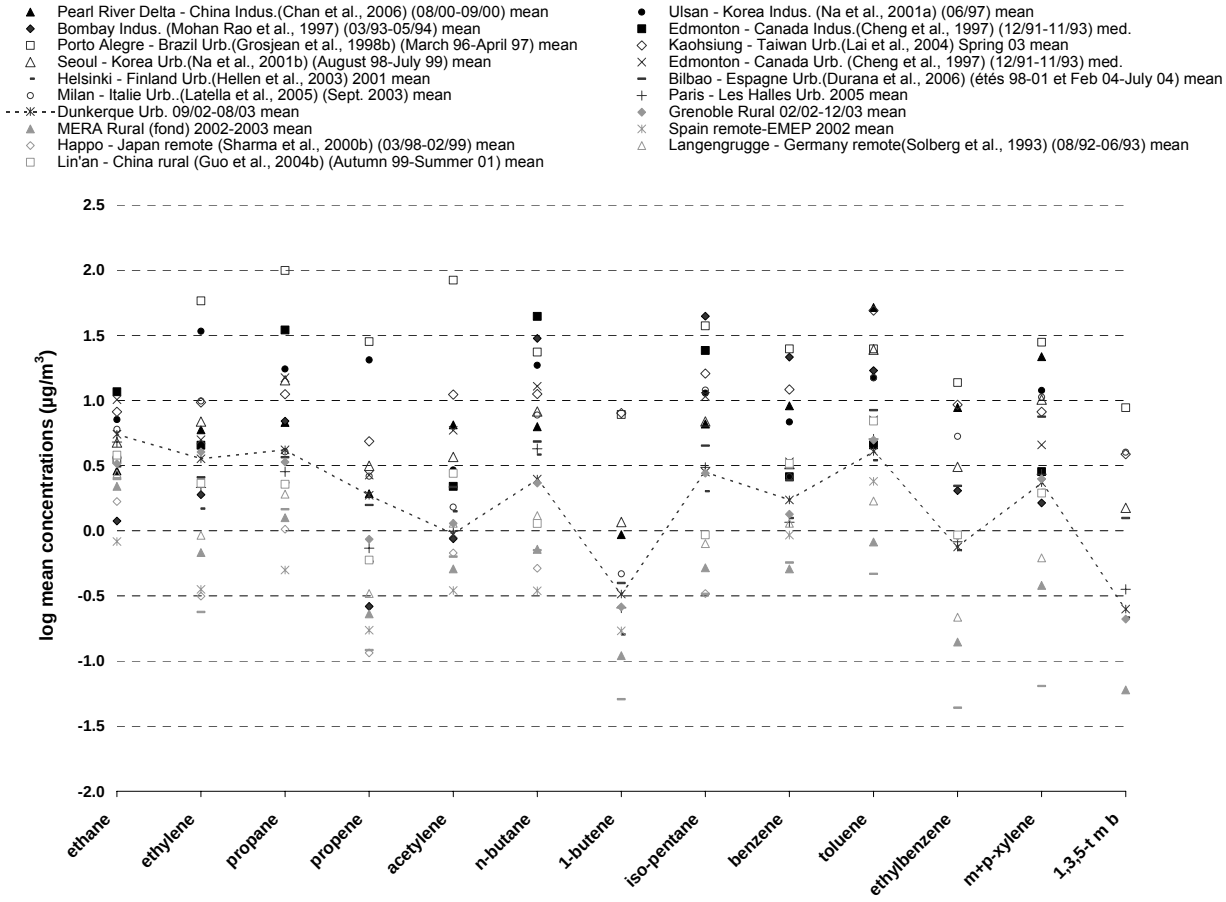


Figure 5 : Ambient VOC levels in different sites over the world

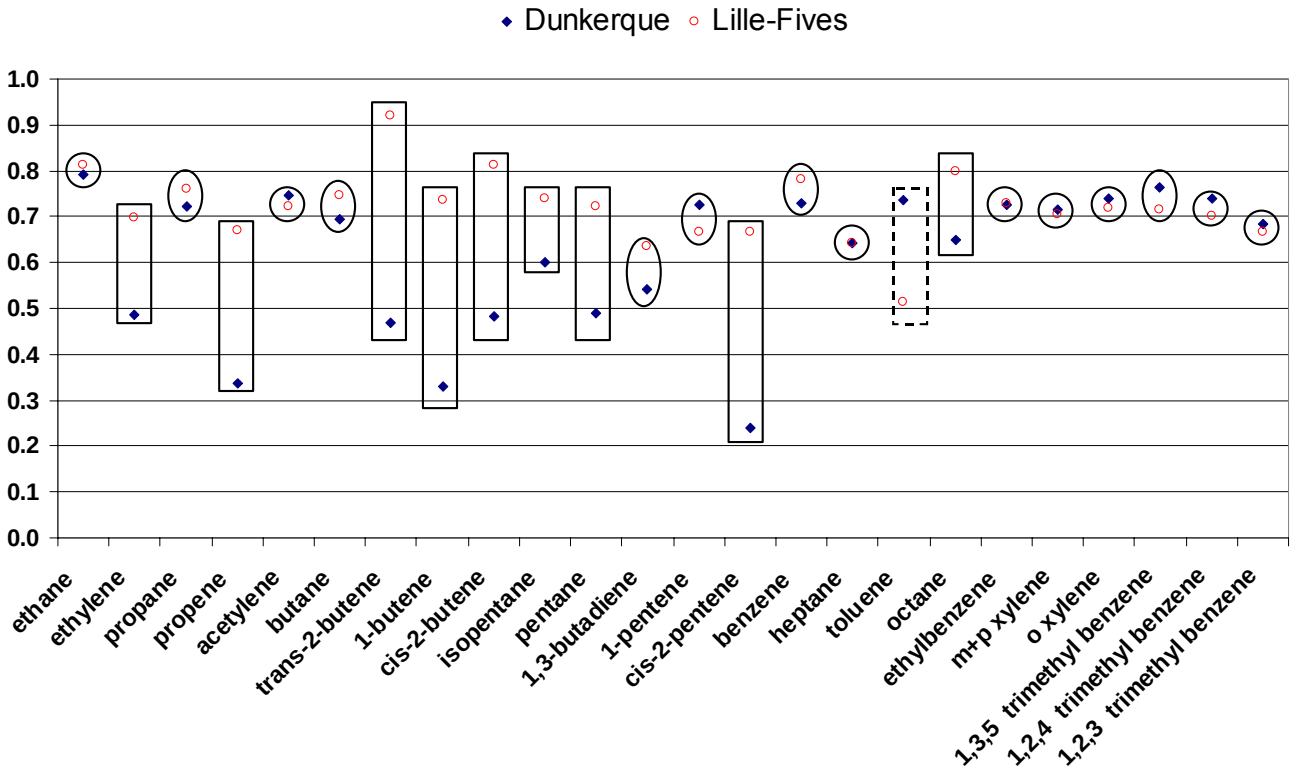


Figure 6 : Median/mean ratios in Dunkerque and Lille-Fives for some compounds

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

PUBLICATION N°7

Parue dans "TALANTA", 2004

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Talanta 65 (2005) 1233–1240
Talanta
www.elsevier.com/locate/talanta

Dependence on sampling rates of Radiello® diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time

Anne Pennequin-Cardinal[a,*], Hervé Plaisance[a], Nadine Locoge[a], Olivier Ramalho[b], Séverine Kirchner[b], Jean-Claude Galloo[a]

[a] *Ecole des Mines de Douai, LCSQA, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul, BP 838, 59508 Douai, France*
[b] *Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, Marne la Vallée, France*

Received 7 June 2004; received in revised form 23 August 2004; accepted 26 August 2004
Available online 27 September 2004

Abstract

Radiello® diffusive samplers filled with a thermally desorbable adsorbent (graphitised charcoal Carbograph 4) have been tested for the monitoring of BTEX. The sampling rates have been estimated under various controlled atmospheres in order to evaluate the effects of two factors (exposure time, concentration levels and their interaction) on the performances of the Radiello® sampler. Experiments have been carried out under various atmospheres in exposure chamber. A total of 174 Radiello® samplers were exposed while varying two conditions: exposure time (1, 3, 7 and 14 days) and BTEX concentrations (low, medium and high levels). The results show that the sampling rates of benzene and toluene decrease for exposure of 14 days and especially for high concentration levels: decrease of 30% at 10 $\mu g\,m^{-3}$ for benzene and 14% at 30 $\mu g\,m^{-3}$ for toluene.

To try to explain the variations of these sampling rates, the breakthrough volumes (V_B) of BTEX on Carbograph 4 have been determined at different temperature and concentration conditions in order to evaluate the Langmuir parameters and their adsorption enthalpy ($-\Delta H_{ads}$) using the Van't Hoff equation. With regard to these adsorption characteristics, the dependence of sampling rates with concentration level and exposure time were analysed and discussed.
© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Diffusive sampler; BTEX; Sampling rate; Breakthrough volume

1. Introduction

Volatile organic compounds (VOC) are ubiquitous in air. We breathe an air volume containing a multitude of components that can cause a variety of adverse health effects. Among these pollutants, aromatic hydrocarbons, BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes), are particularly abundant in indoor environment [1–3] and one of them (benzene) is suspected to be carcinogenic [4,5]. The BTEX sources are very diverse and the contents of these compounds vary a lot according to the environment, whether indoor or outdoor. Thus vehicular exhausts and industrial emissions are considered to be the major sources of ambient and indoor BTEX [6–8]. Occasionally, consumer product emissions and tobacco smoke, but also construction materials, heating, solvents and adhesives may increase BTEX concentrations in indoor environments [9].

In this context, a simple method of measurement could be interesting to investigate many places. This approach can be overcome by the use of diffusive sampling methods because of their simplicity of implementation [10–12]. Indeed, a method that is already fully used for ambient air monitoring of benzene [13] in several countries is to sample by using diffusive Radiello® samplers [14]. This sampler is a cartridge containing a graphitised charcoal inserted in a diffusive body. The cartridge is thermally desorbed and analysed by gas chromatography.

* Corresponding author. Tel.: +33 3 27 71 26 55; fax: +33 3 27 71 29 14.
E-mail address: cardinal@ensm-douai.fr (A. Pennequin-Cardinal).

0039-9140/$ – see front matter © 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.
doi:10.1016/j.talanta.2004.08.049

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

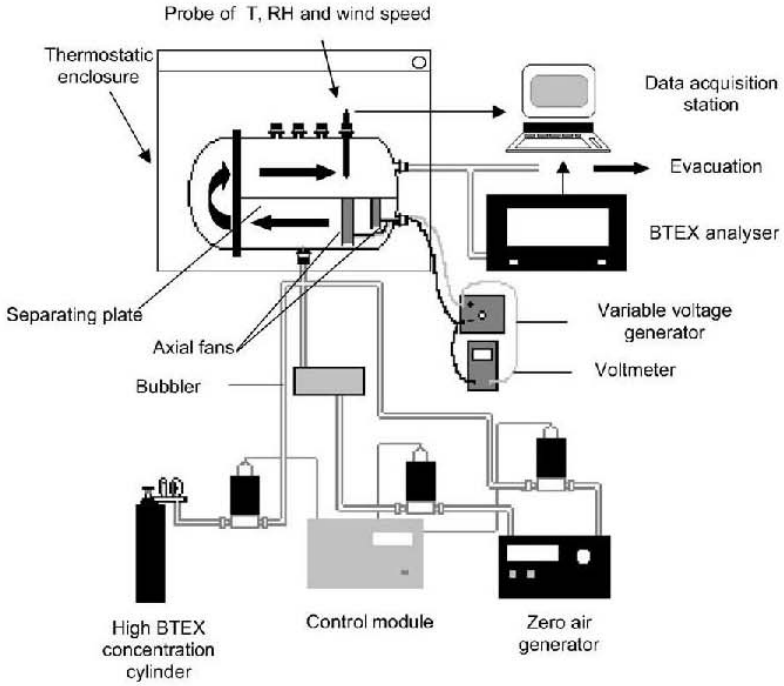


Fig. 1. Schema of the exposure chamber system.

In order to use Radiello® diffusive sampler to assess ambient or indoor air concentrations of these pollutants, several parameters must first be known: individual sampling rate and the respective dependence according to the exposure time and the concentration level. In this work, 174 samplers have been exposed to three concentration levels (low, medium and high) and for four durations (1, 3, 7 and 14 days).

To complete sampler experiments, the adsorbent characteristics were evaluated. In these topics, some adsorption properties (surface area, adsorption enthalpies, Langmuir parameters) were determined and discussed as regard to experiment results found in the exposure chamber.

2. Experimental

2.1. Diffusive samplers

BTEX are collected in Radiello® diffusive sampler, patented by the Foundation *Salvatore Maugeri* (FSM). The BTEX sampler consists of an adsorbent cartridge inserted in a microporous polyethylene membrane (code 120-2). The surface of diffusion is a 50 mm length microporous cylinder, with an external diameter of 16 and 5 mm thick. The stainless steel adsorbing cartridge is 60 mm long, 4.8 mm in diameter, filled with 300 mg of 40–60 mesh Carbograph 4 (a graphitised charcoal). The compounds diffuse through the membrane towards the cartridge where there are adsorbed by Carbograph 4. As the diffusion is parallel to the cartridge radius, the device has been called a radial diffusive sampler. During measurement, the membrane is fixed onto a triangular polycarbonate supporting plate.

The adsorption suitability for a passive sampling of VOCs with thermal desorption is directly related to the physical characteristics of sorbent, i.e. its surface area and the microporous volume. The higher the specific area of an adsorbent is, the better its adsorption capacity [15]. The higher the microporous volume of adsorbent material, the more difficult it will be for the compounds retained on the sampler to be entirely desorbed [15]. To correctly evaluate the surface area and the microporous volume of Carbograph 4, the surface characterization method using BET (Brunauer, Emmet and Teller) plots was employed. Table 1 compares the surface area and the microporous volume of Carbogaph 4 with those of several other adsorbents [15,16]. Carbograph 4 seems to be a good compromise for the thermal desorption because it provides a high surface area and a low microporous volume.

After exposure, the BTEX concentrations can be calculated by applying Fick's first law from the pollutant masses

Table 1
BET surface areas and total microporous volume of few adsorbents [15,16]

Adsorbent	S_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	V_{micro} ($mL\ g^{-1}$)
Tenax TA	26	6.7
Active charcoal	1250	341
Carbograph 1 g	76	0.7
Carbograph 4 g	129	0.5

© 2008 Tous droits réservés.

Table 2
Values of different concentrations ($\mu g\,m^{-3}$) of BTEX tested in the exposure chamber

	0.4 LV	1 LV	2 LV
Benzene	2	5	10
Toluene	6	15	30
Ethylbenzene	1.3	3.5	7.5
m/p-xylene	3	7	15
o-xylene	1.7	4	9

retained on the cartridge [17,18]:

$$C = \frac{m_d - m_b}{d \times SR \times t} \quad (1)$$

where m_d is the adsorbed mass of compound (μg) sampled during the time t (min) under the concentration in air C ($\mu g\,m^{-3}$), d is the desorption efficiency, m_b the mass of compound (μg) on a non-exposed cartridge (a blank) and SR is the sampling rate of the compounds ($m^3\,min^{-1}$).

2.2. Exposure chamber

For validation, sets of Radiello® diffusive samplers were placed in a dynamic chamber, which allowed pollutants concentration, temperature, humidity and wind velocity to be controlled. The exposure system is presented in Fig. 1. It consisted of a glass cylinder with a capacity of 35 L (length: 50 cm and diameter: 30 cm). The pollutants were generated from a dilution of high BTEX concentrations (10.6 ppm of benzene, 31.5 ppm of toluene, 5.1 ppm of ethylbenzene, 10.2 ppm of *m/p*-xylene and 6 ppm of *o*-xylene) contained in a cylinder. For the tests in the exposure chamber, three concentration levels have been tested. The medium value is taken as the limit value (LV), i.e. 5 $\mu g\,m^{-3}$ for benzene. For the other compounds, the ratios encountered in ambient air have been considered. The values of the different concentrations tested in the exposure chamber are presented in Table 2. In order to neglect the BTEX masses retained on the Radiello® sampler compared to the ambient masses in the exposure chamber, the air zero flows are raised, about 14 L min^{-1}. To obtain the concentrations presented in Table 2, the dilution of BTEX cylinder was between 3000 and 16,000. Two bubblers supplied with air zero were used to regulate humidity in the exposure chamber at 50%. Wind velocity was controlled by three fans installed inside the chamber and was regulated at 0.5 $m\,s^{-1}$. The exposure chamber was placed in a thermostatic enclosure maintaining a constant temperature at 20 °C for the tests.

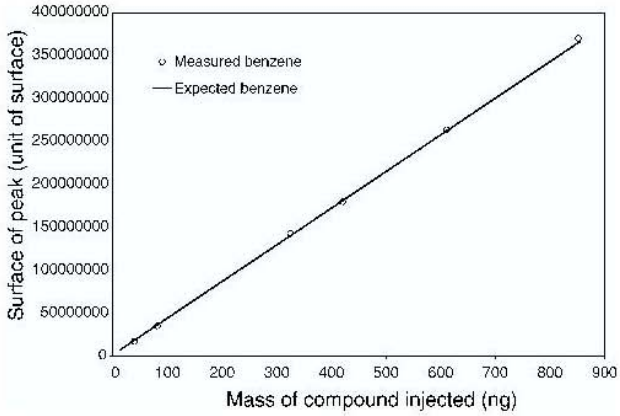


Fig. 2. Recovery rate of doped benzene on Radiello® cartridges.

The ambient conditions in the exposure chamber were continuously monitored and recovered by means of temperature, humidity and wind velocity multifunction probe (Testo). The BTEX concentrations were continuously measured at the exit of the chamber by a BTEX analyser (VOC 71M Environment SA). This analyser was beforehand frequently and calibrated from a cylinder having high concentration in BTEX. This cylinder was certified at the laboratory by using a reference GC-FID (VOC-AIR Chrompack system) calibrated with a diluted reference propane standard COFRAC. The answer of a FID detector is linked to the effective carbon number (ECN) in the molecule [19], and thus the response coefficient k_i of each compound i can be calculated from the response coefficient of propane, the ECN of propane and the compound i.

2.3. Analysis

The cartridges of Radiello® sampler were analysed with the Perkin Elmer automated thermal desorber ATD 400 associated with a gas chromatograph coupled with a flame ionisation detector (FID). Analytical conditions are given in Table 3. Before each analysis series, successive calibrations were carried out from doped cartridges. To do so, a standard solution of benzene, toluene, ethylbenzene and xylenes (BTEX) were prepared in methanol. Different dilutions of this solution were vaporised by a heated injector (250 °C) and adsorbed with a carrier gas from the vapour phase on Radiello® cartridges. Masses measured from these doped cartridges (values measured) are compared with those obtained

Table 3
Analytical conditions of ATD 400–GC MS

ATD 400	Autosystem GC
Cold trap: Carbopack B + Carbosieve III	Carrier gas: Helium (column flow: 1.25 mL min^{-1})
Desorption temperature: 290 °C	Column: CP-Sil 8 CB 50 m × 0.32 mm × 0.25 μm
Desorption time: 10 min	Column temperature program: 10 min at 35 °C; 5 °C min^{-1} to 140 °C; 15 °C min^{-1} to 250 °C; 3 min at 250 °C
Trap temperature: 10–290 °C	Detector: FID, 250 °C
Split flow: 10 mL min^{-1}	

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Table 4
BTEX recovery rates (%) on Carbograph 4

Compound	Recovery rate (mean ± SD)
Benzene	101 ± 3
Toluene	99 ± 4
Ethylbenzene	98 ± 4
m/p-xylene	97 ± 3
o-xylene	97 ± 4

by directly injecting the same solutions into the chromatograph injector (values expected). For the two methods, the analysis was made with the same split flow, which is presented in Table 3. Results are shown for benzene in Fig. 2. The recovery is the ratio between values measured and values expected. In Fig. 2, it can be seen that a linear and quasi 100% recovery rate was obtained for this compound at these concentrations. Table 4 gathers the values of BTEX recovery rate. The results are close to 100% recovery rate; the techniques of doping are thus validated and the thermal desorption is thus considered nearly whole.

3. Results and discussion

3.1. Determination of the blank value and detection limits

To determine blank values, batches of unexposed samplers (seven cartridges) were analysed 1 day after conditioning and 28 days after, with storage at 4 °C. As there is no significant difference between the two storage durations, the mean blank values are used to be subtracted from the sampler mass in order to determine experimental sampling rates, for the exposed samplers.

The detection limits for a compound is defined as three times the standard deviation of blank values. The results of the detection limits obtained for BTEX Radiello® sampler from supplier's sampling rates are gathered in Table 5. The detection limits are relatively weak (0.03 $\mu g\,m^{-3}$ of benzene for 7 days exposure), which will allow precise analysis even in the range of background concentrations of BTEX. Indeed, its values represent only 1.5% of the weakest concentrations imposed in exposure chamber (2 $\mu g\,m^{-3}$ of benzene).

Table 5
Average blank values (ng) and deviation standard of BTEX Detection limits ($\mu g\,m^{-3}$) of the BTEX Radiello® sampler for 1 and 7 days sampling

Compound	Average blank value ± standard deviation	Detection limit for 1 day sampling	Detection limit for 7 days sampling
Benzene	5.2 ± 2.5	0.2	0.03
Toluene	2.8 ± 1.4	0.1	0.01
Ethylbenzene	1.7 ± 3.5	0.3	0.04
m/p-xylene	2.5 ± 2.2	0.2	0.02
o-xylene	1.6 ± 2.9	0.2	0.03

Table 6
Range of BTEX concentrations ($\mu g\,m^{-3}$) Comparison between experimental and supplier's (FSM) sampling rates (SR) ($cm^3\,min^{-1}$)

Compound	Range of BTEX concentrations	Experimental SR ± standard deviation	SR given by the constructor
Benzene	1.9–10.5	27.9 ± 2.3	27.8
Toluene	6.9–39.3	28.1 ± 1.8	30
Ethylbenzene	1.2–7.7	24.9 ± 2.4	25.7
m/p-xylene	2.6–15.9	22.0 ± 2.3	26.6
o-xylene	1.4–9.6	22.3 ± 2.2	24.6

3.2. Determination of BTEX sampling rates

To estimate the BTEX sampling rates, sets of six diffusive samplers were exposed under the standard conditions: relative humidity = 50% ± 3%, temperature = 20 °C ± 2 °C, wind velocity = 0.5 $m\,s^{-1}$ ± 0.1 $m\,s^{-1}$ for 7 days and 1 LV. One unexposed sampler is analysed before each analysis series to check the conditioning system and the analysis. Table 6 gives the sampling rates found in these tests in exposure chamber and those given by Foundation Salvatore Maugeri (FSM). On the one hand, for benzene, toluene and ethylbenzene, values found in exposure chamber are close to those given by the supplier. On the other hand, for xylenes, experimental values are weaker of roughly 10–20% compared to the values indicated by FSM.

3.3. Influence of exposure time and concentration levels on sampling rates

In these tests, 174 diffusion samplers were exposed under various combined conditions of time exposure and concentration levels to estimate the single effect of each factor and their interaction on the sampling rates. The following concentration levels and exposure times have been combined:

- exposure time: 1, 3, 7 and 14 days;
- concentration level: 0.4, 1 and 2 LV.

All the other parameters are fixed for the whole of the tests:

- relative humidity: 50% ± 3%;
- temperature: 20 °C ± 2 °C;
- wind speed: 0.5 $m\,s^{-1}$ ± 0.1 $m\,s^{-1}$.

For each combination (exposure time and concentration), two sets of six samplers and one blank were exposed in exposure chamber. The statistical analysis is performed on the variation of sampling rate (noted V_{SR}) with regard to the value found under the standard conditions. Figs. 3 and 4 present the response surface of benzene and toluene, respectively, obtained by fitting the experimental V_{SR} values according to the method proposed by Marquardt [20]. For benzene, sampling rate strongly decreases for long time exposure, particularly with high concentration: decrease of roughly 9% for 14 days at 2 $\mu g\,m^{-3}$ of benzene and of 31% for 14 days at 10 $\mu g\,m^{-3}$ of benzene. For toluene, the sampling rate decreases of roughly 14% for 14 days at 35 $\mu g\,m^{-3}$.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

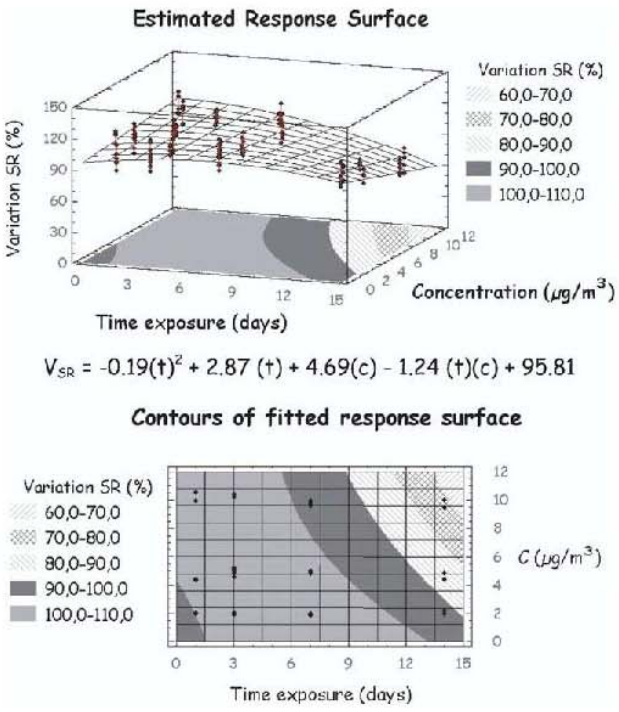


Fig. 3. Variation of sampling rate (noted SR) of benzene (%) vs. exposure time (days) and benzene concentration ($\mu g\,m^{-3}$) with the fitted response surface.

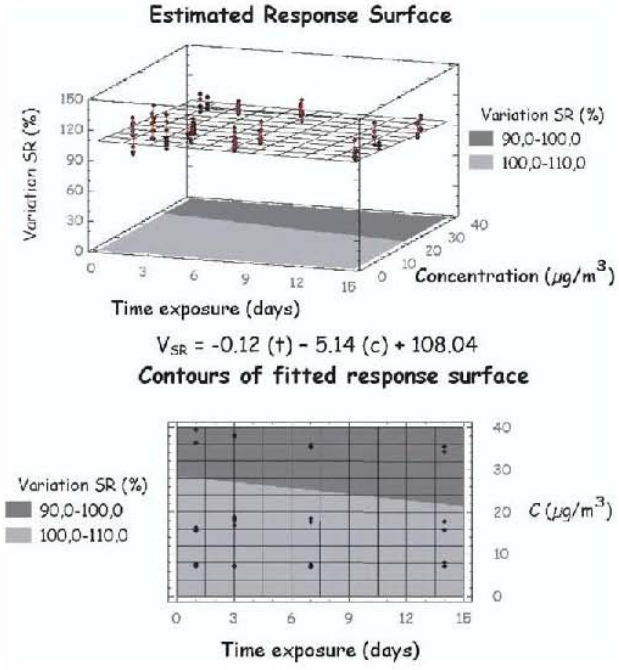


Fig. 4. Variation of sampling rate (noted SR) of toluene (%) vs. exposure time (days) and toluene concentration ($\mu g\,m^{-3}$) with the fitted response surface.

Otherwise, for ethylbenzene and xylenes, the deviations of sampling rates due to time exposure and concentration level remain weak (<5%). For all of the compounds, the increase of the concentration involves a weak decrease of the sampling rates.

Up to 7 days, the parameters weakly influence the sampling rates. Beyond (for exposure of 14 days), the passive sampler cannot be used anymore with a single value of sampling rate for benzene. In these conditions, the modelling obtained previously can be used to determine the sampling rate values adapted to various sites.

The decrease of the sampling rate of benzene seems to be related to the desorption of a part of molecules during the sampling. In previous works [21,22], similar studies on Perkin Elmer sampler with three different adsorbents (Tenax TA, Carbograph TD-1 and Chromosorb 106) showed that the sampling rate of benzene decreased exponentially with exposure dose. These decreases (from 10 to 15% for 14 days of exposure at 0.4 LV) are higher than the one of Radiello® sampler. This is explained by the fact that, the higher the ratio of sampling rate on sampling surface, the more quickly this phenomenon of sampling rate decrease will appear. However, Carbograph 4 has a high specific area and the Radiello® sampler a high sampling surface because of its geometry. The decrease of Radiello® sampling rate thus appears at higher doses than for Perkin Elmer sampler.

3.4. Breakthrough volumes

This phenomenon of sampling rate decrease could be due to a deficit of adsorption capacity of benzene on Carbograph 4. In order to check this assumption, the breakthrough volumes were determined. The breakthrough volume (V_B) can be defined as the volume of a gaseous sample that passes through an adsorbent bed before eluting a given fraction of the analyte from this adsorbent [23,24]. Different breakthrough volumes of a cartridge filled with 0.35 g of Carbograph 4 have been measured in accordance with temperature and concentration to determine the Langmuir adsorption parameters and the enthalpies of adsorption. Fig. 5 shows the experimental system setup used for the determination of V_B. Breakthrough volumes were measured by analysing continuously the BTEX concentration at the exit of the cartridge. The system was placed in a thermostatic enclosure, which allows maintaining the temperature constant during the determination of breakthrough volumes.

3.4.1. Determination of Langmuir parameters

The Langmuir model is based on several assumptions:

- maximum adsorption corresponds to the formation of a monolayer of molecules on a plane surface;
- the adsorption sites are equivalent and independent the ones of the others.

© 2008 Tous droits réservés.

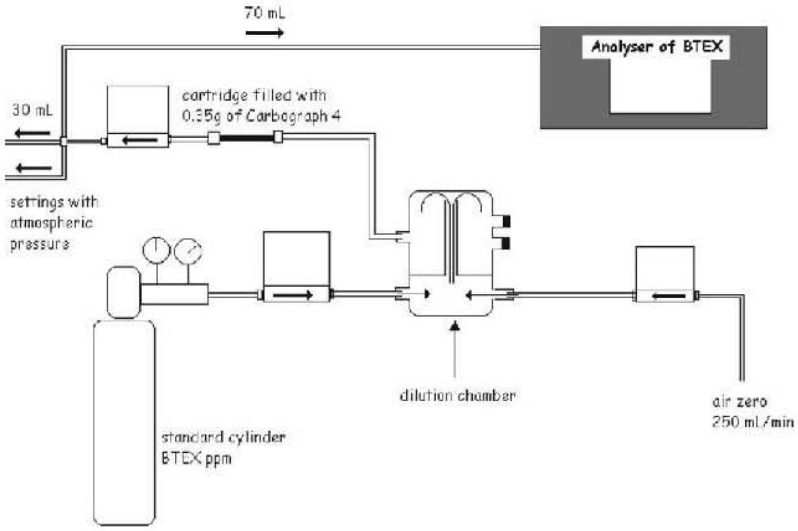


Fig. 5. Experimental setup for the determination of V_B.

It can be expressed as a linear equation relating V_B to the adsorption parameters b and m_{max} as:

$$\frac{1}{V_B} = \frac{1}{b \times m_{max}} + \frac{c}{m_{max}} \quad (2)$$

where b ($m^3\,mg^{-1}$) is the distribution coefficient which is defined kinetically as the ratio of the adsorption rate constant k_{ads} on the desorption rate constant k_{des}, c ($mg\,m^{-3}$) is the adsorptive concentration in air, m_{max} ($mg\,g^{-1}$) is defined as the maximum mass that can be retained to form a monolayer on the adsorbent surface [24]. This parameter can be representative of the total number of adsorption available sites on the surface of the adsorbent [23].

From the regression line of the reverse of breakthrough volume according to concentration (Fig. 6), the Langmuir adsorption parameters can be deduced. These parameters are reported in Table 7. According to the m_{max}-calculated values, it seems that there is not a high number of adsorption sites suitable for benzene in comparison with the other compounds. This could explain the previously observed high decrease of the sampling rate of benzene for the 14 days exposure. Indeed, at high doses, for benzene, the available sites are more quickly filled because rare on surface.

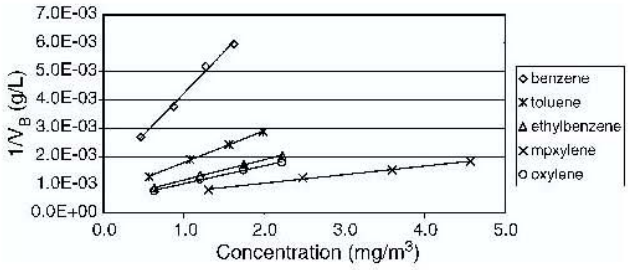


Fig. 6. Measured $1/V_B$ at 293 K vs. concentrations of BTEX.

Table 7
Langmuir adsorption parameters calculated from the experimentally measured V_B at 293 K

Compound	b ($m^3\,mg^{-1}$)	m_{max} ($mg\,g^{-1}$)	R^2
Benzene	2.2	0.3	0.994
Toluene	1.6	0.9	0.999
Ethylbenzene	1.4	1.4	0.998
m-xylene	1.2	1.7	0.996
p-xylene	1.2	1.7	0.996
o-xylene	1.5	1.7	0.997

In order to check this assumption, the ratios of masses sampled on m_{max} were determined. To do so, the masses sampled for a decrease of 10% were considered (corresponding to 14 days exposure at $2\,\mu g\,m^{-3}$ for benzene and 14 days exposure at $35\,\mu g\,m^{-3}$ for toluene). The results are presented in the form of percentages in Table 8. The results show that few sites are occupied when the sampling rates begin to decrease. Less than 1% of total number of available sites is involved in passive sampling in circumstances where the sampling rates remain constant.

In order to verify if the sampling rates decreases were related to the attraction forces weak in energy or on an affinity deficit, the adsorption enthalpies were determined.

Table 8
Masses and percentages of occupied sites for a decrease of 10% of sampling rates for benzene and toluene

	Compounds	
	Benzene	Toluene
m_d (ng)	122	1190
m_d ($mg\,g_{ads}^{-1}$)	3.49E−4	3.4E−3
m_{max} ($mg\,g_{ads}^{-1}$)	0.3	0.9
m_d (%age of m_{max})	0.1	0.4

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

3.4.2. Determination of adsorption enthalpies

The experimentally measured breakthrough volumes are also used to calculate the adsorption enthalpies values ($-\Delta H_{ads}$) of BTEX on Carbograph 4, b can be expressed as:

$$b = \frac{k_{ads}}{k_{des}} = \frac{N\theta}{N(1-\theta)}\frac{1}{c} \quad (3)$$

where N is the total number of sites and $N(1-\theta)$ is the number of vacant sites.

The constant of the thermodynamic balance of adsorption K_{ads} can be expressed in the same way as:

$$K_{ads} = e^{-\Delta H_{ads}/RT} = \frac{N\theta}{N(1-\theta)P_A} = \frac{N\theta}{N(1-\theta)}\frac{M}{cRT} \quad (4)$$

Then the Eq. (2) gives:

$$\frac{1}{V_B} = \frac{1}{((K_{ads}RT)/M)m_{max}} + \frac{c}{m_{max}} \quad (5)$$

For very diluted solutions (concentration closed to 0), the second term of this equation becomes negligible in front of the first.

$$-\mathrm{Ln}(V_B) = \mathrm{Ln}(e^{\Delta H_{ads}/RT}) + \mathrm{Ln}\left(\frac{M}{RTm_{max}}\right) \quad (6)$$

The second term of this equation is considered as a constant compared to the first term. The adsorption enthalpies can then be deduced from the Van't Hoff equation:

$$\mathrm{Ln}(V_B) = \frac{-\Delta H_{ads}}{RT} + k \quad (7)$$

To estimate the breakthrough volumes at various temperatures, the system was placed in a thermostatic enclosure. The adsorption of BTEX on Carbograph 4 was analysed at four different temperatures in the range 283–303 K. Fig. 7 shows V_B measured versus temperature. Using these measured V_B, the adsorption enthalpies ($-\Delta H_{ads}$) for each studied concentration are calculated by the Van't Hoff expression (Eq. (7)). This equation is reported to be limited to a temperature range of approximately 5–10 K due to the temperature dependence of $-\Delta H_{ads}$ [25]. A linear relationship, for the first three points, between the calculated $-\Delta H_{ads}$ and the concentration was observed for each compound and the standard

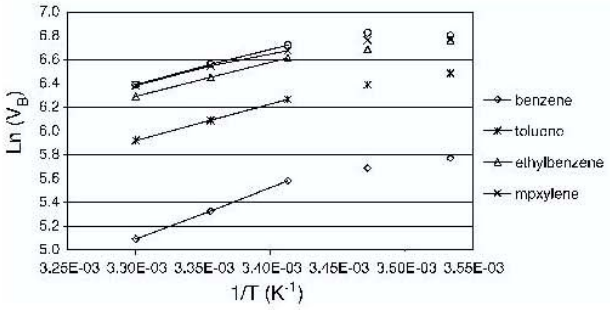


Fig. 7. Measured Ln (V_B) for BTEX vs. temperature.

Table 9
Calculated standard adsorption enthalpies of BTEX on Carbograph 4

Compound	$-\Delta H^0_{ads}$ (kJ mol^{-1})
Benzene	44.8
Toluene	24.4
Ethylbenzene	26.6
m/p-xylene	27.8
o-xylene	25.8

adsorption enthalpy $-\Delta H^0_{ads}$ was determined by extrapolating the linear equation to zero. Table 9 gathers the results of adsorption standard enthalpies obtained from Fig. 7. According to the values of adsorption enthalpies, the benzene has the best adsorption capacity on Carbograph 4, the decrease of the sampling rate of benzene is thus not due to an affinity deficit between this compound and adsorbent.

One possible explanation of the observations is that there is accumulation of pollutants on the adsorbent surface, until obtaining condensation points (micro-droplets) around the adsorption sites of pollutant. The compound molecules then pass into liquid phase [26]. A balance establishes between this liquid phase and the gas phase, with the vaporisation of a part of the condensed product quantity.

Moreover, benzene is the compound that vaporises most easily (it has the lowest boiling point). And so, one possible explanation for benzene is that, in spite of the fact that this compound had the best adsorption capacity on Carbograph 4, the possible formation of condensation points can appear more quickly where vaporisation is.

This aspect and the fact that Carbograph 4 had a low number of available sites for the retention of benzene could explain the decrease of the sampling rate of benzene observed for high doses of exposure.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Ministry for Ecology and Durable Development (MEDD), the French Agency for Environment and Energy Management (ADEME) and the centre scientific and technical of building (CSTB) for financial support towards this program. The authors also thank Mr Leonardis for his technical assistance and his availability.

References

[1] R.D. Edwards, J. Jurvelin, K. Koistinen, K. Saarela, M. Jantunen, Atmos. Environ. 35 (2001) 4829–4841.
[2] O. Raaschou-Nielsen, C. Lohse, B.L. Thomsen, H. Skov, J.H. Olsen, Environ. Res. 75 (1997) 149–159.
[3] E. Ilgen, N. Karfish, K. Levsen, J. Angerer, P. Schneider, J. Heinrich, H.E. Wichmann, L. Dunemann, J. Begerow, Atmos. Environ. 35 (2001) 1235–1252.
[4] World Health Organisation, WHO Regional Office for Europe, Copenhagen, 1989.
[5] T. Godish, Indoor Air Pollution Control, Lewis Publishers, Michigan, 1989.

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

[6] P.A. Scheff, R.A. Wadden, Environ. Sci. Technol. 27 (4) (1993) 617–625.
[7] E. Vega, V. Mugica, R. Carmona, R. Valencia, Atmos. Environ. 34 (2002) 4121–4129.
[8] C.Y. Chan, L.Y. Chan, X.M. Wang, Y.M. Liu, S.C. Lee, S.C. Zou, G.Y. Sheng, J.M. Fu, Atmos. Environ. 36 (12) (2002) 2039–2047.
[9] H. Guo, S.C. Lee, W.M. Li, J.J. Cao, Atmos. Environ. 37 (2003) 73–82.
[10] B. Seifert, H.J. Abraham, Int. J. Environ. Analyt. Chem. 13 (1983) 237–253.
[11] B. Seifert, W. Mailahn, C. Schiz, D. Ulrich, Environ. Int. 15 (1989) 397–408.
[12] M. De Bortoli, H. Knoppel, E. Pecchio, H. Vissers, Environ. Int. 15 (1989) 427–434.
[13] R.H. Brown, J. Charlton, K.J. Saunders, Am. Ind. Hyg. Assoc. J. 42 (1981) 865–869.
[14] V. Cocheo, C. Boaretto, P. Sacco, AIHA J. 57 (1996) 897–904.
[15] C. Prado, J.F. Periago, A. Sepulveda-Escrivano, J. Chromatogr. A 719 (1996) 87–93.
[16] F. Ottaviani, G. Retini, M. Cangiotti, F. Mangani, U. Segre, Spectro. Acta. Part. A 688 (2002) 1129–1141.
[17] E.D. Palmes, A.F. Gunnison, AIHA J. 37 (1976) 570–577.
[18] A.J. Gair, S.A. Penkett, P. Oyola, Atmos. Environ. 29 (1995) 2529–2533.
[19] J. Tranchant, J.F. Gardais, P. Gorin, J. Serpinet, G. Untz, Editions Masson, 1982, Paris, France.
[20] D.W. Marquardt, J. Soc. Ind. Appl. Math. 11 (1963) 431–441.
[21] B. Tolnai, A. Gelencser, J. Hlavay, Talanta 54 (2001) 703–713.
[22] A. Roche, R. Thevenet, V. Jacob, P. Kaluzny, C. Ferrari, P. Baussand, P. Foster, Atmos. Environ. 33 (1999) 1905–1912.
[23] P. Foley, N. Gonzalez-Flesca, I. Zdanevitch, J. Corish, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 1671–1679.
[24] P. Comes, N. Gonzalez-Flesca, T. Manard, J.O. Grimalt, Anal. Chem. 65 (1993) 1048–1056.
[25] D. Van der Straten, H. Van Langenhove, N. Schamp, J. Chromatogr. 331 (1985) 207–218.
[26] X. Lu, M. Jaroniec, R. Madey, D. Rothstein, J.C. Huang, Monathefte für Chemie 120 (1989) 401–411.

© 2008 Tous droits réservés.

PUBLICATION N°8

Parue dans "Atmospheric Environment", 2005

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

Available online at www.sciencedirect.com
SCIENCE DIRECT®
Atmospheric Environment 39 (2005) 2535–2544
ATMOSPHERIC ENVIRONMENT
www.elsevier.com/locate/atmosenv

Performances of the Radiello® diffusive sampler for BTEX measurements: Influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates

Anne Pennequin-Cardinal[a,*], Hervé Plaisance[a], Nadine Locoge[a], Olivier Ramalho[b], Séverine Kirchner[b], Jean-Claude Galloo[a]

[a]*Ecole des Mines de Douai, LCSQA, Département Chimie et Environnement, 941 rue Charles Bourseul, BP 838, 59508 Douai, France*
[b]*Centre Scientifique et Technique du Bâtiment, 84 av. Jean Jaures BP2, F-77447 Marne la Vallée, France*

Received 14 August 2004; received in revised form 17 December 2004; accepted 22 December 2004

Abstract

Radiello® diffusive samplers filled with a thermally desorbable adsorbent (graphitised carbon Carbograph 4) have been evaluated for the monitoring of BTEX according to the European standard EN 13528-2. Blank values and analytical recovery rates were in agreement with the requirements of this protocol. The sampling rates have been estimated under various controlled atmospheres in order to evaluate the effects of some environmental factors on the performances of the Radiello® sampler: concentration levels, temperature, exposure time, humidity and wind velocity. The effects of back diffusion and a mixture of 37 VOC have been determined. According to the whole of these results, modelled sampling rates have been set up. These experiments in exposure chamber showed that, for a medium level of concentration in air (5 $\mu g\,m^{-3}$ for benzene), the expanded uncertainties were between 20% for benzene and 27% for *m*/*p*-xylene under environmental indoor conditions and between 19% for benzene and 31% for *m*/*p*-xylene under environmental outdoor conditions. The result for benzene is conform to the requirements of the future European Directive for benzene which define the maximum of uncertainty to 25% for annual concentrations near 5 $\mu g\,m^{-3}$.
© 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Diffusive sampling; BTEX; Exposure chamber; Meteorological and dose factors effects; Uncertainty

1. Introduction

Each day, an adult breathes on average 11,000 L of air containing a multitude of components, which can cause a variety of adverse health effects. Among these pollutants, aromatic hydrocarbons, BTEX (benzene, toluene, ethylbenzene, xylenes), are particularly abundant in indoor and ambient environment (Raaschou-Nielsen et al., 1997; Edwards et al., 2001; Ilgen et al., 2001). Benzene, in particular, has been shown to be an important carcinogen in studies of human health (World Health Organisation, 1989; Godish, 1989). The sources of BTEX vary much according to the environment, whether it is inside or outside. Thus vehicular exhausts and industrial emissions are the major sources of ambient BTEX (Scheff and Wadden, 1993; Vega et al., 2000). In addition to the pollutants resulting from outside, in indoor air, household products and tobacco smoke, but also construction materials, heating, solvents

*Corresponding author. Tel.: +33 3 27 71 26 55; fax: +33 3 27 71 29 14.
E-mail address: cardinal@ensm-douai.fr (A. Pennequin-Cardinal).

1352-2310/$ - see front matter © 2005 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/j.atmosenv.2004.12.035

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

and adhesives may increase BTEX concentrations (Guo et al., 2003).

In this context, the simplicity of implementation of diffusive sampling methods (Seifert and Abraham, 1983; De Bortoli et al., 1989) could be interesting to investigate many types of places. The sampling method by means of the thermally desorbable Radiello® diffusive sampler (Cocheo et al., 1996) is already used on a large scale to monitor benzene in ambient air in France (Cicolella et al., 1998; Gonzalez-Flesca et al., 2000) and for measurement campaigns, like MACBETH (Cocheo et al., 2000).

In order to use the Radiello® diffusive sampler to assess ambient or indoor air concentrations of theses pollutants, some parameters are to define: blank values, analytical recovery rates, individual sampling rates and their respective dependence according to various factors (wind velocity, relative humidity, temperature, exposure time and concentration levels). In this work, the samplers have been exposed to three typical concentration levels (low, medium and high) and during three durations (1, 3 and 7 days), under three temperatures (10 °C, 20 °C and 30 °C), three relative humidities (20%, 50% and 80%) and five different wind velocities (0, 0.3, 0.5, 1 and 3 m s^{-1}). The effects of back diffusion and mixture of 37 VOC were also investigated by several specific experiments in exposure chamber. Finally, models were made to describe variations of sampling rates with the studied parameters. The expanded uncertainty of an individual measurement under experimental conditions was also evaluated for each compound.

2. Experimental section

2.1. Radiello® diffusive samplers

BTEX are collected by the thermally desorbable Radiello® diffusive sampler, patented by the Foundation Salvatore Maugeri (FSM). The BTEX sampler consists of an adsorbing cartridge inserted in a microporous polyethylene membrane (Cocheo et al., 1996). The surface of diffusion is a 50 mm long microporous cylinder, with a 16 mm external diameter and 5 mm in thickness. The stainless-steel adsorbing cartridge is 60 mm long, 4.8 mm in diameter, filled with 300 mg of 40–60 mesh Carbograph 4 (a graphitised carbon). The compounds diffuse through the membrane towards the cartridge where there are adsorbed by Carbograph 4. As the diffusion is parallel to the cartridge radius, the device has been called a radial diffusive sampler. For exposure, the Radiello® sampler is fixed onto a triangular polycarbonate supporting plate.

The adsorption of BTEXs is directly related to the compound and the physical characteristics of the adsorbent, i.e. its surface area and the microporous volume. The best compromise for thermal desorption is an adsorbent with high surface area and low microporous volume (Prado et al., 1996). To correctly evaluate the surface area and the microporous volume of Carbograph 4, the surface characterisation method using BET (Brunauer, Emmet and Teller) plots was employed. Table 1 compares the surface area and the microporous volume of Carbograph 4 with those of several other adsorbents (Prado et al., 1996; Ottaviani et al., 2002). According to these values, Carbograph 4 seems to be a good compromise for the thermal desorption.

After exposure, the BTEX concentrations can be calculated by applying Fick's first law from the compound masses adsorbed on the cartridge (Palmes et al., 1976; Gair et al., 1995):

$$C = \frac{m_d - m_b}{\tau \times \mathrm{SR} \times t}, \quad (1)$$

where m_d is the adsorbed mass of compound (μg) sampled during the exposure time t (min) under the concentration in air C (μg m^{-3}), m_b the mass of compound (μg) on a non-exposed cartridge (a blank), τ is the analytical recovery rate and SR is the sampling rate of the compounds (m^3 min^{-1}).

The blank values correspond to the analysis of tubes conditioned at 290 °C for at least 24 h under a nitrogen flow of 15 mL min^{-1}. Table 2 gathers the blank values, the detection limits determined for 7 days sampling and the sampling rates obtained in exposure chamber under standard conditions (20 °C, 50% of humidity, 0.5 m s^{-1}, 7 days and a medium level of concentration). These results are described in a previous paper (Pennequin-Cardinal et al., 2005).

2.2. Exposure chamber

For the validation experiments, sets of Radiello® diffusive samplers were placed in a dynamic exposure chamber, that allowed control of pollutants concentrations, temperature, humidity and wind velocity. The exposure system is presented in Fig. 1. It consisted of a glass cylinder with a capacity of 35 L (length: 50 cm and diameter: 30 cm). The test atmosphere was generated

Table 1
BET surface areas S_{BET} and total microporous volume V_{micro} of few adsorbents (Prado et al., 1996; Ottaviani et al., 2002)

Adsorbent	S_{BET} (m^2 g^{-1})	V_{micro} (mL g^{-1})
Tenax TA	26	6.7
Active carbon	1250	341
Carbograph 1	76	0.7
Carbograph 4	129	0.5

© 2008 Tous droits réservés.

Table 2
Results of blank values (ng), detection limits for 7 days sampling ($\mu g\,m^{-3}$) and SR ($cm^3\,min^{-1}$) determined under standard conditions

Compound	Average blank value ± standard deviation	Detection limit for 7 days sampling	Experimental SR ± standard deviation
Benzene	5.2 ± 2.5	0.03	27.9 ± 2.3
Toluene	2.8 ± 1.4	0.015	28.1 ± 1.8
Ethylbenzene	1.7 ± 3.5	0.04	24.9 ± 2.4
m/p-Xylene	2.5 ± 2.2	0.025	22.0 ± 2.3
o-Xylene	1.6 ± 2.9	0.035	22.3 ± 2.2

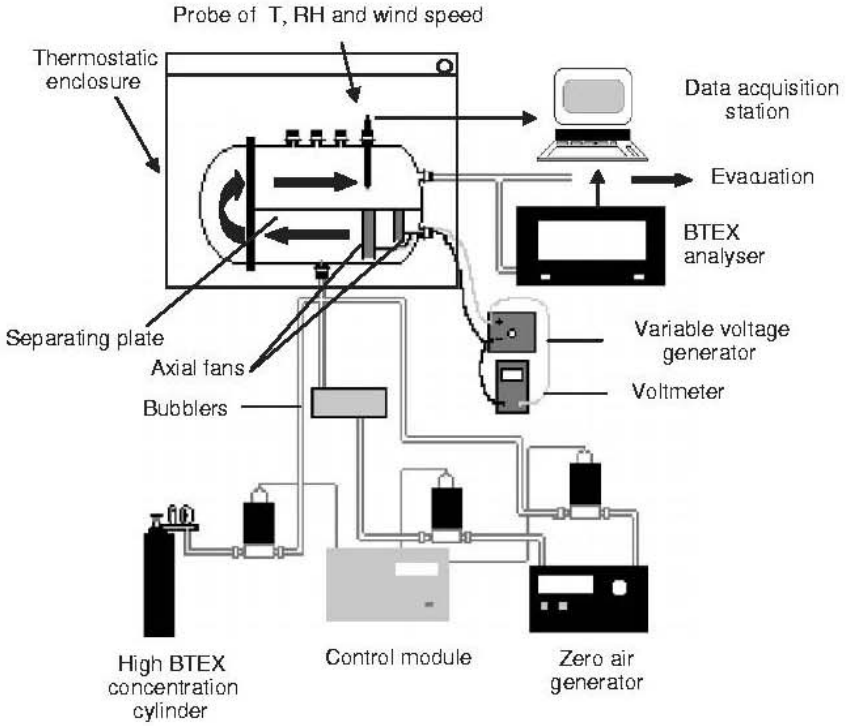


Fig. 1. Schema of the exposure chamber system.

from a dilution of high BTEX concentrations contained in a cylinder in which the ratios are those encountered in ambient air (10.6 ppm of benzene, 31.5 ppm of toluene, 5.1 ppm of ethylbenzene, 10.2 ppm of *m/p*-xylene and 6 ppm of *o*-xylene). Three different concentration levels have been tested. The medium value is taken as the annual mean limit value fixed by the 2000/69/EC European Directive: $5\,\mu g\,m^{-3}$ for benzene. The values of the various concentrations tested in the exposure chamber are imposed by the relative concentration to benzene in the standard mixture and are presented in Table 3. Two bubblers supplied with zero air were used to regulate humidity from 20% to 80% in the exposure chamber. Wind velocity was controlled by three fans installed inside the chamber and was regulated in the $0–1\,m\,s^{-1}$ range. Tests were performed at $3\,m\,s^{-1}$ in a second exposure chamber of the laboratory which is annular and permits generation of high and homogeneous wind velocity. The exposure chamber was placed in a thermostatic enclosure maintaining a constant temperature between 10 °C and 30 °C for the tests. The

Table 3
Concentrations ($\mu g\,m^{-3}$) of BTEX in different mixtures used for the exposure chamber experiments

	Low level	Medium level	High level
Benzene	2	5	10
Toluene	6	15	30
Ethylbenzene	1.3	3.5	7.5
m/p-Xylene	3	7	15
o-Xylene	1.7	4	9

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

environmental conditions in the exposure chamber were continuously monitored and recovered by means of temperature, humidity and wind velocity multifunction probe (*Testo*). The BTEX concentrations were continuously measured at the exit of the chamber by a BTEX analyser (VOC 71 M *Environment SA*). This analyser was beforehand and frequently calibrated (every week) from the same cylinder. This cylinder was certified at the laboratory by using a reference GC-FID (VOC-AIR Chrompack system) calibrated from a low-concentration BTEX cylinder linked to a propane COFRAC certified standard (COFRAC is the French Committee of Certification) (Badol et al., 2004).

2.3. Analysis

The Radiello® sampling cartridges were analysed with the Perkin Elmer automated thermal desorber ATD 400 coupled with a gas chromatograph equipped with a flame ionisation detector (FID). Analytical conditions are given in Table 4. Before each analysis series, successive calibrations were carried out from doped cartridges. A single standard solution of BTEX was prepared in methanol. Different dilutions of this primary solution in methanol were vaporised in a heated injector (250 °C) and adsorbed with a carrier gas from the vapour phase on Radiello® cartridges. The analytical recovery rate τ is the ratio between masses measured from these spiked cartridges (values measured) and those obtained by injecting directly the same solutions into the capillary column heated at 250 °C (values expected). Table 5 gathers the values of BTEX analytical recovery rates. The results are close to 100% analytical recovery rate. These results validate the techniques of doping and analysis and confirm a nearly whole thermal desorption.

3. Results and discussion

3.1. Influence of exposure time and concentration levels

In these tests, 108 diffusion samplers were exposed under various combined conditions of time exposure (1, 3 and 7 days) and concentration levels (low, medium and high) in order to estimate the single effect of each factor and their interaction effect on the sampling rates. All the other parameters are fixed for the whole of the tests: the relative humidity at $50\pm3\%$, the temperature at 20 ± 2 °C and the wind speed at $0.5\pm0.1\,m\,s^{-1}$.

For each combination, two sets of six samplers were exposed in exposure chamber. One blank is added in exposure chamber for each test to verify the conditioning and the storage of tubes. To evaluate the influence of these parameters on sampling rates, a test of comparison of the mean values (test ANOVA) was carried out. Table 6 gathers the experimental sampling rates obtained under the various conditions.

For all the compounds, the deviations of sampling rates due to time exposure remain weak (<5%). According to the test ANOVA, these effects are not significant. However, a weak significant decrease can be noted according to the concentration. According to Roche et al. (1999), the sampling rate of benzene decreases at lower doses on Perkin Elmer tube filled with Tenax TA than in our tests. A difference in adsorption capacity related to a specific surface of Tenax TA weaker than the one of Carbograph 4 could explain

Table 4
Analytical conditions for the ATD 400 / GC-FID system

ATD 400	Autosystem GC
Cold trap: Carbopack B + Carbosieve III	Carrier gas: Helium (column flow: 1.25 mL min^{-1})
Desorption temperature: 290 °C	Column: CP-Sil 8 CB 50 m × 0.32 mm × 0.25 μm
Desorption time: 10 min	Column temperature program: 10 min at 35 °C
Trap temperature: 10–290 °C	5 °C min^{-1}–140 °C
Split flow: 10 mL min^{-1}	15 °C min^{-1}–250 °C
	3 min at 250 °C
	Detector: FID, 250 °C

Table 5
Results of analytical recovery rates (%)

Compound	B	T	EB	MPX	OX
Average analytical recovery rate ± standard deviation (%)	101.6 ± 3.2	99.4 ± 3.7	98.4 ± 3.6	97.1 ± 2.9	97.5 ± 4.0

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Table 6
Experimental sampling rates ($cm^3 min^{-1}$) of BTEX Radiello® sampler obtained under various combination of exposure time and concentration

	Low level		Medium level		High level	
1 day	B	27.5±3.5	B	28.1±2.1	B	28.5±2.5
	T	28.9±3.3	T	29.0±2.6	T	26.7±1.7
	EB	25.6±2.9	EB	26.9±3.6	EB	24.6±1.7
	MPX	20.5±3.2	MPX	22.0±1.6	MPX	20.2±1.8
	OX	21.0±3.3	OX	22.3±2.5	OX	20.8±2.1
3 day	B	26.2±2.5	B	28.6±2.5	B	27.0±1.5
	T	28.8±2.7	T	26.7±1.4	T	25.7±1.1
	EB	25.8±2.3	EB	23.7±2.8	EB	21.5±1.1
	MPX	20.4±1.8	MPX	21.4±2.6	MPX	19.2±1.3
	OX	21.6±1.7	OX	21.6±2.7	OX	18.1±1.3
7 day	B	28.6±2.0	B	27.1±1.8	B	27.5±2.8
	T	28.9±1.5	T	27.1±1.8	T	27.6±1.5
	EB	26.7±2.0	EB	22.5±1.3	EB	23.9±1.3
	MPX	23.2±2.2	MPX	20.2±1.4	MPX	21.2±1.7
	OX	24.0±1.4	OX	20.1±1.3	OX	21.0±1.6

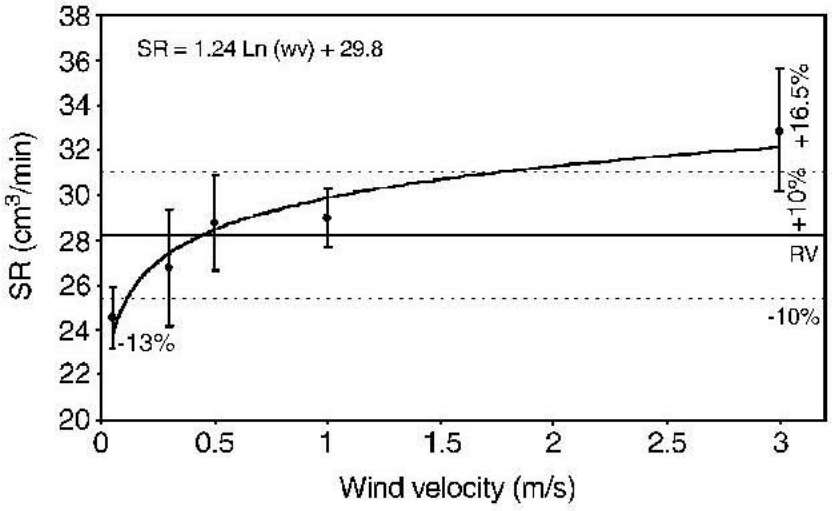


Fig. 2. Sampling rate (noted SR) of benzene ($cm^3 min^{-1}$) versus wind velocity ($m s^{-1}$).

the faster decrease of the benzene sampling rate on the tube Perkin Elmer than on the Radiello tube.

3.2. *Effect of wind velocity*

The aim of these experiments is to evaluate the effect of wind velocity on the BTEX sampling rates. A total of 13 sets of six samplers were exposed to five different wind velocities: 0, 0.3, 0.5, 1 and 3 $m s^{-1}$. All the other parameters are fixed for the whole of the tests: the relative humidity at 50±3%, the temperature at 20±2 °C, the concentrations at the medium level and the time exposure at 1 day.

The results are illustrated in Fig. 2 where the sampling rate of benzene versus wind velocity is presented. For weak wind velocities, close to 0 $m s^{-1}$, 10–15% decrease compared to the sampling rates obtained under standard conditions was observed. For high wind velocities, near 3 $m s^{-1}$, an increase of 15–20% of the sampling rate was found. For high wind velocities, this effect is envisaged (CEN prEN 13528-3, 1999) because of the shortening effective diffusion path length. In a previous study (Ballach et al., 1999), a 30% increase of sampling rate of benzene was observed between 0.5 and 4.4 $m s^{-1}$ for Perkin-Elmer tube with end caps. According to Yanagisawa et al. (1986), the sampling rate follows a model

© 2008 Tous droits réservés.

like $A+B\ln$ (wv) where wv is the wind velocity and A and B constants, which is the case for the Radiello® sampler, as indicated in Fig. 2. In another study (Perez Ballesta et al., 1993) on a prototype with preactivated coconut carbon, the evolution of sampling rate of toluene versus wind velocity follows a logarithmic model, with an increase of 36% between 0.09 and 1.7 m s^{-1}. The effect is less for the Radiello® sampler. This can be explained by the thick porous membrane which softens the wind effect on the sampling rates, a phenomenon which has been assumed by Gair et al. (1995).

3.3. Influence of atmospheric temperature and relative humidity

In these tests, 11 sets of six samplers were exposed under various combined conditions of relative humidity and temperature to estimate the single effect of each factor and their interaction on the sampling rates. The exposure conditions are chosen to cover a temperature range from 10 °C to 30 °C and a relative humidity range from 20% to 80%. The other factors are fixed: the exposure time at 3 days, the wind velocity at 0.5 ± 0.1 m s^{-1} and the concentrations at the medium level.

Table 7 presents the sampling rates values obtained for the different exposure conditions. According to the test ANOVA, the relative humidity has no significant effect on sampling rates of BTEX Radiello® sampler, a phenomenon already noted by Bertoni et al. (1981). As Carbograph 4 is a hydrophobic adsorbent, it is not surprising that water does not have any influence on the adsorption of BTEX and thus on their sampling rates.

The temperature presents different effects on sampling rates according to the compound: decrease of 0.6% °C^{-1} for the sampling rate of benzene and increase from 0.35% °C^{-1} for the sampling rate of toluene to 0.5% °C^{-1} for the sampling rates of ethylbenzene and xylenes. The increase of the sampling rates of toluene, ethylbenzene and xylenes according to an increase of temperature can largely be explained by the fact that the diffusion coefficient in air D (cm^2 min^{-1}) depends on temperature and pressure (Satterfield and Sherwood, 1963; Tompkins and Goldsmith, 1977) as follows:

$$D \propto \frac{T^{3/2}}{P}. \quad (2)$$

When the temperature increases by 1 °C, the diffusion coefficient increases by roughly 0.5% (Tompkins and Goldsmith, 1977), as its sampling rate since these two parameters are directly proportional.

To explain the decrease of the sampling rate of benzene, we can suppose that, for this compound, contrary with the assumptions of the second Fick's law, the concentration in the vicinity of adsorbent surface is different from zero. Eq (1) becomes:

$$C - C_a = \frac{m_d - m_b}{\tau \times \mathrm{SR} \times t}, \quad (3)$$

where C_a is the concentration in the vicinity of adsorbent surface (μg m^{-3}).

3.4. Bias due to back diffusion

The back diffusion is a mass transfer which occurs from adsorbent surface to ambient air, linked to an inversion of concentration gradient. This phenomenon can appear when there are strong concentrations variations in ambient air.

According to the European standard EN 13528-2, two sets of six samplers shall be exposed: one set to the medium level of concentration for 7 days with a relative humidity of 50 ± 3%, a temperature of 20 ± 2 °C and a wind velocity of 0.5 ± 0.1 m s^{-1}. The other set was exposed for the same exposure time and the same environmental conditions alternatively to 12 h cycles to a high level of concentration (which is twice the medium level) and zero air. The results allow, through the test ANOVA, to estimate the effect due to back diffusion. The results are presented in Table 8.

Table 7
Sampling rates obtained versus temperature and relative humidity

Temperature (°C)	Relative humidity (%)	Sampling rates mean ± standard deviation (cm^3 min^{-1})				
		Benzene	Toluene	Ethylbenzene	$m+p$-Xylene	o-Xylene
10 ± 1.5	20 ± 4	29.8 ± 1.2	26.8 ± 0.6	21.2 ± 0.7	20.9 ± 0.5	21.3 ± 0.6
10 ± 1.5	81 ± 4	29.4 ± 1.4	28.0 ± 1.5	21.9 ± 1.4	21.1 ± 1.5	21.8 ± 1.9
30 ± 1.5	23 ± 4	26.7 ± 1.9	29.3 ± 1.2	24.9 ± 1.0	24.0 ± 1.2	24.1 ± 1.7
30 ± 1.5	73 ± 4	25.3 ± 1.2	27.4 ± 0.8	22.6 ± 1.1	22.2 ± 0.9	23.0 ± 0.8
Temperature effect (% °C^{-1})		−0.6	+0.35	+0.5	+0.5	+0.45

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Table 8
Average sampling rate ($cm^3 min^{-1}$) determined on Radiello® samplers analysed after 7 days of exposure to a medium level of concentration continuously and others after 7 days of exposure to a high level of concentration and zero air alternatively

Compound	Exposure continuously to a medium level of concentration during 7 days	Exposure to alternatively a high level of concentration and zero air during 7 days
Benzene	27.9±2.4	28.6±1.1
Toluene	27.7±1.8	28.0±0.9
Ethylbenzene	23.9±2.2	22.8±0.8
m/p-Xylene	21.3±2.3	23.2±1.0
o-Xylene	22.8±2.5	22.5±1.0

For all the compounds, there is no significant difference between the values obtained under the two exposure conditions, on a degree of confidence of 95%. The effect due to back diffusion is not significant. According to these results, the daily variations of BTEX concentrations do not seem to have effect on the sampling rates.

3.5. Exposure to a mixture of 37 VOC

To complete this evaluation programme, the effect of some chemical compounds was investigated. Two series of six samplers were exposed for 7 days to a mixture containing 37 VOC (ethane, ethylene, butylene, isoprene, iso-octane, ..., trimethylbenzene). The compounds tested were ozone precursors and were recommended by the 2002-213 European decree of 15 February, 2002. The BTEX concentrations in this mixture are close to those of the medium-level mixture and the other compounds from 2 to 10 atoms of carbon are almost at the same concentrations. The other conditions were the same: a relative humidity of 50±3%, a temperature of 20±2 °C and a wind velocity of 0.5±0.1 $m s^{-1}$.

These results were compared with the preceding results obtained with BTEX only. The effect of chemical compounds was tested by a test ANOVA. Table 9 gathers the results.

For all the compounds, there is no significant difference between the values of sampling rates obtained for the exposures under the two atmospheres, on a degree of confidence of 95%. The effect due to chemical compounds is then not significant. Thus the BTEX Radiello® sampler is usable even in relatively complex atmosphere with light and heavy compounds.

3.6. Determination of mathematical models for the BTEX sampling rates

The objective of this step is to establish mathematical models in order to determine the sampling rates whatever the exposure conditions of the BTEX Radiello® sampler. According to the preceding results, the BTEX sampling rates could be modelled using nonlinear regressions. Only the parameters which significantly influence the BTEX sampling rates were integrated into the models, i.e. temperature (°C), wind velocity ($m s^{-1}$) and concentration ($\mu g m^{-3}$).

Therefore a model has been adjusted with the experimental data obtained, adjustment carried out using the least squares method, by application of the algorithm of Marquardt (1963). The models obtained in a 0.05–3 $m s^{-1}$ range of air velocity are presented in Table 10.

The general models depend on the three influential factors (temperature, wind velocity and concentration). The differences between the experimental sampling rates and those modelled do not exceed 10%, the models used thus reflect well the sampling rates variations.

Table 9
Average sampling rate ($cm^3 min^{-1}$) determined on Radiello® samplers analysed after 7 days of exposure under atmosphere BTEX and after 7 days of exposure under atmosphere of 37 VOC

Compound	Exposure under atmosphere BTEX	Exposure under atmosphere of 37 VOC
Benzene	27.9±2.4	26.8±1.0
Toluene	27.7±1.8	26.8±0.7
Ethylbenzene	23.9±2.2	24.9±0.8
m/p-Xylene	21.3±2.3	24.4±0.8
o-Xylene	22.8±2.5	21.5±0.8

Table 10
Sampling rates models of BTEX Radiello® sampler

Compound	Sampling rates models
Benzene	$SR = 1.14 \ln v - 0.02C - 0.18T + 32.7$
Toluene	$SR = 0.71 \ln v - 0.08C + 0.05T + 29.3$
Ethylbenzene	$SR = 1.61 \ln v - 0.38C + 0.11T + 24.5$
m/p-Xylene	$SR = 1.16 \ln v - 0.06C + 0.10T + 21.2$
o-Xylene	$SR = 1.18 \ln v - 0.27C + 0.10T + 22.1$

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Table 11
Sampling rates models usable in indoor and ambient air

Compound	Sampling rates models usable in indoor air	Sampling rates models usable in ambient air
Benzene	$SR = -0.18T-0.02C+29.3$	$SR = -0.18T-0.02C+31.9$
Toluene	$SR = 0.05T-0.08C+27.2$	$SR = 0.05T-0.08C+28.8$
Ethylbenzene	$SR = 0.11T-0.38C+19.7$	$SR = 0.11T-0.38C+23.4$
m/*p*-Xylene	$SR = 0.10T-0.06C+17.7$	$SR = 0.10T-0.06C+20.4$
o-Xylene	$SR = 0.10T-0.27C+18.6$	$SR = 0.10T-0.27C+21.3$

Table 12
Uncertainty budget under laboratory conditions for an exposure time of 7 days: application to indoor and ambient air

Compound	C ($\mu g\,m^{-3}$)	u_C ($\mu g\,m^{-3}$) in indoor air	U_C (%) in indoor air	u_C ($\mu g\,m^{-3}$) in ambient air	U_C (%) in ambient air
Benzene	5.27	0.5	20	0.5	19
Toluene	19.38	1.9	20	1.9	19
Ethylbenzene	3.92	0.5	27	0.6	30
m/*p*-Xylene	7.95	1.1	27	1.2	31
o-Xylene	4.65	0.6	24	0.6	27

On site, the wind velocity is a parameter difficult to estimate. To apply the models obtained on site, the models were simplified, on the one hand for indoor environment with a $0.05\,m\,s^{-1}$ wind velocity and, on the other hand for ambient air with $0.5\,m\,s^{-1}$ wind velocity. The simplified models are gathered in Table 11. By integrating these simplified mathematical models in Eq. (1) and from the average temperature on site, the BTEX concentrations can easily be deduced.

3.7. Uncertainty of BTEX determination under laboratory conditions

The uncertainty was evaluated according to the method presented in the "Guide for the Expression of Uncertainty in Measurement Evaluation" (GUM, 1995). According to Eq. (1), the combined standard uncertainty can be calculated using the following equation assuming independent variables:

$$u_C^2 = \left(\frac{1}{\tau SR t}\right)^2 u_{m_d}^2 + \left(\frac{1}{\tau SR t}\right)^2 u_{m_b}^2 + \left(\frac{m_d - m_b}{\tau SR^2 t}\right)^2 u_{SR}^2 + \left(\frac{m_d - m_b}{\tau^2 SR t}\right)^2 u_\tau^2 + \left(\frac{m_d - m_b}{\tau SR t^2}\right)^2 u_t^2. \quad (4)$$

The results take all sources of uncertainty into account, including the effects of environmental factors on the sampling rate (u_{SR}) as well as the terms due to analysis with the determination of masses (u_{m_d} and u_{m_b}) and the analytical recovery rate (u_τ).

Table 12 gives an example of uncertainty budget for an exposition of 7 days to a BTEX mixture of the medium concentration. It gathers the uncertainties u_C ($\mu g\,m^{-3}$) with the simplified sampling rates models usable in indoor and in ambient air for an exposition in standard conditions (20 °C, 50% of humidity and $0.5\,m\,s^{-1}$) and the expanded uncertainties U_C associated (%), with a widening factor of 2, which correspond to the Student coefficient for a confidence interval of 95%.

Table 13 presents the values of uncertainties and the contributions of the different parameters for benzene with simplified sampling rates models in indoor air.

For all the compounds, the main factor influencing the combined uncertainty u_C is the sampling rate. The uncertainty is thus mainly linked with sampling and environmental factors (~70%). However, the analysis, which regroups the determination of masses and the analytical recovery rate, also represents an important part of the uncertainty (~30%).

The 2000/69/EC European directive fixes maximum uncertainty for a measurement of benzene at 30% for a concentration lower than $3.5\,\mu g\,m^{-3}$ and at 25% for a higher concentration. The results show that the Radiello® sampler should satisfy the recommendations of the directive for benzene. For the other compounds, the uncertainties are higher but remain nevertheless reasonable for this mode of sampling.

4. Conclusion

The Radiello® diffusive sampler for BTEX has been tested in various exposure conditions in order to validate

© 2008 Tous droits réservés.

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

Table 13
Values of the components and the uncertainties for benzene for exposure in indoor air. Contribution of the parameters to the variance associated with measurement (relative variance)

Sources	Value	Uncertainty (u)	Sensitivity coefficient	Relative variance (%)
m_d (ng)	1352.8	94.5	$1.3E^{-11}$	40.6
m_b (ng)	5.2	12.1	$1.3E^{-11}$	0.7
d	1.01	0.03	$2.2E^{-5}$	5.9
SR ($cm^3 min^{-1}$)	27.7	2.2	$3.0E^{-8}$	52.8
t (min)	10,080	1.4	$2.2E^{-13}$	0.0
C ($\mu g m^{-3}$)	5.27	0.5		

their use on all types of sites, in indoor and ambient environment.

Various results obtained while varying exposure time (from 1 to 7 days) show that there is not a significant factor. The concentration levels has a weak but significant effect on the sampling rates (<5%). The wind velocity is the environmental factor that influences most the responses of the BTEX Radiello® sampler. However, the porous membrane limits this effect in comparison with results obtained with other samplers and other adsorbents. The temperature has a weak effect on sampling rates which depends on the compound: decrease of 0.6% $°C^{-1}$ for benzene and increase from 0.35% $°C^{-1}$ to 0.5% $°C^{-1}$ for the other compounds. The relative humidity, the back diffusion and the mixture with other chemical compounds do not seem to significantly influence BTEX measurements by Radiello® sampler.

According to these results, modelled sampling rates have been established, in order to give the values which take the effects of environmental factors into account (wind velocity, temperature and concentration). The expanded uncertainty of BTEX concentration was then established. For all compounds, the results (<31%) are satisfactory as regards the sampling mode.

Acknowledgements

The authors are grateful to the Ministry for Ecology and Durable Development (MEDD), the Nord-Pas de Calais region, the French Agency for Environment and Energy Management (ADEME) and the Centre Scientific and Technical of Building (CSTB) for financial support towards this program. The authors also thank Mr. Leonardis for his technical assistance and his availability.

References

Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T., Galloo, J.C., 2004. An automated monitoring systeme for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis. Analytical and Bioanalytical Chemistry 378, 1815–1824.

Ballach, J., Greuter, B., Schultz, E., Jaeschke, W., 1999. Variations of uptake rates in benzene diffusive sampling as a function of ambient conditions. The Science of the Total Environment 243/244, 203–217.

Bertoni, G., Bruner, F., Liberti, A., Perrino, C., 1981. Some critical parameters in collection, recovery and gas chromatographic analysis of organic pollutants in ambient air using light adsorbents. Journal of Chromatography A 203, 263–270.

Cicolella, A., Gonzalez-Flesca, N., Bastin, E., 1998. (INERIS AIRLOR). Etude pilote de mesure de l'exposition personnelle des populations urbaines au benzène, au formaldéhyde et à l'acétaldéhyde. INERIS MAN-EMA-Ngo-Aci/AR-98-34 F 502.

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

Cocheo, V., Sacco, P., Boaretto, C., De Saeger, E., Perez Ballesta, P., Skov, H., Goelen, E., Gonzalez, N., Caracena, A.B., 2000. Urban benzene and population exposure. Nature 404, 141–142.

De Bortoli, M., Knoppel, H., Pecchio, E., Vissers, H., 1989. Performance of a thermally desorbable diffusion sampler for personal and indoor air monitoring. Environment International 15, 427–434.

Edwards, R.D., Jurvelin, J., Koistinen, K., Saarela, K., Jantunen, M., 2001. VOC concentrations measured in personal samples and residential indoor, outdoor and workplace microenvironments in EXPOLIS-Helsinki, Finland. Atmospheric Environment 35, 4829–4841.

Gair, A.J., Penkett, S.A., Oyola, P., 1995. The effects of wind speed and turbulence on the performance of diffusion tube samplers. Atmospheric Environment 29, 2529–2533.

Godish, T., 1989. Indoor Air Pollution Control. Lewis Publishers, Michigan.

Gonzalez-Flesca, N., Bates, M., Delmas, V., Cocheo, V., 2000. Benzene exposure assessment at indoor, outdoor and personal levels, the French contribution to the Life MACBETH programme. Environmental Monitoring and Assessment 65, 59–67.

GUM, 1995. Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement Evaluation. International organization for standardisation. ISBN 92-67-10188-9, Switzerland.

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Guo, H., Lee, S.C., Li, W.M., Cao, J.J., 2003. Source characterization of BTEX in indoor microenvironments in Hong Kong. Atmospheric Environment 37, 73–82.

Ilgen, E., Karfish, N., Levsen, K., Angerer, J., Schneider, P., Heinrich, J., Wichmann, H.E., Dunemann, L., Begerow, J., 2001. Aromatic hydrocarbons in the atmospheric environment. Part I: indoor versus outdoor sources, the influence of traffic. Atmospheric Environment 35, 1235–1252.

Marquardt, D.W., 1963. An algorithm for least-squares estimation of nonlinear parameters. Journal for the Society of Industrial and Applied Mathematics 11, 431–441.

Ottaviani, F., Retini, G., Cangiotti, M., Mangani, F., Segre, U., 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 atomis absorption. Spectro Acta Part A 688, 1129–1141.

Palmes, E.D., Gunnison, A.F., Dimattio, J., Tomczyk, C., 1976. Personal sampler for nitrogen dioxide. American Industrial Hygiene Association 37, 570–577.

Pennequin-Cardinal, A., Plaisance, H., Locoge, N., Ramalho, O., Kirchner, S., Galloo, J.C., 2005. Dependence on sampling rates for BTEX measurements with the concentration level and the exposure time. Talanta 65 (5), 1233–1240.

Perez Ballesta, P., Gonzàlez Ferradàs, E., Miñana Aznar, A., 1993. Effects of the diffusion membrane on passive sampling. Environmental Science and Technology 27, 2031–2034.

Prado, C., Periago, J.F., Sepulveda-Escrivano, A., 1996. Sorbent evaluation for diffusive monitoring of environmental contaminants. Journal of Chromatography A 719, 87–93.

Raaschou-Nielsen, O., Lohse, C., Thomsen, B.L., Skov, H., Olsen, J.H., 1997. Ambient air levels and the exposure of children to benzene, toluene and xylenes in Denmark. Environmental Research 75, 149–159.

Roche, A., Thevenet, R., Jacob, V., Kaluzny, P., Ferrari, C., Baussand, P., Foster, P., 1999. Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring. Atmospheric Environment 33, 1905–1912.

Satterfield, C.N., Sherwood, T.K., 1963. The Role of Diffusion in Catalysis. Addison-Wesley, Reading, MA.

Scheff, P.A., Wadden, R.A., 1993. Receptor modeling of volatile organic compounds. 1. Emission inventory and validation. Environmental Science and Technology 27 (4), 617–625.

Seifert, B., Abraham, H.J., 1983. Use of passive samplers for the determination of gaseous organic substances in indoor air at low concentration levels. International Journal of Environmental Analytical Chemistry 13, 237–253.

Tompkins, F.C., Goldsmith, R.L., 1977. A new personal dosimeter for the monitoring of industrial pollutants. American Industrial Hygiene Association Journal 38, 371–377.

Vega, E., Mugica, V., Carmona, R., Valencia, R., 2000. Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model. Atmospheric Environment 34, 4121–4129.

World Health Organisation, 1989. WHO Regional Office for Europe, Copenhagen.

Yanagisawa, Y., Hemphill, C.P., Spengler, K.D., Ryan, P.B., 1986. Wind effect on adsorption rate of NO_2 passive sampler, palmes tube and filter badge. 79th Annual Meeting of the Air Pollution Control Association, Minneapolis.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

IV. La caractérisation du comportement spatio-temporel des COV dans l'air ambiant

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

Le développement des techniques de mesure de COV spécifiques exposés précédemment et en particulier de techniques permettant la mesure horaire de ces composés sans recours à un fluide cryogénique a eu pour conséquence la possibilité de mettre en œuvre cette mesure de façon fiable sur le terrain. Ainsi des mesures de concentrations horaires ont pu être réalisées sur plusieurs sites avec comme maître d'œuvre le département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai (Douai, Lille Liberté, Lille Fives, Dunkerque Grande Synthe), mais ont également pu être mises en œuvre dans plusieurs Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA) qui ont été équipées d'analyseurs automatiques. Afin de s'assurer du fonctionnement optimum des analyseurs et d'assurer la qualité de données obtenues, la réception technique garantissant les performances analytiques a été assurée par l'Ecole des Mines de Douai (cf § III.1.3) et des exercices d'intercomparaison ont été régulièrement organisés (cf § III.1.4). Ces AASQA assurent une surveillance quasi continue de plus d'une trentaine d'HCNM sur quelques sites du territoire français.

Les bases de données ainsi constituées sont alors un magnifique terrain permettant de mieux appréhender les différents comportements de ces composés. Le traitement des données recueillies doit permettre dans un premier temps de caractériser les niveaux des teneurs en COV en France et en particulier d'analyser dans quelle mesure la classification hiérarchique des différents COV est homogène sur les points de mesure renseignés. Ce traitement doit également permettre, à moyen terme, d'établir un bilan des sources d'émission par l'utilisation d'outils de traitement adaptés. Les outils dits sources-récepteurs, statistiques et diagnostiques, permettent d'y répondre en n'utilisant qu'un nombre limité de facteurs (qui ne sont autres que les concentrations en polluants mesurés au site récepteur). L'objectif original de ce travail d'étude des concentrations mesurées en COV est de renseigner la dynamique d'évolution des sources à l'origine des teneurs ambiantes. Compte tenu du fait que les sources de COV sont non seulement variables à l'échelle de l'heure (échappement automobile, sources industrielles…) mais aussi à l'échelle des saisons (chauffage domestique, processus d'évaporation…), les développements métrologiques préalablement présentés constituaient une nécessité.

Ainsi, l'objectif du travail de recherche qui a été développé est de proposer et de tester de tels outils. Ces outils ont l'avantage d'être adaptables et transposables à d'autres zones d'étude. Au final, le traitement des données (généralement horaires) a permis d'aborder trois angles de renseignements permettant une caractérisation spatio-temporelle relativement fine des COV :

1. la comparaison des teneurs mesurées sur des sites géographiquement et typologiquement différents

© 2008 Tous droits réservés.

2. le développement de plusieurs méthodes complémentaires d'exploitation des données qui va permettre une caractérisation spatiale et temporelle en termes d'identification des sources à l'origine des teneurs ambiantes
3. en dernier lieu une approche plus quantitative qui a débuté depuis plusieurs années au travers de l'évaluation des contributions des différentes sources relatives aux teneurs ambiantes observées et se poursuit aujourd'hui en particulier au travers de la comparaison des contributions évaluées à partir de différents modèles.

Ce chapitre, portant sur les travaux développés au laboratoire dans le domaine de la caractérisation du comportement des COV dans l'atmosphère, s'est donc logiquement organisé en trois parties associées pour chacune aux trois approches décrites précédemment. Ces parties s'attachent de manière générale à présenter la méthodologie développée plutôt que les résultats qui, néanmoins, illustreront parfois le discours. Pour appréhender les spécificités qui sont parfois observés sur certains sites, le lecteur pourra se référer aux publications qui sont placées à la fin de ce chapitre et ont été choisies pour illustrer au mieux la démarche adoptée.

IV.1. Niveaux des teneurs en COV

IV.1.1. Les niveaux des teneurs en France

Comme cela a été spécifié précédemment, plusieurs jeux de données ont été recueillis au travers des différentes études conduites et permettent aujourd'hui de réaliser un état des lieux relativement précis. Les différents sites étudiés sont les suivants :

- Douai : site périurbain, mesures réalisées de mai 1995 à septembre 1996
- Lille Liberté : site trafic, mesures réalisées de mai 1997 à avril 1999
- Lille Fives : site urbain, mesures réalisées de juillet 1999 à juin 2000
- Dunkerque : site urbain (influence industrielle), mesures réalisées de septembre 2002 à août 2003
- Marseille : site urbain, mesures prises en compte de juin 2001 à décembre 2003
- Strasbourg : site périurbain, mesures prises en compte de mars 2002 à décembre 2003
- Grenoble : site rural, mesures prises en compte de février 2002 à décembre 2003
- Paris-Les Halles : site urbain, mesures prises en compte de janvier 2005 à décembre 2005
- Donon, Peyrsusse, La Tardière : sites ruraux de fond (réseau MERA), mesures prises en compte de janvier 2002 à décembre 2003.

La totalité des jeux de données ont été obtenus à partir de mesures réalisées en mode on-line à une fréquence horaire sauf pour les mesures mises en œuvre dans le cadre du programme MERA qui impose des échantillonnages à l'aide de canisters à une fréquence bi-hebdomadaire suivis de l'analyse en différé au laboratoire.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

La figure 5 présente les teneurs moyennes mesurées pour les 31 COV visés par la directive relative à l'ozone dans l'air ambiant et dont la mesure est réalisée sur l'ensemble des sites.

De manière générale il est possible de constater très rapidement que, pour une grande majorité de composés, la distribution hiérarchique est incontestable. Ceci est le reflet du comportement relativement homogène des COV quel que soit le site ; comportement essentiellement urbain des COV, présentant des sources globalement identiques et les mêmes puits. En effet, pour une très large majorité de composés, les concentrations suivent la même hiérarchisation avec les deux sites urbains situés à proximité du trafic automobile - Lille-Liberté et Marseille (représentés en rouge sur la figure) - qui présentent les teneurs les plus fortes, puis l'ensemble des sites urbains (représentés en bleu) qui présentent des concentrations relativement homogènes et les trois sites ruraux de fond (représentés en vert) pour lesquels les concentrations sont les plus faibles. Les différences de concentrations entre les sites urbains de proximité trafic et les autres sites urbains sont intimement liées à la typologie des sites. Ainsi, la typologie qui peut être caractérisée de « urbaine de fond », éloignée des principales voies de circulation et de tout autre source de proximité liée à un tissu urbain dense, d'une part diminue l'importance des sources (et de leurs contributions aux teneurs ambiantes) et d'autre part augmente les temps de transport des polluants de leur point d'émission jusqu'au site récepteur favorisant ainsi les processus de destruction et de dispersion des polluants. Ces deux éléments conduisent donc conjointement à une diminution des teneurs observées, évolution qui s'avère être très homogène d'un site à l'autre.

Pour ce qui est des sites ruraux, outre le fait que les concentrations sont évidemment bien inférieures à ce qui peut être mesuré en site urbain, il est important de noter que la hiérarchie des composés majoritaires est sensiblement différente avec la nette émergence des composés légers au détriment des composés lourds. La convergence de plusieurs phénomènes permet d'expliquer cette observation : la densité des sources potentiellement à l'origine des composés les plus lourds (trafic automobile, usage de solvants industriels ou domestiques…) plus faible, l'âge des masses d'air des sites ruraux entraînant la déplétion photochimique plus importante des composés les plus réactifs au cours de transport. A l'opposé, les temps de vie plus longs de composés tels que l'éthane et le propane se traduisent par une faible déplétion liée à l'activité photochimique.

Quelques composés présentent néanmoins des comportements atypiques :

- L'isoprène dont les teneurs sont maximales sur les sites ruraux, ce comportement peut être associé à l'origine largement biotique de ce composé
- Le 1,3-butadiène mesuré à de fortes concentrations sur le site rural de Grenoble et qui peut être rapproché d'une origine industrielle de ce composé sur ce site

© 2008 Tous droits réservés.

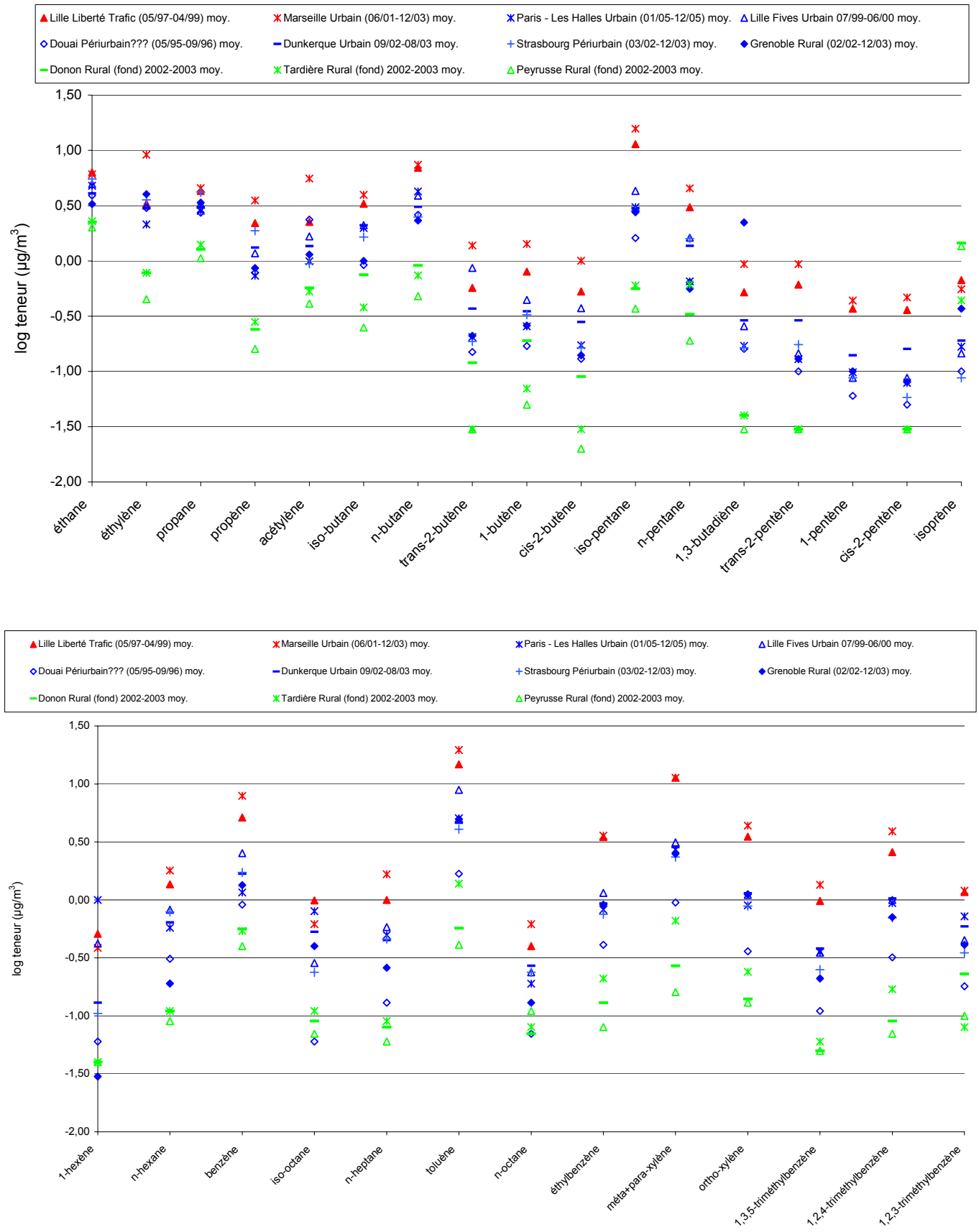


Figure 5 : Distribution des teneurs des 31 COV sur différents sites français

© 2008 Tous droits réservés.

Il est également possible de remarquer que les gammes de variation sont très variables d'un composé à l'autre. Ainsi, pour les composés légers à durée de vie longue (éthane et propane) la dispersion des teneurs est relativement faible. A l'opposé, pour les composés généralement associés au trafic automobile (à la fois échappement mais aussi évaporation) tels que les pentanes, le toluène ou les xylènes, la gamme de variation en fonction des sites est très largement supérieure. Ceci est indéniablement le signe de la variation bien plus importante de l'intensité des sources principales à l'origine de ces composés.

IV.1.2. Comparaison des niveaux mesurés en France avec d'autres sites dans le monde

Il peut également être intéressant de comparer les niveaux de concentrations mesurées sur plusieurs sites en France aux données de teneurs ambiantes en COV mesurées par d'autres équipes dans le monde et disponibles dans la littérature. Cependant, cette comparaison pour l'ensemble des COV compte tenu de la gamme de volatilité importante est difficile. En effet, bon nombre d'études conduites sur de nombreux sites se limitent aux composés majoritaires, variables d'un site à l'autre. Par conséquent cette comparaison se limitera à 28 COV dont les teneurs moyennes ou médianes ont été reportées sur la figure 6. Pour que cette comparaison soit la plus judicieuse possible, des données relativement récentes et concernant essentiellement des sites européens ont été pris en compte.

Afin que cette comparaison soit la plus complète possible, les données de concentrations issues de sites de typologies différentes ont été collectées :

- Des sites situés sous l'influence d'émetteurs industriels, repérés « indus. » dans la légende et représentés en noir sur le graphique, pour lesquels les données sont encore limitées.
- Des sites urbains dans des grandes agglomérations hors Europe : Brésil (Porto Allegre), Taiwan (Tapei et Kaohsiung), Pakistan (Karachi), Corée (Seoul), Canada (Edmonto), repéré « Urb » dans la légende et représentés en rouge sur le graphique. Ces données sont nombreuses et par conséquent les données les plus récentes ont été privilégiées.
- Des sites urbains dans les grandes agglomérations européennes : Copenhague, Helsinki, 12 villes du royaume Uni, Rome, Milan, Coruna, Bilbao ; repérés également « Urb » dans la légende et représentés en bleu sur le graphique. Ces données sont également nombreuses et dans ce cas, les mesures relevant d'études conduites sur plusieurs mois ont été privilégiées.
- Les sites français dont les teneurs s'identifient à des sites trafic (Marseille et Lille–Liberté), représentés en rouge (puces remplies)

© 2008 Tous droits réservés.

- Les sites français urbains et périurbains (Strasbourg, Lille-Fives, Dunkerque, Douai, Paris-Les Halles), représentés en bleu (puces remplies)

- Les sites ruraux français ou étranger, représentés en vert. Ce type de sites est relativement bien renseigné dans la littérature compte tenu de l'existence de plusieurs programmes de surveillance à grande échelle et par conséquent quelques sites sur des continents différents ont été privilégiés.

De manière générale, les teneurs mesurées sur les sites français de type urbain sont en excellent accord avec celles mesurées dans plusieurs agglomérations européennes (exception faite de Rome où les concentrations mesurées sont particulièrement fortes). Les sites français de type trafic présentent des concentrations supérieures mais qui restent néanmoins bien en deçà de ce qui est mesurés sur les agglomérations d'Asie ou d'Amérique. Les sites ruraux mettent en évidence, de manière logique, des niveaux de concentrations relativement faibles avec une certaine homogénéité des teneurs mesurées et qui peuvent être considérées comme caractéristiques des niveaux de fond quel que soit le continent avec cependant des teneurs particulièrement faibles pour le site EMEP situé en Norvège.

Il est également possible de constater que la distribution hiérarchique des composés au regard de leur abondance est globalement bien respectée d'un site à l'autre avec cependant une hétérogénéité plus importante que celle qui avait pu être observée sur l'ensemble des sites français en particulier pour les composés lourds. En effet, la dispersion des concentrations est bien plus importante pour des composés tels que l'hexane ou l'heptane qu'elle ne l'est pour l'acétylène, le benzène, le toluène et la hiérarchisation des composés est beaucoup moins nette. Ceci reflète bien le fait que même si les sources d'émission reste globalement proche quels que soient les sites étudiés (émissions automobiles, usage des solvants, chauffage domestique…), les processus mis en œuvre sont sensiblement différents (carburants et motorisation, combustibles utilisés) et induisent donc une hétérogénéité qui n'existe que peu à l'échelle nationale. Toutefois l'éthane ne vérifie pas cette généralité, puisque les teneurs en éthane mesurées quel que soit le type de site et quel que soit le continent sont relativement comparables. A noter cependant que même si la distribution hiérarchique est globalement respectée (comportement essentiellement urbain des COV, présentant des sources identiques et les mêmes puits), les comparaisons des valeurs sont plus discutables car les années de mesures sont étalées dans le temps et que les efforts de réduction des émissions sont éventuellement à prendre en compte.

En dernier lieu, il convient de noter que les sites placés sous l'influence d'émetteurs industriels ne présentent pas des teneurs particulièrement fortes. Cet élément associé aux résultats de diverses campagnes menées à proximité de zones industrielles conforte le fait que sur ce type de sites, de manière générale, les teneurs mesurées peuvent être ponctuellement fortes (plusieurs centaines de pbb) mais que sur des campagnes relativement représentatives, les teneurs restent le plus souvent en deçà de ce qui peut être mesuré dans des grands centres urbains.

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

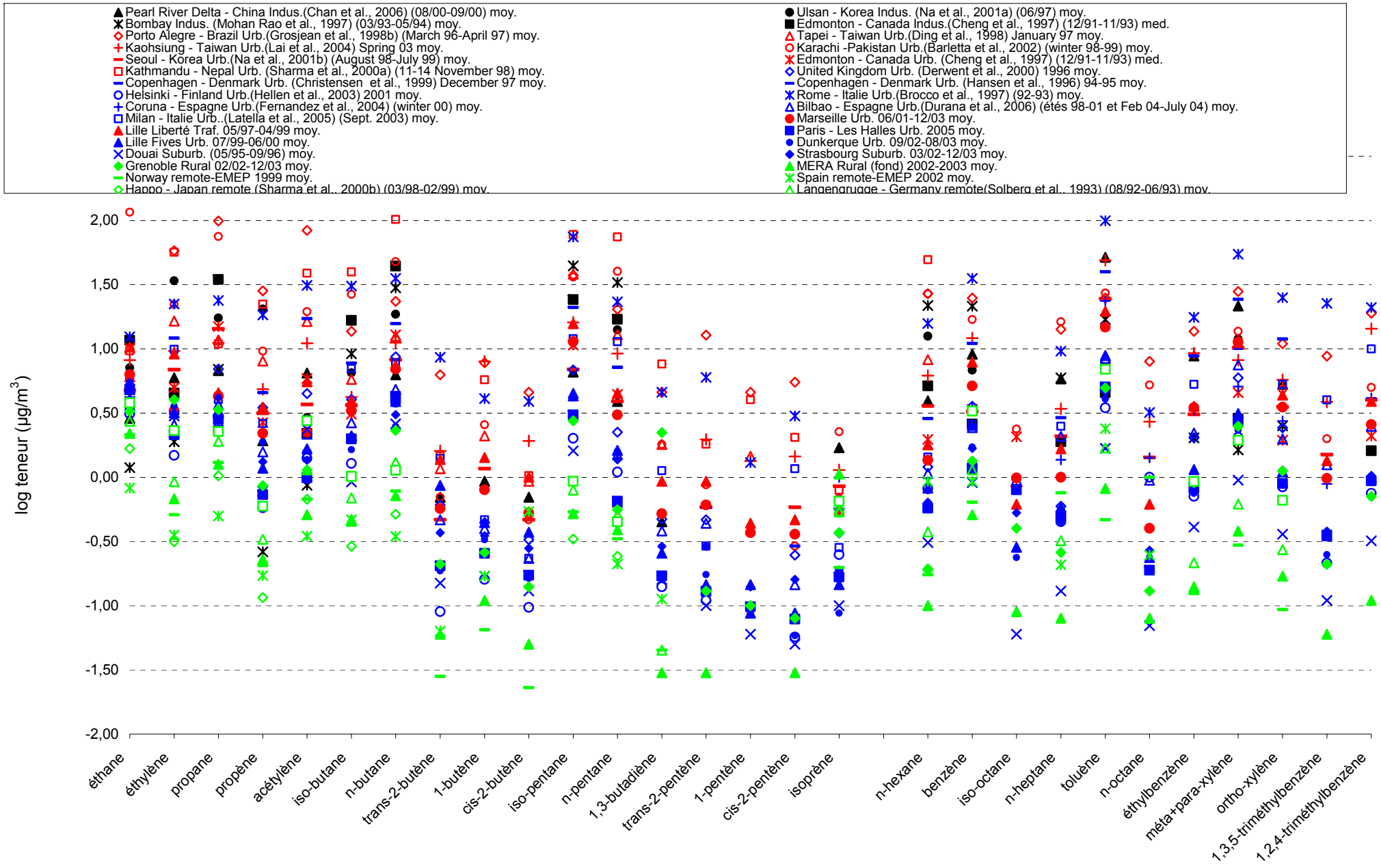


Figure 6 : Distribution des teneurs en 28 COV majoritaires mesurés sur plusieurs sites dans le monde

http://www.univ-lille1.fr/bustl

IV.2. Identification des sources de COV

Les travaux qui ont été menés dans le domaine de l'identification des sources de COV ont consisté à développer plusieurs analyses complémentaires des jeux de données de teneurs ambiantes recueillis sur différents sites. Ces travaux ont été orientés vers la mise en évidence des sources et de la variabilité de leur intensité aussi bien à l'échelle de la saison que de la journée. D'autres paramètres, que la saison ou l'heure de la journée, pouvant influencer les teneurs mesurées au site récepteur ont également été identifiés.

Afin de ne pas alourdir la lecture de cette partie, seules les différentes méthodes développées et permettant la caractérisation spatio-temporelle seront présentées. Les principaux types d'informations qu'il est possible d'en déduire permettront d'illustrer le discours. Une analyse critique des outils dédiés à cette caractérisation sera également menée avec leurs apports respectifs mais aussi leurs limites.

IV.2.1 les outils univariés

La mise en ouvre de ces outils est simple et va permettre d'apporter une première information quant aux principales sources à l'origine des concentrations. Deux types de variables peuvent être utilisées et associées aux teneurs pour mettre en œuvre ces analyses : le temps et la direction du vent.

Les fondements des analyses conduites ainsi que les principaux résultats de ces analyses univariées sont présentées ci-après.

IV.2.1.1. Analyse temporelle : séries chronologiques

La distribution des composés gazeux atmosphériques dans la troposphère résulte de la combinaison entre les émissions des différentes sources, les processus chimiques de formation secondaire, de destruction et de mélange qui viennent disperser et transporter les composés. Ainsi, les facteurs déterminant les distributions temporelles des COV sont : les variations de l'intensité et de la composition des émissions, la convection et/ou l'advection des masses d'air au travers, par exemple, de l'évolution de la hauteur de la couche de mélange, les processus de destruction, majoritairement par le radical OH. Les profils de distribution des composés permettent donc de rendre compte, dans un premier temps, de l'action combinée de ces facteurs et, dans une certaine mesure, de l'empreinte des sources.

© 2008 Tous droits réservés.

Compte tenu des jeux de données horaires dont nous disposons deux échelles de temps seront particulièrement étudiées : la saison et la journée.

- **les profils saisonniers de variation**

Une méthode descriptive simple et appliquée aux données de concentrations est la méthode des moyennes mobiles (Mc Berthouex et al., 1994). Etant donné l'ensemble des concentrations d'un composé i C_1, C_2,..., C_n, n le nombre de jours de mesure, les moyennes mobiles d'ordre α et centrées sur le $(\alpha/2)^{ème}$ jour du composé i sont obtenues par la suite des moyennes arithmétiques:

$$\frac{C_1 + C_2 + ... + C_{15}}{\alpha}, \frac{C_2 + C_3 + ... + C_{16}}{\alpha}, ..., \frac{C_{n-15} + C_{n-14} + ... + C_n}{\alpha}$$

Cette méthode permet de lisser la série en question en amortissant les petites variations entre les données et en ne gardant que la tendance générale. Le choix de la valeur de α dépend du nombre de données de la série temporelle examinée.

Selon les différentes sources principalement à l'origine des teneurs mesurées, différents comportements pourront être observés et sont illustrés sur la figure 7.

1. Ainsi, **un profil de variation cyclique marqué par des valeurs maximales de fin d'hiver et des valeurs minimales de fin d'été** sera généralement observé. C'est le cas pour des composés comme le benzène ou l'éthylène. En effet, pour ce dernier composé, considéré comme un produit de combustion, le renforcement des émissions hivernales et la prise d'importance des processus dispersifs et photochimiques en été expliquent ces variations saisonnières. Ce comportement est celui observé pour une majorité de composés en atmosphère urbaine (Brocco et al., 1997 ; Cheng et al., 1997 ; Roemer et al., 1999 ; Thijsse et al., 1999 ; Na et al., 2001b).
2. A l'opposé, **un profil de variation cyclique avec des maxima d'été** sera généralement observé pour des composés comme l'isoprène pour lesquels des émissions biogéniques croissantes, dépendantes de la température, du niveau d'ensoleillement et de la densité foliaire (*Guenther* et al., 1993), expliquent l'augmentation de ses teneurs en été.

© 2008 Tous droits réservés.

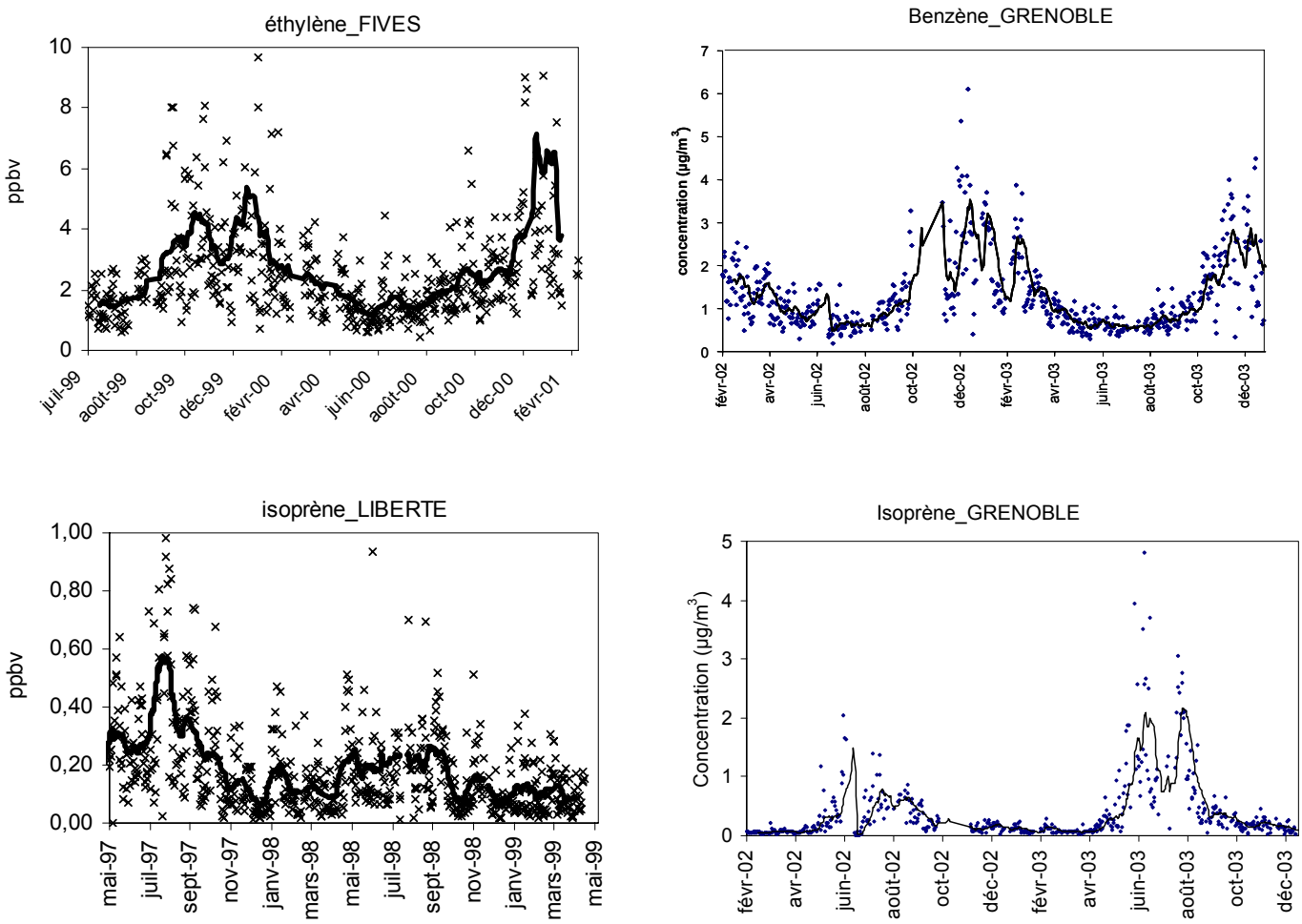


Figure 7: Variations saisonnières typiques des teneurs en COV

- **Profils journaliers de variation:**

Pour l'étude des profils journaliers, la représentation graphique la plus complète est le diagramme en boîtes à moustaches. Cette représentation permet de réunir les principales caractéristiques d'une variable numérique en utilisant les quartiles. Pour un composé donné, chaque boîte correspond à une heure de la journée. La médiane est représentée par le segment tracé à l'intérieur de la boîte, la moyenne arithmétique est représentée par la croix, le plus souvent à l'intérieur de la boîte, les extrémités inférieures et supérieures de la boîte représentent respectivement les 25ème et 75ème percentile (P25 et P75).

De manière générale, trois comportements types peuvent être identifiés au regard des variations horaires des teneurs ambiantes, ils sont présentés sur la figure 8.

© 2008 Tous droits réservés.

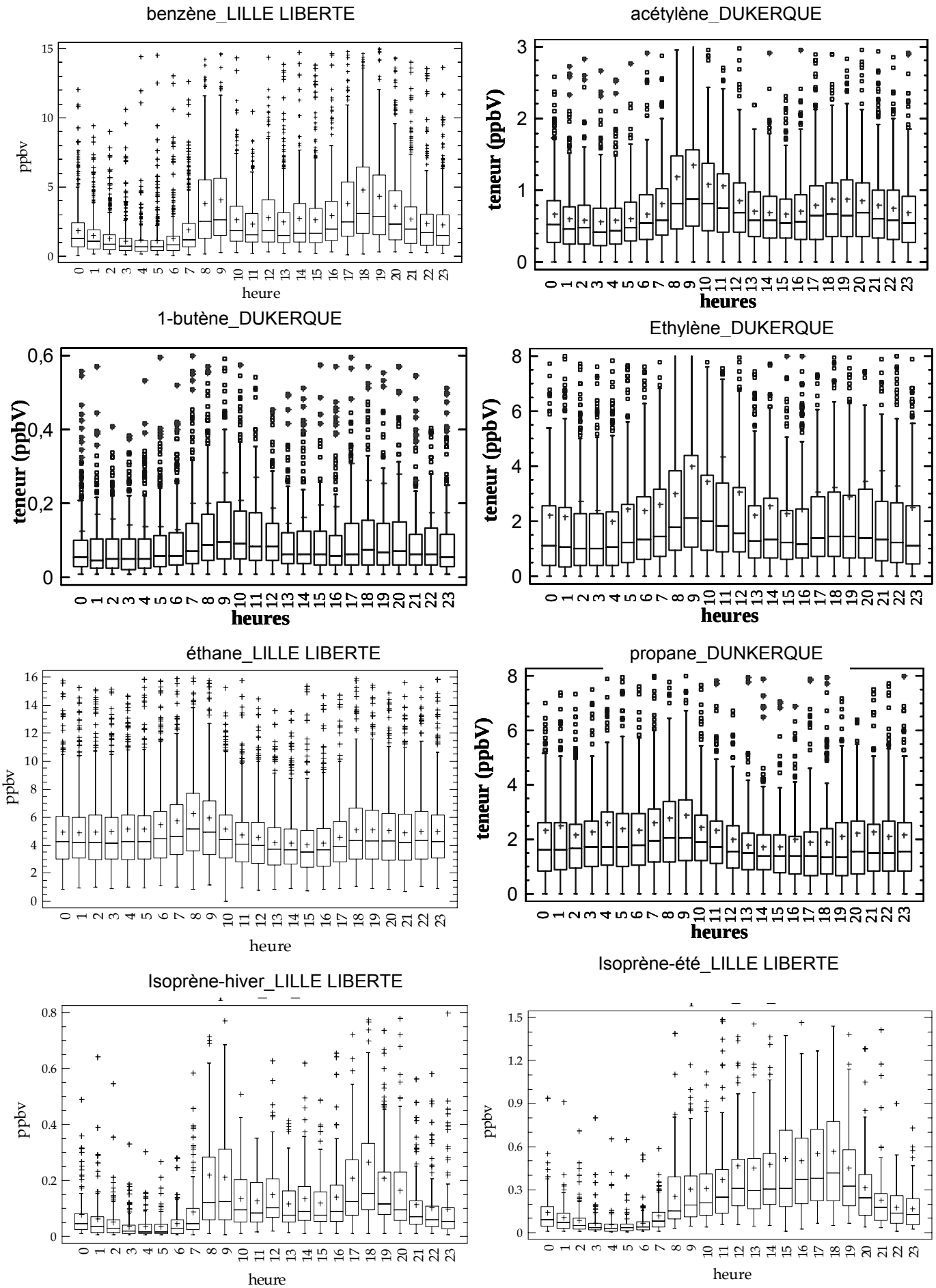


Figure 8: Variations journalières typiques des teneurs en COV

© 2008 Tous droits réservés.

1. **Un profil caractérisé par une double hausse intense des niveaux de concentrations le matin (07h-09h) et en fin d'après-midi (17h-20h)** correspondant aux heures de pointe du trafic automobile illustré par le benzène sur le site de Lille-Liberté et l'acétylène à Dunkerque. Cette courbe est caractéristique des composés pour lesquels le transport routier constitue leur principale source d'émission (Field et al., 1994 ; Brocco et al., 1997 ; Yamamoto et al., 2000 ; Durana et al., 2006). Dans le cas du 1-butène et de l'éthylène mesurés à Dunkerque, un écart important entre la moyenne et la médiane, au-delà même du percentile 75, et combinée à la constance de l'espace interquartile (P25 à P75) traduit l'influence de fortes teneurs enregistrées à une faible fréquence. Ce comportement met en évidence l'émission de ces composés par certaines activités industrielles dont l'influence est limitée par des directions de vents dominants n'entraînant que rarement leurs panaches d'émission vers le site récepteur.

2. **Un profil caractérisé par des concentrations élevées aux premières heures de la journée, des minima de concentrations en milieu d'après-midi (14h-16h),** une augmentation des concentrations en début de soirée et des niveaux nocturnes stables illustré par l'éthane sur le site de Lille-Liberté et le propane à Dunkerque. Ce comportement peut être associé aux fuites de gaz naturel (Passant, 2002 ; Choi et al., 2004) qui, dans l'hypothèse d'émissions constantes et diffuses sur une base de 24 heures (Derwent et al., 2000), associées à la variation journalière de la hauteur de la couche de mélange, régissent la distribution des concentrations en éthane. En effet, l'augmentation de la hauteur de la couche de mélange au cours de la journée a pour effet une amélioration des processus de dilution entraînant cette baisse des teneurs enregistrée pour le milieu d'après midi.

3. **Un profil caractérisé pour l'isoprène par une première hausse des teneurs en début de matinée se poursuivant graduellement tout au long de la journée en été**. Il s'explique par la dualité de ses deux sources : les émissions de gaz d'échappement automobile (qui conditionne son profil hivernal sur le site de Lille-Liberté) et la source biogénique (Borbon et al., 2001).

© 2008 Tous droits réservés.

IV.2.1.2. Analyse spatiale : rose des polluants

La répartition géographique particulière des sources et, par exemple, des grandes sources ponctuelles (GSP) peut permettre une discrimination spatiale de l'origine des composés. Dans certains cas, l'analyse des concentrations suivant la direction du vent peut s'avérer adaptée à l'exploitation d'un tel jeu de données (Roemer et al., 1999 ; Cetin et al., 2003 ; Durana et al., 2006 ; Srivastava et al., 2005a ; Srivastava et al., 2006). Le site de Dunkerque est caractérisé par une implantation industrielle importante avec des GSP essentiellement concentrées dans un secteur ouest/nord-est par rapport au site de mesure et des sources urbaines dans un secteur est/sud-ouest (Badol, 2005). Ainsi, afin de conduire l'analyse des concentrations suivant la direction du vent, la rose de pollution est établie pour un certain nombre de directions de vent. La moyenne des teneurs horaires du composé considéré est alors calculée pour chacune des directions de vents considérées.

D'après nos travaux, deux types de roses de pollution, présentés sur la figure 9, se distinguent :

(1) **des roses de pollution relativement uniformes** avec une augmentation régulière des teneurs en acétylène par exemple, dans les secteurs où se situent les sources urbaines et, plus particulièrement, les émissions par le trafic sur les grandes voies de circulation principalement localisées dans le secteur sud sud-est.

(2) **des roses de pollution très contrastées** avec de fortes hausses des teneurs en benzène et en octane par exemple pour des directions de vents ciblées. Le croisement des directions de vent pour lesquelles des hausses sensibles des teneurs ont été observées avec les compositions des profils en COV des émissions pour l'ensemble des GSP inventoriées peut permettre de mettre en évidence, de manière univoque, l'origine industrielle de ces composés sur l'aire d'étude.

.

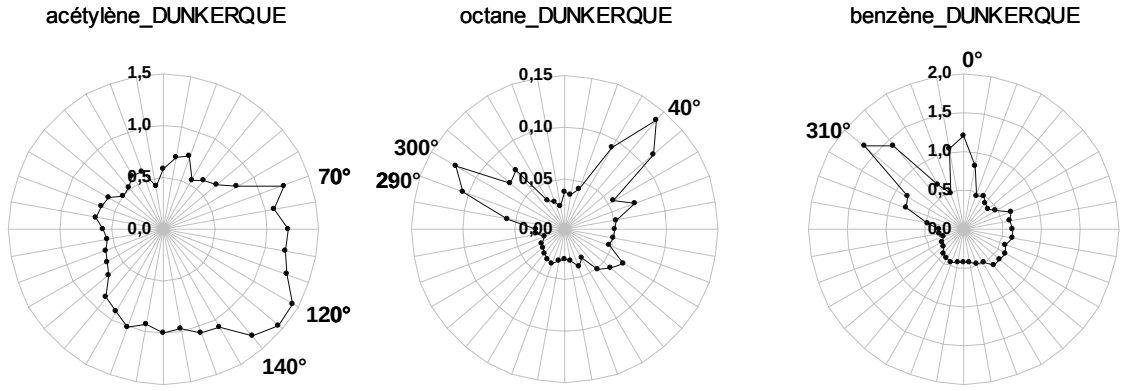


Figure 9: Roses de pollution de quelques composés sur le site de Dunkerque

© 2008 Tous droits réservés.

La publication N°9 présente les premiers résultats qui ont été obtenus sur le site de Douai pour lequel des mesures horaires ont été conduites de mai 1995 à septembre 1996. Les analyses réalisées mettent en œuvre essentiellement l'analyse temporelle des teneurs horaires et permettent une première attribution des principales sources à l'origine des teneurs ambiantes (combustion automobile, combustion domestique, fuite de gaz naturel). **La publication N°10** présente de manière plus détaillée les analyses conduites à partir des données horaires recueillies sur deux sites de l'agglomération lilloise : Lille-Boulevard de la Liberté – site de proximité trafic -– où des mesures ont été réalisées de mai 1997 à avril 1999 et Lille-Fives – site urbain de fond – où des mesures ont été effectuées de juillet 1999 à février 2001. Les résultats obtenus sur ces sites urbains et périurbains ont permis de dresser un bilan des principales sources de COV à l'échelle urbaine et périurbaine et ont permis de conforter dans certains cas mais aussi de compléter les premières analyses qui avaient été conduites sur le site de Douai.

Ces résultats ont été complétés par une étude menée dans le cadre du CPER (Contrat de Plan Etat Région) et qui visait à étudier le comportement des COV, sur un site particulier, urbain sous influence industrielle. Sur ce dernier site l'analyse spatiale des données horaires a permis d'apporter des éléments importants d'identification des sources à l'origine des teneurs qui n'avaient pas pu être mis en évidence au travers de l'analyse des séries temporelles (Badol, 2005). Ces travaux sont en cours de publication (cf publication N°6 dans le chapitre III).

L'utilisation de ces outils a également été étendue plus récemment dans un travail de recherche plus vaste visant à étudier le comportement des COV sur plusieurs sites français. Cette étude menée dans le cadre du LCSQA a pour objectif partiel d'évaluer l'uniformité ou au contraire la diversité des sources à l'origine des teneurs ambiantes de COV sur des sites de typologie sensiblement différents (Troussier et al., 2004 ; Troussier et al., 2005). Une publication est actuellement en soumission (Troussier et al., 2006b).

Si l'utilisation d'outils univariés rend effectivement compte de l'action de la plupart des sources de COV, elle n'éclaire que partiellement sur leur variabilité temporelle et sur son incidence sur les distributions de l'ensemble des composés. En effet, les distributions des teneurs résultent non seulement de processus d'émission variables mais aussi de processus de destruction et de mélange, ces derniers pouvant masquer l'action des premiers, en particulier pour des distances sources-récepteurs importantes. Aussi, cette première approche peut elle être complétée par d'autres outils d'exploration qui permettront, dans une certaine mesure, de s'affranchir de tels processus.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

IV.2.2 Les outils bivariés

IV.2.2.1 Analyse graphique des ratios

- **Calcul des rapports des teneurs ambiantes**

L'étude de l'évolution des rapports des teneurs ambiantes permet d'indexer l'absence ou la présence de mouvements saisonniers dans la distribution des COV à des modifications d'intensité de leurs sources d'émission. En effet, le calcul des rapports élimine les différences provenant des processus de dilution dans l'hypothèse où le temps de transport sources-récepteurs est suffisamment court pour rendre mineures les différences de réactivité entre les composés. Cette hypothèse est vérifiée sur la grande majorité des sites étudiés (et en particulier les sites urbains de Lille et de Dunkerque pour lesquels quelques exemples seront présentés) où les vitesses moyennes des vents, inférieures à 5 $m.sec^{-1}$, et les distances des principales sources au récepteur, inférieures à la dizaine de km, conduisent à un temps de trajet sources-récepteur de moins d'une heure ; ce temps est 2 fois inférieur au temps de vie atmosphérique du composé le plus réactif, l'isoprène (1,7 heures). Par ailleurs, le choix du traceur doit se porter sur un composé faiblement réactif, d'origine unique et connue. Pour cette analyse, ce choix s'est tourné vers l'acétylène sur la base des considérations suivantes : (1) stabilité de l'acétylène au regard de sa chimie, en particulier avec le radical OH, (2) unicité de sa seule source significative d'émission que sont les gaz d'échappement automobile dans une large majorité de sites (Mayrsohn et al., 1976). La littérature rapporte plusieurs études sur l'évolution du ratio COV/acétylène (Roemer et al., 1999) ou COV/traceur (Grosjean et al., 1998b ; Na et al., 2001a ; Durana et al., 2006). Ainsi le but d'une étude des ratios des teneurs ambiantes sera-t-il de mettre en évidence des sources « additionnelles » aux « échappements automobiles » en comparant les rapports des teneurs ambiantes COV_i/acétylène aux ratios à l'émission des gaz d'échappement automobile dont la méthode de calcul est décrite ci-après.

- **Calcul des rapports à l'émission**

Le calcul du rapport à l'émission considère le facteur d'émission (FE) du COV_i considéré (en mg/km) pour la motorisation j et la contribution (en pourcentage) f_j de cette motorisation au kilométrage annuel parcouru par l'ensemble du parc roulant.

$$\text{ratio} = \frac{\sum_j (FE_{(COV,\,j)} \times f_j)}{\sum_j (FE_{(\text{acétylène},\,j)} \times f_j)}$$

Les données utilisées doivent être représentatives des émissions de COV dans les gaz d'échappement des véhicules circulant, au mieux, à l'échelle régionale ou, à défaut, en France avec une prise en compte des incertitudes associées. Les données utilisées ici sont

© 2008 Tous droits réservés.

les facteurs d'émission issus des travaux de Fontaine (Fontaine, 2000 ; Fontaine et al., 2002), représentatifs des conditions moyennes de conduite en ville en France, la composition du parc (CCFA) et la proportion de véhicules catalysés issus des travaux de Flandrin (Flandrin, 2002). Les contributions f_j de chaque motorisation, elles, sont variables d'une année à l'autre compte tenu de la dynamique d'évolution du parc automobile et doivent être réactualisées.

- **Principaux résultats**

Afin de permettre la comparaison des données, les teneurs ambiantes sont converties en µg/m^3 et le calcul des rapports est conduit sur la base qui paraît la plus adaptée au site étudié. Ainsi de manière générale les données moyennes journalières sont établies (Borbon A., 2002b) mais dans le cas d'un site pour lequel la direction du vent peut s'avérer un paramètre critique alors la moyenne des ratios horaires est calculée pour chaque direction de vent (Badol C., 2005). Dans tous les cas, l'évolution temporelle ou spatiale va permettre d'indexer les évolutions observées à l'apport d'une source supplémentaire. Pour ce qui est de l'évolution temporelle des ratios, deux types de comportements vont être observables et sont illustrés sur la figure 10.

(1) une constance des valeurs des rapports ambiants, significativement différentes ou équivalentes aux rapports à l'émission (cf. propane et éthylène sur le site de Lille-Liberté et le 1,3,5-triméthylbenzène sur Dunkerque). L'absence de structure temporelle notable est indicatrice d'une stabilité saisonnière des émissions des composés en zone urbaine. L'équivalence entre les rapports ambiants et les rapports à l'émission pour certains composés (typiquement l'éthylène) indique que les émissions à l'échappement automobile constituent sa source majoritaire indépendamment de la saison sur le site considéré. A l'opposé, les valeurs significativement supérieures des rapports ambiants en comparaison aux rapports à l'émission pour d'autres composés (comme le propane et dans une moindre mesure le 1,3,5-triméthylbenzène) impliquent la présence d'une source additionnelle prépondérante qui vient se superposer aux émissions des gaz d'échappement automobile comme par exemple les fuites de gaz naturel ou les émissions industrielles (cf. § IV.2.1.1).

© 2008 Tous droits réservés.

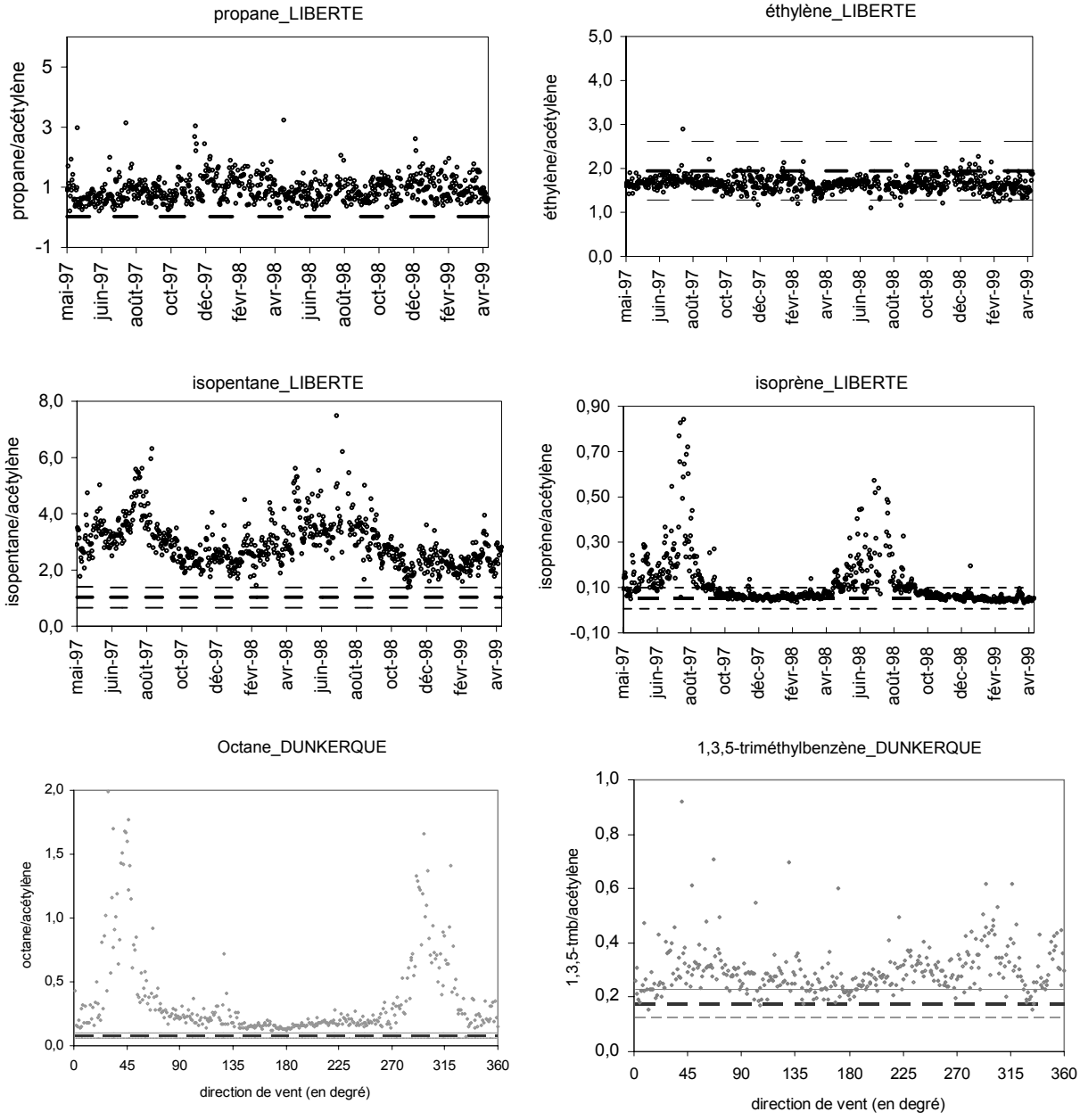


Figure 10 : Evolution temporelle et spatiale des rapports COV/acétylène

(2) une variabilité temporelle ou spatiale des valeurs des rapports ambiants, significativement différentes ou équivalentes aux rapports à l'émission (cf. isopentane et isoprène sur le site de Lille-Liberté et l'octane sur Dunkerque). La présence de variations saisonnières est indicatrice d'une modification d'intensité des sources d'émission. Dans les exemples présentés sur le site de Lille-Liberté, les rapports sont minimaux et constants d'octobre à avril et augmentent au début du printemps jusqu'à atteindre des maxima en août. Ces augmentations estivales sont le signe de l'apparition d'une source additionnelle l'été : les processus d'émission par évaporation des carburants généralement observés pour des composés tels que les pentanes

© 2008 Tous droits réservés.

(isopentane et pentane), les pentènes et les émissions biogéniques pour l'isoprène, déjà mises en évidence par l'analyse univariée de ses séries temporelles. Dans le premier cas, d'une part, des rapports ambiants supérieurs aux rapports à l'émission en hiver sont en faveur de l'existence d'une source évaporative même en hiver, ceci en dépit de températures plus faibles. Pour l'isoprène, d'autre part, l'adéquation de ses rapports ambiants avec ceux déduits des émissions des gaz d'échappement automobile en période hivernale indique que ces dernières constituent son unique source significative à cette période.

Dans le cas du site de Dunkerque caractérisé par des implantations industrielles très localisées et concentrées dans un secteur ouest/nord-est par rapport au site de mesure, l'analyse spatiale des ratios permet une localisation très précise des sources d'émission. Elle permet également de constater qu'en dehors des secteurs géographiques où se situent ces sources d'émission, des rapports ambiants supérieurs au rapport à l'émission sont en faveur de l'existence d'une source additive à l'échappement automobile.

IV.2.2.2 Distribution des nuages de points ou « diagramme de dispersion »

L'analyse de la distribution des nuages de points pour une paire de composés donnés s'inspire de celle proposée par Derwent (Derwent et al., 2000) à partir du tracé des concentrations d'un composé en fonction de celles d'un traceur. Ici, l'acétylène reste le composé traceur des émissions de gaz d'échappement automobile (cf. § IV.2.2.1). L'allure du nuage de points complétée d'une discrimination des concentrations en fonction des saisons ou des directions de vent renseignera alors sur la ou les origines communes de la paire de composés et sur leur variabilité spatiale et temporelle. De manière générale trois types de nuage peuvent être observés et sont illustrés sur la figure 11.

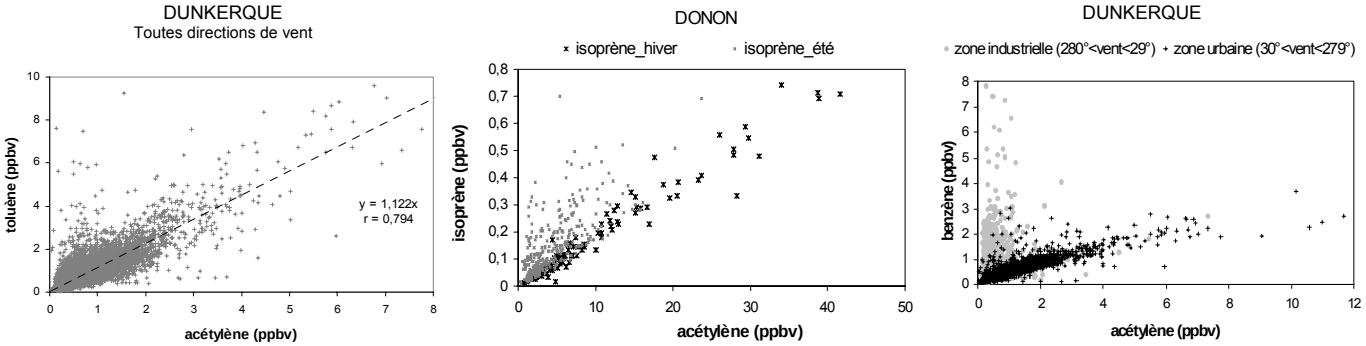


Figure 11 : Distribution du nuage de points de quelques COV en fonction de l'acétylène

© 2008 Tous droits réservés.

(1) **un nuage de points diffus** observé, quels que soient la saison ou la direction du vent, pour l'éthane ou le propane indique la présence d'une source « fuite de gaz naturel » (cf § IV.2.1.1).

(2) **un nuage de points uniforme,** généralement associé à un coefficient de corrélation important (r>0,7) (cas du toluène sur le site de Dunkerque), indique que les composés qui présentent cette caractéristique ont une source principale commune avec l'acétylène, il s'agit des échappements automobiles, aucune autre source significative de ces COV n'est mise en évidence. Pour certains composés, ce nuage de points peut être complété par des points erratiques ce qui permet d'affirmer que leur source principale est bien le trafic routier au travers de ses échappements auquel vient s'ajouter une deuxième source moins significative.

(3) **un nuage de points multiforme** qui peut varier selon la saison ou la direction du vent. Le premier cas est généralement observé pour l'isoprène qui est caractérisé par une distribution uniforme en hiver de par sa seule source liée à l'échappement automobile (Derwent et al., 2000), et une distribution multiforme en été liée à l'apparition de la source biogénique.

Dans le cas d'un composé ayant une source industrielle (cas du benzène sur le site de Dunkerque), alors la discrimination du nuage de points pourra être faite en distinguant les points qui correspondent aux mesures faites pour des vents provenant de la zone urbaine et de la zone industrielle. L'analyse du diagramme met alors en évidence que les deux nuages de points correspondent à des directions de vent différentes. Le premier nuage de points, qui tend vers une allure uniforme, coïncide avec les directions de vents provenant de la zone urbaine révélant ainsi la composante « émissions des échappements automobiles ». Le second nuage, plus diffus, concorde avec les vents qui entraînent les émissions industrielles au site récepteur. Cette observation permet donc d'attribuer le deuxième nuage de points aux sources industrielles. Ce second nuage de points résulterait donc d'un ensemble de sources ponctuelles de benzène pouvant présenter des ratios benzène/acétylène à l'émission différents, et par conséquent d'expliquer la forme plus diffuse du second nuage. Ce type d'approche, est particulièrement applicable lorsque les sources industrielles ne sont pas réparties de manière homogène autour du site récepteur mais regroupées dans un ou plusieurs secteurs géographiques relativement restreints ce qui était le cas lors de l'étude que nous avons conduite sur Dunkerque.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

La publication N°11 illustre la complémentarité des approches au travers des analyses conduites à partir des données horaires recueillies sur les sites de Lille-Boulevard de la Liberté (site de proximité trafic) et Lille-Fives (site urbain de fond). Ces analyses ont permis une identification complète des sources à l'origine des teneurs ambiantes en COV dans l'air urbain indispensable à l'étape ultérieure d'évaluation des contributions. Les 4 principales sources identifiées sont : (1) les gaz d'échappement automobile qui dominent la distribution spatio-temporelle de la majorité des COV mesurés, (2) la combustion et les activités liées à la consommation de matières fossiles (3) l'évaporation des carburants et des solvants et (4) les émissions biogéniques entre avril et novembre au travers du comportement de l'isoprène.

Ces résultats ont été complétés par une étude menée dans le cadre du CPER (Contrat de Plan Etat Région) et qui visait à étudier le comportement des COV dans un site particulier urbain sous influence industrielle. Sur ce site, l'analyse spatiale des ratios (établis à partir de la moyenne des ratios horaires pour chaque direction de vent) et des « diagrammes de dispersion » (établis à partir des données horaires) a permis de conforter l'attribution de sources industrielles à certains composés (Badol, 2005). Ces travaux ont fait l'objet d'une conférence orale dans un colloque international (Badol et al., 2004b) et sont en cours de publication (cf publication N°6 dans le chapitre III).

Cette méthodologie a également été appliquée avec succès au traitement des données recueillies sur le site rural de fond du Donon étant entendu que dans ce cas l'influence de la saisonnalité constitue un des principaux paramètres de discrimination des données (Borbon et al., 2003d, Borbon et al., 2004) compte tenu de la déplétion des COV liée en particulier à leur réaction avec le radical OH.

La mise en œuvre d'outils bivariés au travers de l'analyse des « diagrammes de dispersion » ou des séries temporelles des ratios et leur comparaison aux ratios dérivés des facteurs d'émission à l'échappement automobile constitue un complément d'information pertinent et indispensable à la validation des interprétations qui sont conduites sur les contributions potentielles des sources autres que l'échappement automobile et de leur variation spatio-temporelle. Une troisième et dernière approche s'appuyant sur une méthode multivariée a également été développée. Néanmoins les informations recueillies par les analyses précédentes, et notamment sur les structures temporelles des données, constituent une aide indispensable à la définition des jeux de données d'entrée.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

IV.2.3 Les outils multivariés : l'Analyse en Composantes Principales

Grâce aux analyses descriptives présentées précédemment, les principales sources de COV ont été mises en évidence. L'Analyse en Composantes Principales (ACP) est un outil multivarié pertinent et efficace pour examiner la structure d'un jeu de données. Son but est de mettre en évidence les associations entre des données mesurées généralement corrélées. L'ACP utilise les corrélations entre les variables en exprimant la plus grande part de leur variance totale par un nombre réduit de facteurs indépendants (ou Composantes Principales) qui ne sont autres que des combinaisons linéaires des variables initiales. Si les logiciels de traitement statistique sur le marché permettent de réaliser des ACP, les résultats dépendent avant tout des données d'entrée et de leur mise en forme, qui pourra largement être guidée par les analyses descriptives telles que celles présentées dans les paragraphes précédents. Les fondements mathématiques de l'ACP sont largement décrits dans les travaux de Hopke (Hopke, 1991). Cette approche n'a été que récemment appliquée au traitement des données de COV puisque la première étude appliquant l'ACP lors du traitement des données de concentrations en COV a été conduite sur le jeu de données relatif au Royaume Uni (Derwent et al., 1995a). Depuis lors, de nombreuses études font appel à ce type d'analyse de manière à identifier les principales sources à l'origine des teneurs ambiantes en COV (Wang et al., 2000 ; Ho et al., 2002b ; Fernandez-Villarrenaga et al., 2004 ; Lai et al., 2005)

Les données utilisées pour la recherche de sources par ACP se présenteront donc sous la forme d'un tableau à deux entrées :

- les variables qui regroupent les concentrations en polluants gazeux et les paramètres météorologiques. En effet, certains facteurs météorologiques ont une influence directe ou indirecte sur les variations des niveaux d'émission des sources. D'autres, comme la direction du vent, peuvent renseigner sur l'origine géographique d'une source et constituent ainsi une aide à l'interprétation des résultats.

- les observations qui sont les valeurs relevées pour chacune des variables à Δt, pas de temps choisi pour la modélisation. Cependant, la présence de mouvements cycliques journaliers peut affecter le résultat de l'ACP, les composantes principales retenues reflétant les associations entre les composantes des variations temporelles de plus grande amplitude (Sirois, 1998). Aussi, l'exclusion des données correspondant aux tranches horaires de pointe du trafic (dans le cas des analyses conduites sur les sites urbains) permet de s'affranchir dans une certaine mesure de l'effet dominant des variations des émissions de la circulation automobile qui pourraient masquer l'action d'autres sources et dont l'influence a été largement mise en évidence lors des analyses précédentes. Le poids d'une observation

© 2008 Tous droits réservés.

sur une ACP est fonction du carré de la distance qui le sépare de la moyenne, point de référence. Les observations présentant des valeurs de concentration élevées ont donc une grande influence sur les résultats de l'analyse. Il est par conséquent indispensable d'examiner avec minutie leur signification et de les rejeter si ces valeurs élevées sont isolées par rapport à l'ensemble du jeu de données et relèvent d'un caractère accidentel, non représentatif de l'ensemble des observations, et qui peuvent alors biaiser le résultat. En dernier lieu, pour la conduite des ACP, les concentrations log-transformées seront utilisées ; en effet, cette transformation assure des résultats représentatifs du cœur de la distribution en s'affranchissant de l'effet de valeurs erratiques extrêmes.

La publication N°10 présente les analyses conduites à partir des données horaires recueillies sur les deux sites de l'agglomération lilloise : Lille-Boulevard de la Liberté et Lille-Fives. Les résultats obtenus à partir des ACP conduites sur ces sites urbains et péri-urbains ont mis en évidence la variabilité saisonnière des Composantes Principales identifiées, reflet de la variablité saisonnière des sources à l'origine des teneurs ambiantes. De plus, selon les sites sur lesquels les ACP sont conduites, les résultats sont sensiblement différents. Ainsi, L'ACP réalisée sur les données estivales du site urbain de proximité trafic de Lille-Liberté identifie une Composante Principale 1 (CP1), corrélée avec l'ensemble des hydrocarbures qui ont des facteurs d'émission à l'échappement automobile élevés ; la CP1 révèle leur origine principale liée au trafic automobile en été. Si l'isoprène est corrélé de manière significative à CP1 en été, il s'associe à une composante additionnelle CP4 avec les variables température et insolation. CP1 et CP4 mettent ainsi en évidence la double origine de l'isoprène en été : une contribution anthropique associée à une contribution biogénique dépendant des paramètres température et insolation. Sur le site urbain de fond de Lille-Fives, la CP1 isole cette fois la fraction paraffinique et oléfinique légère. Elle illustre le comportement des composés associés aux sources surfaciques, dans ce cas essentiellement dominées par les fuites de gaz naturel. La CP2 met en évidence l'association des composés aromatiques lourds, à l'exception du benzène et du toluène. Cette deuxième composante révèle la contribution des émissions par évaporation des solvants en relation avec les activités industrielles environnantes du site. A la différence des deux sites urbains précédemment évoqués, sur le site rural de fond du Donon, la CP1 est également corrélée aux composés qui ont, comme sur Lille-Liberté, le trafic comme source d'émission commune mais seulement les hydrocarbures à partir de C5 (isopentane et composés aromatiques à l'exception du benzène). Ces derniers présentent des gammes de réactivité avec OH intermédiaires ou importantes impliquant leur destruction plus rapide au cours de leur transport depuis les zones sources urbaines. Si la CP2 met de nouveau en évidence l'origine biogénique de l'isoprène, dépendante de la température et de

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

l'ensoleillement, elle montre clairement l'association entre des composés primaires mais aussi secondaires comme l'ozone et les composés carbonylés, également mesurés sur le site du Donon. Cette relation résulte de l'addition de plusieurs effets corrélés à l'augmentation de la température et de l'ensoleillement: (1) des émissions de composés biogéniques (isoprène) accrues, composés très réactifs, (2) des cinétiques de réaction plus importantes conduisant à la formation de produits de dégradation secondaires carbonylés comme la méthylvinylcétone, (3) une formation de radicaux OH favorisée, conduisant à des concentrations en ozone élevées. Finalement, si les ACP réalisées sur les données urbaines révèlent préférentiellement des associations de composés d'origine commune, les ACP en site de fond mettent également en lumière l'action de la chimie atmosphérique au cours du transport des espèces depuis les zones sources.

La publication N°11 illustre, quant à elle, la variabilité spatiale des sources à l'origine des teneurs en COV au travers d'analyses effectuées sélectivement selon les directions de vent et permettant ainsi d'isoler dans certains secteurs de vent une composante associée à une source d'évaporation de solvant et deux autres composantes associées à deux sources industrielles pour deux secteurs de vent spécifiques. Ce type d'analyse a également été mené avec succès sur un site urbain de fond (Borbon et al., 2004) étant entendu qu'il convient alors de prendre en considération les données de réactivité des différents COV lors de l'interprétation des résultats.

Ce type d'analyse se situe à l'interface entre l'analyse descriptive et le calcul de contribution des sources aux teneurs ambiantes (Wang J.L. et al., 2000, Guo et al., 2004a ; Guo et al., 2004b, Guo et al., 2006). En effet, les travaux d'une équipe indique que la mise en évidence des contributions des sources aux teneurs mesurées sur un site peut être effectuée grâce aux ACP (Miller et al., 2002 ; Anderson et al., 2002). Chaque composante peut être vue comme une source de COV et les poids des variables (les COV) dans chacune de ces composantes seront alors les contributions de chacune des sources pour chaque composé. Néanmoins cette étude a porté sur l'application de plusieurs modèles récepteurs dans un premier temps à des données d'exposition intérieure de personnels simulées (à partir de sources de contribution et de profils connues) et dans un second temps à des données intérieures d'exposition de personnels avec notamment des profils en COV spéciés très spécifiques (ce qui est assez souvent la cas en atmosphères intérieures). Dans le cas de données environnementales, l'ACP est généralement associée à d'autres outils pour calculer les contributions des sources (Guo et al., 2004). De plus, la possibilité d'obtenir des contributions négatives est un réel problème.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

IV.2.4 Bilan de l'apport de l'analyse descriptive des données

Les analyses qui ont été développées ont débuté par des statistiques générales sur les jeux de données disponibles en France et une comparaison de ceux-ci aux autres données en COV disponibles dans la littérature.

L'ensemble des analyses qui ont ensuite été développées ont été réalisées dans le but d'identifier et de caractériser les sources des COV.

Les méthodes d'exploration des sources ont été basées sur trois approches complémentaires :

- Approche univariée au travers de l'étude des séries temporelles des teneurs mais aussi de l'analyse spatiale. De manière générale, l'analyse des variations journalières des teneurs met en évidence la source "échappement automobile" avec des augmentations de teneurs aux heures de pointe du trafic. Les variations saisonnières selon les sites, peuvent renseigner sur l'apparition de sources telles que la source biogénique ou la source associée à la combustion urbaine. La description des jeux de données suivant la direction du vent se révèle particulièrement utile lors de la mise en évidence de l'influence des sources ponctuelles telles que les sources industrielles au site récepteur. En effet, grâce à l'inventaire géographique des sources et à la connaissance de leur composition, l'influence de chaque type d'activités dans les teneurs ambiantes en chacun des COV peut être démontrée. Cette première approche n'éclaire cependant que partiellement sur les principales sources. Toutefois, elle est nécessaire à la définition des jeux de données d'entrée de modélisation ultérieurement indispensables.
- La seconde approche que l'on peut qualifier de bivariée au travers de l'analyse des ratios de teneurs ambiantes a mis en évidence d'autres types de sources : l'étude des variations saisonnières des ratios a permis d'identifier une fraction évaporative provenant des sources "évaporation de carburants" et "usage de solvants". La comparaison des ratios de teneurs ambiantes et de ratios à l'émission des échappements automobiles a également mis en évidence une source pratiquement constante au cours de l'année, quelle que soit la direction du vent. Ces émissions ont été attribuées aux "fuites de gaz naturel". Cette approche assure un deuxième niveau d'information pertinent et efficace en particulier par la mise en évidence de sources telles que la source évaporative qui présente une variabilité temporelle. Cette approche peut être complétée par un autre type d'approche bivariée : les "diagrammes de dispersion", qui peuvent permettre de renseigner sur la ou les origines communes de la paire de composés et sur leur variabilité spatiale et temporelle.

© 2008 Tous droits réservés.

- La dernière approche par des Analyses en Composantes Principales qui ont apporté un troisième niveau d'information mais qui demandent une bonne connaissance préalable du jeu de données.

Ce bilan permet de montrer la complémentarité des approches et justifie cette mise en œuvre de multiples types d'analyses. Cependant, au-delà de leur simple identification, les méthodes de recherche des sources qui ont été développées à la fois sur une échelle spatiale mais aussi sur des échelles temporelles multiples ont permis une première approche qualitative de leur contribution potentielle aux teneurs ambiantes.

Se pose désormais la question de leur contribution relative aux teneurs rencontrées d'un point de vue quantitatif.

© 2008 Tous droits réservés.

IV.3. Les contributions des sources de COV aux teneurs ambiantes

Le dernier volet de l'exploitation des données de COV qui a été développé a pour objectif de déterminer les contributions des différentes sources aux teneurs ambiantes en COV mesurés sur les différents sites et leurs évolutions temporelles et spatiales.

Comme pour les chapitres précédents, le but de ce mémoire n'étant pas de présenter de manière exhaustive les résultats obtenus mais plutôt la méthodologie développée, l'accent sera mis sur les fondements des modèles développés et mis en œuvre avec néanmoins la présentation des résultats les plus marquants afin d'illustrer les potentialités des méthodes et d'estimer de manière rapide les contributions des sources tant dans leur évolution temporelle que spatiale et leur hiérarchisation.

Tout d'abord, une méthode basée sur la connaissance du ratio à l'émission des gaz d'échappement automobile (au travers des régressions linéaires) sera présentée. Celle-ci permet d'établir la contribution de la source "gaz d'échappement automobile" pour un composé particulier. Les évolutions temporelles et selon la direction du vent de cette contribution peuvent alors être évaluées. Quelques exemples de contributions estimées à partir de la mise en œuvre de cette méthode pour des composés ayant montré un intérêt suite aux résultats des analyses descriptives seront exposés.

Cette méthode bien que simple de mise en œuvre présente des inconvénients que nous détaillerons, et par conséquent il a été jugé intéressant de mettre en oeuvre des modèles de type sources-récepteur que l'on peut caractériser de « global » tels que le modèle CMB (Chemical Mass Balance), dont l'intérêt majeur par rapport à l'analyse précédente est de proposer une contribution des différentes sources pour les COV mesurés dans leur ensemble. Les exigences de ce modèle seront également précisées et quelques résultats obtenus sur le site de Dunkerque Grande Synthe permettront d'illustrer les potentialités de cette méthode.

IV.3.1 Evaluation de la contribution des sources à partir du ratio à l'émission

La démarche s'appuie sur la connaissance des ratios des COV à l'émission des gaz d'échappement automobile des composés vis-à-vis d'un traceur de l'échappement automobile, les écarts entre les ratios des teneurs ambiantes et les ratios à l'émission (cf.§ IV.2.2.1) ayant mis en évidence la contribution d'une ou de plusieurs sources additionnelles se superposant à la combustion automobile. Quantifier cet écart revient à estimer la contribution de la (des) source(s) additionnelle(s).

© 2008 Tous droits réservés.

IV.3.1.1 Principe : modèle de régression linéaire et incertitudes associées

L'analyse de régression simple est un outil qui permet d'étudier et de mesurer la relation mathématique existant entre deux variables, une variable explicative (X) et une variable expliquée (Y), généralement par la méthode des moindres carrés. Cette relation est de la forme:

$$Y = \beta_0 + \beta_1.X + \varepsilon$$

où β_0 et β_1, constantes, sont les paramètres à estimer ; β_0 est l'ordonnée à l'origine et β_1 la pente de la droite d'ajustement ou de régression; ε est un terme d'erreur que l'on cherche à minimiser.

On peut alors, par extrapolation, prévoir les valeurs estimées de Y à partir de X, étant entendu que les conditions demeurent identiques.

Par analogie, le développement d'une analyse de régression entre les teneurs ambiantes d'hiver en un COV (variable Y) et celles d'un traceur des émissions de gaz d'échappement automobile (variable X) permet d'estimer le ratio à l'émission représenté par l'estimateur de la pente de la droite d'ajustement β_1. L'estimateur de β_1 est ensuite appliqué aux concentrations du traceur afin de calculer la concentration en COV_i liée aux gaz d'échappement, c'est-à-dire la concentration en COV_i modélisée selon l'équation :

$$[acétylène]_{ambiante} \times \beta_1 = [COV_{i-échappements}]_{"mo délisée"} \qquad où \qquad \beta_1 = ratio_{(COV_i / acétylène)}$$

Ensuite, la comparaison de cette concentration modélisée à la voncentration en COV_i mesurée permet d'estimer la contribution de la source « gaz d'échappement automobile » dans les teneurs mesurées. L'équation suivante est appliquée :

$$\frac{[COV_{i-échappements}]_{"mo délisée"}}{[COV_i]_{ambiante}} \times 100 = contribution\ source\ "échappements"\ (\%)$$

Enfin, la contribution des sources additionnelles sera donc le complément à 100% de la contribution de la source de gaz d'échappement automobile. Les attributions de ces sources complémentaires à l'échappement automobile reste à l'appréciation de l'utilisateur au travers notamment de sa connaissance précise de l'aire d'étude d'où l'approche qualitative préalable indispensable (cf § IV2).

Au préalable, deux prérequis se doivent d'être vérifiés :

(1) variations de l'estimateur de β_1, rapport à l'émission : l'application de l'estimateur de β_1 aux concentrations du traceur choisi suppose que le rapport d'un COV à l'émission de gaz d'échappement automobile est constant quelle que soit la saison.

© 2008 Tous droits réservés.

(2) représentativité de l'estimateur de β_1, rapport à l'émission : les estimateurs des pentes, considérés comme représentatifs des rapports des COV à l'émission, supposent qu'il n'y a pas d'autres sources que les émissions à l'échappement automobile participant aux concentrations des composés dans la fenêtre de temps retenue pour la modélisation. La réduction de la fenêtre de temps aux jours ouvrés de la semaine, en hiver, et dans la tranche horaire 07h-09h, période de pointe matinale du trafic, permet d'une part d'y répondre. D'autre part, l'élargissement de l'application à d'autres traceurs des émissions de gaz d'échappement automobile permet d'estimer l'écart des contributions par une double prise en compte des réactivités différentielles des composés au regard de la photochimie et de leurs autres sources potentielles se superposant aux transports. L'éthylène, le propène et le 1,3-butadiène sont par exemple apparus comme des traceurs potentiels des émissions à l'échappement automobile et ont été retenus sur les sites de Lille.

Finalement, les contributions des sources peuvent être calculées sur une base saisonnière et journalière. Pour la première, l'estimateur de β_1 est appliqué aux teneurs moyennes journalières en composés. Pour la deuxième, l'estimateur de β_1 est appliqué aux teneurs horaires en composés.

IV.3.1.2 Contributions estimées

Plusieurs bases d'étude des contributions sont illustrés ici avec notamment quelques exemples qui permettent de mettre en évidence les variabilités temporelles mais aussi spatiales des contributions.

- **Contribution temporelle**

Etude des profils sur la base saisonnière : à titre d'exemple, pour les pentènes, l'étude de la fraction hors combustion automobile va permettre de mettre en évidence une évolution marquée à la fois sur le site de Lille-Liberté et sur le site de Lille-Fives avec des maxima d'été (Borbon, 2002b). Cette fraction devient significative pour des températures généralement supérieures à 10°C et son évolution suit globalement celle de la température. Une relation statistiquement significative avec la température (coefficient de corrélation de 0,64) a été relevée, corroborant l'hypothèse d'une source de non-combustion attribuée à l'évaporation des carburants. A l'opposé, de novembre à fin avril, le modèle développé montre que les émissions à l'échappement automobile expliquent la totalité des teneurs en pentènes. Bien que les émissions à l'échappement automobile restent majoritaires tout au long de l'année, les émissions par évaporation des carburants ou liées à l'usage de solvants expliquent entre 20 et 40% des teneurs en pentènes sur Lille-Fives en été et atteignent même 30 à 50% en août où elles sont maximales. Elles déterminent les distributions de la

© 2008 Tous droits réservés.

fraction organique en C_5-C_9. De manière générale, si l'application des modèles de régression a montré que les émissions de gaz d'échappement automobile dominaient les distributions des teneurs en COV dont celles en isoprène en hiver (Borbon et al., 2001), au-delà, elles ne constituent plus la seule source significative des COV, particulièrement en été. D'autres contributions ont également pu être mises en évidence au travers du comportement de certains composés ou groupes de composés. Par exemple, les sources suspectées pour l'éthane et le propane peuvent être de nature très diverse : fuites de gaz naturel, combustion non automobile, transport advectif, responsable des contributions dites « *de fond* », à hauteur de 50% aux teneurs ambiantes des composés présentant des temps de résidence atmosphériques importants.

Etude des profils sur la base horaire : le tracé des courbes horaires des teneurs ambiantes effectivement mesurées et des teneurs modélisées attribuées aux émissions de gaz d'échappement automobile mettent en évidence que des courbes horaires **d'hiver** pour les pentènes et l'isoprène se superposent pour les deux sites de l'agglomération lilloise renseignés (Lille-Liberté et Lille-Fives) (voir figure 12).

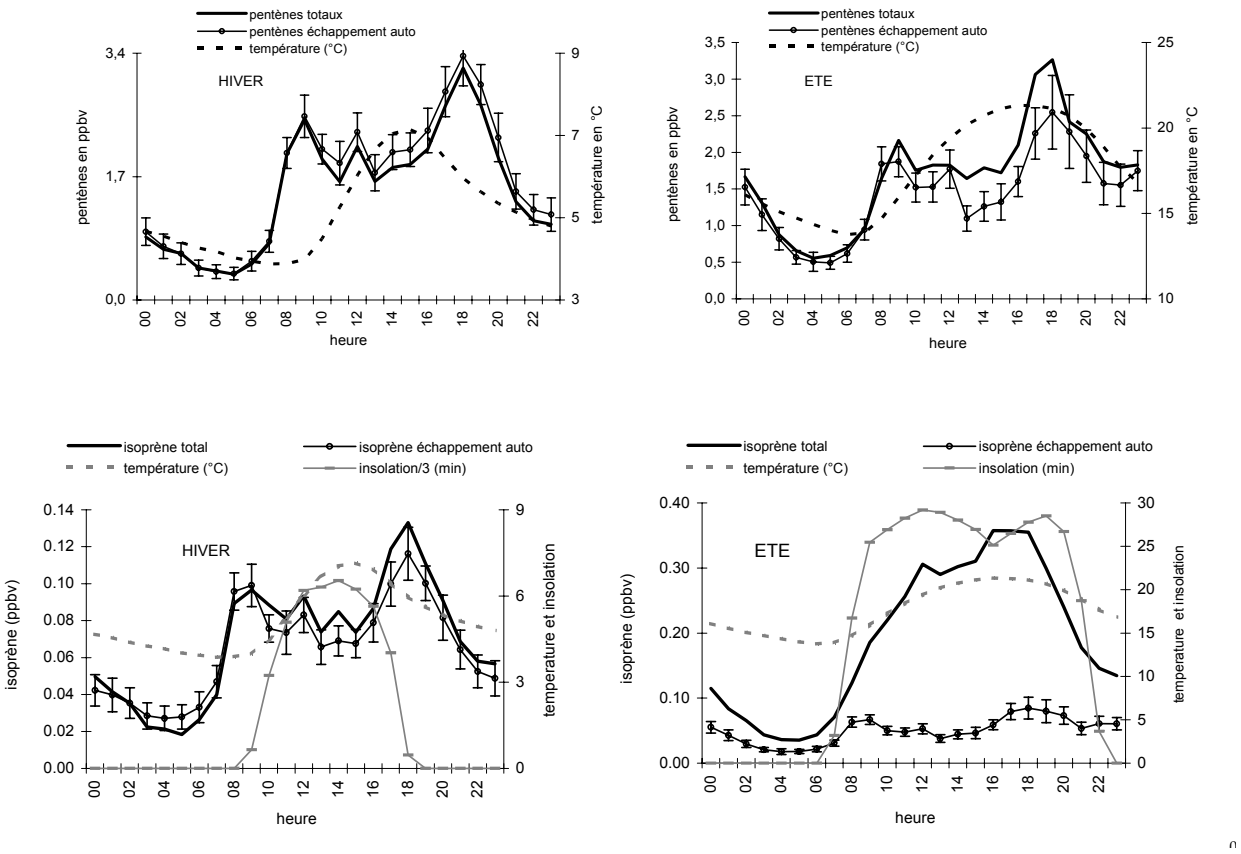


Figure 12 : Profils horaires des concentrations en 1-pentène et isoprène mesurées et modélisées pour la part des gaz d'échappement automobile

© 2008 Tous droits réservés.

Par conséquent, les émissions de gaz d'échappement automobile constituent la source majeure des pentènes et de l'isoprène **en hiver**, indépendamment du site, expliquant près de 100% de leurs teneurs, comme le laissait attendre les interprétations des analyses bivariées (cf § IV.2.2.1). Par contre, **en été,** pour les pentènes, les émissions par évaporation des carburants, qui peuvent se matérialiser sur les tracés par l'écart entre les deux courbes horaires (courbes des teneurs ambiantes mesurées et des teneurs ambiantes modélisées), sont significatives dès 10h et augmentent graduellement. A partir de 13h, elles représentent le tiers des teneurs. Leur contribution nocturne reste significative jusque 23h. Pour l'isoprène, parallèlement à la hausse de la température et de l'insolation, la fraction biogénique croît jusqu'en milieu de journée qui correspond aux heures des températures maximales et à un plateau d'insolation. Les émissions biogéniques expliquent plus de 80% des niveaux en isoprène en milieu de journée. Une fraction nocturne significative d'isoprène biogénique persiste, ce qui semble indiquer une composante diurne résiduelle (voir publication N°12).

- **Contribution spatiale**

Sur le site de Dunkerque, pour les composés ayant une origine industrielle tels que le benzène et l'octane, la fraction hors combustion automobile est spatialement très variable (figure 13).

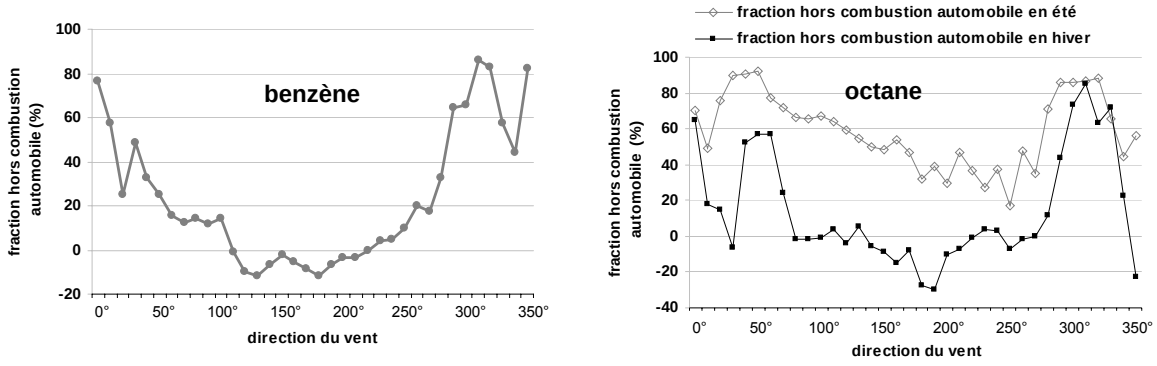


Figure 13 : Evolution de la fraction hors combustion automobile du benzène et de l'octane en fonction de la direction du vent à Dunkerque

Cette fraction oscille entre 0 et 20% pour les directions de vent correspondant aux zones urbaines (entre 70° et 270°) pour le benzène et pour l'octane en période hivernale. Pour ces directions, la source de combustion automobile explique donc la quasi-totalité des teneurs ambiantes mesurées. En revanche, la fraction hors combustion automobile pour certaines directions très ciblées et correspondant aux implantations géographiques précises de certaines GSP (craquage et raffinage d'hydrocarbures, 0° et 320°) est supérieure à 60% pour les deux composés et atteint 60% dans un secteur correspondant à une zone de

© 2008 Tous droits réservés.

stockage d'hydrocarbures (dans le secteur 40°-60°) pour l'octane. Ainsi, cette fraction est attribuée avec certitude aux sources industrielles implantées dans ces secteurs. Les valeurs des fractions hors combustion automobile peuvent être également caractérisées selon la saison. En effet, pour l'octane par exemple, en été, une fraction hors combustion automobile significative apparaît sous les vents dominants de la zone urbaine (70° à 270°), variant entre 30% et 70%. Elle peut correspondre à l'évaporation des carburants. Une augmentation estivale de la fraction hors combustion automobile est également observée pour les vents provenant de la zone industrielle (entre 30° et 50°), majoritairement constituée d'activités de stockage d'hydrocarbures susceptibles de se volatiliser sous l'effet de la température. A l'opposé, pour des directions de vent correspondant à la zone industrielle constituée essentiellement d'unités de craquage et raffinage d'hydrocarbures (de 300° à 320°), aucune différence saisonnière n'apparaît. Les procédés industriels mis en jeu et les émissions associées sont indépendantes de la saison.

La publication N° 12 présente de manière précise la méthodologie développée et appliquée sur les deux sites de l'agglomération lilloise renseignés (Lille-Liberté et Lille-fives). En particulier la confrontation du ratio (COV_i/acétylène) établi à partir des données de concentrations ambiantes en période hivernale et pendant le créneau horaire de pointe du trafic automobile et le ratio issu des facteurs d'émission a été argumentée et les conditions d'application de cette approche ont été développées. Pour 70% des composés le ratio dérivé des teneurs ambiantes est équivalent à celui issu des facteurs d'émission indiquant que les émissions à l'échappement automobile constituaient la source prépondérante de la majorité des COV de décembre à février quel que soit le site. Pour l'ensemble des autres composés, des hypothèses ont été faites et discutées et le choix du ratio utilisé pour l'évaluation des contributions a été argumenté. Dans la seconde partie de la publication les principaux résultats ont été présentés :

- la prise d'importance des émissions par évaporation des carburants ou liées à l'usage de solvants entre mai et septembre qui affectent principalement la fraction organique en C_5-C_9 et qui fluctue entre 20 et 50%,
- la dualité des sources anthropiques et biogéniques de l'isoprène et leur importance relative. Ainsi, si la contribution biotique (dont la dépendance à la température a été confirmée) domine les teneurs en isoprène en été, la fraction issue des émissions de gaz d'échappement automobile est non négligeable expliquant un tiers des teneurs.
- En dernier lieu, d'autres contributions ont été mises en évidence au travers du comportement de certains composés ou groupes de composés :

© 2008 Tous droits réservés.

- l'éthane et le propane, et dans une moindre mesure, les butanes et butènes n'ont pas comme source principale d'émission l'échappement automobile. Pour ces composés, les sources suspectées peuvent être les fuites de gaz naturel (éthane, propane, butanes), l'évaporation des carburants (butanes, butènes), combustion non-automobile (éthylène et acétylène).
- Il est également montré que le transport advectif, responsable des contributions dites « de fond », peut contribuer de manière significative aux teneurs ambiantes en éthane et propane qui présentent par ailleurs des temps de résidence atmosphériques long (de 20 à 50%).

Cette méthode, simple de mise en œuvre, a également été appliquée aux mesures réalisées dans le cadre d'une étude menée sur le site de Dunkerque Grande Synthe qui visait à étudier le comportement des COV dans un site particulier urbain sous influence industrielle. Sur ce site, l'évaluation des contributions a permis de quantifier pour chacun des composés ayant présenté un comportement particulier lors de l'identification des sources le poids de certaines sources qui ont pu être attribuées compte tenu de la bonne connaissance des sources au travers des analyses « qualitatives ». Le rôle important de la météorologie et plus particulièrement de la direction du vent a été confirmé avec une contribution de la source « industrielle » qui peut varier de moins de 20% à plus de 80% en fonction de la direction du vent pour de nombreux composés : les alcanes de C_7 à C_9, le benzène et le 1-butène (Badol et al., 2004b ; Badol, 2005). Ces travaux sont en cours de publication (cf publication N°6 et 13).

IV.3.1.3 Apports et limites de cette méthode d'évaluation des contributions

La méthode qui vient d'être présentée permet en particulier de montrer la prise d'importance ou au contraire la limitation de la source « gaz d'échappement automobile » par rapport aux autres sources potentielles de COV. L'interprétation ne peut être permise et est d'autant facilitée que si l'identification des sources est préalablement établie par une autre méthode. Néanmoins, cette méthode permet de quantifier le poids de certaines sources alors qu'antérieurement seules des données qualitatives avaient été obtenues. Il a ainsi été possible de mettre en évidence et de quantifier l'évolution saisonnière de la source évaporative, de démontrer que parmi l'ensemble des composés étudiés seuls pour l'éthane et le propane la source « gaz d'échappement automobile » n'est pas prépondérante sur les sites étudiés.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Cependant, cette méthode ne permet pas d'avoir un résultat global pour l'ensemble des COV qui attribuerait à une source une contribution aux teneurs ambiantes et non pour un composé individuel. Dans cet objectif, des modèles permettant l'évaluation de manière globale des contributions des sources ont été mis en œuvre et en particulier le modèle Chemical Mass Balance (CMB).

IV.3.2 Evaluation de la contribution des sources à l'aide de modèles de type sources-récepteur

Le principe de base des modèles de type sources-récepteur est la conservation de la masse entre les sources et le site considéré comme récepteur. Il se traduit par la relation suivante :

$$C_i = \sum_{j=1}^{J} F_{ij} \cdot S_j, \quad i = 1,...,I$$

C_i : concentration massique en espèce i au site récepteur exprimée en µg/m^3

F_{ij} : la fraction massique de l'espèce i dans le profil de la source j (en % massique)

S_j : la somme des concentrations massiques des espèces mesurées au site récepteur et attribuées à la source j (en µg/m^3)

J : le nombre de sources

i : le nombre d'espèces

Ainsi, selon l'équation décrite ci-dessus, la concentration mesurée pour un polluant sur un site récepteur est donc composée de la somme des contributions de chacune des sources et S_j, la solution du système d'équations ci-dessus, exprimée en µg/m^3 permet, en faisant le rapport $S_j / \Sigma S_j$ de déterminer le poids de la source j au site récepteur, c'est-à-dire la contribution de cette source aux teneurs ambiantes mesurées.

Plusieurs modèles peuvent être utilisés pour résoudre cette équation et trois modèles sont couramment utilisés dans les études de la contribution des sources pour les données environnementales dans le domaine des COV (Vega, 2000 ; Fujita, 2001 ; Hellen et al., 2003 ; Fujita et al., 2003 ; Choi et al., 2004 ; Jorquera et al., 2004 ; Zhao et al., 2004 ; Lai et al., 2005 ; Latella et al., 2005 ; Srivastava et al., 2005 ; Hellen et al., 2006). Il s'agit des modèles CMB (Chemical Mass Balance), PMF (Positive Matrix Factorisation) et UNMIX. Ces trois modèles ont la particularité d'imposer les deux mêmes règles : la non négativité des sources et la non négativité des contributions de ces sources. Les différences entre ces modèles résident dans les méthodes mathématiques utilisées pour résoudre le système d'équations et dans les données d'entrées nécessaires Au laboratoire, le premier modèle

© 2008 Tous droits réservés.

qui a été mis en œuvre est le modèle CMB dans le cadre de l'étude menée sur le site de Dunkerque Grande Synthe. Une étude en cours nous permettra de comparer les résultats obtenus à l'aide des modèles CMB et PMF (Troussier, 2006a).

IV.3.2.1 Le modèle CMB : conditions d'application et données d'entrée

Le modèle CMB s'appuie sur les régressions linéaires multiples et l'analyse factorielle. De nombreuses méthodes mathématiques permettent la résolution de ce type de systèmes d'équations mais la plus utilisée est celle de la variance effective des moindres carrés pondérés (Watson, 1984), car cette solution :

1) fournit des estimations réalistes des incertitudes sur les contributions, grâce à l'incorporation des incertitudes sur les profils de sources et les teneurs ambiantes
2) donne un poids plus important aux espèces quantifiées avec des incertitudes faibles aussi bien à l'émission que dans l'air ambiant.

Pour cette méthode, les équations sont résolues simultanément de manière à minimiser la valeur du paramètre χ^2 : somme pondérée des carrés des différences entre les concentrations mesurées et calculées divisée par la variance effective et le degré de liberté.

Contrairement aux autres modèles de type sources-récepteur, qui extraient les compositions des sources à partir des seules données de concentrations, le modèle CMB impose à l'utilisateur de fournir en plus des concentrations mesurées pour les composés (C_i) les profils de composition de l'ensembles des sources (F_{ij}). Les données d'entrée du modèle seront donc :

- les profils des sources influençant le site récepteur : ils sont constitués des fractions massiques (F_{ij}) des différents composés mesurés pour une source considérée,
- les mesures au site récepteur : les teneurs ambiantes en COV (C_i) mesurées au site récepteur.

Les données de sortie du modèle seront les contributions (S_j) de chaque source aux teneurs ambiantes mesurées.

Néanmoins, il convient de rappeler les conditions d'application du modèle CMB puisque son application sous-entend quelques hypothèses de travail (Watson et al., 1991 ; Watson et al., 1998 ; Watson et al, 2001) :

① la composition des sources d'émission est constante sur la période d'échantillonnage de l'air ambiant,

② les espèces chimiques ne doivent pas réagir entre elles,

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

③ toutes les sources ayant une contribution potentielle au site récepteur ont été identifiées et leurs émissions caractérisées,

④ le nombre de sources est inférieur ou égal au nombre d'espèces,

⑤ les compositions des sources sont linéairement indépendantes,

⑥ les incertitudes de mesure sont aléatoires, non-corrélées, et normalement distribuées (Watson et al., 2001).

Ces contraintes sont assez restrictives. Cependant, le modèle CMB peut tolérer des déviations qui engendreront une augmentation de l'incertitude sur les estimations des contributions de sources (Watson et al., 1998; Watson et al., 2001).

IV.3.2.2 Les résultats obtenus

Le modèle CMB n'a été utilisé à ce jour au laboratoire que sur les données collectées sur le site de Dunkerque Grande Synthe. Compte tenu du nombre important de données collectées au cours d'une année de suivi des concentrations, une modélisation sur chaque échantillon n'est pas envisageable. Ainsi, en accord avec les conclusions des analyses précédentes, des regroupements d'échantillons ont été réalisés selon l'angle d'étude souhaité soit provenant d'un même secteur de vent soit pour chacune des heures de la journée tout en conservant une discrimination saisonnière lorsque cela est possible.

- **Contribution temporelle**

Etude des profils d'évolution sur la base horaire : l'évolution journalière des contributions peut être étudiée en établissant des échantillons horaires moyens en ciblant cette étude plus spécifiquement sur une zone géographique où les émissions de type trafic sont concentrées, permettant ainsi de mettre en évidence les variations de la contribution de la source "gaz d'échappement automobile" au cours de la journée. Les résultats obtenus illustrent une augmentation des teneurs aux heures de pointe du trafic, déjà montrée par l'évolution journalière des teneurs en composés. Néanmoins, l'évolution des contributions relatives des sources au cours de la journée présente une globale constance, avec pour la source "gaz d'échappement automobile" une valeur allant de 40 à 55 %. L'augmentation de la contribution de cette source aux heures de pointe du trafic est à peine perceptible, d'autant plus que pour les échantillons 17h, 18h, 19 et 20h les incertitudes sur la contribution de cette source sont d'environ 12 %.

Il a été également jugé particulièrement intéressant à partir des résultats des modélisations précédentes de conduire un calcul afin de déterminer le poids de chacune des sources dans les teneurs ambiantes en un composé particulier, le benzène. La part des "gaz d'échappement automobile" dans les teneurs ambiantes en benzène oscille entre 77 et 87 %

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

au cours de la journée. Le modèle ne permet pas de mettre en évidence une variation nette de la contribution relative de la source "gaz d'échappement automobile" au cours de la journée. La méthode liée aux régressions linéaires présentée dans la première partie de ce chapitre montre une évolution plus marquée. La confrontation des résultats obtenus par les deux méthodes a permis de montrer :

- dans le cas de la contribution à la teneur globale en COV de la source "gaz d'échappement automobile" déterminée par le modèle CMB, aucune variation journalière significative ne peut être observée, alors que c'est le cas pour la méthode liée aux régressions linéaires.
- l'incertitude sur la contribution issue du modèle CMB est assez élevée et en tenant compte des incertitudes pour les deux méthodes, les résultats concordent.

Etude des profils d'évolution sur la base saisonnière : à titre d'exemple, l'évolution mensuelle des contributions de différentes sources pour un secteur géographique regroupant le panel des sources urbaines et trafic, mais aussi une source industrielle sensible aux phénomènes d'évaporation a été étudiée (Badol, 2005).

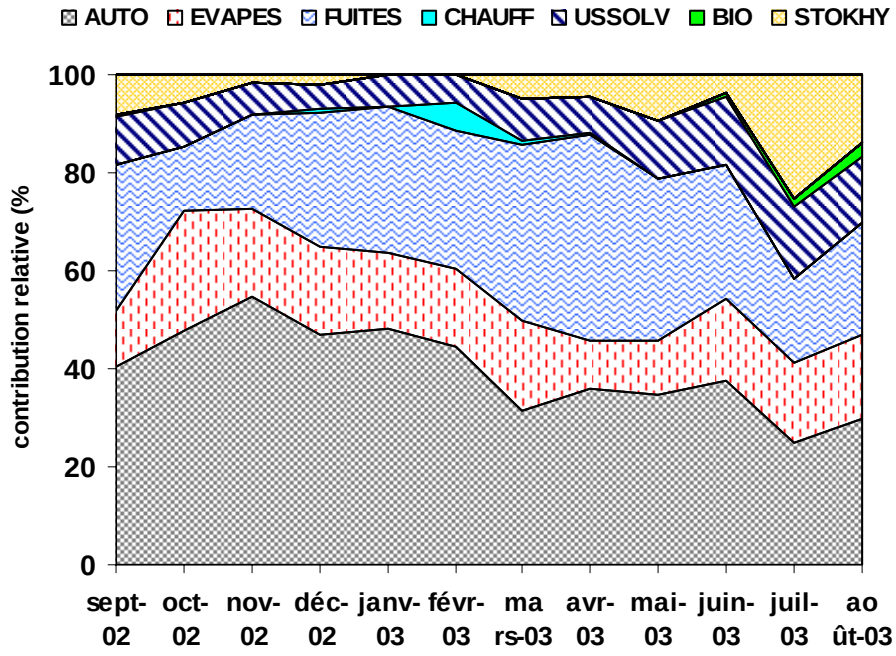


Figure 13 : Evolution saisonnière des contributions des sources aux concentrations ambiantes en COV sur un secteur géographique présentant des sources urbaines et industrielles

La figure 13 met en évidence une diminution estivale de la contribution de la source "gaz d'échappement automobile", variant de 55 % en hiver à 30 % en été. Cette baisse de la contribution relative de la source "gaz d'échappement automobile" en été est due à l'augmentation de la contribution de la source "stockage d'hydrocarbures", prenant de

© 2008 Tous droits réservés.

l'importance en été, avec l'augmentation des températures tandis que la source "évaporation de carburants" représente entre 10 et 20 % des teneurs ambiantes en COV, sans évolution saisonnière marquée et que les "fuites de gaz naturel" ont une part assez élevée pouvant atteindre 40 %, mais ne présentant également aucune variation saisonnière marquée.

- **Contribution spatiale**

Compte tenu de la sensibilité du jeu de données établi sur le site de Dunkerque-Grande Synthe aux conditions de dispersion et en particulier à la direction du vent, il est intéressant d'étudier la variation spatiale des contributions des sources. La figure 14 présente les résultats qui ont été obtenus.

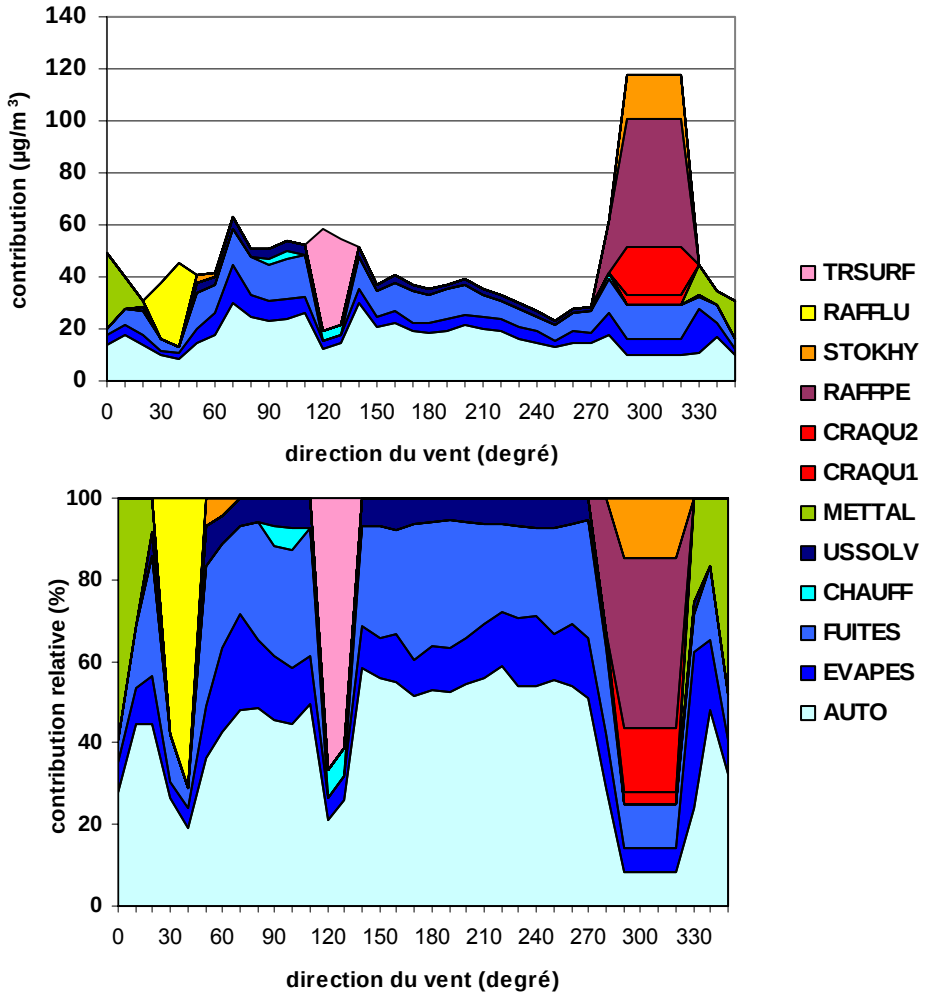


Figure 14 : Evolution de la contribution des sources aux teneurs ambiantes globales en COV avec la direction du vent

© 2008 Tous droits réservés.

Ainsi, il apparaît que pour les zones où sont présentes exclusivement les sources urbaines et trafic (entre 60° et 110° et entre 140° et 270°), la source « gaz d'échappement automobile » est majoritaire avec une contribution de 45 à 55%, vient ensuite la source « fuite de gaz naturel » avec 20 à 30% et les « évaporations de carburants ». Ces contributions ne montrent pas de variations sensibles selon les différents secteurs urbains considérés.

A l'opposé comme cela était prévisible, pour les zones où des implantations industrielles sont présentes (0°, 30-40°, 289-310° et 120-130°), la part des contributions relatives urbaines baisse logiquement en conséquence de l'augmentation des contributions industrielles qui peuvent atteindre prés de 80% en moyenne annuelle. Plus spécifiquement, pour un composé ayant une origine industrielle tel que le benzène pour les zones où sont présentes exclusivement les sources urbaines et trafic, la part de la source « gaz d'échappement automobile » peut dépasser 80%. Pour les zones industrielles, une source « métallurgie » à l'origine des plus fortes teneurs en benzène (plus de 5ppb en moyenne) contribue pour plus de 80% à ces concentrations laissant moins de 20% aux sources urbaines et trafic.

La publication N° 13 présente de manière globale les résultats obtenus sur le site atelier de Dunkerque Grande Synthe. En premier lieu, la mise en œuvre du modèle a été précisée avec notamment la sélection des profils utilisés et le choix des espèces sélectionnés pour permettre la convergence du modèle. Dans un second temps, les résultats des modélisations ont été présentés :

- l'évolution journalière des contributions relatives des différentes sources pour la zone urbaine avec une globale constance de la source « gaz d'échappement automobile » avec une valeur variant de 40 à 55% sans sensible évolution au cours de la journée,
- la prise d'importance des contributions relatives des sources associées aux phénomènes d'évaporation entre l'hiver et l'été : de 5% à plus de 10% pour la source « usage de solvants » et de 15 à environ 30% pour la source « évaporation de carburants » pour la zone considérée comme urbaine,
- pour la zone géographique pour laquelle des implantations industrielles sont présentes, l'augmentation très sensible entre l'hiver et l'été (de 50% à plus de 90%) de la contribution d'une source industrielle associée au raffinage de lubrifiant

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

- la forte variabilité des contributions des sources pouvant être considérées comme urbaines par rapport aux sources industrielles puisque ces dernières peuvent représenter une contribution relative de prés de 80% en moyenne annuelle,
- en dernier lieu, la caractérisation globale de la pollution sur le site d'étude a été réalisée en tenant compte du poids de chaque source dans les différents secteurs de vent considérés et de la fréquence de cette direction de vent. En définitive, si la contribution des sources industrielles aux teneurs ambiantes en COV peut atteindre jusqu'à 90 % en période estivale pour certaines directions du vent, celles-ci ont été relevées avec des fréquences faibles au cours de l'année de mesure, et par conséquent la contribution moyenne annuelle des sources industrielles n'excède pas 20 %.

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

PUBLICATION N°9

Parue dans "Proceedings of the 8th International Symposium on Transport and Air Pollution, Graz, Autriche, Ed. Sturm P.J., 1999

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

- 549 -

Short-term and long-term trends in atmospheric concentrations of non-methane hydrocarbons in an urban area of northern France (paper n°126)

N. LOCOGE, M. VEILLEROT, J-C. GALLOO, R. GUILLERMO
Ecole des Mines de Douai - Département Chimie et Environnement
941, rue Charles Bourseul
B.P. 838 - 59508 FRANCE
e-mail: veillerot@ensm-douai.fr Locoge@ensm-douai.fr

ABSTRACT

The atmospheric concentrations of thirty-one individual hydrocarbons from 2 to 9 carbon atom number have been monitored at an hourly periodicity over a 17-month period in the town of Douai, in northern France. Their temporal trends have been studied on diurnal, weekly and seasonal time scales. They revealed main common behaviours among the compounds that could be allocated to the dominant type of sources, i.e. transport (exhaust and evaporation), gas leakage, heating, and also potential industrial contributions. Then, the links between compounds have been quantified by means of seasonal correlation coefficients, that allowed an identification of representative compounds of each emission category. The examination of a local pollution episode is also presented and its implications are discussed.
Key words: NMHC, continuous monitoring, temporal variations, correlations, emission profile.

INTRODUCTION

Non-methane hydrocarbons (NMHC) with up to 10 carbon atom number form the main part of volatile organic compounds (VOC) in urban areas. They play an important role in urban air quality since among these compounds some of them like benzene and 1,3-butadiene are proven carcinogens. Moreover NMHC are known to actively participate in the photochemical mechanisms leading to the formation of excess ozone and other oxidants in the troposphere (Finlayson-Pitts, 1997). A lot of different types of sources (engine exhausts, fuel evaporation, domestic heating, solvent uses, gas leakage, biogenic activities...) may contribute to their presence in urban atmospheres (Singh, 1992). In order to assess accurately the relative contribution of these various emitters, it is necessary to follow the concentrations of NMHC at the different time scales of the corresponding influencing phenomena (emission patterns, meteorology, climate...). In this paper we present the results of the hourly concentrations of thirty-one NMHC measured continuously from May 1995 to September 1996 in the town of Douai, in northern France. We examine and discuss their temporal variations and also the likely respective origins of these compounds.

1. EXPERIMENTAL CONDITIONS AND METHODS

1.1. Sampling site

The monitoring experiment has taken place in the town of Douai (50°21'N, 03°05'E, 30m altitude) in northern France, during a 17-month period over 1995 and 1996. Douai is a medium-sized town with a population of about 50,000 people in the densely inhabited and

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

highly industrialised region of 'Nord-Pas-de-Calais' (320 people per km²). The town is surrounded in a short perimeter by some big industrial plants and in particular by significant VOC emitters (chemical, printing and car factories, fuel storage tanks). The sampling site was located inside the town, at 5 m above ground, in the vicinity of a main two-lane road leading to the city centre (approximately 200 m) submitted to high density of traffic (maximum of 4,000 vehicles per hour). The site was also near a canal lock (about 50 m) regulating the river traffic of barges (approx. 40 barges per day) conveying goods, raw materials and fuels. The site was offering several interests because of its urban nature influenced by emissions from various origins, including industrial sources.

1.2. Analytical procedures

The concentrations of thirty-one individual non-methane hydrocarbons have been measured every hour. The monitored compounds were selected according to a priority list established by a CEC working group of experts on criteria of reactivity, emission rates, and atmospheric abundance (Kotsias, 1991). The hydrocarbons were ten alkanes (ethane, propane, *n*-butane, isobutane or 2-methylpropane, *n*-pentane, isopentane or 2-methylbutane, *n*-hexane, *n*-heptane, *n*-octane, isooctane or 2,2,4-trimethylpentane), nine alkenes (ethene, propene, 1-butene, *trans*-2-butene, *cis*-2-butene, 1-pentene, *trans*-2-pentene, *cis*-2-pentene, 1-hexene), two dialkenes (1,3-butadiene, isoprene or 2-methyl-1,3-butadiene), nine aromatics (benzene, toluene, ethylbenzene, *o*-xylene or 1,2-dimethylbenzene, *m*-xylene or 1,3-dimethylbenzene, *p*-xylene or 1,4-dimethylbenzene, 1,3,5-trimethylbenzene, 1,2,4-trimethylbenzene, 1,2,3-trimethylbenzene) and one alkyne (acetylene or ethyne). The analytical procedure, based on conventional concentrating, thermodesorbing and gas chromatography analytical techniques has been described in details elsewhere (Veillerot et al., 1998), and only the main points will be mentioned here. All the monitoring operations (sampling, injection, analysis, quantification, data storage,...) were automatically performed using the ATD400/Autosystem gas chromatograph provided by Perkin Elmer. Samples of 600 mL of air were collected during 30 minutes every hour. The hydrocarbons were trapped onto a cooled (-30°C) active charcoal sorbent bed after water had been removed by a permeable Nafion membrane dryer. At the end of the sampling step, the trap was then heated and the compounds were injected into the chromatographic columns for analysis with flame ionisation detection. Separation was performed using a dual capillary column system working according to a column switching procedure that allowed a fast analysis (in less than 30 min) in high resolution conditions for all quantified compounds. Only the two isomers *m*-xylene and *p*-xylene were coeluting. With our sampling and analytical conditions the detection limits were better than 0.05 ppbv for all the quantified compounds. Calibration of the instrument was performed weekly by dilution of a 1.022 ppmv propane standard, supplied by Air Liquide and certified by the FRench COmmittee of ACcreditation (COFRAC). The response factor of each compound was calculated using the effective carbon atom number approach and was checked once a month using another standard gas mixture containing the 31 target hydrocarbons in the ppbv range (supplied by Air Liquide). Between the beginning and the end of the monitoring experiment the variation in calibration coefficients of the quantified compounds was less than 10%. A zero air blank analysis was also made every week in order to check the absence of memory effects in any part of the sampling or analytical systems. Eighty-seven percent of the survey period was actually covered by measurements, representing a database of about 10,800 data per compound. The missing data were the result of the blank, calibration and maintenance operations.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Description of the data set

The main statistical figures describing the data set of each compound are given in table 1. The ten most abundant hydrocarbons were, in order of decreasing abundance: ethane, ethene, acetylene, propane, butane, toluene, isopentane, benzene, *m+p*-xylene and isobutane. Over the monitoring period, the average concentration (± one standard deviation) of the sum of the 31 compound concentrations was 25.0 ± 35.6 ppbv and, on a carbon basis, was 98.9 ± 140.1 ppbC.

Table 1: Statistical description of the concentration populations measured for the 31 hydrocarbons during the monitoring period. The populations are described by 5, 50, 95 percentile values, means and hourly extreme observed values.

concentration in ppbv	5 percentile	50 percentile	95 percentile	min	mean	max
ethane	1.34	3.11	9.0	0.09	3.91	42
ethylene	0.42	1.90	9.0	0.06	3.01	155
propane	0.39	1.75	6.9	0.02	2.73	374
propene	0.18	0.57	2.1	0.04	0.78	25
isobutane	0.17	0.62	2.2	0.02	0.92	124
n-butane	0.37	1.24	4.4	0.02	2.61	858
acetylene	0.45	1.65	5.7	0.07	2.36	347
trans-2-butene	0.04	0.10	0.4	0.02	0.15	8
1-butene	0.04	0.12	0.5	0.01	0.17	6
cis-2-butene	0.03	0.08	0.3	0.01	0.13	14
isopentane	0.40	1.22	4.1	0.08	1.61	81
n-pentane	0.15	0.48	1.6	0.04	0.64	20
1,3-butadiene	0.03	0.11	0.4	0.01	0.16	8
trans-2-pentene	0.02	0.07	0.3	0.01	0.10	7
1-pentene	0.01	0.04	0.2	0.01	0.06	4
cis-2-pentene	0.01	0.04	0.1	0.01	0.05	4
isoprene	0.02	0.06	0.3	0.01	0.10	8
1-hexene	0.01	0.05	0.2	0.01	0.06	4
n-hexane	0.04	0.18	0.8	0.01	0.31	69
benzene	0.25	0.67	2.3	0.07	0.91	26
isooctane	0.01	0.05	0.2	0.01	0.06	3
n-heptane	0.03	0.09	0.4	0.01	0.13	11
toluene	0.41	1.23	4.3	0.03	1.68	95
n-octane	0.02	0.05	0.2	0.01	0.07	7
ethylbenzene	0.09	0.25	1.1	0.03	0.41	22
m+p-xylene	0.20	0.63	2.6	0.02	0.95	77
o-xylene	0.08	0.25	1.0	0.02	0.36	29
135-trimethylbenzene	0.02	0.07	0.3	0.01	0.11	14
124-trimethylbenzene	0.06	0.21	0.8	0.01	0.32	33
123-trimethylbenzene	0.05	0.13	0.4	0.01	0.18	13

These results are rather consistent with other recent measurements made in different urban areas throughout the world (Aronian, 1989; Dollard, 1995; Moschonas, 1996; Grosjean, 1998), even if levels and ranks can vary between studies, depending on the relative proximity of the measuring site to the different influencing sources. In particular, our measurements are lower (by about a factor 3 considering the sum of the monitored concentrations) than the data reported in the only comparable long-term monitoring published study (Field, 1994), carried

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

out in London on a roadside location. Another significant result given by table 1 is the high level of scattering of the hourly monitored concentrations. This has also been observed for different urban locations in the United Kingdom (Dollard, 1994) and then must be seen as a characteristic of the behaviour of NMHC in these areas.

2.2. Temporal variations

The scattering of the measured concentrations has been examined considering the diurnal, weekly and seasonal time scales of variation.

Diurnal variations

For all the followed compounds evident circadian cycles were observable from the variations along the day of the hourly concentrations. Four main distinct behaviours were noticeable whose examples are presented by the box-and-whiskers plots given in figure 1. These plots show the hourly concentrations measured for benzene, 1,3-butadiene, *n*-butane, ethene, ethane, and isoprene over just one year of data (September 1995 to August 1996), in order not to consider seasonal effects twice. In each box, the central bar is the median, the lower and upper limits are respectively the first and third quartiles. The top and bottom 'whiskers' indicate the spread of the distribution with a length representing respectively the largest and the smallest values within the 1.5 interquartile interval (difference between the first and third quartiles). Observations falling beyond these limits are outliers and are marked by circles. The stars inside the box indicate the arithmetic means.

The plots for benzene and 1,3-butadiene were presenting a typical pattern with a first sharp maximum in the morning between 7h and 9h, and a second weaker and wider in the evening at the 17h-20h period, both corresponding to the traffic rush hours. These peak periods were also characterised by a clear increase in the dispersal of the concentrations. Twelve other species (butenes, pentenes, isopentane, xylenes, toluene, and acetylene) were presenting similar behaviours characterising them as strongly traffic-related compounds.

A similar two-peak diurnal cycle was also visible for *n*-butane and ethene but with the traffic rush hour features (intensity of the maxima and scattering of the concentrations) less pronounced. Twelve more compounds (propene, isobutane, pentane, hexane, heptane, 1-hexene, octanes, ethylbenzene and trimethylbenzenes) were showing analogous curves revealing a clear traffic-related contribution combined with notable other sources.

Isoprene was presenting an intermediate behaviour with a strong and sharp morning peak combined with a more disordered pattern in the afternoon, with relatively high and scattered concentrations. This reveals a strong traffic-related origin for this compound in addition to its usual natural biogenic source that appears at the warmer summer afternoon daytime periods.

Lastly ethane was presenting a very specific pattern with higher concentrations at night that were decreasing during the day, without any noticeable influence of the traffic. This kind of pattern is typical of a constant surface source, generally associated with gas leakage, and mainly reflects atmospheric dilution due to the rise of mixing height, since on a daily scale ethane can be considered as unreactive (Dollard, 1995). Propane was presenting a similar diurnal behaviour.

Weekly variations

The variations in the measured concentrations over a week have then been studied considering the average daily concentrations of each compound. The obtained patterns were globally very similar but three main kinds of behaviour could roughly be defined. The corresponding box-and-whiskers plots, for a one-year period (September 95 to August 96), are presented in figure 2 for six compounds. The first pattern, illustrated by isopentane and *trans*-2-pentene, was also

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

-553-

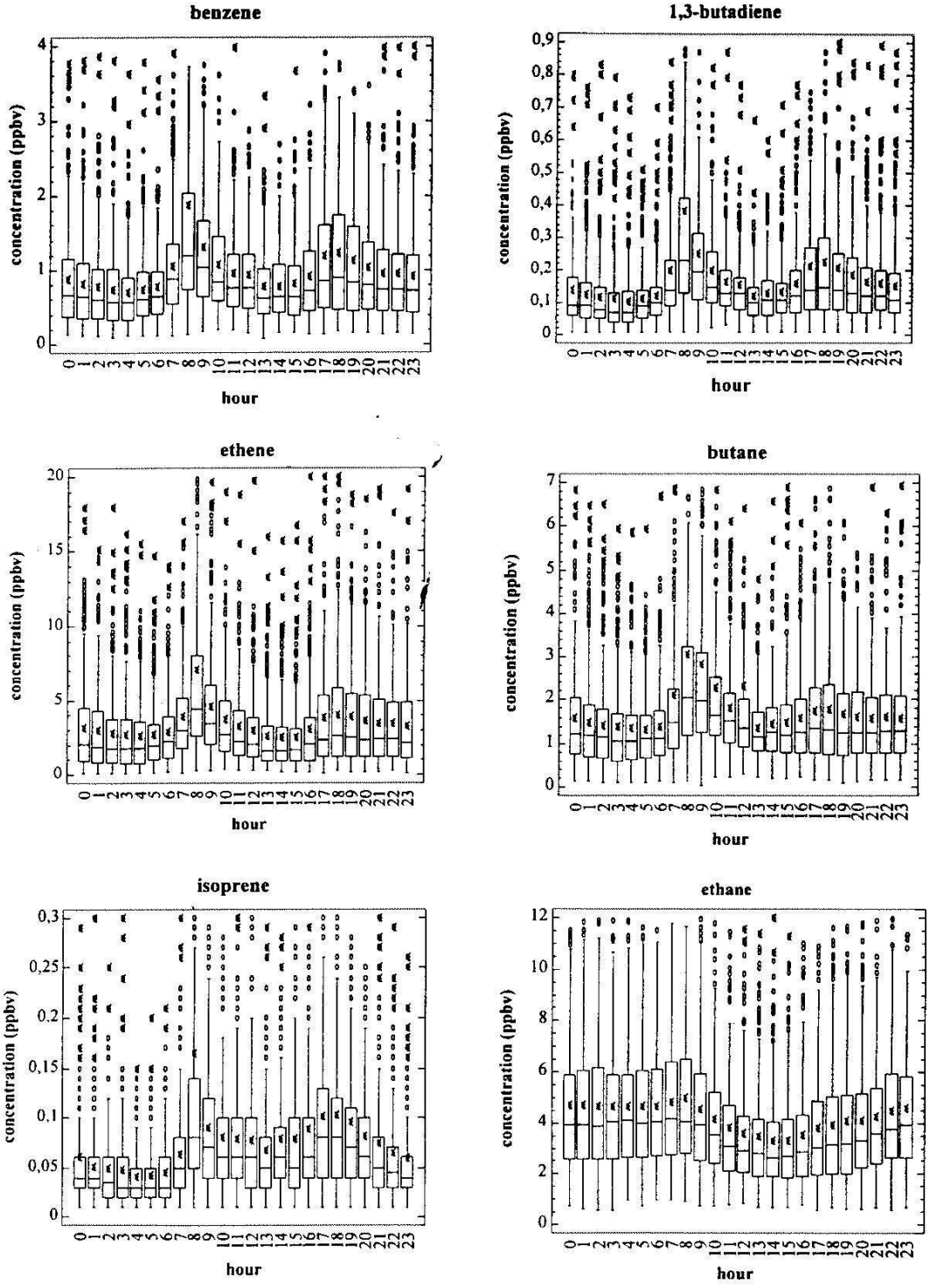


Figure 1 : box-and-whiskers plots showing diurnal variations in benzene, 1 ,3-butadiene, n-butane, ethene, ethane and isoprene over one year of data (September 1995 to August 1996)
Highest measured values are not represented for clarity

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

exhibited by fourteen other species (butenes, pentenes, 1-hexene, isoprene, 1,3-butadiene, all the C_8 aromatics, and acetylene). It was principally characterised by weaker and less scattered values on Saturdays, Sundays and Wednesdays, and higher on Tuesdays and Thursdays. This behaviour must be connected to the activities of individuals, and obviously to road traffic that usually shows similar temporal fluctuations.

Plots for isobutane and benzene given in figure 2 describe the second type of observed weekly variations; they were common to nine other compounds (*n*-butane, *n*-hexane, *n*-heptane, octanes, toluene and trimethylbenzenes) and were identified by an existing but weaker sensitivity to road traffic evolutions, in particular without any specific behaviour on Wednesdays. This reveals for these compounds some contributions of non traffic-related sources such as likely chemical plants, fuel storage, or gas leakage. The last group, composed of ethane, ethene, propane and propene was showing almost constant day to day concentrations, without any noticeable influence of individual activities. This reveals a relative weak contribution of emission by traffic to these compounds and rather constant surface sources like heating or gas leakage.

Seasonal variations

Finally, the seasonal trends over the whole monitoring period have been examined regarding the monthly mean concentrations. Some typical patterns are shown in figure 3 for six species in the form of graphs presenting the 30-day moving averages of daily concentrations. Three main common behaviours could be defined. The first was associated only with isoprene which was the only one presenting higher concentrations in summer than in winter months. This reflects the known biogenic origin of this compound; in particular the high concentrations measured in summer 1995 were the result of the warmer temperatures recorded at these times (20-40°C versus 17-25°C in summer 1996). This is an important result indicating that even in northern areas such as Douai, biogenic activity may represent an intense emission source.

At the opposite, the second typical pattern was associated with compounds having greater levels in winter than in summer. They were: benzene, 1-butene, both presented in figure 3, and ethene, propene, ethane, acetylene, other butenes, 1,3-butadiene, pentenes, *n*-heptane, isooctane, toluene, xylenes, 1,3,5- and 1,2,4-trimethylbenzene. This pattern can be interpreted as the result of two main kinds of phenomena: either a winter increase in the emission source, or summer more efficient photochemical removal and air mixing mechanisms. For instance, for the highly photoreactive alkenes, the summer dip is mainly due to atmospheric chemistry although the summer emissions of these compounds are expected to grow by fuel evaporation. On the contrary, for ethene, ethane, ethyne, and propene, this pattern is likely the result of a winter increase in emissions by fossil fuel combustion like urban and domestic heating.

The last kind of behaviour, illustrated in figure 3 by *n*-butane, *n*-pentane, and 1,2,3-trimethylbenzene was also shared with propane, isobutane, isopentane, 1-hexene, *n*-hexane, *n*-octane, and ethylbenzene. It was characterised by roughly equal levels of concentrations in winter and in summer. This profile may be explained as the product of an equilibrium between removal and dilution mechanisms, both enhanced in summer, and the strengthening of some sources of these compounds. For example, for the light hydrocarbons pentanes and butanes, the summer source is probably from evaporation of petrol, where they are significant components, that compensates their chemical removal (by reaction to hydroxyl radical which is relatively slow). This is visible for instance for *n*-pentane in figure 3 that showed the same temperature-related increase patterns than isoprene in summer periods. For the heavier hydrocarbons, since the evaporative summer source was very improbable, an industrial contribution must be considered as these hydrocarbons are frequently used as solvents.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

-555-

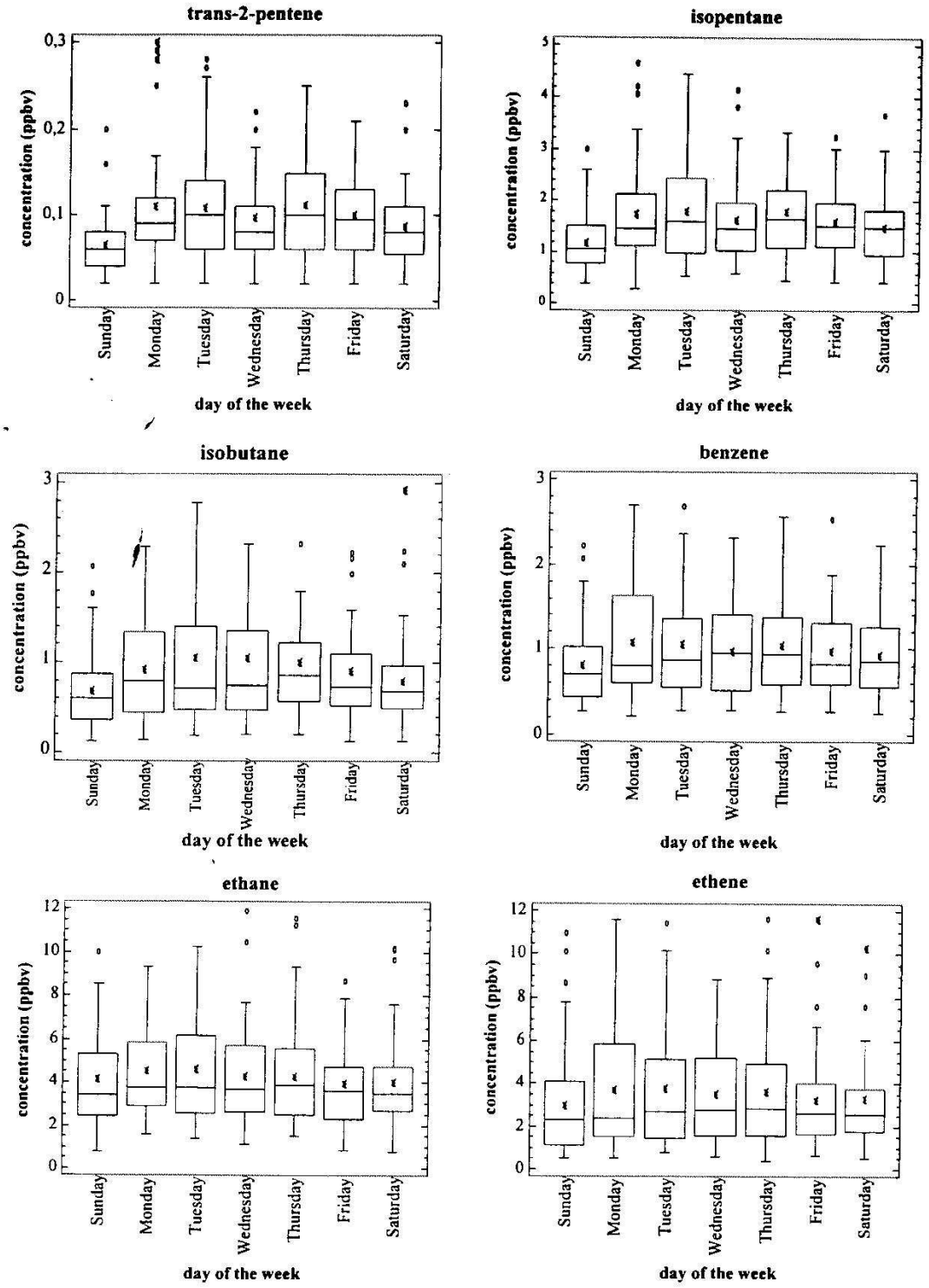


Figure 2 : box-and-whiskers plots showing weekly variations of daily averaged concentrations of trans-2-pentene, isopentane, isobutane, benzene, ethane and ethene over one year of data (September 1995 to August 1996)
The highest averaged values are not represented for clarity

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

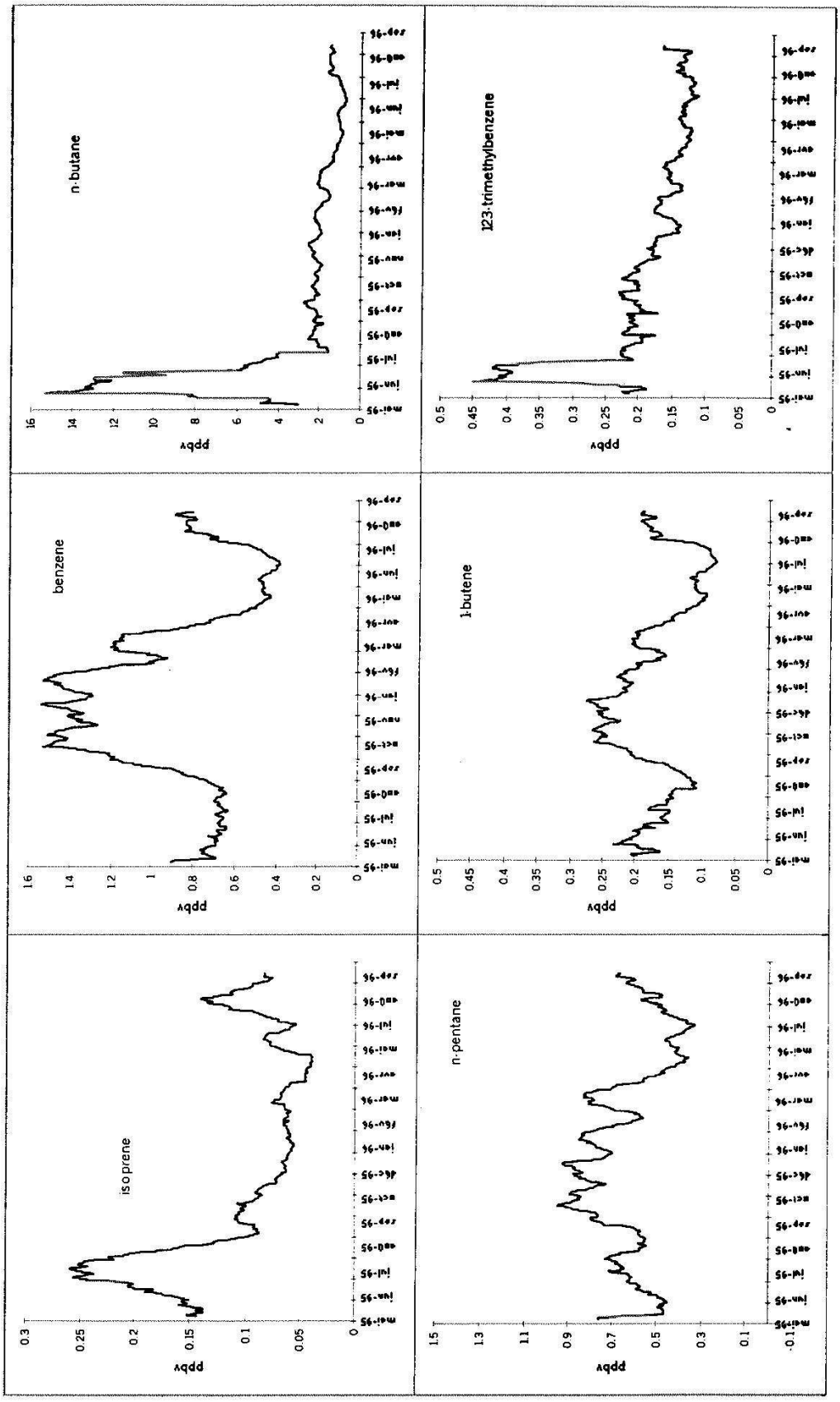


figure 3 : 30-days running average of the concentrations of isoprene, n-pentane, benzene, 1-butene, n-butane and 123-trimethylbenzene

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thanks to the study of concentration seasonal variations, a significant and lasting local pollution episode was noticed to have occurred at the monitoring site during 1995 summer. It is apparent for *n*-butane and 1,2,3-trimethylbenzene in figure 3 through the peak appearing from May to July 1995. This peak was the result of about fifteen repeated events, of several hours'duration, having happened during that period. This peak was also exhibited by several other compounds: propane, isobutane 1,3-butadiene, butenes, pentenes, *n*-octane, toluene, xylenes, 1,2,4- and 1,3,5-trimethylbenzenes. The examination of the individual episodes showed that they were in fact the likely superposition of two sources probably linked, one accounting for light C_3-C_5 hydrocarbons, the other associated with the heavier compounds. Indeed, the maximum hourly concentrations of these two sources were not recorded at the same time. The first profile was suspected to be originating from gas leakage, probably of liquefied petroleum gas (LPG). The validity of this assumption will be discussed later in the text. The origin of the second source has not been identified yet.

2.3. Correlations between compounds

In order to quantify the links among the compounds revealed by the observations of their temporal variations, we calculated the linear correlation coefficients between one to another. Because of the strong seasonal trends exhibited by some compounds, the correlation coefficients have been examined depending on the quarter. For each compound, correlations were generally weaker in summer periods reflecting the changes in relative emission strengths (higher evaporation sources, lower domestic heating...), the more intense photochemical removal mechanisms and the more efficient atmospheric mixing. Four groups of compounds, generally associated with good correlations ($r>0.9$) between them whatever the seasons, were roughly constituted. This splitting was in some way subjective, some species moving from one group to another depending on the period, indicating other secondary connections between compounds. The first group was composed of all the higher alkenes (butenes and pentenes) plus isopentane. Regarding the evolutions of these compounds at the different time scales, the main origin of these compounds is easily identified as transport both from exhausts of petrol and diesel vehicles, where they are known to be present (Fontaine, 1999) and from evaporative emissions as they are light components of petrol (Ye, 1998). In the second group were found ethene, propene, 1,3-butadiene, benzene and toluene. These compounds are generally identified as fossil fuel combustion products. As seen earlier from their temporal behaviours, it is clear that they do not exclusively come from exhaust gases of vehicles, but probably also from surface source like, for instance, domestic heating and, for benzene and toluene, fuel evaporation (Field, 1994). Isobutane and *n*-butane were composing the third group. Their temporal variations have indicated that their main sources were road-traffic from exhaust and evaporation, and also some potentially strong gas leakage. A last and fourth group was found to be constituted of the 6 following species: trimethylbenzenes, xylenes and *n*-octane. As mentioned earlier the origin of this emission profile has not yet been resolved but is probably stemming from local industrial point sources. Nine compounds were remaining that were found not to show any significant and constant correlation with the others; they were ethane, acetylene, propane, pentane, isoprene, hexane, heptane, 1-hexene, isooctane and ethylbenzene. A possible interpretation to the absence of evident links for these compounds is their likely origin from various, weak and fugitive emission sources.

More detailed information about the links existing between compounds could be found from the examination of the quarterly variations of their correlation coefficients. Peculiar behaviours have been particularly noted for 1,3 butadiene and isoprene. They are shown in table 2 where their seasonal correlation coefficient with some representative hydrocarbons are given.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Table 2: Seasonal correlation coefficients (r) for 1,3-butadiene and isoprene with some other hydrocarbons. Summer corresponds to June, July and August months.

1,3-butadiene					
compounds	summer 1995	autumn 1995	winter 1995-96	spring 1996	summer 1996
propane	0.93	0.36	0.58	0.38	0.72
isobutane	0.89	0.26	0.75	0.63	0.73
butane	0.93	0.40	0.81	0.66	0.72
trans-2-butene	0.97	0.89	0.88	0.69	0.65
propene	0.59	0.92	0.86	0.90	0.78
isopentane	0.74	0.86	0.91	0.66	0.56
benzene	0.48	0.90	0.92	0.86	0.54
toluene	0.52	0.88	0.92	0.70	0.91
isoprene					
compounds	summer 1995	autumn 1995	winter 1995-96	spring 1996	summer 1996
cis-2-butene	0.07	0.80	0.82	0.93	0.23
n-butane	0.03	0.30	0.60	0.68	0.06
isopentane	0.32	0.84	0.85	0.93	0.25
1-pentene	0.31	0.84	0.88	0.95	0.27
1,3-butadiene	0.11	0.79	0.91	0.63	0.21
benzene	0.25	0.77	0.87	0.83	0.16
toluene	0.24	0.79	0.88	0.95	0.19

In summer 1995, it appears clearly that 1,3-butadiene, which was expected to come mainly from motor exhaust, was strongly correlated only with light alkanes. As described earlier from figure 3, this period corresponds to an intense local pollution episode of a likely couple of sources, that had taken place near the monitoring site. An evaluation of the emission profile of the two sources has been performed by a comparison of the ratios between hydrocarbons measured during the episodes with those prior to and after it. The result is shown in table 3. A comparison with the mean composition of LPG used in France is given as a gas leakage of LPG was suspected to be one of the sources.

Table 3: Evaluation of the profile emission (on a volume basis) of the emitters contributing to the pollution episode recorded in Douai in summer of 1995

gas leakage source			industrial source	
components	composition	LPG composition#	components	composition
methane	n. m.	0.6 %	1-hexene	0.6 %
ethane	0.0 %	0.4 %	*n*-hexane	2.0 %
ethene	0.3 %	0.0 %	benzene	3.8 %
propane	24.2 %	31.8 %	n-heptane	0.7%
propene	0.1 %	9.1 %	toluene	8.1 %
n-butane	67.8 %	28.3 %	*n*-octane	3.3 %
isobutane	4.1 %	19.6 %	ethylbenzene	4.6 %
1-butene	0.4 %	6.1 %*	*m*+*p*-xylene	18.3 %
trans-2-butene	0.3 %	2.7 %	*o*-xylene	5.7 %
cis-2-butene	1.0 %	1.8 %	1,3,5-trimethylbenzene	12.7 %
1,3-butadiene	0.4 %	0.1 %	1,2,4-trimethylbenzene	21.2 %
isopentane	1.2 %	0.06 %	1,2,3-trimethylbenzene	18.3 %
n-pentane	0.2 %	0.03 %		

Guibet, 1997 * sum of isobutene and 1-butene n.m.: not measured

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

The composition of the light hydrocarbons was not very consistent with that of a LPG. Nevertheless, one interesting result is the effective slight but significant contribution of 1,3-butadiene to that emission source as revealed by correlation coefficients. Then, traffic must not be seen as the sole contributor to emission of this compound in urban areas. Concerning the emission profile of the presumed industrial source, it was mainly composed of heavy aromatics, with a slight fraction of benzene, and some alkanes. The nature of that source has not yet been identified and further investigation works in combination of meteorological data are in development.
In the same way, the correlation coefficients of isoprene were fluctuating very much depending on the season. As expected, no connections with other species could be found during summer periods reflecting the main biogenic origin of that compound. On the contrary, during the other seasons, particularly in 1996 spring, a contribution from traffic was manifest from data of table 2. Thus, isoprene should not be considered in urban areas as a marker only of biogenic emissions.

CONCLUSIONS

This study provides the first comprehensive set of continuous C_2-C_9 NMHC concentrations in an urban site of France. The emission origins of the monitored compounds have been assessed thanks to the examination of the diurnal, weekly and seasonal variations. Representative species of the different sources have been identified. In particular, an obvious link has been established between isoprene and compounds originating from traffic, indicating a transport-related contribution to its presence in urban atmospheres, that must be considered in addition to the well-known biogenic source. Similarly, a gas leakage origin, different from the usually expected traffic source, has been observed for 1,3-butadiene at the monitoring site.
Finally it is worth noting that these different results would probably not have been obtained without both the short-term hourly step of data collection and the long-term monthly continuous survey.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financially supported by the French Ministry of Environment and the French Agency of Environment and Energy (ADEME). The authors are grateful to Mr Leonardis for his technical assistance in the measurements and data processing, and to Mrs Coquelle for her comments on the paper.

REFERENCES

Aronian P.F., Scheff P.A., Wadden R.A., (1989) Wintertime source-reconciliation of ambient organics. Atmospheric Environment, 23, 5, 911-920.

Dollard G.J., Davies T.J., Jones B.M.R., Nason P.D., Chandler J., Dumitrean P., Delaney M., Watkins D., Field R.A., (1995) The UK hydrocarbon monitoring network. in Hester R.E., Harrison R.M., Volatile Organic Compounds in the atmosphere, 37-50, The Royal Society of Chemistry, Cambridge.

Field R.A., Goldstone M.E., Lester J.N., Perry R, (1994). The variation of volatile organic compound concentrations in central London during the period July 1991 to september 1992. Environmental Technology, 15, 931-944.

Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Jr. (1997) Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. Science, 276, 1045-1052.

Fontaine H., Veillerot M., Galloo J.C., and Guillermo R., (1999) Contribution of the diesel car fleet to the emission of toxic and photoreactive volatile organic compounds in France.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Poster proceedings of the 8th International Symposium on Transport and Air Pollution, Graz, Austria, 31 may-2 june 1999.

Grosjean E., Grosjean D. and Rasmussen R.A. (1998) Ambient concentrations, sources, emission rates, and photochemical reactivity of C_2-C_{10} hydrocarbons in Porto Alegre, Brazil. Environmental Science and Technology, 32, 14, 2061-2069.

Guibet J.C., (1997) Carburants et moteurs, 565-580, Technip, Paris.

Kotzias D, Duane M., Munari F., (1995) Sampling and analysis of volatile organic compounds (VOC) relevant for the formation of photochemical oxidants. Proceedings of the 3rd International Conference on Air Pollution, Porto Carras, Greece, 26-29 Sep. 1995, 2, 217-226.

Moschonas N. and Glavas S. (1996). C_3-C_{10} hydrocarbons in the atmosphere of Athens, Greece. Atmospheric Environment, 30, 15, 2769-2772.

Singh H.B., Zimmerman P.B. (1992) Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons. in Nriagu JP. Gaseous pollutants: characterization and cycling, 177-235, John Wiley & Sons Inc., New York.

Veillerot M., Locoge N, Galloo JC., Guillermo R., (1998) Multidimensional capillary gas chromatography for the monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air. Analusis, 26, 9, M38-M43.

Ye Y., Galbally I.E., Weeks I.A., Duffy B.L. and Nelson P.F., (1998) Evaporative emissions of 1,3-butadiene from petrol-fuelled motor vehicles. Atmospheric Environment, 32, 14/15, 2685-2692.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

PUBLICATION N°10

Parue dans "The Science of the Total Environment", 2002

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

ELSEVIER

The Science of the Total Environment 292 (2002) 177–191

the Science of the Total Environment
An International Journal for Scientific Research into the Environment and its Relationship with Man

www.elsevier.com/locate/scitotenv

Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources

A. Borbon[a,*], N. Locoge[a], M. Veillerot[b], J.C. Galloo[a], R. Guillermo[a]

[a]*Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, 841 rue Charles Bourseul, 59 508 Douai cedex, France*
[b]*LETI/CEA-G, Douai cedex, 17 rue des Martyrs, 38 054 Grenoble, France*

Received 7 August 2001; accepted 14 November 2001

Abstract

Continuous hourly air quality data involving 37 C_2–C_9 non-methane hydrocarbons (NMHC) over 4 years are reported for the first time in Lille metropol, northern France, at two urban roadside and background sites. The data have been analysed in two complementary steps: univariate statistics which define the spatial and temporal characteristics of NMHC by constructing the seasonal and daily concentration profiles, and multivariate statistics based on principal component analysis (PCA). A number of important sources have been clearly identified depending on the season: (1) motor vehicle exhaust, which dominates the NMHC distribution and particularly in winter, even for isoprene; (2) wintertime stationary combustion and activities related to fossil fuel consumption in general, such as natural gas leakage of ethane and propane; (3) summertime evaporative emissions from fuel and solvent; and (4) summertime biogenic emissions through isoprene behaviour and their dependence on temperature. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

Keywords: Non-methane hydrocarbons; Urban area; Temporal variations; Anthropogenic and biogenic sources; Principal component analysis

1. Introduction

Non-methane hydrocarbons (NMHC) with up to 10 carbon atoms form the main part of volatile organic compounds in urban areas. The increasing concern of the scientific community and local authorities in NMHC detection is due to the potential carcinogenity of some of these compounds like benzene and 1,3-butadiene. In addition, NMHCs play an important role in the photochemical formation of excess ozone and other oxidants in the troposphere (Finlayson-Pitts and Pitts, 1997). Therefore, various programmes and measuring campaigns have been initiated in recent years to provide information on NMHC concentrations, their sources and behaviour (Nelson and Quigley, 1982; Seila et al., 1989; Dollard et al., 1995). Major anthropogenic NMHC sources in urban areas include vehicle exhaust gas, vehicle fuel evaporation and distribution, solvent use, nat-

*Corresponding author. Tel.: +33-3-27-71-26-12; fax: +33-3-27-71-29-14.
E-mail address: borbon@ensm-douai.fr (A. Borbon).

0048-9697/02/$ - see front matter © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.
PII: S0048-9697(01)01106-8

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

Table 1
Spatial distribution of NMHC concentration levels in Lille

Compound	Liberté May 1997 to April 1999				Fives July 1999 to June 2000			
	hourly maximum	median	mean	hourly minimum	hourly maximum	median	mean	hourly minimum
Ethylene	94	4.67	7.83	0.08	45	1.90	2.72	0.10
Ethane	199	4.12	4.86	0.67	54	3.22	3.96	0.63
isopentane	118	2.92	5.23	0.04	23	1.06	1.43	0.13
acetylene	114	2.91	5.13	0.11	30	1.11	1.54	0.09
toluene	198	2.75	5.12	0.07	153	1.19	2.32	0.14
butane	71	2.13	3.07	0.10	23	1.20	1.61	0.15
propane	1582	1.75	2.48	0.07	20	1.37	1.80	0.04
benzene	44.2	1.46	2.43	0.03	13	0.61	0.78	0.05
m+*p*-xylene	67	1.40	2.56	0.02	15	0.50	0.71	0.03
propene	513	1.13	2.01	0.03	11	0.45	0.67	0.01
isobutane	124	1.08	1.64	0.04	12	0.61	0.87	0.06
pentane	32	0.94	1.51	0.05	7.1	0.39	0.54	0.05
o-xylene	16	0.55	0.99	0.01	5.5	0.18	0.25	0.01
ethylbenzene	13	0.47	0.81	0.02	5.3	0.19	0.26	0.02
1,2,4-trimethylbenzene	10	0.43	0.78	0.01	4.9	0.14	0.20	0.01
1-butene	9.6	0.35	0.61	0.01	3.1	0.14	0.19	0.02
trans-2-butene	10	0.33	0.59	0.02	2.9	0.34	0.37	0.09
hexane	51	0.32	0.50	0.01	2.8	0.15	0.23	0.01
cis-2-butene	7.3	0.24	0.43	0.01	2.0	0.13	0.16	0.03
heptane	8.0	0.22	0.40	0.01	3.2	0.09	0.14	0.01
1,3-butadiene	5.8	0.21	0.40	0.01	2.5	0.07	0.11	0.01
1,2,3-trimethylbenzene	5.9	0.16	0.24	0.01	1.8	0.06	0.09	0.01
trans-2-pentene	14	0.15	0.32	0.01	1.3	0.03	0.05	0.01
1,3,5-trimethylbenzene	7.1	0.15	0.27	0.01	1.5	0.05	0.07	0.01
isoprene	4.4	0.10	0.19	0.01	1.1	0.03	0.05	0.01
isooctane	3.6	0.08	0.13	0.01	1.3	0.05	0.06	0.01
cis-2-pentene	7.6	0.08	0.16	0.01	0.7	0.02	0.03	0.01
octane	2.1	0.07	0.13	0.01	0.8	0.04	0.05	0.01
1-pentane	6.0	0.07	0.15	0.01	0.7	0.02	0.03	0.01
1-hexane	4.3	0.07	0.11	0.01	0.8	0.12	0.12	0.01
2,2-dimethylbutane*					8.5	0.25	0.37	0.02
2,3-dimethylbutane*					1.5	0.06	0.09	0.01
2-methylpentane*					3.9	0.18	0.24	0.02
3-methylpentane*					1.8	0.12	0.15	0.01
3-ethyltoluene*					2.7	0.09	0.12	0.01
4-ethyltoluene*					1.3	0.05	0.08	0.01
propylbenzene*					0.9	0.04	0.05	0.01

* NMHC only measured at Fives.

ural gas emissions and industrial processes (Singh and Zimmerman, 1992; Derwent et al., 1995; Sharma et al., 2000). Biogenic emissions in some urban areas could be significant contributors to ozone formation (Chameides et al., 1988). Hence, the NMHC ambient characteristics will depend on the emission rates and the composition of these sources, which are not equally distributed in time and space (Friedrich and Obermeier, 1999). While these investigations identified the main NMHC sources, the analysis and interpretation of the data have still not provided relevant and complete information on the NMHC distribution related to the spatial and temporal variabilities of their sources, partly due to short-term and non-continuous measurements. Indeed, long-term measure-

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

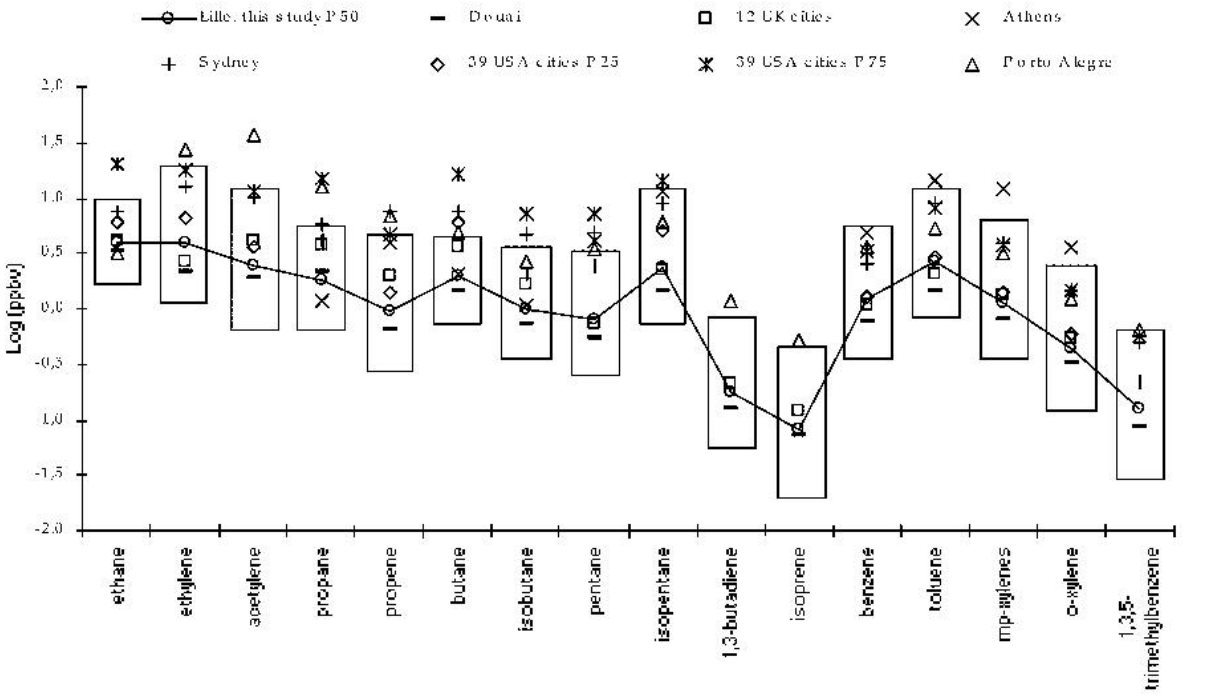


Fig. 1. Comparison of NMHC concentration levels in Lille with other cities worldwide. The upper and lower limits of the boxes are the respective 95th and fifth percentiles of Lille concentrations.

ments of NMHC with a high temporal resolution are scarce except for the UK Automatic Hydrocarbon Network (Dollard et al., 1995). These variabilities are relevant for emission inventories which have not incorporated such information to develop efficient air pollution abatement strategies. In French field campaigns, on-line measurements have gained growing importance through the BTEX monitoring sites operated by the French Air Quality Monitoring Networks. Other short-term non-continuous campaigns have been devoted to scientific works (Davy et al., 1995; Ferrari et al., 1998). Recently, some of the French Air Quality Monitoring Networks have extended their measurements to a wide range of NMHC through a national programme devoted to the monitoring of ozone precursors in ambient air and initiated by the French Ministry of Environment (http://www.environnement.gouv.fr/).

This study defines for the first time the spatial and temporal relationships between various ambient NMHC and their main sources for the French urban area of Lille. To do so, continuous and hourly measurements of major NMHC have been carried out over 4 years. The data set is one of the largest available in Europe and extends a previous study, unique in France and made in Douai (Locoge et al., 1999). Some descriptive and multivariate statistical techniques have supported this work, providing interesting clusters between NMHC of similar origin and fates.

2. Experimental methods and summary statistics

2.1. Sampling sites description

Lille belongs to the Great Lille–Roubaix–Tourcoing area (50°37′N/3°2′E, 20 m a.s.l.) in northern France with more than 1 million inhabitants. The field studies consisted of two ground stations of the Air Quality Monitoring Network of Lille (AREMA-LM). One site was located in the urban centre, 6 m from a one-way four-lane road (the Liberté Boulevard) and 300 m from an open green area. They represent exit routes from the urban

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

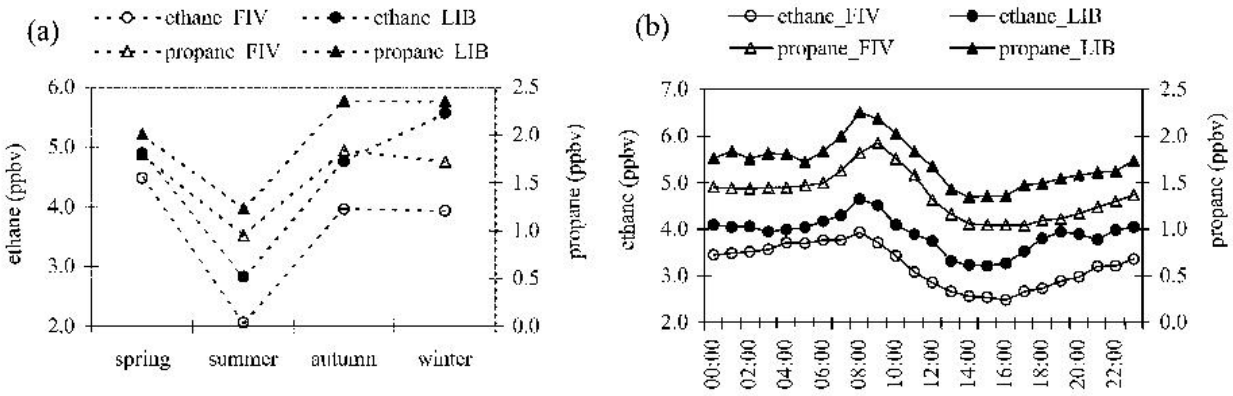


Fig. 2. Seasonal (a) and daily (b) variations of ethane and propane median concentrations at Liberté and Fives sites.

centre traffic flow (up to 2000 vehicles/h) toward a ring road. The other site is located 3 km east of the first one, in the district of Fives, which consists of residential neighbourhoods and zones of industrial activities related to railway machine and printing shops. Fives is also influenced by traffic emissions because of its geographic situation 500 m away from the ring road and in the prevailing wind direction from the urban centre (SW).

2.2. *Sampling procedure and analytical techniques*

For the continuous measurements of NMHC at both sites, the ATD400/Autosystem GC-FID provided by Perkin-Elmer was used. These instruments have performed an hourly-automated on-line sampling and analysis of 37 C_2–C_9 hydrocarbons since May 1997. The first campaign ran from May 1997 to April 1999 at the Liberté site. The following campaign began in July 1999 at Fives. Sampling and analysis protocols were previously described in details for another monitoring site (Veillerot et al., 1998). The detection limits were better than 0.05 ppbv for all the target compounds. Eighty-eight percent of the survey period was covered by NMHC measurements representing a database of approximately 30,000 data per compound.

Parallel hourly measurements of carbon monoxide (CO) and nitrogen oxide (NO) performed by AREMA-LM were integrated in the NMHC database as well as some meteorological parameters provided by the French Meteorological Institute (METEO France) and collected at the station of Lesquin airport (Southern Lille/10 km from the centre).

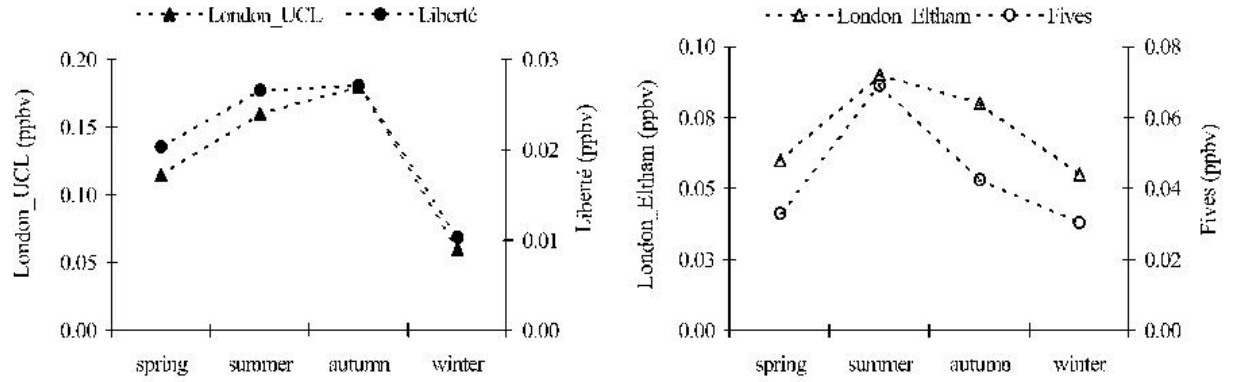


Fig. 3. Seasonal variations of isoprene median concentrations at Lille and London roadside and background sites.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Thirty-one of the monitored compounds were selected according to a priority list established by a CEC group of experts on criteria of reactivity, emission rates, and atmospheric abundance (Kotzias et al., 1995). Other abundant hydrocarbons have been measured at Fives: dimethylbutanes, methylpentanes, ethyltoluenes and propylbenzene. These additional compounds may provide some important insights into the relative impact of some NMHC sources in Lille. On the one hand, the alkanes, which are key components of the fuel distributed in northern France, are likely to be associated with the expected light organic evaporative fraction. On the other hand, the latter aromatics known to be key components of solvent.

2.3. NMHC concentration levels

2.3.1. Field campaign results

The mean, 50th percentile (or median), hourly maximum and minimum of the 37 hydrocarbon concentrations have been given in Table 1 for each site. The daily average of total NMHC levels runs between 20 and 900 ppbC. Compounds are ubiquitous from one site to another. NMHC concentrations at the Boulevard de la Liberté are generally greater than the ones at Fives by a factor 1:5 except for *trans*-2-butene and 1-hexene. These spatial differences are closely related to the site typology. The increasing transport time of the pollutants from their sources to the receptor in Fives is favourable to dispersion and chemical removal mechanisms contrary to the Liberté roadside site. Alkanes and aromatics, as families, provide the largest contributions to total hydrocarbons, each accounting for 40% on an average ppbC basis. The alkenes and acetylene account for a much smaller average contribution, 15% and 5%, respectively. The seasonal contributions of the different hydrocarbon families are quite constant at the Liberté site due to the proximity of the dominating traffic source. In contrast, the wintertime contribution of alkenes/acetylene and the summertime contribution of aromatic compounds increase at Fives. This probably reflects the increase of solvent evaporation in the summer while the expansion of alkenes/acetylene weight is related to the wintertime renewal of general combustion processes.

Data at Liberté and Fives show right-skewed distributions and tend to be log-normal. The high level of scattering of the hourly data can be seen as characteristic of the behaviour of NMHCs at each site, depending on the relative proximity to the influencing sources and meteorological conditions. As an illustration, the hourly maximum of 1582 ppbv by propane at the Liberté site on 10 May 1998 also corresponds to the hourly maximum of ethane (119 ppbv), propene (513 ppbv) and isobutane (124 ppbv). This peak event is only observable for few major compounds of LPG (SPECIATE, 1992). At Fives, the summertime hourly maximum of toluene refers to the surrounding industrial activities which generate some discrete emission events.

2.3.2. Comparison with other cities worldwide

In Fig. 1, estimates of some selected NMHC in Lille are compared with those from other urban locations in France and in the world. The hierarchical order of the compounds regarding their abundance is respected whatever the site indicating ubiquitous urban sources. Broadly, the concentrations determined here are in excellent agreement with the corresponding ones at northern latitudes (Seila et al., 1989; Locoge et al., 1999; Derwent et al., 2000) which represent the most comprehensive data sets. In contrast, levels encountered in Greece (Moschonas and Glavas, 1996) and Latin America cities (Grosjean et al., 1998) tend to be greater, particularly for the light organic fractions (ethylene, acetylene, propane) and those that may be related to evaporation release (butane, toluene, xylenes). These observations show the great interest of continuous and long-term studies that allow to be free from local constraints to a certain extent (peak emission events, climatic condition at a given time). Moreover, a large number of samples on a round-the-clock/day-to-day basis provide representative results in statistical terms. Nevertheless, the carrying out of other measurements is needed due to persistent deviations in different regions of the world at lower latitudes and due to the lack of data for some reactive compounds such as isoprene and 1,3-butadiene.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

3. Univariate analysis

The univariate analysis, focused on the NMHC temporal characteristics, represents the NMHC median concentration profiles on a seasonal and daily scale. This analysis provides a first identification of some important NMHC associations with similar temporal structures related to their dominating sources. In this analysis, spring is defined as lasting from March to May, summer from June to August, autumn from September to November and winter from December to February.

3.1. Characteristics of the ethane and propane data

Ethane and propane concentration data show a different temporal and spatial pattern from those shown by the other hydrocarbons. Such a pattern has been already well described for UK urban background sites (PORG, 1997). Our works corroborate and expand these previous studies. Their spatial distribution is consistent from one site to another, illustrating their similar behaviour and common origin, generally related to natural gas leakage (Field et al., 1994; Derwent et al., 1995) in the absence of other important influencing sources such as oil refineries or petrochemical industries for propane (Mayrsohn and Crabtree, 1976). Indeed, the natural gas used in Lille consists, on a methane-free basis, of 78 vol.% ethane, 15 vol.% propane, 4 vol.% butanes and 2 vol.% pentanes as provided by Gaz de France.

3.1.1. Seasonal variations

Ethane and propane display a seasonal cycle characterised by minimum values in the summer (July–August) and elevated values the rest of the year (Fig. 2a). This seasonal behaviour is often related to a more efficient removal mechanism in summer, and in particular, better dispersion conditions according to the generally admitted hypothesis of a constant gas leakage source at mid-north latitudes (Derwent et al., 2000). Ethane and propane, which are fossil fuel consumption-related compounds, can also be emitted by several other surface and disseminated sources like fossil fuel burning (SPECIATE, 1992). For instance, the French institution CITEPA in charge of atmospheric emission inventories attributes more than 50% of national ethane emissions to commercial and residential combustion (Rivière, 1998). These source intensities are variable and may be increasing in winter with domestic heating for instance. The industrial and residential use of commercial bottled gas (Lewis et al., 1993) can be another potential source of propane. The sum of these sources' strengths with natural gas leakage is assumed to be relatively constant year round, except under conditions of fracture or spillage (LPG for instance, see Section 2.3). Consequently, the ethane and propane seasonal profile is the result of a conjunction between growing emission sources in the winter and better air mixing mechanisms in the summer.

3.1.2. Diurnal variations

As also depicted by Locoge et al. (1999) and English studies at background sites, the daily profiles of ethane and propane (Fig. 2b) are characterised by higher night-time levels than midday hours levels at both sites. Regarding the hypothesis of a relatively constant source on a 24-h basis, this behaviour indicates the accumulation of high concentrations at night under low-level inversion layers followed by reduced concentrations as the boundary layer expands during the morning and early afternoon (Derwent et al., 2000). The morning increase at traffic rush hours, quite visible at the Liberté site, denotes the additional contribution of vehicle exhaust emissions. It should be noted that ethane national emissions from transport sources account for 20% of total emissions according to CITEPA. Finally, the daily behaviour of ethane and propane is likely to reflect the daytime dispersion associated with changes in source emissions.

3.2. Characteristics of the isoprene data

3.2.1. Seasonal variations

Isoprene seasonal behaviour has been already well described at Liberté (Borbon et al., 2001), from now on extended to Fives where a similar pattern can be observed. The same profiles have been constructed from the data of two equivalent

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

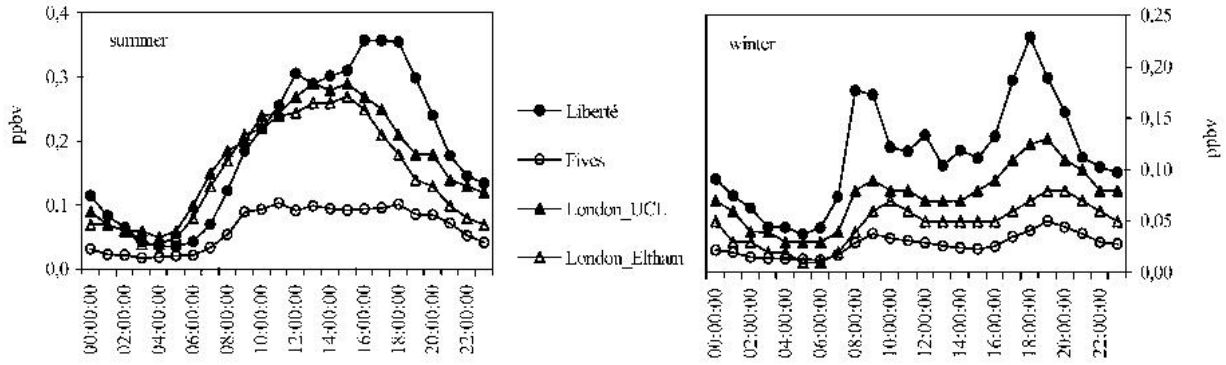


Fig. 4. Daily profiles of isoprene median concentrations at Lille and London roadside and background sites.

sites in London, the roadside site of London–UCL and the background site of London–Eltham (http://ariadne.aeat.co.uk/netcen/airqual/home.html) (Fig. 3). Isoprene is the only compound presenting a marked seasonal cycle with maximum concentrations in summer, extending to autumn at the roadside sites, and decreasing levels in winter, whatever the site. Such behaviour reflects its known biogenic origin, both light and temperature dependent (Fuentes et al., 2000) and well-defined in rural and remote atmospheres (Jobson et al., 1994). Wintertime isoprene levels in remote atmospheres, which are generally lower than 0.02 ppbv, tend toward the detection limits of the measuring instruments, illustrating the dormant photosynthetic activity during this season (Jobson et al., 1994). In contrast, wintertime urban isoprene in Lille or UK agglomerations can reach 0.40 ppbv, indicating an active anthropogenic source, already highlighted through its wintertime correlation with common vehicle exhaust tracers like carbon monoxide (Christensen et al., 1999; Borbon et al., 2001). The high levels encountered in autumn at the roadside sites strengthen these conclusions as they correspond to the renewal of traffic (plots not presented here).

3.2.2. Diurnal profile

Fig. 4 depicts the diurnal pattern of isoprene hourly medians over winter and summer at the roadside sites of Liberté and London–UCL and the background sites of Fives and London–Eltham. The profiles are rather consistent from one site to another. From December to February, isoprene shows a typical pattern, with a first sharp maximum in the morning and a second one in the evening, both corresponding to traffic rush hours. These diurnal curves, apparent for most NMHC, definitely identify isoprene as a traffic-related compound in winter. From June to August, the morning increase at traffic rush hours is still detectable. Nevertheless, the summer mid-day hour's dip, even for the most photoreactive alkenes, is not visible for isoprene. Mid-day hours are characterised by an increase in isoprene levels, indicating its usual biogenic contribution, despite a more efficient dispersion of the pollutants and a more active photochemistry. Consequently, isoprene diurnal variation plots reveal its double origin in summer months and its strong traffic origin in winter. The comparison with London data points out the potential anthropogenic contribution to isoprene levels at European mid-north latitudes.

3.3. Characteristics of the other NMHC data

3.3.1. Seasonal variations

Studies devoted to the seasonal variations of NMHC on an urban scale are scarce. The number of the target compounds, the temporal resolution accuracy and the monitoring period are often limited. Studies in European urban areas seem to indicate that existing seasonal variations are minor, with weaker concentrations during warm and sunny periods in general associated with a better dispersive dilution and mixing and a more active photochemistry (Hansen and Palmgren, 1996). While the minima of concentrations are most of

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

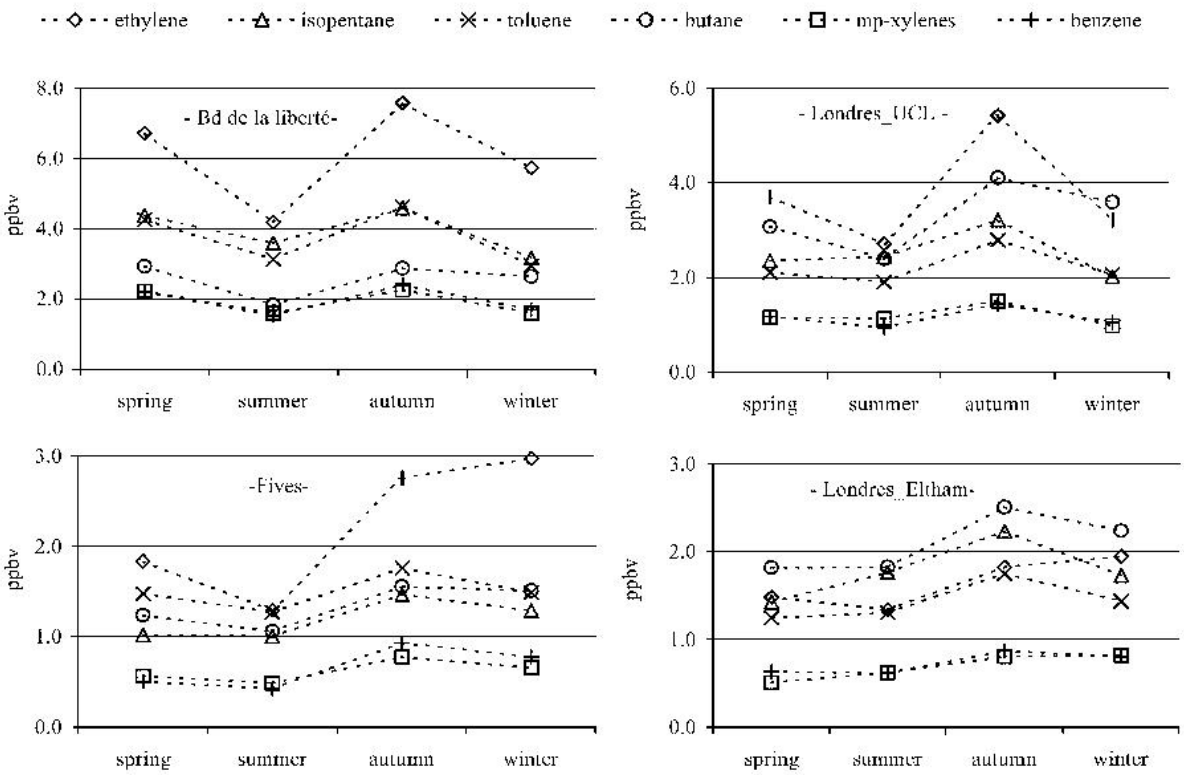


Fig. 5. Seasonal median variations of some selected hydrocarbons at Lille and London roadside and background sites. The sampling period in London ran from March 1997 to February 1999 except for ethylene at London–UCL (March 1997 to February 1998).

the time observed in August for the majority of compounds, the typical fuel components, butanes and pentanes, tend to have higher levels in the summer (Field et al., 1994; Hansen and Palmgren, 1996; Locoge et al., 1999). Rappenglück and Fabian (1999) also show that summertime concentrations of aromatic compounds are greater than springtime ones; higher temperatures are favourable to evaporative emissions in summer and are associated with better mixing conditions in spring, which would explain the increase in their summertime levels. Finally, Cheng et al. (1997) have reported a concentration maximum in winter at a background site and the absence of seasonal cycle at an industrial site for a same urban area (Edmonton, Canada). These studies suggest that the seasonal distribution of urban NMHCs is controlled by a combination of emission factors, dispersion conditions and chemical mechanisms. This balance will be more or less favourable to lost processes or emission processes depending on local characteristics: the site typology and meteorological conditions. These previous remarks highlight the great interest of long term and continuous studies integrating more than one measuring site in order to provide general tendencies.

The seasonal levels of some characteristic compounds in Lille are reported in Fig. 5 and are compared to their counterpart at the urban and background sites of London–UCL and London–Eltham. Observations in Lille and London complete previous studies' conclusions with a general tendency towards higher hydrocarbon levels in autumn and winter and decreasing concentrations in summer. Hydrocarbon concentrations are maximum in autumn, quite noteworthy at the roadside sites, which corresponds to the renewal of human activities as illustrated by the sharp increase of traffic at the Liberté site, much lower during summer days vacation (plots not presented here).

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

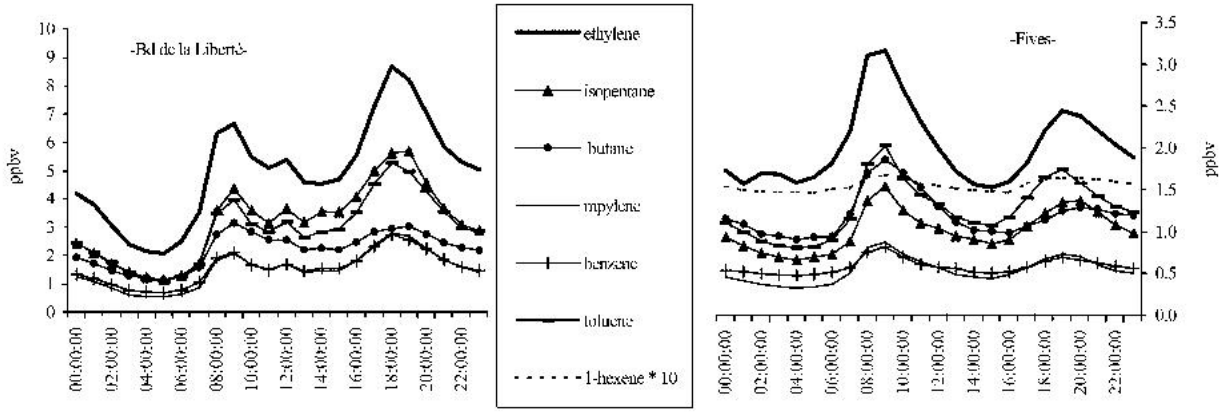


Fig. 6. Daily profiles of some selected NMHC median concentrations at Lille sites.

The pattern of the seasonal variations at the background sites of Fives and London–Eltham are smoothed for all the measured compounds. Their distance from the main influencing traffic roads favours the action of dilution, mixing processes and photochemistry for the most reactive hydrocarbons, whose impact is expected to be enhanced in summer. In view of the seasonal profiles, two groups of compounds have been depicted and are described below.

- The first group, illustrated by isopentane and BTX at the roadside sites of Liberté and London–UCL, also comprises pentane, pentenes, ethylbenzene, trimethylbenzenes, 1-hexene and octane. Their summertime levels are equivalent or a little higher than their wintertime levels. This seasonal shape suggests the implication of evaporative emission of fuel and solvent as some of these compounds, such as pentanes, are known to be major components of fuel (McInnes, 1996) or enter solvent formulation, particularly the highest aromatics (Passant N., 1999. Non-published data).
- The second group comprises ethylene and other combustion products (acetylene, propene and 1,3-butadiene), butane, and all the other compounds non-associated with the first group. This group is characterised by higher levels in autumn and winter. This pattern, common to Liberté and Fives, is a combination of a more efficient mixing and photochemical processes in the summer, especially for the most photoreactive alkenes, and a winter increase in the dominating emission sources. The latter may be either related to increasing traffic in winter associated with a stronger effect of vehicle cold start emissions or to the wintertime increase in emissions of fossil fuel combustion like domestic heating.

3.3.2. Daily variations

The diurnal profiles at Liberté and Fives exhibit a general shape (Fig. 6) with a first sharp maximum in the morning and a second one in the afternoon, both corresponding to traffic rush hours. These characteristic diurnal curves, apparent for most NMHCs, identify vehicle exhausts as the predominant source in Lille and complete similar observations at other urban areas (Field et al., 1994; Locoge et al., 1999). Four groups of compounds have been identified.

- A first pattern, illustrated by ethylene, is typical of derived combustion products. On the one hand, these compounds show a strong two-peak diurnal cycle at the Liberté site as they are associated with the highest vehicle exhaust emission factors for acetylene, ethylene and propene (Fontaine, 2000). The intense evening peak observable at Liberté is directly related to the way out of the urban traffic flow between 05.00 and 08.00 h. On the other hand, the more pronounced mid-day hour-long dip at Fives,

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

associated with a weaker evening peak amplitude, is common to the majority of NMHCs due to the distance from the dominating sources favourable to dilution and removal mechanisms.

- A second pattern is illustrated by butane at both sites with smoother variations. The evening increase, visible for the pre-cited compounds, is particularly weak. Butane variations are characterised by significant night-time concentrations compared to daytime ones. 1-butane, pentane, hexane, 1-hexene, isooctane and 1,2,3-trimethylbenzene exhibit a similar pattern at Liberté while only isobutane, isooctane and an additional compound, octane, are associated with butane at Fives. Their behaviour indicates important background levels due to the low reactivity of some of these compounds and other notable sources from some distance away, such as evaporative losses for the most volatile compounds. These compounds have an intermediate behaviour between the combustion products, intimately related to motor vehicle exhaust, and ethane and propane, associated with surface sources.
- A third pattern at the Liberté site, illustrated by isopentane and BTEX, also concerns butenes, pentenes, heptane, octane and other trimethylbenzenes with smoother daytime variations as for butane but a significant evening peak with weak night-time levels. Among these compounds, some are quite reactive (alkenes) so their characteristics are not favourable for their accumulation during daytime. Others have strong motor vehicle emission factors, but can also be emitted by evaporative losses through fuel and solvent use as isopentane, *mp*-xylenes and toluene, particularly during mid-day hours.
- A fourth distinct pattern at Fives is related to 1-hexene, *trans*-2-butene and hexane. Hexane and 1-hexene have already exhibited an intermediate scheme of variations at Liberté, which is intensified at Fives. Their concentrations are rather constant throughout the day as illustrated by 1-hexene on Fig. 6, probably explained by some potential industrial sources that influence their day-to-day variations. Indeed, in addition to its presence in vehicle fuel composition, *n*-hexane is either used in various industrial processes as a solvent such as vegetable oil extraction, coatings, paints and adhesives (ARB, 1991) or in solvent-related domestic activities. No sources related to solvent use are given in the literature for 1-hexene and *trans*-2-butene, and other specific industrial sources are suspected.

3.4. Summary

The seasonal variations of NMHC are not systematic and depend on the considered compound, its dominating sources and the site typology. The univariate analysis first confirmed the expected dominant contribution of vehicle exhaust emissions to the presence of the NMHC majority in Lille, even for isoprene, and particularly in the winter. Other sources have been identified through specific temporal distributions: (1) natural gas leakage of ethane and propane independently of the season; and (2) summertime biogenic emissions through isoprene variations. Finally, the impact of evaporative emissions from fuel and solvent use has become apparent through the temporal behaviour of light alkanes and alkenes from C_4 to C_5 and aromatic compounds, even the heaviest, such as trimethylbenzenes. Some compounds have a surprising behaviour, such as 1-hexene and *trans*-2-butene in Fives. A parallel multivariate approach has been conducted in order to complete the previous patterns revealed by the descriptive techniques.

4. Multivariate analysis

4.1. General background

4.1.1. Principle

To enable an assessment of the pollutants behaviour in the urban area of Lille related to potential modification of their sources intensity, the data have been also examined by principal component analysis (PCA). The aim of PCA is the determination of association patterns between the measured data, which are, in general, highly correlated (Derwent et al., 1995). With PCA, it is possible

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Table 2
Wintertime principal component analysis of hourly log-transformed data at Liberté and Fives sites

Variables	Site				
	Liberté		Fives		
	Time period				
	December 1997–February 1998 December 1998–		December 1999–February 2000 December 2000–		
	February 1999		February 2001		
	PC1	PC2	PC1′	PC2′	PC3′
ethane		**0.92**		**0.83**	
Propane		**0.89**		**0.82**	
butane	**0.75**	0.61	**0.64**	**0.65**	
isobutane	**0.77**	0.59	**0.62**	**0.67**	
pentane	**0.79**	0.54	**0.63**	**0.64**	
isopentane	**0.89**	0.43	**0.78**	0.53	
hexane	**0.70**	0.58		**0.77**	
heptane	**0.87**	0.44	**0.81**	0.48	
octane	**0.83**	0.46	**0.78**	0.44	
isooctane	**0.64**	0.49	0.48	**0.61**	
2,2-dimethylbutane*	–	–	**0.87**		
2,3-dimethylbutane*	–	–	**0.81**	0.49	
2-methylpentane*	–	–	**0.73**	0.61	
3-methylpentane*	–	–	**0.62**	**0.65**	
ethylene	**0.79**	0.56	0.53	**0.74**	
propene	**0.84**	0.49	**0.63**	**0.69**	
1-butene	**0.90**	0.41	**0.72**	0.59	
cis-2-butene	**0.91**		**0.64**	0.45	**0.56**
trans-2-butane	**0.91**		0.43		**0.74**
1-pentane	**0.84**	0.44	**0.69**	0.53	
cis-2-pentane	**0.89**		**0.76**	0.41	
trans-2-pentane	**0.91**		**0.77**	0.42	
1-hexane	**0.78**	0.41			**0.87**
1,3-butadiene	**0.86**	0.43	**0.57**	0.49	0.46
isoprene	**0.87**		**0.73**	0.47	
acetylene	**0.83**	0.49	**0.56**	**0.60**	
benzene	**0.84**	0.48	0.53	**0.63**	
ethylbenzene	**0.88**	0.44	**0.82**	0.44	
toluene	**0.88**	0.44	**0.72**	0.44	
m+*p*-xylene	**0.90**	0.41	**0.82**	0.42	
o-xylene	**0.90**		**0.82**	0.43	
1,2,3-trimethylbenzene	**0.76**	0.55	**0.68**	0.49	0.41
1,2,4-trimethylbenzene	**0.88**	0.42	**0.77**	0.41	0.40
1,3,5-trimethylbenzene	**0.87**	0.42	**0.77**		
3-ethyltoluene*	–	–	**0.81**		
4-ethyltoluene*	–	–	**0.75**	0.42	
propylbenzene*	–	–	**0.77**	0.42	
NO	**0.64**	**0.62**	**0.57**	**0.54**	
CO**	**0.72**	0.53	–	–	–
temperature	–	–	–	–	–
Eigenvalue	28.15	1.09	31.15	1.19	1.03
% of variance explained	87.98	3.40	81.98	3.12	2.70

Traffic rush hours and temperature have been excluded. The reported values represent the VARIMAX rotated principal component loadings, which indicate the degree of correlation between the variables and each principal component. PC loadings < 0.40 do not appear.
* Additional hydrocarbons measured at Fives.
** CO only monitored at Liberté.

to reduce a data set of numerous variables to another data set of fewer variables (i.e. principal components, PC), which explain the most variability contained in the original data. Any PCA results are dependent upon the averaging time period, the number and the nature of the variables included.

4.1.2. Data set selection

Four PCA have been conducted on hourly wintertime and summertime standardised data at both sites, which involved all the measured hydrocarbons, CO and NO concentrations, and temperature. In view of the previous univariate analysis, data corresponding to traffic rush hours (07.00–09.00 h/17.00–20.00 h) were excluded in order to minimise traffic emissions influence and maximise other dominant sources and factors that give rise to the daily variations. As the right-skewness of the data distribution might completely dominate the analysis with non-representative results of the bulk of the distribution, the data have been log-transformed to be free from any erratic extreme values (Sirois, 1998). Because their number was

© 2008 Tous droits réservés.

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

small, data below detection limits (DL), replaced by a 0.5 DL value, have not been excluded.

4.2. Wintertime PCA results

Two principal components were extracted from Liberté data while a third one appeared from Fives data (Table 2). The first components, PC1 and PC1′, are mainly related to combustion products (such as CO and NO) and hydrocarbons whose diurnal cycle follows the traffic pattern in general, as shown by the previous descriptive techniques. They reveal the predominant motor vehicle origin of nearly all the pollutants in winter, even isoprene with PC loadings higher than 0.70. Temperature was not integrated in the wintertime data set, as it was not a discriminative parameter conducting to an additional component just with its contribution. The second components, PC2 and PC2′, are always related to ethane and propane whatever the site ($r>0.80$) and highlight their common dominant natural gas leakage origin. However, some differences persist. On the one hand, hexane has a strong PC loading with PC2′ at Fives in addition to ethane and propane. The univariate analysis has already revealed its behaviour, probably due to its presence in various solvent formulations (ARB, 1991). On the other hand, butanes, ethylene, acetylene, propene and NO at Fives, as well as CO and NO at Liberté, also have a significant PC loading with this second PC ($r>0.60$) whose value is equivalent or marginally higher than the one with the first PC. It is clear that these compounds associated with PC2 and PC2′ are not necessarily characteristic of the same sources, but of similar emission types. They identify the general pattern of surface–source-related compounds. This intermediate behaviour could be attributed to fossil fuel consumption in addition to transport in winter months: stationary combustion (such as domestic heating) for derived combustion products and fossil fuel distribution (such as natural gas network) for the most volatile compounds (ethane, propane, butane, isobutane). This behaviour, quite apparent at Fives compared to Liberté, is due to the site typology as traffic emissions dominate at Liberté. Finally, a third PC has been extracted at Fives, strongly associated with 1-hexene and *trans*-2-butene and to a lesser extent *cis*-2-butene and confirm their distinct behaviour already underlined by our descriptive approach. Such intriguing behaviour for *trans*-2-butene has been already revealed by Derwent and co-workers (1995) through its association with an unexplained third factor from a PCA on London hourly data.

4.3. Summertime PCA results

An additional principal component, PC3 and PC4′, strongly associated with isoprene and temperature appears at both sites in the summer (Table 3) as can be expected from isoprene biogenic origin at this period and its known dependence on temperature. Summertime PCA also reveals the potential participation of auto-exhaust gases to the isoprene ambient concentration, as can be seen from its non-negligible correlation with PC1 and PC1′ ($r=0.44$ at Liberté and $r=0.40$ at Fives). The principal component order has been preserved at Liberté contrary to Fives. The auto-exhaust component PC1 still dominates at Liberté in summer representing 82% of the total variance, while it corresponds to the second principal component (PC2′) at Fives with only 10% of the total variance out of traffic rush hours. PC2 at Liberté and its equivalent PC1′ at Fives are principally dominated by the light organic fraction of alkanes: ethane/propane; butane/isobutane; pentane/isopentane; and hexane. Additional alkanes at Fives, 2,3-dimethylbutane and methylpentanes, also correlate well with PC1′. These latter PCs still refer to the scheme of variations of compounds significantly related to surface emissions. The summertime behaviour of ethane and propane reflects the contribution of natural gas leakage regardless of the season. In contrast, the marked correlation compared to winter of butane/isobutane and pentane/isopentane pairs, particularly at Fives ($r>0.75$), hexane, dimethylbutanes and methylpentanes illustrates the increasing contribution of fuel evaporation at this period. All other hydrocarbons with a non-negligible PC loading with this component consist of pentenes and monoaromatic compounds, except for the heaviest ones at Fives. Trimethylbenzenes, ethyltoluenes, and, to a lesser extent *mp*-xylenes and propylbenzene are associated with

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

Table 3
Summertime principal component analysis of hourly log-transformed data at Liberté and Fives sites

Variables	Site						
	Liberté			Fives			
	Time period						
	December 1997–February 1998 December 1998–February 1999			December 1999–February 2000 December 2000–February 2001			
	PC1	PC2	PC3	PC1′	PC2′	PC3′	PC4′
ethane		**0.86**		**0.79**			
Propane		**0.89**		**0.89**			
butane	0.51	**0.75**		**0.85**			
isobutane	0.52	**0.72**		**0.89**			
pentane	0.57	**0.70**		**0.77**	0.41		
isopentane	**0.63**	**0.63**	0.43	**0.77**	0.54		
hexane	0.52	**0.71**		**0.81**			
heptane	**0.62**	**0.66**		**0.65**	**0.62**		
octane	0.58	**0.71**		0.51	**0.66**		
isooctane	**0.64**	0.48		**0.66**		0.44	
2,2-dimethylbutane*	–	–	–	0.48	**0.74**		
2,3-dimethylbutane*	–	–	–	**0.66**	**0.62**		
2-methylpentane*	–	–	–	**0.81**	0.51		
3-methylpentane*	–	–	–	**0.83**			
ethylene	**0.66**	**0.62**		**0.64**	**0.60**		
propene	**0.66**	**0.63**		**0.65**	**0.58**		
1-butene	**0.70**	0.58		**0.69**	**0.60**		
cis-2-butene	**0.72**	0.52			0.45	**0.77**	
trans-2-butane	**0.78**	0.43				**0.93**	
1-pentane	**0.60**	**0.63**	0.44	**0.57**	**0.61**		
cis-2-pentane	**0.62**	**0.60**	0.45	0.47	**0.71**		
trans-2-pentane	**0.62**	**0.61**	0.46	0.49	**0.73**		
1-hexane	**0.66**	0.52				**0.93**	
1,3-butadiene	**0.71**	0.54			**0.69**		
isoprene	0.44		**0.75**		0.40		**0.83**
acetylene	**0.70**	0.57		0.49	**0.67**		
benzene	**0.67**	**0.63**		**0.66**	0.54		
ethylbenzene	**0.64**	**0.66**		0.46	**0.74**		
toluene	**0.62**	**0.67**		**0.52**	**0.52**		
m+*p*-xylene	**0.66**	**0.64**			**0.77**	0.44	
o-xylene	**0.66**	**0.63**			**0.79**		
1,2,3-trimethylbenzene	0.52	**0.73**			**0.58**	**0.62**	
1,2,4-trimethylbenzene	**0.65**	**0.65**			**0.69**	**0.60**	
1,3,5-trimethylbenzene	**0.61**	**0.68**			**0.65**	**0.57**	
3-ethyltoluene*	–	–	–		**0.67**	**0.62**	
4-ethyltoluene*	–	–	–		**0.68**	**0.60**	
propylbenzene*	–	–	–		**0.72**	0.46	
NO	**0.88**				**0.42**		
CO**	**0.83**						
temperature			**0.90**				**0.90**
Eigenvalue	27.01	1.73	0.92	25.26	3.93	1.89	1.16
% of variance explained	81.85	87.09	89.88	64.76	74.85	79.71	82.67

Traffic rush hours have been excluded. The reported values represent the VARIMAX rotated principal component loadings, which indicate the degree of correlation between the variables and each principal component. PC loadings <0.40 do not appear.

* Additional hydrocarbons measured at Fives.

** CO only monitored at Liberté.

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

1-hexene and *cis* and *trans*-2-butene through the third principal component PC3′, already highlighted in winter at Fives. This latter group of compounds with heavy aromatics denotes the potential impact of industrial activities through the use of solvents whose evaporation is enhanced in summer. What should be noted is the absence of benzene and toluene within this group. On the one hand, benzene no longer enters solvent formulation. On the other hand, toluene has a specific behaviour at Fives compared to the other compounds. Another summertime PCA (not presented here) based on non-transformed data revealed an additional PC which was only correlated to toluene, caused by some peak emission events in the prevailing wind direction of a printing factory.

5. Conclusion

A very useful time series of NMHC data have been collected at two urban sites for 4 years. This data investigation based on reliable univariate and multivariate statistics has provided some important insights into the NMHC climate of a French urban area. The observed concentrations ranged between 0.1 and 20 ppbC on a daily basis and were comparable with results in London and other worldwide cities. NMHC daily and seasonal distributions at urban scale are controlled by a combination of emission factors, dispersion conditions and chemical mechanisms. Some important and specific sources have been identified depending on the season and the site typology. Vehicle exhaust emissions, stationary combustion and related processes such as natural gas leakage of ethane and propane mainly contribute to NMHC levels at both sites in winter and even for isoprene. Ethane and propane are still related to natural gas leakage in summer. In contrast, the absence of significant component referring to stationary combustion in summer and the appearance of an additional one at both sites, well correlated with alkanes and alkenes from C_4 to C_5 and aromatic hydrocarbons indicates the potential contribution of fuel and solvent evaporation. An additional contribution of industrial emissions of solvent is also depicted at the background site through the association of heavy aromatic compounds. Finally, biogenic emissions are strongly superimposed upon isoprene traffic-related fraction in summer, PCA strengthening their dependence on temperature. Such results should be taken into account in the assessment of NMHC sources contribution to urban ozone production and then in the design of future air pollution abatement strategies.

Acknowledgments

The authors thank the AREMA-LM for placing their buildings at our disposal and for providing their air quality data, Mr Leonardis for his technical assistance in the NMHC ambient measurements and data processing and Messrs Borbon and Durack for their linguistic comments.

References

ARB. Identification of Volatile Organic Compound Species Profiles. ARB Speciation Manual, State of California Air Resources Board. Second edition, vol. 1 of 2. 1991. (p. 91).

Borbon A, Fontaine H, Veillerot M, Locoge N, Galloo JC, Guillermo R. An investigation into the traffic related fraction of isoprene at an urban location. Atmos Environ 2001;35:3749–3760.

Chameides WL, Lindsay RW, Richardson J, Kiang CS. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. Science 1988;241:1473–1475.

Cheng L, Fu L, Angle RP, Sandhu HS. Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta. Atmos Environ 1997;31:239–246.

Christensen CS, Skov H, Palmgren F. C_5–C_8 non-methane hydrocarbon measurements in Copenhagen: concentrations, sources and emission estimates. Sci Total Environ 1999;236:163–171.

Davy E, Cailleux A, Allain P. Monoaromatic hydrocarbons concentrations in urban air. Pollution atmosphérique 1995;145:31–35.

Derwent RG, Middleton DR, Field RA, Golgstone MEL, Lester JN, Perry R. Analysis and interpretation of air quality data from an urban roadside location in central London over the period from July 1991 to July 1992. Atmos Environ 1995;29:923–946.

Derwent RG, Davies TJ, Delaney M, Dollard GJ, Field RA, Dumitrean P, Nason PD, Jones BMR, Pepler SA. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C_2–C_8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. Atmos Environ 2000;34:297–312.

Dollard GJ, Davies TJ, Jones BMR, Nason PD. The UK hydrocarbon monitoring network. In: Hester RE, Harrison RM, editors. Volatile organic compounds in the atmosphere. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1995. p. 37–50.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Ferrari CP, Kaluzny P, Roche A, Jacob V, Foster P. Aromatic hydrocarbons and aldehydes in the atmosphere of Grenoble, France. Chemosphere 1998;37:1587–1601.

Field RA, Goldstone ME, Lester JN, Perry R. The variation of volatile organic compound concentrations in Central London during the period of July 1991 to September 1992. Environ Technol 1994;15:931–944.

Finlayson-Pitts BJ, Pitts JN. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. Science 1997;276:1045–1052.

Fontaine H. Les Composés Organiques Volatils dans les gaz d'échappements automobiles: Etablissements de profils d'émissions représentatifs de différentes conditions de conduite. 2000 Thesis, University of Technology of Compiègne, France 2000. (p. 282).

Friedrich R, Obermeier A. Anthropogenic emissions of volatile organic compounds. In: Hewitt CN, editor. Reactive hydrocarbons in the atmosphere. San Diego: Academic Press, 1999. p. 1–39.

Fuentes JD, Lerdau M, Atkinson R, Baldochi D, Bottenheim JW, Ciccioli P, Lamb B, Geron C, Gu L, Guenther A, Sharkey TD, Sotckwell W. Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review. Bull Am Meteorol Soc 2000;81:1537–1575.

Grosjean E, Grosjean D, Rasmussen RA. Ambient concentrations, sources, emission rates, and photochemical reactivity of C_2–C_{10} hydrocarbons in Porto Alegre, Brazil. Environ Sci Technol 1998;32:2061–2069.

Hansen AB, Palmgren F. VOC air pollutants in Copenhagen. Sci Total Environ 1996;189/190:451–457.

Jobson BT, Wu Z, Niki H. Seasonal trends of isoprene, C_2–C_5 alkanes, and acetylene at a remote boreal site in Canada. J Geophys Res 1994;99:1589–1699.

Kotzias D, Duane M, Munari F. Sampling and analysis of volatile organic compounds (VOC) relevant for the formation of photochemical oxidants. Third International Conference on Air Pollution, Porto Carras, Greece 1995. p. 217–226.

Lewis CW, Conner TL, Stevens RK, Collins JF, Henry RC. Receptor modelling of volatile organic hydrocarbons measured in the 1990 Atlanta Ozone Precursor Study. In: Air & Waste Management Association , editor. 86th Annual Meeting & Exhibition, 13 June–18 June 1993, Denver, Colorado, USA 1993. p. 2–16.

Locoge N, Veillerot M, Galloo JC, Guillermo R. Short-term and long term trends in atmospheric concentrations of non-methane hydrocarbons in an urban area of northern France. In: Sturm PJ, editors. Eighth International Symposium on Transport and Air Pollution, Graz, Austria 1999;2:549–559.

Mayrsohn H, Crabtree JH. Source reconciliation of atmospheric hydrocarbons. Atmos Environ 1976;10:137–143.

McInnes G. Atmospheric Emission Inventory Guidebook 1996. Copenhagen: European Environment Agency, 1996.

Moschonas N, Glavas S. C_3–C_{10} hydrocarbons in the atmosphere of Athens, Greece. Atmos Environ 1996;30:2769–2772.

Nelson PF, Quigley SM. Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Sydney, Australia. Environ Sci Technol 1982;16:650–655.

PORG. Ozone in the United Kingdom. Fourth report of the Photochemical Oxidants Review Group. London 1997. (p. 230).

Rappenglück B, Fabian P. Non-methane hydrocarbons (NMHC) in the Greater Munich Area/Germany. Atmos Environ 1999;33:3843–3857.

Rivière E. Speciation des composés organiques volatils non méthaniques. Ref. CITEPA 385pCITEPA, 1998. (p. 23).

Seila RL, Lonneman WA, Meeks SA. Determination of C_2–C_{12} ambient air hydrocarbons in 39 US cities, from 1984 through 1986. EPA/600/3-89/058 Sept. 1989. Research Triangle Park NC 27711: US Environmental Protection Agency, 1989. (p. 13).

Singh HB, Zimmerman PB. Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons. In: Nriagu JO, editor. Gaseous pollutants: characterization and cycling. New York: John Wiley and Sons Inc, 1992. p. 177–235.

Sirois A. Principal Component Analysis and other dimensionality reduction techniques: a short overview. Quebec: Atmospheric Environment Service, 1998. (p. 128).

Sharma UK, Kajii Y, Akimoto H. Characterization of NMHCs in downtown urban center Kathmandu and rural site Nagarkot in Nepal. Atmos Environ 2000;34:3297–3307.

SPECIATE. Hydrocarbons and PM source profiles database 1992. Data available from http://www.epa.gov/ttnchie/software.html#speciate.

Veillerot M, Locoge N, Galloo JC, Guillermo R. Multidimensional capillary gas chromatography for the monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air. Analusis Mag 1998;26:38–43.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.

PUBLICATION N°11

Parue dans « Atmospheric Environment », 2003

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

PERGAMON

Atmospheric Environment 37 (2003) 4051–4064

ATMOSPHERIC ENVIRONMENT

www.elsevier.com/locate/atmosenv

Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air—Part I: source identification

Agnès Borbon[a,*], Hervé Fontaine[b], Nadine Locoge[a], Marc Veillerot[b], J.C. Galloo[a]

[a] *Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, 941, rue Charles Bourseul, BP 838, Douai cedex 59508, France*
[b] *LETI/CEA-G, 17, Rue des Martyrs, 38 054 Grenoble, France*

Received 24 March 2003; received in revised form 12 June 2003; accepted 17 June 2003

Abstract

The identification of non-methane hydrocarbons (NMHC) main sources is described at urban scale including their spatial and temporal variations. It is based on a receptor-oriented methodology derived from 4-year continuous and hourly measurements of nearly 40 C_2–C_9 ambient NMHC carried out at two urban sites of the medium-sized city of Lille, northern France. The methods devoted to sources identification included three complementary approaches: *univariate* statistics through the analysis of the ambient level time series, *bivariate* statistics through an original NMHC/acetylene Graphical Ratio Analysis which consisted in the study of the temporal evolution of the ambient level ratios and their comparison with those derived from vehicle exhaust emission factors, and *multivariate* statistics through various summertime and wintertime principal component analysis. Four main categories of sources were consistently identified: (1) motor vehicle exhaust, which dominates the NMHC distribution and particularly in winter, even for isoprene (2) wintertime stationary combustion and activities related to fossil fuel consumption in general (3) summertime evaporative emissions from fuel and solvent (4) summertime biogenic emissions for isoprene and their dependence on temperature and insolation.
© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: NMHC concentrations; Hydrocarbon ratios; Principal Component Analysis; Anthropogenic sources; Isoprene

1. Introduction

Non-methane hydrocarbons (NMHC) emitted in the atmosphere are pollutants of special concern due to their adverse health impact and their implication in ozone and other toxic secondary pollutants formation (Finlayson-Pitts et al., 1997). Therefore, exhaustive and relevant information on their emission sources is necessary to achieve two main goals: *scientific* for a better comprehension of photochemical mechanisms (definition of input data for atmospheric models) and *political* for the design of emission control strategies and their impact.

Major anthropogenic NMHC sources include combustion processes, evaporation of fuels and solvent use. Biogenic emissions in some areas could also be significant contributors to ozone formation (Chameides et al., 1988). While many efforts have been devoted to their sources assessment for 20 years through national (PRIMEQUAL in France, SCOS97-NARSTO in the USA) or international programmes (EUROTRAC/subproject GENEMIS in Europe), the information is still incomplete due to methodology limitations. Classic emission-based models are costly and are often incompletely resolved (time, speciated emission data) due to the variety of sources involved and emission uncertainties, which are one of the major limitations (Russell et al., 2000). Indeed, emissions are controlled by a variety of

*Corresponding author.
E-mail address: borbon@ensm-douai.fr (A. Borbon).

1352-2310/$ - see front matter © 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/S1352-2310(03)00525-9

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

technical factors (fuel composition, emission control device) and environmental factors (ambient temperature), variable in time and space. Source–receptor models have appeared to be a useful alternative because only the receptor concentrations need to be known and for some of them the chemical composition of emissions like chemical mass balance models, widely used in the USA (Watson et al., 2001).

This study provides the assessment of individual NMHC sources on a spatial and temporal basis, which is quite new, focusing on urban scale, living place of populations and heart of the emissions. To do so, an original receptor-oriented methodology, freed from classic method constraints, was developed: it is dynamic, flexible and easily transposable to other contexts. Here, high quality continuous hourly NMHC data are used to characterise their sources at urban scale. The data set is one of the largest available in Europe and extends a previous study, unique in France and carried out in Douai (Locoge et al., 1999). The goal of the current Part I is to describe the developed receptor-oriented methodology and its application for determining the nature of NMHC sources (origin and composition) as well as their main evolution characteristics on different temporal (hour, season) and spatial basis (geographic distribution). Part II of the paper (Borbon et al., 2003) is dedicated to NMHC sources apportionment. Vehicle exhaust emissions, other combustion activities, petrol or solvent evaporation and biogenic emissions will be temporally and spatially investigated.

2. Methods

2.1. Location

Fig. 1 shows a map of Great Lille Urban area, northern France (latitude 50°37′N, longitude 3°2′E, 20 m a.s.l., population 1 million for the metropolitan area). The city is equipped with a highly dense system of roadways and gathers a significant pole of industrial and tertiary activities along a SW/NE axis, which are potential emitters of hydrocarbons. The field experimentation consisted of two urban ground stations. One site was located in the urban centre on the Liberté Boulevard. The other site was located 3 km east of the

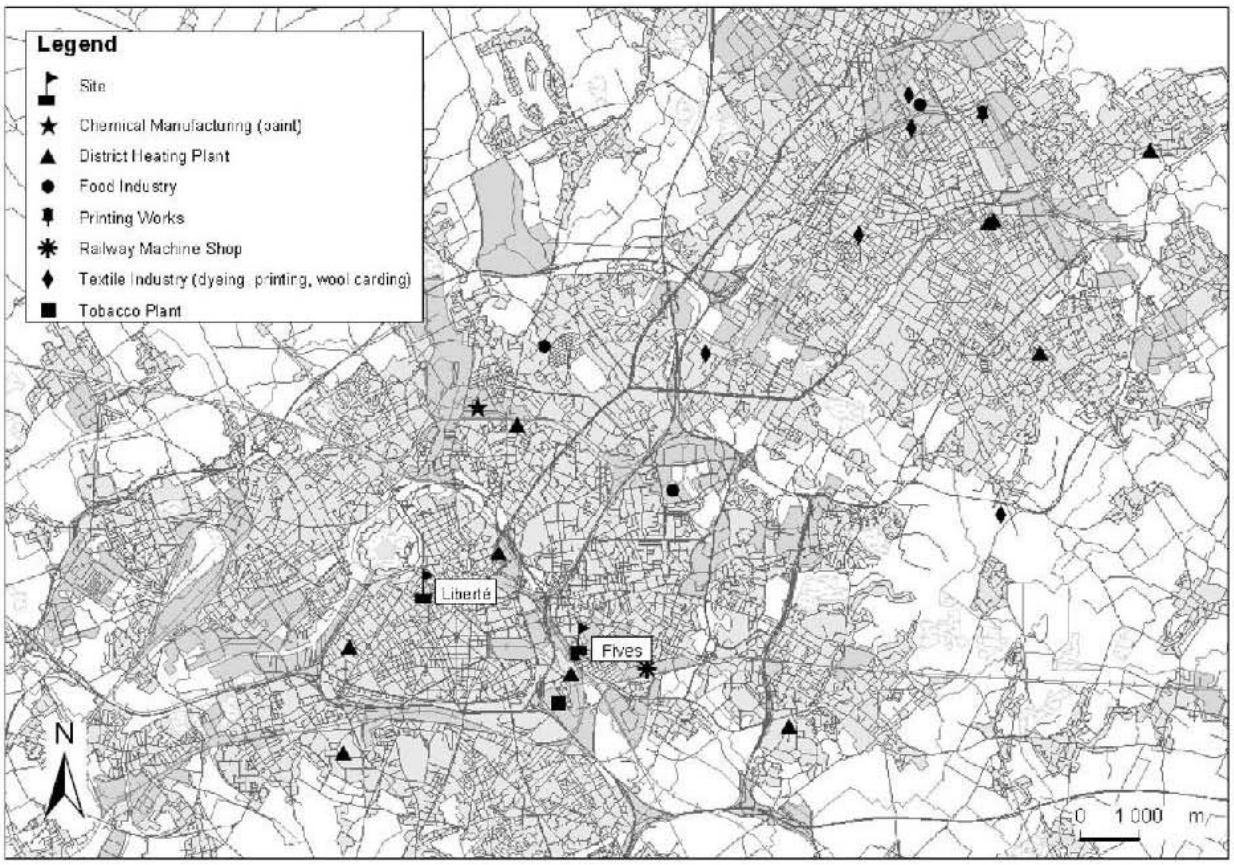


Fig. 1. Characterisation of Great Lille area: receptors Liberté and Fives and sources location. Symbols correspond to tertiary or industrial source types, grey lines to major traffic roads.

© 2008 Tous droits réservés.

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

first one, in the district of Fives. Fives consists in residential neighbourhoods and zones of industrial activities related to railway machines and printing shops. Fives also remains influenced by traffic emissions because of its geographic situation 500 m away from the ring road and in the prevailing wind direction from the urban centre (SW).

2.2. Data acquisition

NMHC samples were continuously analysed by bidimensional GC-FID as described previously in details (Veillerot et al., 1998). The ATD400/Autosystem GC-FID provided by Perkin Elmer has performed an hourly automated on-line sampling and analysis of 38 C_2–C_9 hydrocarbons since May 1997 (May 1997–April 1999 at Liberté and July 1999–February 2001 at Fives). The selected compounds were 15 alkanes (ethane), 11 alkenes (1,3-butadiene, isoprene), 11 aromatics (BTEX) and acetylene belonging to the European ozone precursors priority list (Kotzias et al., 1995). The detection limits were better than 0.05 ppbv for all the target compounds. Eighty-eight per cent of the survey period was covered by NMHC measurements representing a database of more than 1 million data. Annual mean concentrations are reported in Table 1 for the reader guidance. Parallel hourly measurements of carbon monoxide (CO) and nitrogen oxides ($NO + NO_2 = NO_x$) performed by AREMA-LM (Air Quality Monitoring Network) were integrated in the NMHC database as well as some meteorological parameters provided by the French Meteorological Institute (Météo, France) and collected at the station of Lesquin airport (Southern Lille/10 km from the centre).

2.3. Data handling and statistical methods

2.3.1. Univariate analysis

Univariate analysis has consisted in the descriptive analysis of NMHC seasonal and daily time series based on Box-and-whiskers plots and moving average graphical tools. Indeed, the NMHC ambient level distribution reflects their dominating sources to a certain extent (Singh et al., 1992). This analysis provided a first identification of some important NMHC associations with similar temporal structures in relation with their main sources.

2.3.2. Bivariate analysis: the NMHC/acetylene graphical ratio analysis (GRA)

(i) *The NMHC/acetylene ambient ratio.* We tried to index the presence or the absence of variations in NMHC concentration profiles to potential source modifications regarding the time evolution of the NMHC/acetylene ratios. On the one hand, the ambient concentration ratios eliminate differences coming from dilution and mixing if the transport time from the source to the measuring site is short enough to prevent significant removal. On the other hand, acetylene is generally a good indicator of vehicle exhaust emissions (Whitby et al., 1978; Grosjean et al., 1998). Consequently, the ambient NMHC/acetylene ratio is a useful tool to underline a possible contribution of a new source other than traffic exhaust.

(ii) *The NMHC/acetylene emission ratio.* To provide an exhaustive analysis of the ratios, ratios derived from ambient NMHC concentrations have been compared to the ones derived from vehicle exhaust emissions. Emission data were a part of a comprehensive programme, held in France from 1996 to 1999, establishing the emission factors (EF, in $mg\,km^{-1}$) of about 200 volatile organic compounds (VOC) (C_1–C_{25} hydrocarbons and carbonyl compounds) from the French running passenger car fleet.

The three main classes of cars driven in France at the end of the year 1996 were considered: non-catalyst diesel cars, petrol-fuelled cars with and without catalytic converters, reproducing as far as possible the statistical characteristics of the French fleet in terms of engine size, emission regulations, mileage and manufacturers.

A single standard commercial fuel for each motor type from a local filling station was used for all the tests. It concerned an unleaded petrol and a leaded petrol for catalyst and non-catalyst spark ignition vehicles, respectively. As demonstrated by Fontaine et al. (2002), hydrocarbons EF are directly proportional to their fuel concentrations, especially for the unburned-fraction-related compounds (e.g. saturated hydrocarbons like alkanes and aromatics). This effect was taken into account by the use of representative regional fuels, which are quite homogeneous due to the proximity of a single refinery in Lille area.

The European test procedure for the control of the regulatory emissions in vehicle exhausts (directive 70/220/EC modified by the directive 94/12/EC) was used for all the vehicles. During the test, the car follows the regular European driving cycle Motor Vehicle Emission Group (MVEG) which reproduces mean urban driving conditions (cold engine start, average speed: $33.6\,km\,h^{-1}$, distance covered: 11 km). Details about the entire protocol, the development and evaluation of the sampling and analytical procedures for these compounds have been given elsewhere (Fontaine, 2000).

Emission ratio was calculated from relative urban mass balances of acetylene and NMHC exhaust emissions of the 1996 urban circulation of passenger cars in France. In order to do so, statistical data on the French car fleet composition and the urban distances covered by each motor type provided by Hivert (1998) were associated with exhaust emission measurements.

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Table 1
Annual averages of ambient NMHC concentrations, their corresponding vehicle exhaust emission factors and the ratio of the relative urban mass balances ($M_i/M_{acetylene}$)

Compounds	Mean concentrations ($\mu g\,m^{-3}$)		Mean vehicle exhaust emission factors ($mg\,km^{-1}$)						Ratio ($M_i/M_{acetylene}$)	
	Liberté[a]	Fives[a]	Non-catalyst petrol		Catalyst petrol		Diesel		Mean	S.D.
			Avg. EF[b]	S.D.[c]	Avg. EF	S.D.	Avg. EF	S.D.		
Ethane	6.51	5.30	18.9	2.57	3.95	1.16	0.42	0.25	0.27	0.10
Propane	4.87	3.54	1.3	0.17	0.17	0.10	0.30	0.55	0.02	0.00
Isobutane	4.25	2.25	7.27	1.04	0.69	0.34	<0.03	—	0.10	0.03
n-butane	7.95	4.17	19.0	2.76	1.74	0.84	<0.03	—	0.26	0.09
n-pentane	4.85	1.74	19.1	2.54	2.10	1.00	0.03	0.04	0.26	0.09
Isopentane	16.81	4.60	74.8	9.67	8.93	4.13	<0.03	—	1.03	0.37
n-hexane	1.92	0.88	5.79	0.87	0.49	0.26	<0.03	—	0.08	0.03
Isooctane	0.66	0.31	1.35	0.28	0.34	0.13	0.01	—	0.02	0.02
2,2-Dimethylbutane[d]	—	1.42	58.6	8.62	7.89	3.43	<0.03	—	0.13	0.05
2,3-Dimethylbutane[d]	—	0.35	7.98	1.08	0.99	0.48	<0.03	—	0.06	0.03
2-Methylpentane[d]	—	0.92	19.6	2.78	2.08	1.03	<0.03	—	0.81	0.31
3-Methylpentane[d]	—	0.58	5.21	0.81	0.52	0.29	<0.03	—	0.11	0.04
3-Methylheptane[d]	—	0.17	5.39	1.58	0.71	0.31	<0.03	—	0.27	0.10
n-heptane	1.79	0.63	9.55	1.86	1.49	0.70	0.11	0.04	0.07	0.03
n-octane	0.66	0.25	4.31	1.05	0.52	0.24	0.17	0.11	0.07	0.04
Ethylene	9.79	3.40	129	9.62	9.13	3.98	17.7	8.33	1.95	0.67
Propene	3.77	1.26	58.0	4.24	4.22	1.85	5.81	2.88	0.85	0.28
1-Butene	1.53	0.48	12.1	1.09	0.69	0.29	1.66	0.86	0.18	0.06
1,3-Butadiene	0.96	0.27	17.3	7.55	0.74	0.31	1.17	0.95	0.24	0.16
trans-2-Butene	1.48	0.93	7.23	0.75	0.42	0.18	0.21	0.10	0.10	0.03
cis-2-Butene	1.08	0.40	5.60	0.67	0.30	0.15	0.15	0.10	0.08	0.03
1-Pentene	0.47	0.09	4.14	0.67	0.16	0.05	0.83	0.43	0.06	0.03
trans-2-Pentene	1.00	0.16	8.23	1.11	0.27	0.15	0.12	0.09	0.11	0.04
cis-2-Pentene	0.50	0.09	4.59	0.64	0.14	0.08	0.08	0.10	0.06	0.02
1-Hexene	0.41	0.45	4.44	0.84	0.16	0.07	0.81	0.42	0.07	0.03
Isoprene	0.58	0.15	3.80	2.50	0.29	0.12	0.09	0.17	0.05	0.05
Acetylene	5.95	1.79	71.5	14.0	3.08	1.61	4.29	1.91		
Benzene	8.46	2.72	69.2	4.59	10.9	4.31	2.16	0.95	0.99	0.29
Ethylbenzene	3.83	1.23	34.6	5.24	3.87	1.66	0.18	0.12	2.23	0.70
Toluene	21.03	9.53	160	16.2	21.6	9.44	0.81	0.18	0.48	0.18
m+*p*-Xylenes	12.11	3.36	101	14.3	12.8	5.77	0.32	0.23	1.40	0.45
o-Xylene	4.68	1.18	40.1	7.63	4.92	2.22	0.17	0.14	0.55	0.23
1,3,5-Trimethylbenzene	1.45	0.38	11.0	2.53	1.14	0.53	0.13	0.09	0.15	0.07
1,2,4-Trimethylbenzene	4.18	1.07	37.8	7.09	3.59	1.58	0.54	0.38	0.52	0.22
1,2,3-Trimethylbenzene	1.29	0.48	8.61	1.45	0.67	0.34	0.22	0.15	0.12	0.05
3-Ethyltoluene[d]	—	0.64	27.9	5.00	2.72	1.15	0.22	0.16	0.38	0.16
4-Ethyltoluene[d]	—	0.43	11.9	2.15	1.33	0.45	0.15	0.09	0.16	0.07
Propylbenzene[d]	—	0.27	7.66	1.70	0.70	0.33	0.09	0.08	0.10	0.05

[a] Averaging periods: Liberté from May 1997 to April 1999/Fives from July 1999 to June 2000.
[b] Average emission factor of a five-passenger car sample representative of the 1996 French fleet.
[c] Standard deviation.
[d] Compounds only measured at Fives.

Finally, our ratio calculation based on 1996 car fleet data used the following form:

$$\text{ratio} = \frac{\sum_j (EF_{(NMHC,j)} f_j)}{\sum_j (EF_{(acetylene,j)} f_j)},$$

where $EF_{(NMHC,j)}$ is the EF of a given NMHC for the motor type j, f_j the fraction in % of the 1996 urban mileage running by the motor type j, with $f_{\text{non-catalyst petrol cars}} = 42\%$, $f_{\text{catalyst petrol cars}} = 20\%$, $f_{\text{diesel cars}} = 38\%$.

The uncertainty is calculated from the standard deviation of the EF. While the running passenger car distribution at Liberté was not thought to differ significantly from the 1996 annual situation, some differences could be expected at Fives due to traffic evolution with catalyst diesel car introduction and non-catalyst petrol car disappearing. This distribution has been re-evaluated with updated statistics corresponding

© 2008 Tous droits réservés.

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

to the end of year 2000. Despite the drop of non-catalyst petrol car representation from 42% in the early 1997 to 24% in the early 2001, this new distribution has nearly no incidence on the emission ratio values: average values remain close and show a deviation lower than 5%. Mean EF, relative urban mass balances ($M_i/M_{acetylene}$) and their corresponding standard deviation are reported in Table 1 (*from the fourth column*).

(iii) *The GRA analysis.* The calculated ratios derived from ambient concentrations (in $\mu g\,m^{-3}$) were conducted on daily average concentrations in order to define their temporal evolution and to compare them with the ratio derived from the EF, which corresponds to long term averaged values. When the graphical exploration was not sufficient to give conclusions about significant differences between the $[NMHC/acetylene]_{ambient}$; $[NMHC/acetylene]_{EF}$ pairs, the statistical non-parametric one-sided Sign Test (Gilbert, 1987) was used (at the 95% confidence level).

2.3.3. Multivariate analysis: Principal Component Analysis (PCA)

PCA is a well-established tool for analysing structure in multivariate environmental data sets (Derwent et al., 1995). It starts with a large number of correlated variables (e.g. ambient concentrations, meteorological data) and seeks to identify a smaller number of independent factors (i.e. principal components, PC) that can be used to explain the variance in the data. The number of extracted PC corresponds to the number of sources. Any PCA results are dependent upon the averaging time period, the number and the nature of the variables included.

3. Identified sources

3.1. The NMHC time series

The NMHC temporal characteristics, based on the construction of their seasonal and daily profiles, were described in details elsewhere (Borbon et al., 2002). The most relevant examples are given in Fig. 2. While traffic emissions dominate the diurnal distribution of the NMHC majority with a bimodal shape at traffic rush hours, the distributions of ethane (and propane) and isoprene at both sites and hexane, 1-hexene and *cis/trans*-2-butenes at Fives already indicate the contributions of sources other than traffic: the known natural gas (NG) leakage origin for ethane and propane, the second and third most common hydrocarbons of NG (Table 2), independently of the season and the site; a vehicle and biogenic origin for isoprene (Borbon et al., 2001) through its marked seasonal cycle with increasing levels in summer, reflecting its known biogenic origin and its wintertime pattern, typical of traffic-related compounds; some potential industrial sources that influence the day-to-day variations of hexane, 1-hexene and *cis/trans*-2-butenes at Fives with rather constant concentrations throughout the day as for ethane/propane. In particular, hexane is used in various industrial processes as a solvent (coatings, paints, and adhesives).

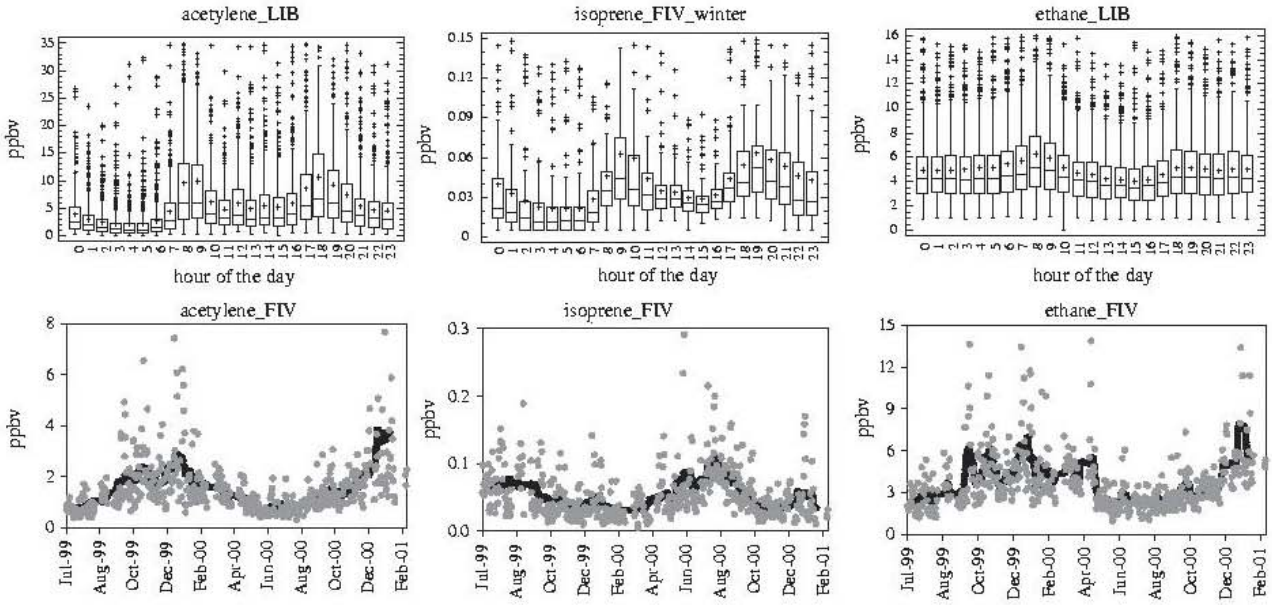


Fig. 2. Representative NMHC seasonal and daily time series at Liberté (LIB) and Fives (FIV). The black curves correspond to 7-day moving averages.

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Table 2
NMHC emission fingerprints relative to the distribution and storage of fossil combustibles

Source assignment	Gaseous combustible		Regional petrol	French unleaded petrol							
Reference	Gaz de France (1993)		Fontaine (2000)	Survey by RENAULT (2001)							
Region/origin	Variable		North	Petrol No. 1 south-east		Petrol No. 2 South-west		Petrol No. 3 East		Petrol No. 4 West	
Species	Natural gas (% v/v)	Petrol gas (% v/v)	Summer (% w/w)	Winter (% w/w)	Summer (% w/w)	Winter (% w/w)	Summer (% w/w)	Winter (% w/w)	Summer (% w/w)	Winter (% w/w)	Summer (% w/w)
Ethane	74–78	2.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Ethylene	—	0.5	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Propane	7–15	65.5	0.03–0.04	0.05	—	—	—	—	—	0.05	—
Propene	—	30.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Butane	2–4	2.0	1.59–2.43	3.96	1.85	4.77	1.48	7.51	0.46	4.43	0.12
Isobutane			0.56–0.87	2.39	0.38	1.31	0.35	—	—	1.56	0.03
Isopentane	—	—	8.80–9.54	6.29	9.32	12.3	9.60	6.25	4.68	14.9	17.6
Pentane	—	—	2.21–2.53	3.12	4.14	2.35	2.05	0.84	0.84	1.28	0.59
Octane	—	—	0.55–0.64	0.24	0.14	0.34	0.39	0.56	0.46	—	0.41
Heptane	—	—	1.24–1.59	1.14	1.02	0.87	0.98	0.46	0.65	1.04	0.66
1-Butene	—	—	0.28–0.50	1.81	0.31	0.34	0.09	0.42	0.02	0.23	0.02
cis-2-Butene	—	—	0.24–0.44	0.70	0.17	0.46	0.25	0.46	0.11	0.22	0.05
trans-2-Butene	—	—	0.30–0.53	0.95	0.21	0.48	0.23	0.47	0.09	0.21	0.05
Benzene	—	—	2.28–3.01	3.65	4.18	2.28	2.65	0.67	0.70	2.50	1.57
Toluene	—	—	13.0–9.06	18.4	20.5	10.9	11.9	3.02	1.63	21.2	23.5
3-Methylpentane	—	—	0.50–0.68	2.14	2.28	1.89	1.75	1.57	1.86	2.09	2.79
2-Methylpentane	—	—	2.11–2.51	2.94	3.07	3.03	2.74	2.77	3.31	3.38	4.87

Dashes correspond to non-present compounds.

While no strong seasonal variations are observed (as illustrated by acetylene), most of the other hydrocarbons exhibit nearly identical temporal patterns. Indeed, the NMHC ambient level distribution reflects their dominating sources (vehicle, stationary sources and/or biogenic emissions) as well as mixing and removal mechanisms (photochemical oxidation by OH, for instance) which may mask prior emission processes.

3.2. The NMHC/acetylene GRA

While previous univariate analysis has already highlighted other sources than traffic, the GRA confirms and specifies these additional sources.

3.2.1. Activities related to fossil fuel consumption (Fig. 3)

NG leakage. Ambient ratios of ethane and propane are higher than the vehicle exhaust emission one independently of the season and the site. Once again, the GRA suggests that ethane and propane have sources superimposed to traffic exhaust and which are generally related to NG leakage (Locoge et al., 1999; Derwent et al., 2000). In the hypothesis of a constant NG leakage source and regarding the elevated atmospheric residence time of ethane and propane (>10 days), time series of the ratios ethane/acetylene and propane/acetylene should have been constant, which is not the case at Fives (Fig. 3). This observation raises the questions of either a summertime contribution of additional sources to NG leakage or the inadequacy of the auto-exhaust tracer acetylene at Fives. Only propane is mainly associated with LPG evaporation (Table 2) whose emissions are likely to increase in summer. However, LPG motor type is not widespread in Lille being equal to 0.7% of the French car fleet in 2000 (CCFA, 2001) and only represents 1% of regional energetic consumption (Lafolie, 1999). Finally, the ambient concentration ratio ethane/propane is rather constant throughout the year with a mean value of 0.5, the generally reported one at urban mid-latitudes (Bonsang et al., 1999) indicating the same origin for both compounds. Consequently, we dismissed the first assumption in favour of the second one. Indeed, close district heating plants and industrial boilers (Fig. 1) may constitute another wintertime source of acetylene in Fives. Then, the decrease of these wintertime combustion sources contributing to acetylene ambient levels would explain the increase of the ethane/acetylene and propane/acetylene ratios in summer. It appeared interesting to quantify such a decrease in order to estimate the fraction of acetylene really related to vehicle exhaust emissions at Fives through the *minimum corrective factor calculation*.

Wintertime stationary combustion: calculation of a minimum corrective factor (CF_{min}). The CF_{min} calculation establishes a ratio between the median seasonal propane/acetylene ratios derived from their ambient

© 2008 Tous droits réservés.

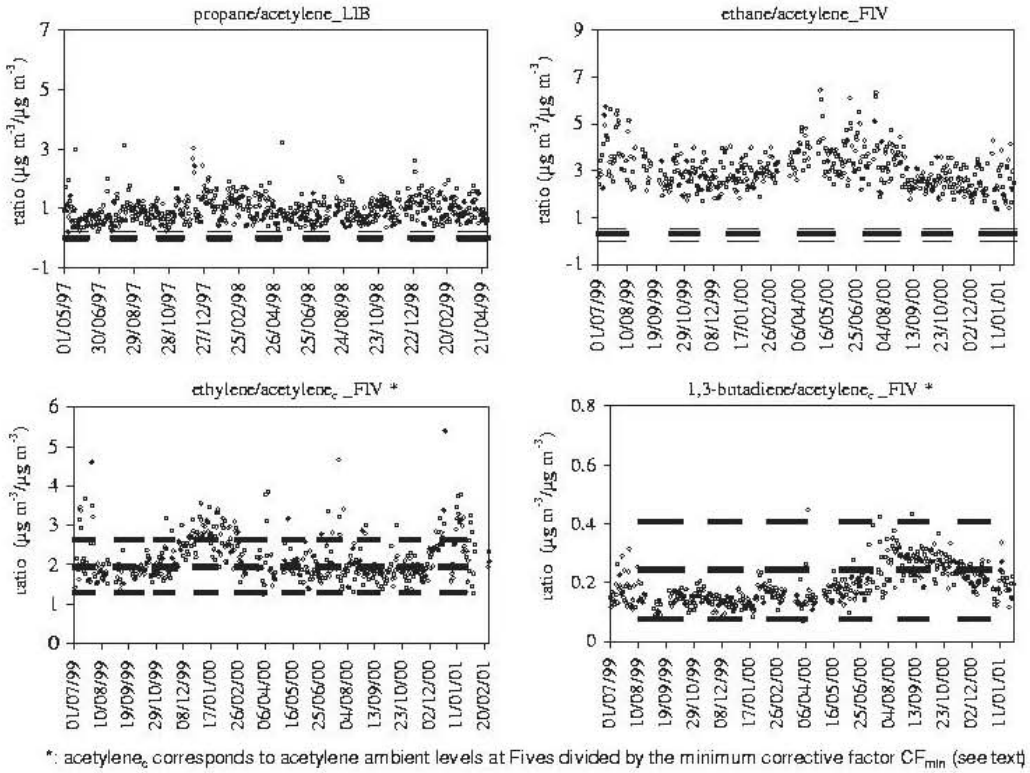


Fig. 3. The NMHC/acetylene GRA. Examples of compounds in relation with fossil fuel consumption. Dashed bold lines represent the ratio derived from vehicle exhaust EF and its standard deviation (the upper and lower limits).

levels:

$$CF_{min} = \frac{\text{Median(propane/acetylene)}_{summer}}{\text{Median(propane/acetylene)}_{season\ i (i \neq summer)}}.$$

The seasonal values of CF_{min} equals **1.47** in winter, **1.20** in spring and **1.00** in autumn at Fives. If the only source of acetylene was vehicle exhaust emissions CF_{min} should be equal to 1, as illustrated at Liberté. The CF_{min} values greater than 1 are attributed to the appearance of non-automotive combustion sources which contribute to acetylene ambient levels during season *i*.

Then, in summer:

$$[acetylene]_{measured} = [acetylene]_{auto\text{-}exhaust}$$

and during season *i* ($i \neq$ summer):

$$[acetylene]_{auto\text{-}exhaust} = [acetylene]_{measured}/CF_{min}.$$

For the calculation of CF_{min} several requirements have to be fulfilled:

- Acetylene sources are reduced to the number of two: a single vehicle exhaust source in summer, vehicle exhaust emissions and stationary combustion during other seasons.
- Dominant sources of propane (NG leakage) are constant in the time and the contamination of other summertime sources of propane is negligible. The corrective factor is known as *minimum* as propane might have a wintertime combustion component disappearing in summer.
- The ratio variations are only due to source modifications and imply similar atmospheric reactivities for the compounds. Acetylene and propane reactivities are close regarding their photochemical removal by OH. This is why propane has been chosen rather than ethane.
- Daily CF_{min} is constant. In other words, there is a proportional relationship between the different fractions of acetylene during season *i*.

For the next GRA at Fives, the acetylene ambient concentrations have been divided by CF_{min}. The ratio time series of ethylene reveals a non-automotive combustion component for ethylene at Fives through its wintertime increase beyond the upper limit of the EF ratio (Fig. 3). On the contrary, other combustion derived products 1,3-butadiene and propene remain equivalent to the emission ratio as illustrated by 1,3-butadiene (Fig. 3), indicating their single vehicle exhaust origin whatever the season and the site.

3.2.2. *The anthropogenic fraction of isoprene (Fig. 4)*

The time series of isoprene/acetylene ambient ratios present clear seasonal patterns whatever the sites. These

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

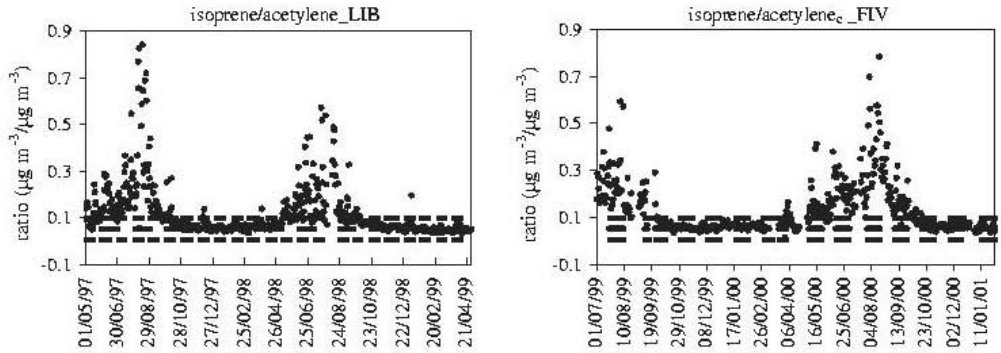


Fig. 4. The isoprene/acetylene GRA. Dashed bold lines represent the ratio derived from vehicle exhaust EF and its standard deviation (the upper and lower limits).

ratios are minimum and quite constant from late October to the end of April and are equivalent to the one derived from exhaust measurements. At the beginning of Spring, the ratios sharply increase until August maxima and September fall, as a consequence of the participation of biogenic activities. These observations corroborate previous results at the Liberté site (Borbon et al., 2001) and points out the potential anthropogenic contribution to isoprene ambient levels at European mid-north latitudes.

3.2.3. The non-auto exhaust fraction of C_4–C_9 NMHC (Fig. 5)

A first pattern, illustrated by 1-pentene and *m*+*p*-xylenes, concerns other pentenes, dimethylbutanes, 2-methylpentane, 3-methylheptane and aromatics excepted benzene and toluene. The evolution of their ambient ratios presents clear seasonal variations. These ratios are minimum and quite constant from November to April. The visual exploration of their figures (e.g. for 1-pentene) and the Sign Test application (e.g. for xylenes) highlight the ambient ratio equivalence with the one derived from EF, indicating their vehicle exhaust origin at this period. In spring, an upward trend in the ambient ratios until August maxima is observable above the upper limit of the emission ratio. It is a consequence of the increasing contribution of additional sources that are mainly related to the evaporation of petrol and solvent. Indeed, some of these compounds enter petrol formulation and in particular the ones used by Fontaine (Table 2), others such as C_8–C_9 aromatics are used as solvent base (Passant, 1999).

A second pattern, illustrated by isopentane and benzene, concerns pentane, heptane, 3-methylpentane, octane and toluene. The evolution of their ambient ratios also presents clear seasonal variations. As for 1-pentene and *m*+*p*-xylenes, the summertime upward trend above the upper limit of the EF ratio is related to increasing petrol evaporation completed by a solvent contribution for heavy alkanes (octane) and aromatics (toluene). While these ratios are minimum and constant from November to April, the visual exploration (e.g. for isopentane) and the Sign Test application (e.g. for benzene) reveal that they are substantially higher than the EF ratio. Such differences raise two questions which are going to be discussed, one relative to the potential wintertime contribution of one or several additional sources, the other relative to the representativity of the ratio derived from the EF. First, wintertime evaporative losses of petrol or solvent in addition to vehicle exhaust could explain greater ambient ratios. Some of these compounds are the major components of petrol (isopentane and toluene) or are the most volatile (benzene and C_5-alkanes). Indeed, petrol evaporation depends on the combined effect of ambient temperature and fuel volatility (Betts et al., 1990). Others like toluene, heptane and octane are known to be present in solvents. Secondly, these compounds are both present in the fuel derived and combustion-derived component of vehicle exhaust. Emissions of saturated hydrocarbons above C_4 and aromatics are correlated to their concentrations levels in fuel (Schuetzle et al., 1994; Fontaine, 2002). Benzene and toluene found in car exhaust are not only due to original compounds but are also formed during the combustion process itself by desalkylation of the heaviest aromatics (Marshall et al., 1989). Consequently, exhaust emissions of prior saturated hydrocarbons and, to a lesser extent, of aromatics, depend on the fuel composition. The European legislation prescribes some seasonal modifications of fuel volatility characteristics in accordance with the climatic particularities of the member countries (directive 98/70/EC). In particular, these modifications make the wintertime fuel more volatile than the summertime one through the enrichment of the light paraffinic and olefinic fraction at the beginning of winter. Moreover, fuels used by Fontaine (2000) are relative to regional characteristics: composition and summertime volatility. Thus, the EF ratio is likely to change in winter. Nevertheless, a survey relative to several French fuel

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

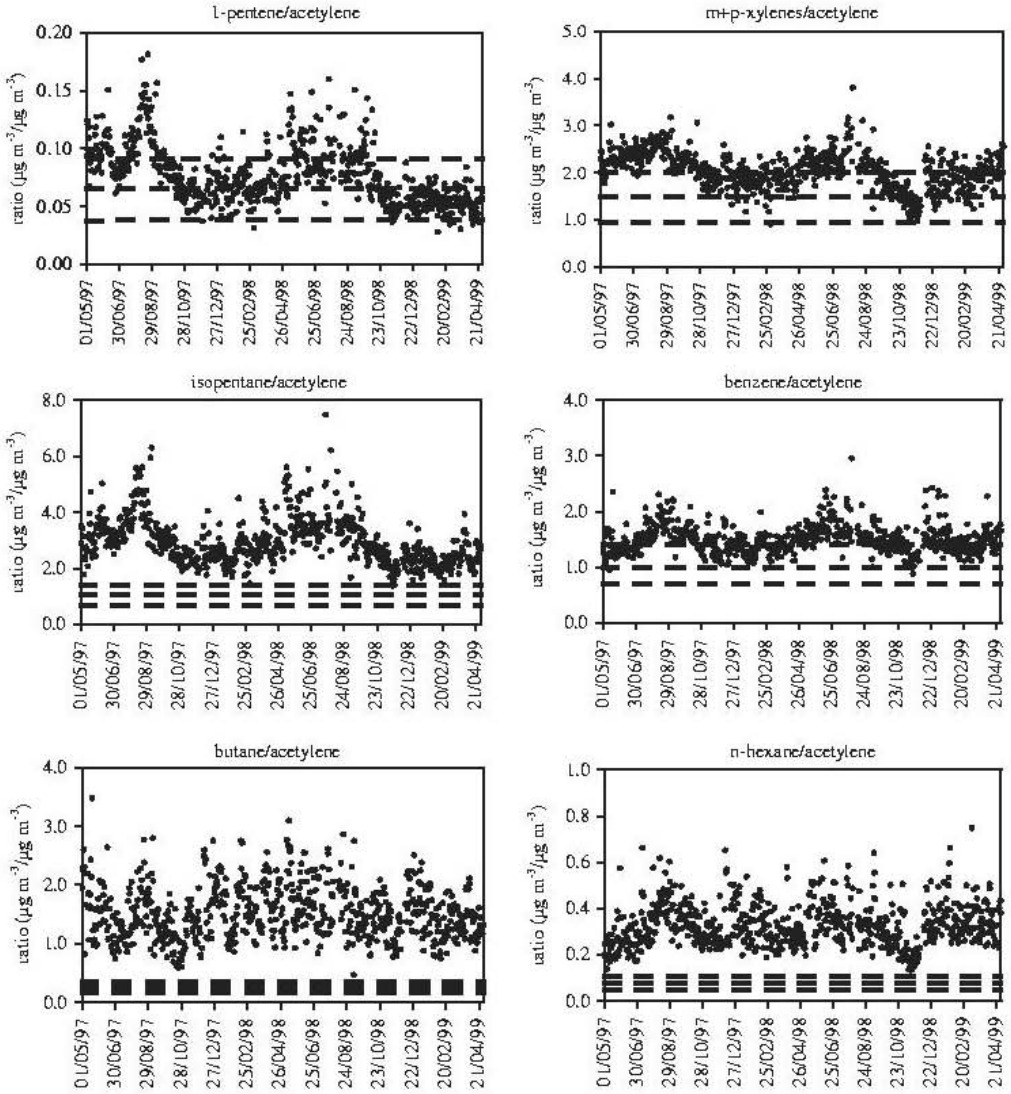


Fig. 5. The NMHC/acetylene GRA at Liberté. Dashed bold lines represent the ratio derived from vehicle exhaust EF and its standard deviation (the upper and lower limits).

compositions by RENAULT group (2001) reveals that the increase of the pentanes levels in summer is not systematic or weak and that the variation of the C_6–C_9 fraction level is lower (Table 2). To conclude, it appears that the variations in fuel composition are not as determinant on EF values as the ones existing between vehicles, which led to consider that the EF ratios are maintained in the lower and upper limits. This latter observation puts emphasis on the presence of wintertime evaporative sources for these compounds, and pentanes in particular.

A third pattern, illustrated by butane and hexane, concerns all the other hydrocarbons (isobutane, *cis*- and *trans*-2-butene). Their ambient ratios generally do not present any seasonal variations at Liberté and are dramatically higher than the EF ratio. As for pentanes, benzene and toluene, this distinguished behaviour raises two questions relative to the contribution of wintertime additional sources (for butanes in particular, vehicle exhaust does not seem to be their main emission source) and to the representativity of the EF ratio. On the one hand, the wintertime modification of the fuel volatility enriched in light hydrocarbons is favourable to evaporative emissions from petrol for butenes and butanes. Other sources with surfacic characteristics can intervene:

- evaporation of industrial solvent for hexane, revealed by its specific profile on daily and seasonal variations (*not presented here*),
- NG leakage losses for butanes which are also present in NG (Table 2).

© 2008 Tous droits réservés.

On the other hand, the representativity of the ratio is raised as these butanes and butenes are major components of the unburned fraction of vehicle exhaust proportionally to their concentration levels in fuels. Contrary to pentanes, changing in fuel seasonal specifications strongly affects the C_4 fraction as illustrated by RENAULT survey (Table 2). Consequently, some changing in the EF ratio is expected for these compounds. These combined factors probably compensate their potential evaporation increase that was expected in summer.

3.3. Multivariate analysis: PCA results

According to previous univariate and bivariate analysis, four PCA have been conducted on hourly wintertime and summertime data at both sites, which involved all the measured hydrocarbons, CO and NO_x ($NO+NO_2$) concentrations, temperature and insolation. Data corresponding to traffic rush hours were excluded to minimise transport emission influences. Original data have been logtransformed to be free from any erratic extreme values non-representative of the bulk of the distribution. Two wind sectors were considered at Fives: the dominating S-WNW sector in the direction of the urban centre and an N-SSE sector in the direction of industrial activities. Scree-graphs and examination of communalities as a function of the number of PC were used to define how many PC had to be retained (Sirois, 1998). PCA results are reported in Tables 3–5 for the most representative compounds. Complete results are made available for interested readers.

3.3.1. Wintertime PCAs (Table 3)

Three PC were extracted from Liberté and Fives data sets. The first PCs (PC1 at Liberté and PC1′ at Fives), strongly correlated with NMHC whose diurnal cycle followed the one of traffic, identify traffic as the dominant wintertime source, even for isoprene (more than 80% of the total variance explained). The second components (PC2 and PC2′) highlight the close relation between ethane and propane as previously denoted by

Table 3
Wintertime PCAs of hourly log-transformed data. The reported values represent the VARIMAX rotated principal component loadings, which indicate the degree of correlation between the variables and each principal component. PC loadings <0.40 do not appear

	Liberté			Fives		
Variables	PC1	PC2	PC3	PC1′	PC2′	PC3′
Ethene	—	0.93	—	—	0.84	—
Propane	—	0.88	—	—	0.82	—
Butane	0.71	0.53	—	0.62	0.68	—
Isopentane	0.87	—	—	0.75	0.55	—
Hexane	0.65	0.52	—	—	0.78	—
Octane	0.81	—	—	0.79	0.44	—
2,2-Dimethylbutane	nm[a]	nm	nm	0.85	—	—
Ethylene	0.79	0.50	—	0.52	0.75	—
1-Butene	0.88	—	—	0.86	0.62	—
cis-2-butene	0.89	—	—	0.60	0.46	0.59
1-Pentene	0.82	—	—	0.65	0.56	—
1-Hexene	0.70	—	0.45	—	—	0.84
1,3-Butadiene	0.85	—	—	0.56	—	0.46
Isoprene	0.87	—	—	0.72	—	—
Acetylene	0.83	—	—	0.54	0.64	—
Benzene	0.83	—	—	0.52	0.64	—
Toluene	0.87	—	—	0.70	0.44	—
m+*p*-Xylene	0.90	—	—	0.82	0.43	—
1,3,5-Trimethylbenzene	0.88	—	—	0.79	—	—
3-Ethyltoluene	nm	nm	nm	0.82	—	—
Propylbenzene	nm	nm	nm	0.79	0.40	—
CO	0.72	0.50	—	nm	nm	nm
NO_x	0.67	0.60	—	0.60	0.68	—
Eigenvalues	27.63	1.34	0.48	32.02	1.33	1.03
% of variance explained	86.34	4.20	1.50	82.09	3.42	2.63

[a] nm = non-measured compounds.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

Table 4
Summertime PCA of hourly log-transformed data at Liberté. The reported values represent the VARIMAX rotated principal component loadings, which indicate the degree of correlation between the variables and each principal component. PC loadings <0.40 do not appear

Variables	PC1	PC2	PC3	PC4
Ethane	—	—	0.78	—
Propane	—	—	0.87	—
Butane	0.66	—	0.60	—
Isopentane	0.81	—	—	—
Hexane	0.68	—	0.51	—
Octane	0.85	—	—	—
Ethylene	0.84	—	—	—
1-Butene	0.76	0.47	—	—
1-Pentene	0.81	—	—	—
1-Hexene	0.67	0.46	—	—
1,3-Butadiene	0.84	0.40	—	—
Isoprene	0.66	—	—	0.62
Acetylene	0.83	0.41	—	—
Benzene	0.81	0.41	—	—
Toluene	0.83	—	—	—
$m+p$-xylene	0.87	—	—	—
1,3,5-Trimethylbenzene	0.88	—	—	—
Insolation	—	—	—	0.88
Temperature	—	—	—	0.81
NO_x	0.40	0.82	—	—
CO	0.49	0.75	—	—
Eigenvalues	27.25	2.21	0.95	0.77
% of variance explained	80.14	6.49	2.79	2.26

their time series. On the one hand, hexane is strongly correlated with PC2′ at Fives due to its use in industrial solvent ($r = 0.78$). On the other hand, the light organic fraction and NO_x at Fives, CO and NO_x at Liberté ($r > 0.50$) were also associated with this second PC. Thus, PC2 and PC2′ characterised surfacic source types which have a direct link with fuel consumption related activities: distribution activities through the NG network for the most volatile compounds (ethane, propane, butane, isobutane), fuel evaporation for butanes as suggested by the GRA, industrial or domestic combustion boilers through the behaviour of combustion products: CO, NO_x, ethylene, acetylene. PC3 and PC3′ suggest the behaviour of 1-hexene and *cis*-and *trans*-2-butenes which will be discussed later.

3.3.2. *Summertime PCAs (Tables 4 and 5)*

Additional PCs have been extracting from summertime PCA at both sites, indicating the contribution of further sources and corroborating the prior GRA.

Four PCs have been extracted from Liberté data set. PC1 which is well correlated with the majority of NMHC illustrates their dominating traffic origin in summer. PC1 is weakly associated with isoprene, NO_x and CO compared to wintertime coefficients. NO_x and CO are strongly related to PC2 with *cis*- and *trans*-2-butenes whose intriguing behaviour will be discussed later at Fives. PC3 isolates ethane/propane, butane/isobutane pairs and hexane. These compounds characterise surfacic sources. Butanes association with PC3 is more evident than in winter indicating petrol evaporative emission contributions. While isoprene remains well correlated with PC1 ($r = 0.66$), it is associated with temperature and insolation under a new PC (PC4). PC1 and PC4 point out the double summertime origin of isoprene: traffic exhaust and biogenic emissions dependent upon temperature and insolation (Fuentes et al., 2000).

Five and six components have been respectively extracted from Fives_S-WNW and Fives_N-SSE. PC1′ and PC1″ which explain 60% of the total variance isolate the surfacic sources related compounds from ethane to hexane independently of the wind sector. Ethylene and propene are also associated with PC1″ in N-SSE sector. The gaining importance of NMHC pairs pentane/isopentane and 2-methylpentane/3-methylpentane within PC1′ and PC1″, compared to wintertime PC2′, point out the contribution of summertime fuel evaporation; benzene and toluene are also connected with PC1′ in dominating wind directions and corroborate these conclusions. PC2′ and PC2″ highlight the association of heavy aromatic compounds independently of the wind sector. These second PCs reveal the contribution of surfacic evaporative emissions related to solvent use by the various industrial activities around the site. Depending on the wind sector, some compounds come to be grafted with PC2′ or PC2″:

- In the S-WNW wind sector, PC2′ is also correlated with heavy alkanes: octane and 3-methylheptane and more slightly with toluene. These compounds are emitted through solvent evaporation.
- In the N-SSE wind sector, 1-hexene, *cis*- and *trans*-2-butenes and NO_x are associated with PC2″. Derwent et al. (1995) has also observed this intriguing association between *cis*- and *trans*-2-butenes and sulphur dioxide through PCA on NMHC urban concentrations in UK. PC2″ highlights the probable industrial origin of 1-hexene, butenes and nitrogen oxides, indicators of stationary source presence: combustion boilers (power >10 MW) and industrial installations. 1-hexene and *cis*- and *trans*-2-butenes are linked with a single PC in the sector S-WNW, PC4′. Toluene is linked with PC5″ indicating an important printing activity concentrated in this sector and emitting toluene. It should be noted that benzene is the only aromatic compound that does not correlate with PC2′ and PC2″. Indeed, regulation forbids its use in solvent formulation. PC3′ and PC3″ are mainly correlated with pentenes, combustion

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Table 5
Summertime PCA of hourly log-transformed data at Fives according to wind directions. The reported values represent the VARIMAX rotated principal component loadings, which indicate the degree of correlation between the variables and each principal component. PC loadings <0.40 do not appear

	Fives S-WNW					Fives N-SSE					
Variables	PC1′	PC2′	PC3′	PC4′	PC5′	PC1″	PC2″	PC3″	PC4″	PC5″	PC6″
Ethane	0.77	—	—	—	—	0.65	—	—	—	—	—
Propane	0.88	—	—	—	—	0.80	—	—	—	—	—
Buane	0.85	—	—	—	—	0.82	—	0.41	—	—	—
Isopentane	0.73	—	0.51	—	—	0.72	—	0.59	—	—	—
Hexane	0.76	—	—	—	—	0.81	—	—	—	—	—
Octane	0.48	0.68	—	—	—	0.63	0.51	—	—	—	—
2,2-Dimethylbutane	0.50	0.45	0.63	—	—	—	—	0.80	—	—	—
Ethylene	0.53	—	0.65	—	—	0.80	—	—	—	—	—
1-Butene	0.60	—	0.64	—	—	0.74	—	0.49	—	—	—
cis-2-Butene	—	0.47	—	0.75	—	—	0.79	—	—	—	—
1-Pentene	0.51	—	0.59	—	—	0.51	—	0.63	—	—	—
1-Hexene	—	0.43	—	0.85	—	—	0.90	—	—	—	—
1,3-Butadiene	—	—	0.73	—	—	0.40	0.43	—	—	—	0.57
Isoprene	—	—	—	—	0.74	—	—	—	0.82	—	—
Acetylene	0.48	0.41	0.57	—	—	—	0.40	0.43	—	0.62	—
Benzene	0.68	—	0.44	—	—	0.50	—	0.50	—	0.43	—
Toluene	0.56	0.55	0.45	—	—	—	—	—	—	0.82	—
m+*p*-Xylene	—	0.73	0.43	—	—	—	0.66	0.52	—	—	—
1,3,5-Trimethylbenzene	—	0.80	—	—	—	—	0.79	—	—	—	—
3-Ethyltoluene	—	0.82	—	—	—	—	0.82	—	—	—	—
Propylbenzene	—	0.79	—	—	—	—	0.70	0.49	—	—	—
Insolation	—	—	—	—	0.86	—	—	—	0.83	—	—
Temperature	—	—	—	—	0.87	—	—	—	0.78	—	—
NO_x	0.44	0.44	—	0.50	—	—	0.71	—	—	—	—
Eigenvalues	26.25	4.09	2.63	1.05	0.93	24.58	4.68	2.94	1.33	1.03	0.83
% of variance explained	64.03	9.99	6.42	2.56	2.26	59.94	11.42	7.17	3.24	2.52	2.03

products: ethylene, propene and 1,3-butadiene in the S-WNW wind sector, isopentane and dimethylbutanes. They illustrate vehicle exhaust emissions, these compounds having great EF (Table 1). In S-WNW sector, these compounds are divided between PC3′ and PC1′, particularly for alkanes indicating their association with surfacic type sources. In this sector, this third PC explains 6.4% of the total variance, Fives site being submitted to Lille centre traffic emissions while PC3′ only explains 2.8% in N-SSE sector. PC5′ and PC4″ still highlight the biogenic emission contribution to isoprene levels and its correlation with temperature and insolation. The additional PC6″ in N-SSE sector is only associated with 1,3-butadiene. An industrial origin is suspected.

4. Conclusion

Some important and specific sources have been identified depending on the season and the site typology through the development of three complementary source–receptor methods. Descriptive statistics have partially provided sources identification but were necessary to the definition of PCA input data. Then, further than a simple identification of the NMHC sources, the GRA method has provided an interesting qualitative approach of their potential contribution to the ambient levels. Finally, multivariate approach (PCA) provided a third information level by pointing out the spatial distributions of the sources. The complementarity and effectiveness of the methods did help in the interpretation of the results. Moreover, these methods are easy to use, easily transposable to other urban contexts and operational. Such characteristics are essential and make them be a good alternative to inventory exercises.

Four main categories of sources have been identified. Vehicle exhaust emissions, stationary combustion of ethylene and acetylene and related processes such as NG leakage of ethane and propane mainly contribute to NMHC levels at urban sites in winter and even for isoprene. The potential contribution of fuel and solvent evaporation for alkanes and alkenes from C_4 to C_5 and

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

aromatic hydrocarbons has been depicted from April to November. This contribution would not be negligible for the C_4–C_5 fraction in winter. Finally, biogenic emissions are strongly superimposed upon isoprene traffic-related fraction in summer, PCA strengthening their dependence on temperature and insolation.

Acknowledgements

The EF measurements were a part of the Primequal programme supported by the French Ministry of Environment and financed by the CNRS. The authors are grateful to the management of the RENAULT 'Georges Besse' factory in Douai for providing access to their vehicle testing facilities. The authors also thank Mr. Leonardis and Ms. Depelchin for their technical assistance in the NMHC measurements, Mr. Martinet for GIS assistance and Miss Coquelle for her linguistic comments on the paper.

References

Betts, W.E., Harrison, A., Morgan, D., Schug, K.P., Snelgrove, D.G., Schmiedel, H.P., Wauquier, X., Zemroch, P.J., 1990. The effects of temperature and fuel volatility on vehicle evaporative emissions. CONCAWE, No. 90/51, January 1990, Academic Press, Brussels.

Bonsang, B., Boissard, C., 1999. Global distribution of reactive hydrocarbons in the atmosphere. In: Hewitt, C.N. (Ed.), Reactive Hydrocarbons in the Atmosphere. Lancaster, pp. 209–265.

Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J.C., Guillermo, R., 2001. An investigation into the traffic related fraction of isoprene at an urban location. Atmospheric Environment 35, 3749–3760.

Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C., 2003. Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air. Part II. Source apportionment. Atmospheric Environment, this issue, doi:10.1016/S1352-2310(03)00526-0.

Borbon, A., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C., Guillermo, R., 2002. Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources. The Science of the Total Environment 292, 177–191.

CCFA, 2001. Analyse et statistiques: l'industrie automobile française (Analysis and statistics: the French Automotive Industry).

Chameides, W.L., Lindsay, R.W., Richardson, J., Kiang, C.S., 1988. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. Science 241, 1473–1475.

Derwent, R.G., Davies, T.J., Delaney, M., Dollard, G.J., Field, R.A., Dumitrean, P., Nason, P.D., Jones, B.M.R., Pepler, S.A., 2000. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C_2–C_8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. Atmospheric Environment 34, 297–312.

Derwent, R.G., Middleton, D.R., Field, R.A., Golgstone, M.E.L., Lester, J.N., Perry, R., 1995. Analysis and interpretation of air quality data from an urban roadside location in central London over the period from July 1991 to July 1992. Atmospheric Environment 29, 923–946.

Fontaine, H., 2000. Les Composés Organiques Volatils dans les gaz d'échappement des automobiles : etablissement de profils d'émission représentatifs de différentes conditions de conduite (Volatile organic compounds in the exhaust gases of passenger cars: determination of representative emission profiles for different driving conditions). Ph.D. Thesis, University of Technology of Compiègne, France.

Fontaine, H., Galloo, J.C., 2002. Facteurs d'émission des composes organiques volatils à l'échappement des véhicules legers: incertitudes, influences des formulations essences et nouvelles données (Volatile organic compounds emission factors in the exhaust gases of light duty vehicles: uncertainties, influence of fuel formulations and new data). Final report, PRIMEQUAL-PREDIT 1999, Department of Chemistry and Environment, Douai, France, March 2002.

Fuentes, J.D., Lerdau, M., Atkinson, R., Baldochi, D., Bottenheim, J.W., Ciccioli, P., Lamb, B., Geron, C., Gu, L., Guenther, A., Sharkey, T.D., Sotckwell, W., 2000. Biogenic hydrocarbons in the atmospheric boundary layer: a review. Bulletin of the American Meteorological Society 81, 1537–1575.

Finlayson-Pitts, B.J., Pitts Jr., J.N., 1997. Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. Science 276, 1045–1052.

Gilbert, R.O., 1987. Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring. Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York.

Grosjean, E., Grosjean, D., Rasmussen, R.A., 1998. Ambient concentrations, sources, emission rates, and photochemical reactivity of C_2–C_{10} hydrocarbons in Porto Alegre, Brazil. Environmental Science and Technology 32, 2061–2069.

Hivert, L., 1998. Le parc automobile des ménages: étude en fin d'année 1996 (The French passenger car fleet at the end of 1996). Rapport de convention INRETS-ADEME, INRETS, Arcueil, France.

Kotzias, D., Duane, M., Munari, F., 1995. Sampling and analysis of volatile organic compounds (VOC) relevant for the formation of photochemical oxidants. Proceedings of the Third International Conference on Air Pollution, Porto Carras, Greece, pp. 217–226.

Lafolie, B., 1999. Observations et suivi des évolutions de la consommation et de la production d'énergie en région (Observation and evolution of energy consumption and production in French regions). ADEME, Lille, France.

Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C., Guillermo, R., 1999. Short-term and long term trends in atmospheric concentrations of non-methane hydrocarbons in an urban area of northern France. In: Sturm, P.J. (Ed.), Proceedings of the Eighth International Symposium on Transport and Air Pollution, Graz, Autriche, pp. 549–559.

Marshall, W.F., Gurney, M.D., 1989. Effect on gasoline composition on emissions of aromatic hydrocarbons. SAE Transactions 892076, 862–871.

Passant, N., 1999. Private communication.

RENAULT, 2001. Survey on the quality of fuels distributed in France in 1997 and 1998. Private communication.

© 2008 Tous droits réservés.

http://www.univ-lille1.fr/bustl

Russell, A., Dennis, R., 2000. NARSTO critical review of photochemical models and modelling. Atmospheric Environment 34, 2283–2324.

Schuetzle, D., Siegl, W.O., Jensen, T.E., Dearth, M.A., Kaiser, E.W., Gorse, R., Kreucher, W., Kulik, E., 1994. The relationships between gasoline composition and vehicle hydrocarbon emissions: a review of current studies and future research needs. Environmental Health Perspectives 102, 3–12.

Singh, H.B., Zimmerman, P.B., 1992. Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons. In: Nriagu, J.O. (Ed.), Gaseous Pollutants: Characterisation and Cycling. John Wiley and Sons Inc., New York, USA, pp. 177–235.

Sirois, A., 1998. Principal Component Analysis and other dimensionality reduction techniques: a short overview. Report from the Atmospheric Environment Service, Quebec.

Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J.C., Guillermo, R., 1998. Multidimensional capillary gas chromatography for the monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air. Analusis Magazine 26, 38–43.

Watson, J.G., Chow, J.C., Fujita, E.M., 2001. Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance. Atmospheric Environment 35, 1567–1584.

Whitby, R.A., Altwhicker, E.R., 1978. Acetylene in the atmosphere: sources, representative ambient concentrations and ratios to other hydrocarbons. Atmospheric Environment 12, 1289–1296.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

PUBLICATION N°12

Parue dans Atmospheric Environment Part II, 2003

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

PERGAMON

Atmospheric Environment 37 (2003) 4065–4076

ATMOSPHERIC ENVIRONMENT

www.elsevier.com/locate/atmosenv

Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air. Part II: source apportionment

Agnès Borbon[a,*], Hervé Fontaine[b], Nadine Locoge[a], Marc Veillerot[b], J.C. Galloo[a]

[a] *Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, 941, rue Charles Bourseul, BP 838, 59508 Douai cedex, France*
[b] *LETI/CEA-G, 17, rue des Martyrs, 38 054 Grenoble, France*

Received 24 March 2003; received in revised form 12 June 2003; accepted 17 June 2003

Abstract

The methods and the results of non-methane hydrocarbon (NMHC) source apportionment are described at urban scale on a spatial and temporal basis. Here, hourly ambient concentrations of nearly 40 C_2–C_9 NMHC are used. Methods are based on the knowledge of the wintertime NMHC vehicle-exhaust emission ratio generally determined by simple regression analysis taking acetylene, ethylene, propene and 1,3-butadiene as auto-exhaust tracers. The RSD of the estimated source contributions is lower than 20%; the developed receptor-oriented methods are flexible and easily transposable to other areas. In winter, vehicle-exhaust emissions explain 100% of the NMHC majority levels and even isoprene. From May to November, our models revealed the temperature-dependent contribution of additional sources ($0.71 < r < 0.90$). On the one hand, the evaporation of fuel and solvent affects the whole C_4–C_9 NMHC fraction, and fluctuates between 20% and 50%, even for a northern France urban area. On the other hand, both vehicle-exhaust and biogenic emissions control the highly photoreactive isoprene distribution whatever the site; the traffic is responsible for a third of its levels in summer. Finally, the particular behaviour of the C_2–C_4 compounds pointed out dominant contributions, generally other than traffic. Suspected sources are numerous: natural gas leakage for ethane and propane, wintertime fuel evaporation for butanes and butenes, non-automotive combustion for ethylene and acetylene. Ethane and propane also showed that long-range advective transport, responsible for background concentrations, could significantly contribute to the hydrocarbon levels with a high atmospheric residence time (from 20% to 50%).
© 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Keywords: Ambient NMHC; Vehicle-exhaust emission ratio; Evaporative emissions; Biogenic emissions; Daily and seasonal contribution

1. Introduction

In a preceding publication (Borbon et al., 2003), we reported on the non-methane hydrocarbon (NMHC) sources identification at urban scale. Special emphasis was laid on the receptor-oriented methodology, which was based on three complementary steps: (1) *univariate* statistics (i.e. daily and seasonal time series analysis); (2) *bivariate* statistics through an original NMHC/acetylene graphical ratio analysis (GRA); and (3) *multivariate* statistics through various wintertime and summertime principal component analysis. Prior developed methods constitute an interesting alternative to classic emission-based models. They are diagnostic and only require pollutant concentrations at the receptor. They are flexible and easily transposable to other contexts for a better comprehension of NMHC behaviour and, finally, more efficient air pollution abatement strategies. Further than a simple source identification, our methods based on various time scales provided a qualitative

*Corresponding author. Tel.: +33-3-27-71-26-12; fax: +33-3-27-71-29-14.
E-mail address: borbon@ensm-douai.fr (A. Borbon).

1352-2310/$ - see front matter © 2003 Elsevier Ltd. All rights reserved.
doi:10.1016/S1352-2310(03)00526-0

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

approach of their potential contributions to the NMHC ambient levels. It is attempted here to quantify the relative contribution of identified sources and their spatial and temporal variations by developing similar receptor-oriented methods. In agreement with the results reported in the preceding publication, sources which are going to be apportioned are motor vehicle exhaust, stationary combustion and activities related to fossil fuel consumption in general, evaporative emissions of fuel and solvent, and isoprene biogenic and anthropogenic sources.

2. Methods

2.1. Sampling

The experiment was carried out in the city of Lille, northern France, at two urban roadside and background sites, respectively "Liberté" and "Fives", from May 1997 to February 2001. Liberté site, located in the urban centre, was mainly influenced by traffic emissions. Fives site consisted of residential neighbourhoods and zones of industrial activities related to railway machines and printing shops. NMHC sampling and analysis used the ATD400/Autosystem GC-FID technique provided by Perkin Elmer and was described in detail elsewhere (Veillerot et al., 1998).

2.2. Estimating sources contribution

Our methods are based on the knowledge of the vehicle-exhaust emission ratio. They all consist in multiplying the auto-exhaust tracer concentrations by the vehicle-exhaust ratio to calculate NMHC concentrations due to auto-exhaust ($[NMHC]_{modelled}$). Then, the non-vehicle-exhaust contribution to NMHC ambient levels ($[NMHC]_{ambient}$) is defined by comparing $[NMHC]_{modelled}$ to $[NMHC]_{ambient}$. There are several ways to define this ratio which are described in the following.

2.2.1. The ratio derived from wintertime ambient concentrations

The first and more suitable way has consisted in estimating the wintertime NMHC/auto-exhaust tracer ambient concentrations ratio by simple regression analysis (SRA). Indeed, the GRA developed in Part I has shown that the wintertime NMHC/acetylene ambient concentration ratio was equivalent to the vehicle-exhaust emission factor one for 70% of the organic compounds (Borbon et al., 2003). SRA is performed on the two winter (from December to February) concentrations of NMHC vs. the ones of the tracer at traffic rush hours. The temporal basis of the application is either the season when applying the regression equation to the daily mean concentrations or the day when applying the regression equation to hourly concentrations. This approach involves two assumptions:

(1) The ratio given by the wintertime regression slope thought to be representative of vehicle-exhaust emissions is unchanged all over the year. The GRA revealed the influence of fuel composition on the exhaust emissions of the light organic fraction (butanes, butenes). This composition is variable from one season to another. Consequently, the SRA method will be adjusted as the case may be and particularly for the light fraction.

(2) The absence of sources other than traffic exhaust in the regression time windows. On the one hand, only concentration data collected during wintertime traffic rush hours were retained (07:00–09:00 a.m.). On the other hand, three other traffic exhaust tracers have been retained in addition to acetylene: ethylene, propene and 1,3-butadiene which have appeared as potential vehicular exhaust tracer through the GRA developed in Part I (Borbon et al., 2003). Finally, the use of four different tracers allows one to determine the standard deviation of the estimated source contributions by taking into account both photochemistry and other possible emission sources superimposed to transport. The standard deviation (SD), respectively, equals 15% and 18% at Liberté and Fives, which is quite good and encouraging. Indeed, emission uncertainties from emission models are generally either not well-defined (Pulles and Builtjes, 1998) or show discrepancies (Seika et al., 1996).

The regression parameters thus obtained with acetylene (slope ± SD, intercept ± SD, and determination coefficient, R^2) are given in Tables 1 and 2. As expected, most of the compounds fit a linear model with acetylene and the three other tracers with a narrow distribution (no differential points from the main family of points) and a high degree of correlation (above 0.85 with an allowed forced regression line through zero), indicating that vehicle exhaust is the major source of these NMHC at wintertime traffic rush hours. In particular, this *uniform* distribution (Derwent et al., 2000) characterising the exhaust tracer/acetylene pairs and isoprene/exhaust tracer pairs reflect their vehicle-exhaust origin in winter. On the contrary, some NMHC/exhaust tracer pairs show up as *diffuse* or *satellite* (Derwent et al., 2000) and particularly at Fives (Table 2). The main characteristics of these distributions are:

- A moderately statistical relationship with the four tracers ($R^2 < 0.70$) for ethane at both sites, propane at Liberté and hexane, 2,2-dimethylbutane, *trans*-2-butene, 1-hexene and toluene at Fives. In particular, the *satellite* distribution of toluene is characterised by

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Table 1
Linear regression on Liberté NMHC data taking acetylene as a vehicle exhaust tracer

	Regression parameters without zero forcing							Regression parameters after zero forcing	
	Slope	SD	*t*-statistics	Intercept	SD	*t*-statistics	R^2	Slope	R^2
Ethane	0.370	0.0297	12.5	4.13	0.39	10.5	0.58	No zero forcing	
Propane	0.246	0.0168	14.6	1.35	0.22	6.10	0.65	No zero forcing	
n-Butane	0.359	0.0160	22.5	1.29	0.21	6.15	0.82	No zero forcing	
n-Pentane	0.184	0.0064	28.8	0.30	0.08	3.50	0.08	No zero forcing	
Isopentane	0.681	0.0187	36.4	0.55	0.25	2.23	0.92	0.711	0.92
n-Hexane	0.061	0.0023	26.3	0.14	0.03	4.66	0.86	No zero forcing	
n-Octane	0.020	0.0008	24.2	0.01	0.01	1.10	0.84	0.020	0.84
Ethylene	1.276	0.0220	58.0	0.77	0.30	2.53	0.98	1.324	0.97
Propene	0.299	0.0048	62.9	0.12	0.05	2.27	0.96	0.307	0.96
1-Butene	0.102	0.0028	36.4	0.09	0.04	2.50	0.92	0.107	0.91
1,3-Butadiene	0.064	0.0014	46.9	−0.031	0.02	−1.99	0.93	0.062	0.93
trans-2-Butene	0.095	0.0029	33.3	0.11	0.04	2.79	0.91	No zero forcing	
cis-2-Butene	0.075	0.0021	35.6	0.049	0.0276	1.77	0.92	0.077	0.91
1-Pentene	0.023	0.0006	36.3	−0.01	0.01	−1.43	0.92	0.023	0.92
1-Hexene	0.017	0.0005	36.2	0.01	0.01	1.23	0.92	0.018	0.92
Isoprene	0.018	0.0004	47.1	0.00	0.01	0.52	0.95	0.018	0.95
Benzene	0.334	0.0067	50.6	0.42	0.09	4.73		No zero forcing	
Toulene	0.749	0.0144	51.8	0.06	0.17	0.39	0.94	0.752	0.94
m+*p*-Xylenes	0.402	0.0063	64.3	0.03	0.07	0.47	0.96	0.404	0.96
1,3,5-Trimethylbenzene	0.035	0.0007	54.7	0.01	0.01	0.88	0.95	0.036	0.95

Table 2
Linear regression on Fives NMHC data taking acetylene as a vehicle exhaust tracer

	Regression parameters without zero forcing							Regression parameters after zero forcing	
	Slope	SD	*t*-statistics	Intercept	SD	*t*-statistics	R^2	Slope	R^2
Ethane	1.920	0.097	19.9	1.280	0.280	4.56	0.79	No zero forcing	
Propane	1.160	0.052	22.3	0.077	0.150	3.12	0.83	No zero forcing	
n-Butane	0.908	0.037	24.3	0.183	0.116	1.57	0.95	0.953	0.85
n-Pentane	0.228	0.013	17.6	0.014	0.039	2.65	0.75	0.252	0.74
Isopentane	0.593	0.030	19.9	0.235	0.093	2.54	0.79	0.699	0.78
n-Hexane	0.121	0.009	13.3	−0.062	0.028	−2.19	0.62	0.114	0.61
2,2-Dimethylbutane	0.186	0.012	15.4	0.051	0.038	1.36	0.69	0.199	0.68
2-Methylpentane	0.123	0.005	22.4	0.026	0.017	1.54	0.83	0.128	0.82
3-Methylpentane	0.022	0.001	21.9	0.001	0.003	0.31	0.82	0.022	0.82
n-Octane	0.028	0.001	19.3	0.004	0.005	0.85	0.78	0.031	0.78
Ethylene	2.515	0.094	26.8	−0.542	0.272	−1.99	0.87	2.370	0.87
Propene	0.455	0.022	20.7	0.025	0.061	0.42	0.81	0.462	0.81
1-Butene	0.140	0.008	17.5	−0.006	0.025	−0.25	0.74	0.138	0.74
1,3-Butadiene	0.111	0.004	25.2	−0.012	0.013	−0.95	0.86	0.108	0.86
trans-2-Butene	0.097	0.007	14.6	0.314	0.021	15.2	0.67	No zero forcing	
cis-2-Butene	0.073	0.003	23.0	0.074	0.010	7.52	0.83	No zero forcing	0.91
1-Pentene	0.023	0.001	24.5	−0.003	0.003	−1.18	0.85	0.022	0.85
1-Hexene	0.126	0.005	25.2	0.020	0.002	11.7	0.56	No zero forcing	
Isoprene	0.020	0.001	29.3	−0.002	0.002	−1.02	0.89	0.019	0.89
Benzene	0.316	0.018	17.5	0.161	0.060	2.70	0.87	No zero forcing	
Toulene[a]	0.873	0.044	19.9	0.137	0.115	1.19	0.80	0.983	0.80
m+*p*-Xylenes	0.408	0.016	25.6	0.066	0.050	1.34	0.86	0.455	0.86
1,3,5-Trimethylbenzene	0.040	0.002	25.6	−0.007	0.005	−1.45	0.86	0.041	0.86
3-Ethyltoluene	0.071	0.003	25.5	0.001	0.008	0.03	0.86	0.071	0.86
Propylbenzene	0.024	0.001	22.8	0.004	0.003	1.19	0.84	0.026	0.84

[a] After outliers treatment.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

HDR de Nadine Locoge-Karbowski, Lille 1, 2006

some isolated differential ratios (or *outliers*) that do not lie with the main family of points, indicators of some discrete emission events of toluene in relation with close printing factories. These points have been excluded (*outliers treatment*).

- An intercept statistically different from zero depending on the receptor site (ethane, propane and *trans*-2-butene and benzene at both sites, butane, pentane and hexane at Liberté, and *cis*-2-butene and 1-hexene at Fives). An intercept different from zero either reflects the site typology unfavourable to gas pollutant dispersion (i.e. Liberté) or the presence of important background concentrations superimposed to the ones due to vehicle-exhaust emissions. Background concentrations are the sum of local or regional influences which remain urban (urban origin) and/or long-range advective transport (Roemer et al., 1999), particularly for the long-lived hydrocarbons ethane and propane with respective atmospheric lifetimes of 92 and 22 days (Singh et al., 1992).

Such distributions indicate the presence of other contributions in addition to traffic exhaust depending on the compounds (e.g. natural gas for ethane and propane, industrial evaporation of solvent for hexane at Fives or multi-source contributions for the C_4-fraction). When contamination by other sources is not negligible in the regression time windows, some alternative methods for the ratio estimation have been explored. They are based on the vehicle-exhaust emission factors and the minimum corrective factor.

It should be noted that the GRA developed in Part I pointed out the wintertime contribution of evaporative sources for pentanes, heptane, octane and toluene on a daily basis. Their ambient concentration ratio was higher than the one derived from vehicle-exhaust emission factors. Anyway, the reduction of the temporal window to morning traffic rush hours attenuates this differential, the value of the regression slope becoming equivalent to the upper limit of the ratio derived from vehicle-exhaust emission factors.

2.2.2. *The ratio derived from vehicle-exhaust emission factors*

This second method is based on the calculation of the vehicle-exhaust emission ratio derived from the emission factors provided by Fontaine (Fontaine, 2000). These data were presented in Part I (Borbon et al., 2003). They are exhaustive, reliable and representative of the French running passenger vehicle-exhaust emissions. Not only the NMHC/acetylene ratio is applied but also the ones of ethylene, propene and 1,3-butadiene.

First these ratios were determined for ethane and propane because assumption (2) of the SRA application is not fulfilled (cf. Section 2.2.1). The following step was to apply the established emission ratios to the tracer concentrations all over the year in order to calculate NMHC concentrations due to auto exhaust ($[NMHC]_{modelled}$).

These ratios were also determined for butanes and butenes because assumption (1) of the SRA application is not fulfilled (cf. Section 2.2.1). Indeed important seasonal variations could affect fuel C_4-composition between summer and winter involving a modification of the wintertime vehicle-exhaust emission ratio. Consequently, the ratio derived from vehicle-exhaust emission factors was applied to summertime concentrations, emission factor being established with regional fuels corresponding to summertime volatility. According to fuel volatility classes, summer was defined from April to October (directive 98/70/EC) On the contrary, the ratio derived from the regression slopes was applied to wintertime concentrations (from November to March). Whatever the method, resulting concentrations correspond to the C_4-fraction concentrations due to auto-exhaust.

Finally, we defined the non-vehicle-exhaust contribution to NMHC ambient levels ($[NMHC]_{ambient}$) by comparing $[NMHC]_{modelled}$ to $[NMHC]_{ambient}$. The ratios derived from vehicle-exhaust emission factors and their relative standard deviation are reported in Table 3 for ethane, propane, butanes and butenes.

2.2.3. *The ratio derived from the minimum corrective factor (CF_{min})*

In Part I of the paper, the GRA highlighted the existence of a non-automotive combustion source contributing to acetylene and ethylene wintertime levels at Fives (Borbon et al., 2003). The calculation of a minimum corrective factor (CF_{min}) led to the following equation:

$$[\text{acetylene}]_{\text{auto-exhaust}} = \frac{[\text{acetylene}]_{\text{measured}}}{CF_{min}}$$

with

$$[\text{acetylene}]_{\text{measured}} = [\text{acetylene}]_{\text{non-automotive combustion}} + [\text{acetylene}]_{\text{auto-exhaust}}.$$

Consequently,

$$[\text{acetylene}]_{\text{auto-exhaust(season } i)} = \frac{[\text{acetylene}]_{\text{non-automotive combustion (season } i)}}{(CF_{min} - 1)}$$

and

$$[\text{acetylene}]_{\text{non-automotive combustion}} = [\text{acetylene}]_{\text{measured}} - [\text{acetylene}]_{\text{auto-exhaust}}.$$

Thus, thanks to CF_{min}, it becomes possible to give an order of magnitude of the auto-exhaust and non-automotive combustion fraction of acetylene at Fives regarding the assumptions associated with CF_{min}

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Table 3
Emission ratios of the C_2–C_4 fraction with the four auto-exhaust tracers: acetylene, ethylene, propene and 1,3-butadiene

$NMHC_i$	Ratio (vol./vol.) ± Δratio/ratio (%)			
	Acetylene	Ethylene	Propene	1,3-Butadiene
Ethane	0.238 ± 38	0.132 ± 29	0.453 ± 28	2.034 ± 62
Propane	0.013 ± 64	0.007 ± 55	0.025 ± 54	0.111 ± 88
n-Butane	0.116 ± 38	0.064 ± 29	0.220 ± 28	0.988 ± 62
Isobutane	0.044 ± 38	0.024 ± 29	0.084 ± 28	0.378 ± 62
1-Butene	0.084 ± 36	0.047 ± 27	0.160 ± 26	0.721 ± 60
cis-2-Butene	0.035 ± 36	0.020 ± 27	0.068 ± 26	0.304 ± 60
trans-2-butene	0.046 ± 34	0.025 ± 25	0.087 ± 24	0.393 ± 58

$\Delta ratio/ratio = \left[\sum_j (\sigma_{(NMHC,j)} f_j) / \sum_j (EF_{(NMHC,j)} f_j)\right] + \left[\sum_j (\sigma_{(exhaust\ tracer,j)} f_j) / \sum_j (EF_{(exhaust\ tracer,j)} f_j)\right]$ with σ being the standard deviation of the emission factor (from Borbon et al., 2003).

calculation (Borbon et al., 2003) and, in particular, the constancy of CF_{min} during season *i*.

The estimation of the concentration of ethylene due to auto-exhaust is obtained from the vehicle-exhaust emission ratio ethylene/acetylene applied to $[acetylene]_{auto\text{-}exhaust}$ concentration from CF_{min}. The concentration of ethylene related to non-automotive combustion corresponds to the difference between $[ethylene]_{measured}$ and $[ethylene]_{auto\text{-}exhaust}$.

3. Results and discussion

3.1. Biogenic and anthropogenic sources of isoprene

3.1.1. Seasonal profiles

Fig. 1(a) depicts the annual trend of the car-exhaust fraction of isoprene at Fives, which corroborates the one described at Liberté (Borbon et al., 2001). Whatever the site and the considered tracers, the urban anthropogenic fraction of isoprene is clearly affected by the season, displaying a summer minimum. In the months preceding April, biogenic emissions of isoprene are difficult to single out. From late autumn (November) to early spring (end of March), our model shows that vehicle exhausts could explain the totality of isoprene levels at the sampling sites. Isoprene biogenic contribution becomes significant in April. While traffic still constitutes the major source of isoprene with a contribution greater than 50% during the growing season (from April to May), its impact declines in summer. Biogenic isoprene becomes predominant from June to August with at least a 70%-high intensity. Fig. 2 illustrates the polynomial relationship between biogenic isoprene concentrations and temperature. For temperatures below 15°C, biogenic isoprene is negligible, independent of temperature. Above 15°C biogenic isoprene increases with temperature according to a quasi-linear relationship. These results in urban atmosphere are in agreement with the ones from national emission inventories (Fuentes and Wang, 1999; Simon et al., 2001) or isoprene-measuring campaigns in remote atmosphere (Jobson et al., 1994).

3.1.2. Daily profiles

To study the daily profiles of source contributions to NMHC levels, mean hourly concentrations coming from car exhaust, their standard deviation and the mean hourly measured concentrations are plotted. Graphical differential between the curves is due to contributions other than vehicle exhaust, which have a biogenic origin in the case of isoprene (Fig. 3).

In winter, the strict superimposition of the anthropogenic and total isoprene curves indicate its single vehicle-exhaust origin whatever the site and the hour of the day (Fig. 3). In spring and autumn (Fig. 3), the daily profile of total isoprene is significantly affected by anthropogenic emissions: traffic-related compounds fingerprint with the two maxima, corresponding to traffic rush hours, marks its daily variations. The main origin of isoprene at the two monitoring sites between 06:00 and 09:00 a.m. is vehicle exhaust as total isoprene curve follows perfectly the anthropogenic isoprene one. This increase precedes by 2–3 h the one of temperature and insolation, which are influencing factors for biogenic process. Biogenic isoprene becomes significant around 10 a.m. In the middle of the day, half of isoprene levels is due to anthropogenic emissions. In contrast, total isoprene is dramatically affected by biogenic emissions in summer, following the rise of temperature and insolation since sunrise. It increases until mid-day hours, which correspond to temperature maximum and insolation. Significant fluxes of biogenic isoprene generally occur between 10:00 a.m. and 5:00 p.m. (Harrison et al., 2001). Except in winter, a significant fraction of biogenic isoprene persists at night, which seems to indicate a daytime residue from some distance away.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

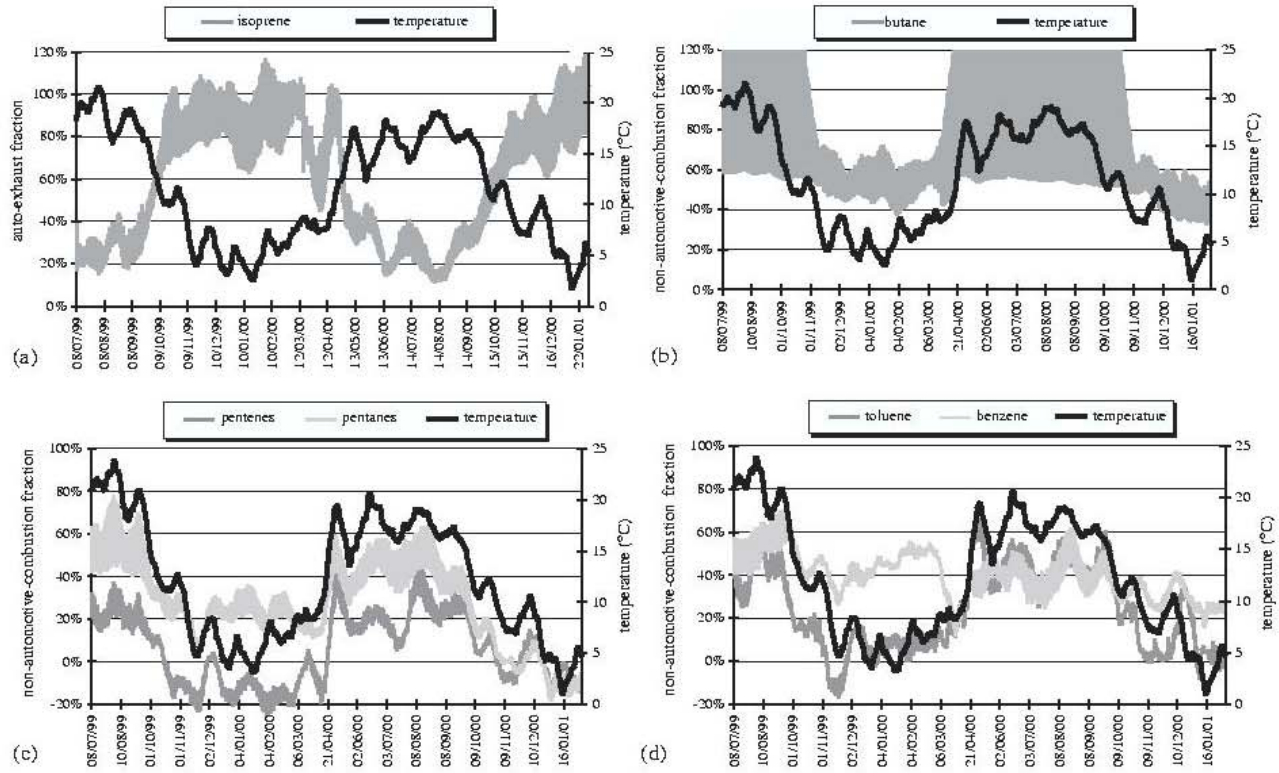


Fig. 1. Seasonal profiles of source contributions to NMHC ambient levels with temperature: examples of the auto-exhaust fraction of isoprene and the non-auto-exhaust fraction of butane, pentenes, benzene and toluene at Fives. Grey curves correspond to the mean value ± SD of these fractions smoothed by the 15-day moving average. Summertime SD is the greatest for butane due to the estimating method derived from the vehicle-exhaust emission factor ratio.

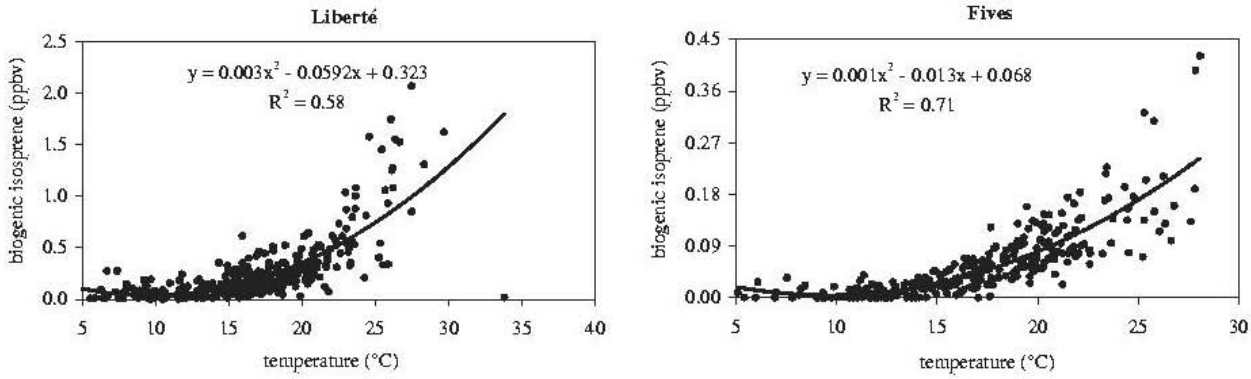


Fig. 2. Scatterplots of the biogenic daily mean concentration of isoprene vs. daily temperatures at both sites.

3.2. *Source apportionment of the light C_2–C_4 organic fraction*

3.2.1. *Non-automotive combustion sources of ethylene and acetylene at Fives*

The contribution of non-automotive combustion sources of ethylene and acetylene are variable with wintertime maxima suggesting their heating combustion origin. They explain a third of acetylene and ethylene levels in winter (32% for acetylene and 27% for ethylene). Their contribution is significant in spring for acetylene explaining 17% of its levels against 4% for ethylene. In summer and autumn, vehicle-exhaust emissions explain 100% of ethylene and acetylene levels, other combustion sources being negligible.

3.2.2. *Sources of other C_2–C_4 hydrocarbons*

3.2.2.1. Ethane and propane. For the long-lived species ethane and propane, we have evaluated the background contributions and the vehicle-exhaust contribution to

© 2008 Tous droits réservés.

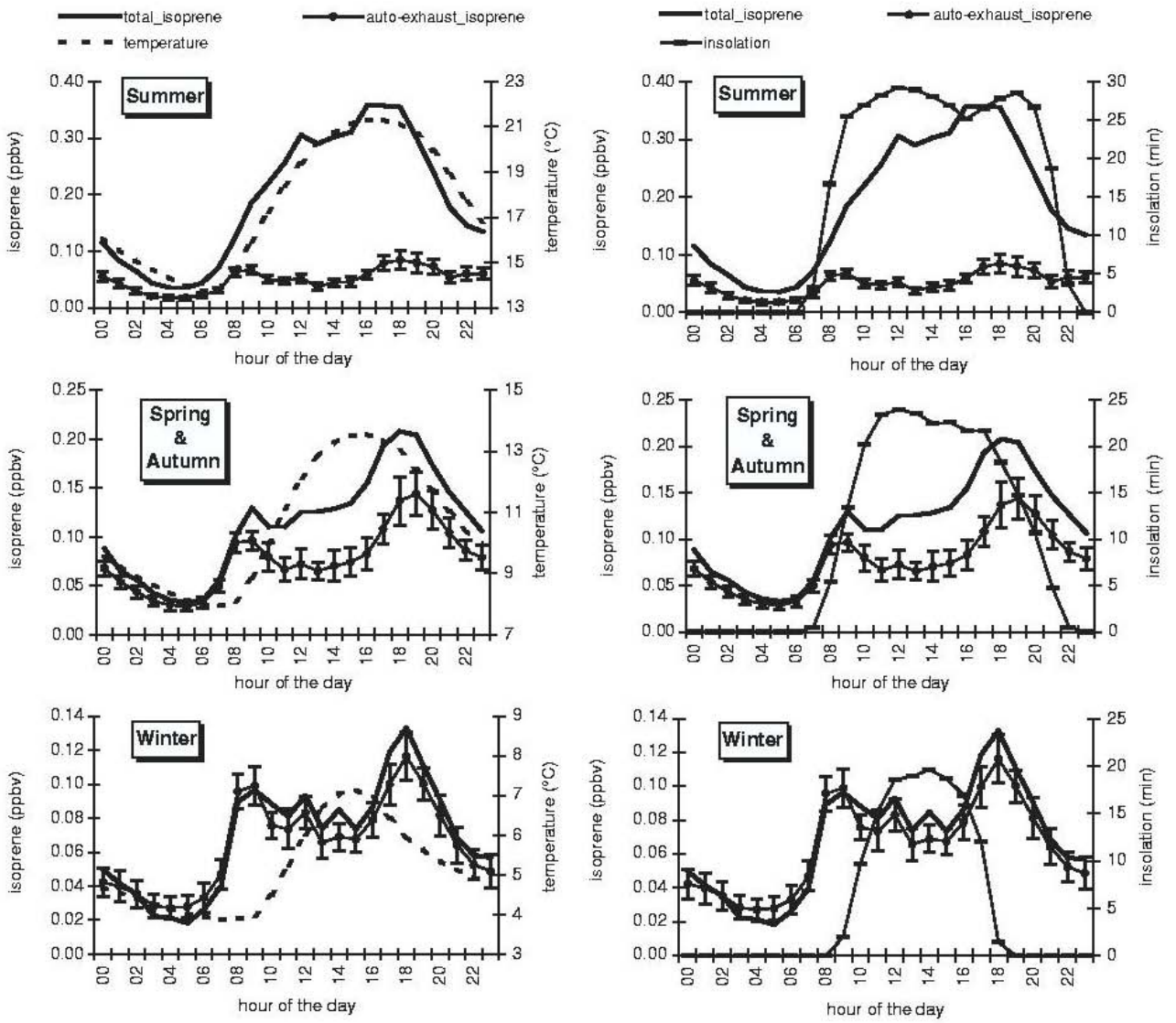


Fig. 3. Seasonal daily cycles of the auto-exhaust-isoprene concentrations (thin line), their standard deviation (vertical bars), and the measured isoprene concentrations (bold line) at Liberté site. Temperature and insolation are also plotted. The difference between isoprene curves is attributed to the biogenic contribution.

their ambient levels. Indeed, the SRA has revealed the significant values of their slope intercept (Tables 1 and 2), especially for ethane.

First, the influence of local sources prevails under low-wind-speed conditions, favouring pollutant accumulation and limiting external air masses (Solberg et al., 1996). On the contrary, high-wind-speed levels increase external air masses and the influence of distant contributions. Thus, seasonal background concentrations were determined by the mode of the concentrations distribution (Jambu, 1999) for elevated wind speed ($v > 9\,m\,s^{-1}$), background mixing ratios exhibiting seasonal variations (Wang et al., 2000). The modes of ethane and propane concentration distributions, respectively, equal 2.21 and 1.12 ppb in winter, 1.88 and 0.46 ppb in spring, 0.74 and 0.09 ppb in summer and 1.66 and 0.071 ppb in autumn. These values are in agreement with the ones reported in European remote atmospheres (Hov and Schmidbauer, 1992; Boudries et al., 1994; Solberg et al., 1996).

Secondly, the estimation of the concentrations of ethane and propane due to vehicle-exhaust emissions was based on the calculation of the ratio derived from the vehicle-exhaust emission factors (see Section 2.2.2) reported in Table 3.

Finally, the complementary concentration (related to NG principally) was determined by subtracting previous contributions from the measured concentrations of ethane and propane ($[NMHC]_{ambient}$). Relative contributions by ratio to $[NMHC]_{ambient}$ (in %) are reported

© 2008 Tous droits réservés.

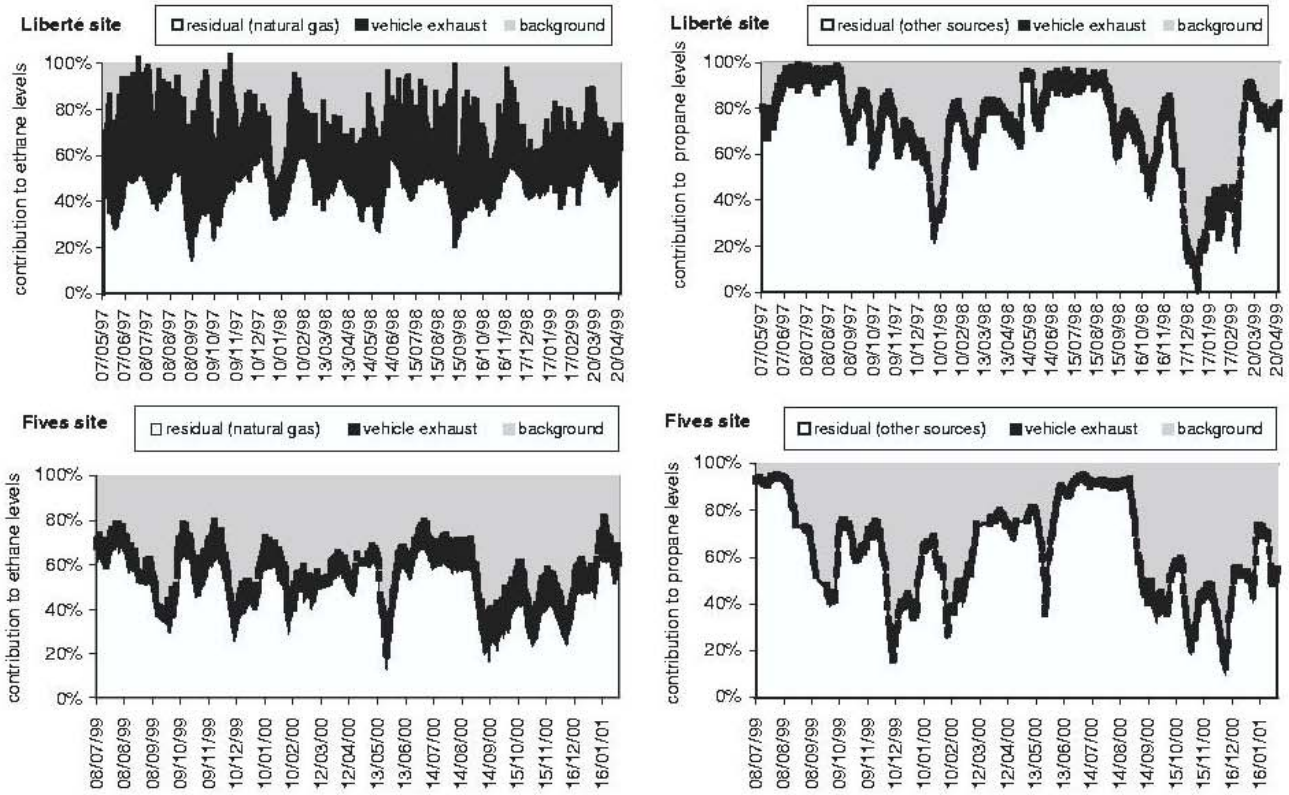


Fig. 4. Seasonal profiles of the different source contributions to ethane and propane levels at both sites. Black area corresponds to the mean auto-exhaust ± SD.

in Fig. 4. The auto-exhaust contribution corresponds to the black area by taking into account the relative standard deviation given by Δratio/ratio (Table 3).

The auto-exhaust fraction of propane is negligible on the area. The evolution of its concentrations is a conjunction between local emissions, generally associated to NG leakage and background contributions, negligible in summer. In winter background concentrations explain half of its levels at Fives.

For ethane, the different concentrations seem independent of the season. Auto-exhaust fraction can be significant (e.g. at Liberté with a 10–40% intensity). Like propane, ethane concentrations result from local emissions and background contributions. Nevertheless, summertime background contributions are significant contrary to propane, the atmospheric residence time of ethane being 4.5 times greater regarding OH radical (Atkinson, 1994).

3.2.2.2. Butanes and butenes. The GRA and the principal component analysis developed in Part I (Borbon et al., 2003) revealed the potential contributions of various sources other than traffic exhaust to the C_4-fraction levels: fuel evaporation all over the year, the distribution of gaseous combustibles (natural gas and/or commercial blend), other significant industrial sources for *cis*- and *trans*-2-butenes at Fives. Because it is difficult to discriminate the different contributions, only the whole non-automotive combustion fraction has been evaluated.

Butanes and butenes, as illustrated by butane in Fig. 1(b) at Fives, show seasonal variations with summertime maxima whatever the site and the tracer. Despite an elevated uncertainty (> ± 40%), Fig. 1(b) provides interesting information. The minimal summertime contribution of the non-automotive fraction equals 50%. Spatial differences appear in winter with a higher contribution of 50% at Fives against 20% at Liberté. The background typology of Fives far from roadways site makes additional influences visible.

3.3. Other non-combustion sources for the C_5–C_9 organic fraction

3.3.1. Seasonal profiles

First, the non-automotive exhaust fractions of pentenes, pentanes, alkylalkanes and aromatic compounds (excepted benzene) are strongly affected by the season whatever the site, displaying summer maxima (from 20% to 60%) (Fig. 1(c)). Ambient temperature appears as a determining factor well correlated with this fraction ($r > 0.70$) (Table 4) and corroborates its evaporative origin from fuel and/or solvent. Evaporative contribution is generally lower at Liberté. Evaporation at Liberté

© 2008 Tous droits réservés.

Table 4
Dependence on temperature of the non-auto-exhaust fraction for some representative compounds

	Liberté				Fives			
	Slope	SD	*t*-statistics	*r*	Slope	SD	*t*-statistics	*r*
Pentanes	0.020	0.0007	26.9	0.85	0.03	0.0010	26.8	0.87
n-Hexanes	0.002	0.0014	1.24	0.22	0.02	0.0014	13.8	0.72
Pentenes	0.022	0.0013	17.6	0.80	0.02	0.0012	17.3	0.79
1-Hexenes	0.014	0.0011	11.8	0.64	0.00	0.0008	1.50	0.26
Benzene	0.004	0.0008	5.43	0.45	0.01	0.0010	9.2	0.61
Toluene	0.013	0.0009	14.5	0.69	0.03	0.0016	17.4	0.78
Trimethylbenzenes	0.014	0.0009	15.7	0.72	0.02	0.0015	13.9	0.72

is mainly related to running losses, while evaporation may have other origins at Fives: hot soak losses, storage and distribution of gasoline (e.g. tank refuelling operations), activities related to solvent use. Evaporation generally intervenes between April and November when local temperatures exceed 10°C. From late autumn to April, our model shows that evaporative emissions are minor. In winter, their contribution is negligible for pentenes and trimethylbenzenes with a value lower than 20%. Negative contributions for pentenes underline the model uncertainties which generate some deviations between modelled values and measured values. For alkanes, the evaporative fraction is still significant in winter with a 20–30% level. Some variations between the vehicle-exhaust emission ratio and the ambient ratio (Borbon et al., 2003) for pentanes and alkylalkanes at Fives have already highlighted the presence of an evaporative fraction in winter. The values presented here are minorated.

The seasonal profiles of the evaporative fraction are not affected by the physical characteristics of the compounds and especially their volatility. Indeed the heavy fraction (trimethylbenzenes) is prone to quantitative evaporation as much as the light organic fraction. Their levels in petrol and/or solvent seem to compensate their volatility differential.

Contrary to other aromatic hydrocarbons, the profile of the non-auto-combustion of benzene seems independent of the season and temperature (Fig. 1(d) and Table 4) whatever the site. At Fives this fraction explains at least 20% of benzene levels. It should be noted that for toluene, whose volatility is quite similar to the one of benzene and at least 5 times more abundant in fuel, evaporative emissions were absent in winter. Such great wintertime contributions seem to indicate the presence of other sources of benzene at Fives. The examination of some combustion profiles from boilers (US EPA SPECIATE) is in favour of non-automotive combustion sources.

Secondly, the family of C_6–C_8 alkanes shows spatial differences. The variations of the non-auto-combustion fraction of hexane, heptane and octane are weak at Liberté and lower than 20%. They are non-dependent upon ambient temperature (Table 4 with $r<0.20$) indicating their origin from running losses. On the contrary, strong seasonal variations are observed at Fives with a summer maximum (from 20% for heptane to 80% for hexane). The non-auto-combustion fraction is well correlated with temperature (Table 4) indicating their other temperature-dependent evaporative origins at Fives: additional evaporative emissions from petrol and solvent, especially for hexane, heptane and octane. Particularly, summertime principal component analysis developed in Part I (Borbon et al., 2003) revealed the association between heptane and octane with heavy aromatic compounds (propylbenzene, ethyltoluenes, trimethylbenzenes).

3.3.2. Daily profiles

The establishment of the daily profiles of source contributions has been described for isoprene (cf. Section 3.2.2). Some representative daily patterns are presented in Fig. 5 at both sites in winter and summer.

Generally, two patterns prevail in winter. First, as illustrated by toluene, the "auto-exhaust" and "total" curves are well superimposed for most of the hydrocarbons whatever the site: alkanes and alkylalkanes from C_2 to C_8, pentenes, aromatics from toluene to trimethylbenzenes. This first pattern indicates that vehicle-exhaust emissions dominate the daily wintertime NMHC distribution. A second pattern, illustrated by isopentane, is characterized by a detachment of the curves between 12:00 and 04:00 p.m., corresponding to warmer temperatures. Such differences are related to diurnal petrol evaporative losses. It also concerns pentane. Other compounds have a specific behaviour or show spatial differences. First, benzene and hexane show detached curves whatever the hour of the day and the site indicating other sources: solvent use for hexane and a suspected non-automotive combustion source for benzene (cf. Section 3.3.1). Secondly, superimposed curves at Liberté are opposed to detached curves at

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

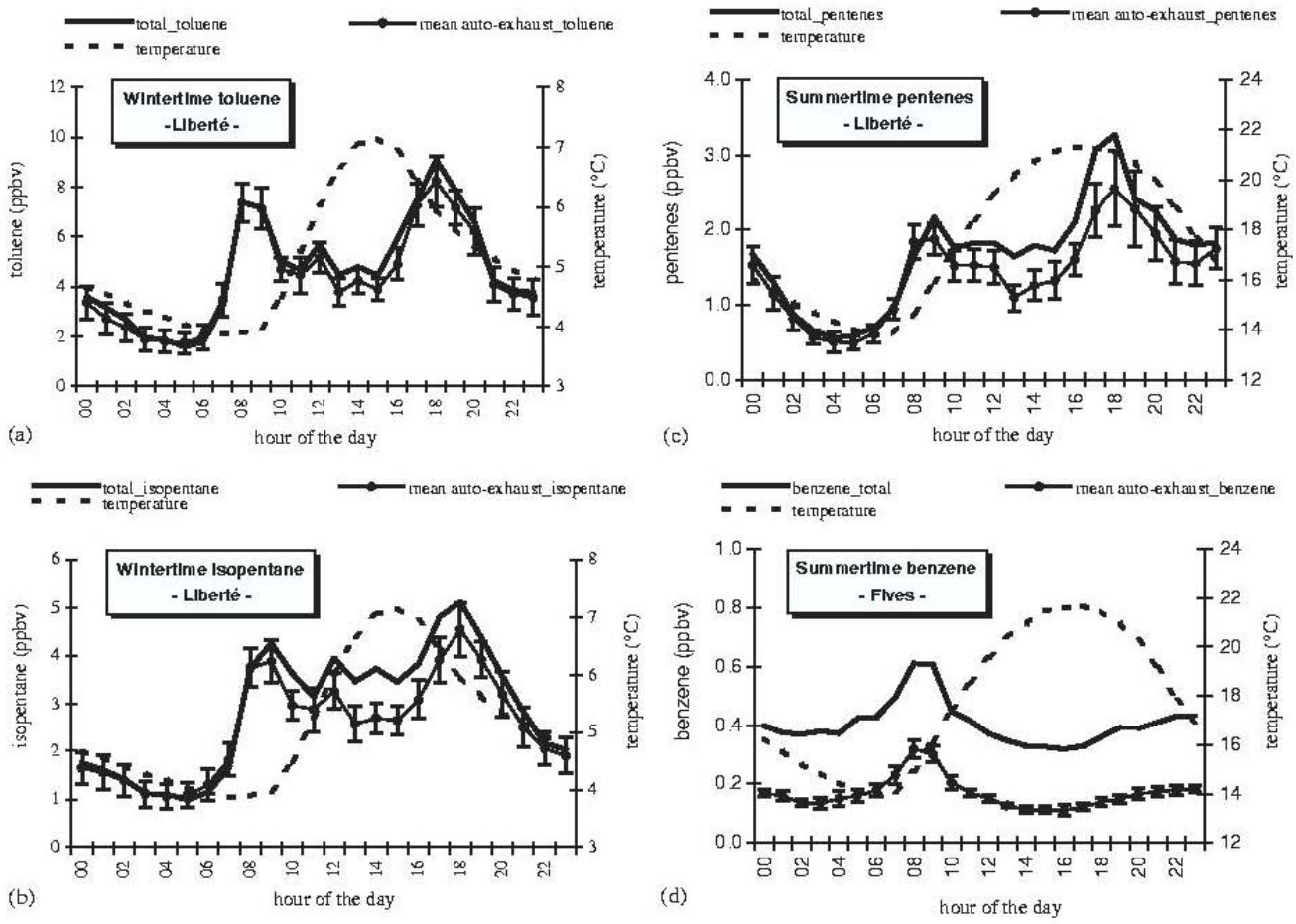


Fig. 5. Some representative NMHC seasonal daily cycles of the auto-exhaust concentrations (thin line), their standard deviation (vertical bars), and the measured concentrations (bold line) at Liberté and Fives site. Temperature is also plotted. The differences between the curves are attributed to the petrol and/or solvent evaporation contribution.

Fives for 1-hexene, revealing other source contributions in addition to traffic exhaust at Fives.

In summer, various patterns exist and some spatial differences appear. At Liberté, evaporative emissions of fuel are significant between 8:00 a.m. and 05:00 p.m. for pentenes (Fig. 5c), BTEX and trimethylbenzenes. They certainly correspond to diurnal losses. An evaporative fraction also persists at night. 1-hexene, heptane and octane are the only compounds that have their curves superimposed at Liberté. Vehicle exhaust dominates their daily distribution at this site, even in summer. The evaporative fraction of pentanes and hexane persists all day long at both sites. At Fives, the curves are well detached during the whole day for all the compounds, as illustrated by benzene. Evaporative emissions may have various origins at Fives: evaporative emission of petrol including hot soak losses, diurnal losses, running losses and car refuelling as well as evaporative emissions of solvent. All these various influences may contribute to hydrocarbon levels. They seem to act as constant sources independent of the season. Anyway, photochemical degradation on an hourly basis could bias the profiles.

4. Conclusion

Once again, this second part has shown the efficiency of the developed receptor-oriented approach for NMHC source apportionment based on the knowledge of the vehicle-exhaust emission ratios. The uncertainty, which does not exceed ±20%, is weak. Finally, developed methods have included a description of NMHC time series, an original graphical ratio analysis, seasonal principal component analysis and simple linear regression modelling, each step providing a certain degree of information and being complementary. These methods are flexible and easily transposable to other areas but require an important and high-quality input data set.

Although car exhaust is generally one of the major sources of NMHC in urban areas, especially in winter, our data treatments revealed that other sources could be

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

responsible for the NMHC presence in urban atmosphere with significant temporal and spatial dynamics.

(1) The duality of the biogenic and vehicle-exhaust origins of isoprene has been explored and their relative contribution evaluated. While biogenic emissions dominate isoprene summertime distribution, vehicle-exhaust emission could explain a third of its urban levels whatever the site. These observations complete and strengthen previous results (Borbon et al., 2001) and are of great interest for the control of urban photochemical pollution.

(2) The evaporative emissions from fuel and solvent are significant from April to November with a maximum contribution in summer. It affects the C_5–C_9 fraction (from pentanes to trimethylbenzenes). Ambient temperature generally appears as determining in fuel or solvent evaporation through significant correlations ($r > 0.70$). At the background site, evaporative emissions explain at least a third of the hydrocarbon levels and half of their levels in summer. While they are minor, evaporative emissions could contribute to the light alkane levels in winter (pentane and isopentane) with a 20% high intensity.

(3) Various contributions explain the C_2–C_4 fraction levels:
- Ethane and propane and, to a lesser extent, butanes and butenes, have various suspected sources that dominate their ambient distribution: natural gas leakage (ethane, propane, butanes, butenes), fuel evaporation (butanes, butenes), non-automotive combustion.
- Ethane and propane also pointed out that long-range transport could explain 50% of the levels of the compounds with a high atmospheric residence time.
- Acetylene and ethylene illustrated the non-automotive combustion source contribution, especially in winter with a 30% high intensity.
- Non-automotive combustion would also explain benzene ambient levels.

The behaviour of isoprene, acetylene and ethylene highlights the critical choice of a single-source tracer, which must be carefully regarded. While those compounds are generally taken as strict biogenic emission tracer for isoprene or vehicle-exhaust emission tracers for acetylene, this study points out their multi-source origins.

This work has provided information on the spatial and temporal dynamics of NMHC source–receptor relationships with a high resolution, revealing the importance of non-negligible sources other than traffic exhaust. Such information will be useful in determining cost-effective ways to reduce NMHC emissions in polluted urban areas and in apprehending, in detail, mechanisms responsible for photooxidant events.

Acknowledgements

The emission factor measurements were a part of the PRIMEQUAL programme supported by the French Ministry of Environment and financed by the CNRS. The authors are grateful to the management of the RENAULT "Georges Besse" factory in Douai for providing access to their vehicle testing facilities. The authors also thank Mr Leonardis and Ms Depelchin for their technical assistance in the NMHC measurements and Miss Coquelle for her linguistic comments on the papers.

References

Atkinson, R., 1994. Gas phase Tropospheric Chemistry of Organic Compounds. American Chemical Society and the American Institute of Physics, No. 2, 216pp.

Borbon, A., Fontaine, H., Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J.C., Guillermo, R., 2001. An investigation into the traffic related fraction of isoprene at an urban location. Atmospheric Environment 35, 3749–3760.

Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M., Galloo, J.C., 2003. Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air. Part I. Source identification. Atmospheric Environment, this issue, doi:10.1016/S1352-2310(03)00525-9.

Boudries, H., Toupance, G., Dutot, A.L., 1994. Seasonal variation of the atmospheric nonmethane hydrocarbons on the western coast of Brittany, France. Atmospheric Environment 28, 1095–1112.

Derwent, R.G., Davies, T.J., Delaney, M., Dollard, G.J., Field, R.A., Dumitrean, P., Nason, P.D., Jones, B.M.R., Pepler, S.A., 2000. Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C_2–C_8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. Atmospheric Environment 34, 297–312.

Fontaine, H., 2000. Volatile organic compounds in the exhaust gases of passenger cars: determination of representative emission profiles for different driving conditions. Ph.D. Thesis, University of Technology of Compiègne, France.

Fuentes, J.D., Wang, D., 1999. On the seasonality of isoprene emissions from a mixed temperate forest. Ecological Applications 9, 1118–1131.

Harrison, D., Hunter, A.C., Lewis, A.C., Seakins, P.W., Nunes, T.V., Pio, C.A., 2001. Ambient isoprene and monoterpene concentrations in a Greek fir (Abies Borisii-regis) forest. Reconciliation with emissions measurements and effects on measured OH concentrations. Atmospheric Environment 35, 4669–4711.

Hov, O., Schmidbauer, N., 1992. Atmospheric concentrations of nonmethane hydrocarbons at a North European coastal site. Journal of Atmospheric Chemistry 14, 515–526.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Jambu, M., 1999. Mèthodes de base de l'analyse des donnèes (Basis for Data Analysis). Eyrolles, Paris.

Jobson, B.T., Wu, Z., Niki, H., 1994. Seasonal trends of isoprene, C_2–C_5 alkanes, and acetylene at a remote boreal site in Canada. Journal of Geophysical Research 99, 1589–1699.

Pulles, M.P.J., Builtjes, P.J.H., 1998. Validation and verification of emission inventory data. In: Power, H., Baldasano, J.M. (Eds.), Air Pollution Emission Inventory, Vol. 3. Computational Mechanics Publications, Southampton, pp. 1–49.

Roemer, M., Builtjes, P., Esser, P., Guicherit, R., Thijsse, T., 1999. C_2–C_5 hydrocarbon measurements in the Netherlands 1981–1991. Atmospheric Environment 33, 3579–3595.

Seika, M., Metz, N., Harrisson, R.M., 1996. Characteristics of urban and state emissions inventories—a comparison of examples from Europe and the United States. The Science of the Total Environment 189/190, 221–234.

Simon, V., Luchetta, L., Torres, L., 2001. Estimating the emission of volatile organic compounds (VOC) from the French forest ecosystem. Atmospheric Environment 35 (Suppl. 1), S115–S126.

Singh, H.B., Zimmerman, P.B., 1992. Atmospheric distribution and sources of nonmethane hydrocarbons. In: Nriagu, J.O. (Ed.), Gaseous Pollutants: Characterization and Cycling. John Wiley and Sons Inc. New York, pp. 177–235.

Solberg, S., Dye, C., Schmidbauer, N., 1996. Carbonyls and non-methane hydrocarbons at rural European sites from the Mediterranean to the Artic. Journal of Atmospheric Chemistry 25, 33–66.

US EPA SPECIATE. Hydrocarbons and PM source profiles data base. Data available from http://www.epa.gov/ttn/chief/software/speciate/index.html.

Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J.C., Guillermo, R., 1998. Multidimensional capillary gas chromatography for the monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air. Analusis Magazine 26, 38–43.

Wang, J.L., Ding, W.H., Chen, T.Y., 2000. Source determination of light non-methane hydrocarbons by simultaneous multi-site sampling in a metropolitan area. Chemosphere: Global Change Science 2, 11–22.

© 2008 Tous droits réservés.

PUBLICATION N°13

Soumise dans "The Science of the Total Environment", 2006

Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions

Part III : Source contribution assessment thanks to the Chemical Mass Balance (CMB) model.

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions.

Part III : Source contribution assessment thanks to the Chemical Mass Balance (CMB) model.

C.Badol • N. Locoge • J.-C. Galloo

Abstract

In a first publication (Badol, 2006a), we widely exposed the development of a data set in the way to characterize VOC behaviour in an urban area influenced by industrial emissions. In a second publication (Badol, 2006b), a qualitative data analysis of the data set has been proposed. Several graphical methods have been used to highlight the influence of the different sources to ambient VOC concentrations at different time scales. The last part of this global study has consisted to determine the contribution of different sources in VOC ambient levels.

So, this study starts with the reminding of the equation involved in the CMB model, the different CMB inputs (ambient VOC data, source profiles) and outputs (source contributions, uncertainties, performance parameters) have been mentioned. Then, the implementation of the model has been discussed through the selection of source profiles and the selection of fitting species.

Finally, results of CMB modellings on Dunkerque area have been exposed. (1) The daily evolution of source contributions for urban wind sector showed that the vehicle exhaust source contribution varies between 40 and 55 % and its increase at traffic rush hours is hardly perceptible. (2) The seasonal evolution of contributions has been studied in a wind sector including a hydrocarbon storage area. The relative contribution of vehicle exhaust varies from 55 % in winter down to 30 % in winter. This decrease is due to the increase of relative contribution of hydrocarbon storage source growing up to 20 % in summer. (3) The evolution of source contributions with wind directions has confirmed that in the urban wind sectors the contribution of vehicle exhaust dominate with around 45-55 %. For the other wind sectors that include some industrial plants, the contribution of industrial sources is around 60 % and could reach 80 % for the sector 280-310°, which corresponds to the highest density industrial area. (4) The pollution in Dunkerque has been globally characterized taking into account the frequency of wind directions and contributions of sources in each wind

© 2008 Tous droits réservés.

direction. It has been concluded that contribution of industrial sources is less than 20 % whereas vehicle exhaust contribution is superior to 40 %.

To complete the CMB modellings concerning the seasonal evolution another analysis has been done with a different methodology to show seasonal evolution of contribution in the case of industrial areas. The study has been carried out through octane. It has been shown that contributions of some industrial source present a seasonal variation: hydrocarbon storages, whereas the contributions of some other industrial sources do not vary with the season: hydrocarbon cracking.

Introduction

In a first publication (Badol, 2006a), we widely exposed the development of a data set in the way to characterize VOC behaviour in an urban area influenced by industrial emissions. To fill the objectives a receptor site has been chosen and a huge annual data set has been collected (continuous hourly measurement of 53 VOC from September 2002 to August 2003), the major VOC emitters have been localised and all the activities (urban and industrial) have been characterized by an emission source profile.

In a second publication (Badol, 2006b), a qualitative data analysis of the data set has been proposed. Several graphical methods have been used to highlight the influence of the different sources to ambient VOC concentrations at different time scales. The influence of traffic exhaust, natural gas leakages, evaporative emissions, urban heating and industrial emissions have been demonstrated, as well as the influence of the hour of the day, the season and the wind direction.

The last part of this study consists to determine the contribution of different sources in VOC ambient levels.

Actually, a lot of studies are devoted to receptor models and source apportionment of ambient VOCs. Recently Watson et al. reviewed comprehensively several CMB receptor model studies about HC source apportionment (Watson et al., 2001). Urban sites are mainly studied and mobile sources dominate ambient VOC measurements (Vega et al., 2000; Fujita et al., 2001; Hellen et al., 2003; Fujita et al., 2003; Jorquera H. et al., 2004; Hellen et al., 2006). Very recent source apportionment studies were conducted in several sites near industrial plants (Srivastava et al., 2005; Lai et al., 2005; Buzcu et al., 2006). In these last studies, PMF modelling was often preferred taking into account that source profiles are not necessary because PMF application creates its own profiles during modelling. In two recent studies (Jorquera et al., 2004; Anderson, 2002), PMF was preferred to UNMIX because it was able to find better, cleaner source profiles that did UNMIX.

© 2008 Tous droits réservés.

In our study, CMB model has been preferred to other models (PMF and UNMIX) for these reasons: (1) the industrial area is very complex with a lot of industrial activities (metallurgy, hydrocarbon cracking, oil refinery, hydrocarbon storage, lubricant storage, lubricant refinery, surface treatment), so the PMF could gather several industrial activities in one profile and consequently could not permit to finalize the source apportionment, (2) all the industrial source profiles are available via canisters sampling (Badol, 2006a). Moreover the very good knowledge of the industrial area is effective (Badol, 2006a) with an accurate localization of all the major VOC emitters, and a precise qualitative data analysis has been conducted (Badol, 2006b). These two types of preliminary analyses will help to conduct useful and relevant CMB modellings.

So CMB modelling was applied to the data set to estimate temporal (diurnal and seasonal) and spatial (with wind direction) evolution of source contributions.

1. Chemical Mass Balance (CMB) model

The CMB model is a receptor model. All receptor models are based on the following equation:

$$C_{ij} = \sum_{k=1}^{N} f_{ik} S_{kj} \qquad i = 1,...,m,\ j = 1,...,n \qquad \text{(eq 1)}$$

Here C_{ij} is the observed concentration of species i in sample j, S_{kj} is the total mass of material from source k in sample j and f_{ik} is the mass fraction of species i in source k (k = 1,…, N); N is the number of sources.

The CMB model consists of a least-squares solution to a set of mass-balance equations that express each receptor chemical concentration as a linear sum of products of source profile abundances and source contributions (Watson, 2001). A more detailed description of the fundamentals of CMB modelling can be found in these studies: Hopke (1991) and Watson (1984).

According to equation 1, observed concentration of species and the mass fraction of species in a source are essential to CMB modelling implementation. Consequently, even if the source profile establishment is an difficult step, it is absolutely essential. Ambient VOC concentrations and source profiles will be the two CMB models inputs.

Concerning CMB model outputs, the source contributions and their uncertainties will be associated to performance parameters that inform on the modelling quality.

© 2008 Tous droits réservés.

2. CMB model inputs

2.1. Ambient VOC data :

The data set collected in Dunkerque contains hourly data of 53 VOC measured continuously during one year, that is to say about 7000 samples. The advantage of such a data set as input is the guarantee of the representativity.
Another consequence is the number of possibilities for CMB analyse of this data set which is very important. A CMB modelling on each sample was not possible and not relevant. Thus, we worked with average samples: samples with common points (season, hour, wind direction) have been gathered to highlight variation of source contribution at different time scales or with wind direction.
Concentrations, initially expressed in ppbV have been transposed in $\mu g.m^{-3}$, in the way to agree with source profiles expressed in mass percent.
Concerning uncertainties, they have been fixed to ± 10 % for all the compounds following the work on the analytical system undertaken in the laboratory.

2.2. Source profiles :

Source profile establishment has been widely described in Part I (Badol, 2006a). Our study involved 13 source profiles : 6 for the “urban” sources (vehicle exhaust, gasoline evaporation, natural gas leakages, biogenic emissions, solvent use, urban heating) and 7 for industrial sources (metallurgy, hydrocarbon cracking, oil refinery, hydrocarbon storage, lubricant storage, lubricant refinery, surface treatment), all the data are given in Part I (Badol, 2006a).
CMB model needs codes to indicate sources, all codes are given in Table 1.
According to the literature (Fujita, 1994; Vega, 2000; Hellen, 2003), an uncertainty of ± 15 % has been applied to the mass percent in the source profiles.

3. CMB model outputs

3.1. Source contributions and uncertainties :

The main output of a CMB modelling is the contribution of each source involved. This data is given in $\mu g.m^{-3}$ by the model, and generally expressed in mass percent in the literature in the way to make easier comparisons.
The source contribution to the ambient concentrations is given with its uncertainty.

© 2008 Tous droits réservés.

3.2. Others performance parameters :

The statistics t is the ratio of the source contribution on its uncertainty and should be superior to 2 (Watson, 1998; Watson, 1991).
The statistics R^2 measured the quality of the modelling : it appreciates the difference between measured concentrations and calculated concentrations thanks to source contributions and source profiles. It can vary from 0 to 1. According to Watson (1998), the modelling is satisfactory when R^2 is superior to 0.8.
Individual performance parameters are also given by the model, there are associated to each compound. All these parameters have been examined for this study and all have been taken into account to reach the best modelling, but in the way to make easier the understanding of the study, we will present only the R^2 parameter.

4. Implementation of the CMB model

4.1. Selection of source profiles :

The general case

The general way to select source profiles for a CMB modelling is to initially take in account all the sources of the study area. This modelling is then repeated removing sources that give negative contribution or large uncertainty (Fujita, 1995). Indeed, even if they are inventoried on the study area, some sources have no significant contribution to ambient measured concentrations.
When several profiles are available in the literature for one source, another methodology is proposed. For example the vehicle exhaust source which is well known, the literature give many profiles to characterize this source. In this case, several modellings are carried out with the different profiles, and the one which gives the best performance parameters is chosen (Fujita, 1994).

Our case study

Our study asks another problem in the case of CMB analysis, discriminated by wind direction. In such a case, the problem of source profiles that should be involved in the modelling is posed. For a CMB modelling in a specific wind direction, how the study area should be considered and then which sources should be involved in the modelling ? Two possibilities: (1) all the sources of the study area could be involved in the CMB modelling, (2) only the sources concerned by the wind sector could be taken as inputs of modelling. The second possibility avoids colinearities but requires a good knowledge of sources, in particular

© 2008 Tous droits réservés.

for their accurate localisation. The Part I of the study (Badol, 2006a) has allowed to establish a map of the major VOC sources and the Part II (Badol, 2006b) has permitted to identify the sources which influence ambient concentrations for the different wind directions. Moreover, CMB model is a distribution model which permits to determine source contributions, and not an identification model (as PMF or UNMIX). Consequently, we decided to choose the second possibility and then, to include in the modelling only the sources concerned by the wind direction as if a wind sector was a study area.

4.2. Selection of species :

Thanks to a equation system (eq. 1) the CMB model makes several iterations to adjust source contributions in the way to explain as well as possible the measured concentrations. This adjustment could be done on the whole species or only a part of them. The species selected for the adjustment are called “fitting species”.

The literature proposes different solutions to determine the “fitting species”. Vega (2000) selected the major species in ambient air samples, and noted that these species had a life time superior to the one of toluene. Fujita (2001) only took in account the life time of species and selected all compounds with life time superior to the one of toluene. Mukund (1996) also excluded species with important uncertainties in the source profiles. Hellen, in 2003, chose to select all the species with life time superior to the one of 1,2,3-trimethylbenzene. All the studies agree to include isoprene in the fitting species, even if it is relatively reactive, because it is often the only one compound present in the biogenic source profile.

After sensibility tests, a set of « fitting species » has been determined. The 22 major compounds measured at the receptor site were first selected. Then the 5 major compounds of each source profiles have been added. Compounds with a life time inferior to the one of 1,2,3-trimethylbenzene have been removed except isoprene. Our set of “fitting species” is composed of 21 species and is presented in Table 2.

5. CMB modellings

5.1. Daily evolution of source contributions :

Concerning this analysis with the CMB model, the aim was to highlight evolution of vehicle exhaust contribution to ambient concentrations over the day. So, to avoid colinearity problems with the industrial source profiles, the analysis has been conduct on samples corresponding to wind directions coming from urban area. Consequently, all samples corresponding to direction 60°, 70° and 80° were selected. Then, these samples were

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

gathered hour per hour, and a average of all the samples concerning the same hour were established. Finally, 24 average samples were obtained, each one representing one hour of the day.

24 CMB modellings were carried out. The R^2 performance parameter varied from 0.92 to 0.96. Estimation of source contribution obtained are presented on Figure 1, in $\mu g.m^{-3}$ and in mass percent. Contribution of urban heating source was generally non significant, or slightly negative and then this source is not present on the graph.

Figure 1 illustrates an increase of concentrations at traffic rush hours, as already shown with the daily time series compound per compound (Badol, 2006b). Evolution of relative contributions of sources over the day presents a constancy, vehicle exhaust source contribution varies between 40 and 55 %. Increase of vehicle exhaust contribution at traffic rush hours is hardly perceptible. Moreover, for samples of 17h, 18h, 19h et 20h, uncertainties on this source contribution reach 12 %.

The gas natural contribution is between 20 and 30 %, which could be high compare to other studies (Hellen, 2003; Watson, 2001). As mentioned by Buzcu (Buzcu et al., 2006) and Hellen (Hellen et al., 2003; Hellen et al.,2006), an overestimation of natural gas emissions which is determined based on the concentrations of less-reactive alkanes may be caused by concentrations of ethane and propane (having longer lifetimes) and which tend to accumulate in the atmosphere.

5.2. Seasonal evolution of source contributions :

In the way to represent this seasonal variation without treating a huge amount of samples, monthly average samples have been created. We also focused the analysis on a particular wind directions presenting none problem of colinearity. We have seek a direction which gather urban sources and at least one industrial source sensitive to evaporative phenomena. The wind directions 30° and 40°, covering the urban area and an oil refinery, was an excellent example. But, very few data were available because of the low frequency of these wind directions. So the samples corresponding to the 50-60° wind sector were selected, this sector covers a part of the urban area and several small hydrocarbon storage areas. Monthly averages were calculated and 12 samples were obtain, one by month.

12 CMB modellings were conducted and results expressed in mass percent (relative contribution) are presented on Figure 2. The R^2 performance parameter varied from 0.82 to 0.93. Figure 2 highlights a summer decrease of the vehicle exhaust source contribution: from 55 % in winter down to 30 % in summer. This decrease is due to the increase of relative contribution of hydrocarbon storage source, growing in summer with the temperature. Relative contribution of hydrocarbon storage source varies from 0 % in January of February,

© 2008 Tous droits réservés.

up to 20 % en July. Indeed, emissions of a hydrocarbon storage are linked with ambient temperature. The fuel evaporation source does not present any seasonal variation of its contribution, whereas it is supposed to be sensitive to temperature. This profile presents maybe too much collinearity with the vehicle exhaust one and does not permit a good distribution of these 2 sources in this case.

5.3. Evolution of source contributions with wind directions :

Concerning this analysis, 36 average samples corresponding to the 36 wind directions were the subject of a modelling. Results are given on Figure 3.
First, 2 sectors are exclusively composed of urban sources: 60-110° and 140-270°. The vehicle exhaust source is majority in these 2 sectors with contributions around 45-55 %. The contribution of natural gas leakages is around 20-30 %, whereas fuel evaporation contribution is nearly 17 %. For these 2 sectors, no variation of urban source contribution can be observed. Nevertheless concentrations are higher in the first sector (60-100°) than in the second one (140-270°). This could be attribute to the urban density and the traffic network that directly influence emission amount.
Then, several sectors present a contribution of industrial sources: 0°, 30-40°, 280-310° and 120-130°. Except the last one, all of them have been highlight by the analysis thanks to rose diagrams (Badol, 2006b). Contributions of industrial sources in these sectors is higher than 60 % and reach 80 % for the sector 280-310°, which corresponds to the high density industrial area.

5.4. Characterization of pollution in Dunkerque :

For the 53 VOC measured

The univariate and bivariate analyses have permit to show that wind direction plays an important role in the measured concentrations at the receptor site. Consequently wind frequency should be taken into account in the characterization of pollution in Dunkerque. So, the source contribution determined for each wind direction in § 5.3 have been multiply by the wind frequency associated to the wind direction. Then, a contribution a each source to ambient concentrations measured over the year has been established. Results are given on Figure 4.
All over the year and taking into account the wind frequency the source with the most important contribution is vehicle exhaust with more than 40 %, followed by gas natural source with 23 %, fuel evaporation with 13 % and solvent use with 5 %. Lubricant refinery,

© 2008 Tous droits réservés.

metallurgy, oil refinery and surface treatment represent each one around 3 % of the ambient concentrations. Contributions of the other sources (hydrocarbon storage, hydrocarbon cracking, heating) do not exceed 2 %. Consequently, we can conclude that the contribution of industrial sources is less than 20 % whereas vehicle exhaust contribution is superior to 40 %.

Nevertheless, it should be noticed that for some particular wind directions, as 320° (Figure 4), industrial source contribution can reach 70 %. For this wind direction oil refinery source represents more than 40 % of the ambient VOC concentrations, the second most important source is hydrocarbon storage with 19 % of the ambient concentrations, the third one is hydrocarbon storage with 15 %. After, 3 urban sources, gas natural, vehicle exhaust and fuel evaporation represent respectively 11 %, 8 % and 6 % of the ambient concentrations.

The VOC behaviour in this urban area influenced by industrial emissions has been well characterized. Only the evolution of source contribution with season was not totally investigated. Indeed, problems of colinearity have lead to study this seasonal evolution (§ 5.2) through the small industrial area (50-60°) instead of the large industrial area at north-north-west of the receptor site, which is the most important in terms of VOC quantity emitted (§ 5.3). Consequently we decided to complete the characterization of VOC behaviour in Dunkerque thanks to another method (Borbon, 2003) which permits an assessment of source contribution. But, this method can only be apply to single compound. Octane, present in industrial sources and sensitive to ambient temperature has been chosen as example.

Through octane's behaviour

The method is based on the knowledge of the vehicle-exhaust emission ratio determined in a previous study (Badol, 2006b) and inspired by Borbon et al. (2003). It consists in multiplying the traffic-exhaust ratio for a compound i by the ambient concentrations of acetylene to calculate the concentrations of hydrocarbon i due to traffic exhaust (i.e. modelled traffic concentrations of compound i).

$$[acetylene]_{ambient} \times ratio_{(i/acetylene)} = [NMHC_{i-traffic}]_{modelled} \qquad \text{(eq. 2)}$$

Then the modelled traffic concentrations of the compound i (due to traffic exhaust) is compared to ambient concentration measured for the compound i at the same time, and the contribution of traffic exhaust in ambient levels for the compound i is deducted. The complement to 100 % will be called the non-traffic exhaust contribution. The excellent knowledge of our study area (Badol, 2006a) will permit to attribute different sources to this non-traffic exhaust contribution. Figure 5 presents the evolution of the non-traffic exhaust contribution of octane with the wind direction. 2 lines are represented, one is calculated from

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

summer data (June, July and August), the other from the winter data (December, January and February).

Concerning the urban area (80-270°) and the winter period; none significant source except vehicle exhaust have been highlight since the non-traffic exhaust contribution is around zero. On the opposite this contribution reaches 40-60 % in summer. We can deduct that it is due to the evaporative fraction linked to solvent use and gasoline evaporation. Indeed, these sources are sensitive to temperature and are present in the urban area (80-270°).

Then, for the 300-330° wind directions, contributions of non-traffic exhaust are important, more than 80 % and do not differ a lot between summer and winter. Thanks to the knowledge of the study area (Badol, 2006a), this important contribution of non-traffic exhaust is has been attributed to industrial emissions. More precisely, these industrial emissions are probably due to processes that not involved evaporative phenomena, because winter and summer data give the same results. Indeed, the localization of major VOC sources has shown the presence of a large hydrocarbon carking plant.

Finally, for the winds coming from 40-50°, contributions of non-traffic exhaust are also important, but present a significant seasonal difference with 55 % in winter and 90 % in summer. The sources localisation has revealed the presence of a hydrocarbon storage in this wind sector, so a industrial source permit to explain this important non-traffic exhaust contribution. Moreover, the nature of this source justifies the difference between the winter and summer contribution. Indeed, hydrocarbon storage is a source type with an important evaporative fraction.

Conclusion

In a first publication (Badol, 2006a), we widely exposed the development of a data set in the way to characterize VOC behaviour in an urban area influenced by industrial emissions. In a second publication (Badol, 2006b), a qualitative data analysis of the data set has been proposed. Several graphical methods have been used to highlight the influence of the different sources to ambient VOC concentrations at different time scales. The last part of this global study has consisted to determine the contribution of different sources in VOC ambient levels.

So, this study starts with the reminding of the equation involved in the CMB model, the different CMB inputs (ambient VOC data, source profiles) and outputs (source contributions, uncertainties, performance parameters) have been mentioned. Then, the implementation of the model has been discussed through the selection of source profiles and the selection of fitting species.

© 2008 Tous droits réservés.

Finally, results of CMB modellings on Dunkerque area have been exposed. (1) The daily evolution of source contributions for urban wind sector showed that the vehicle exhaust source contribution varies between 40 and 55 % and its increase at traffic rush hours is hardly perceptible. (2) The seasonal evolution of contribution has been studied in a wind sector including a hydrocarbon storage area. The relative contribution of vehicle exhaust varies from 55 % in winter down to 30 % in winter. This decrease is due to the increase of relative contribution of hydrocarbon storage source growing up to 20 % in summer. (3) The evolution of source contributions with wind directions has confirmed that in the urban wind sectors the contribution of vehicle exhaust dominate with around 45-55 %. For the other wind sectors that include some industrial plants, the contribution of industrial sources is around 60 % and could reach 80 % for the sector 280-310°, which corresponds to the high density industrial area. (4) The pollution in Dunkerque has been globally characterized taking into account the frequency of wind directions and contributions of sources in each wind direction. It has been concluded that contribution of industrial sources is less than 20 % whereas vehicle exhaust contribution is superior to 40 %.

To complete the CMB modellings concerning the seasonal evolution another analysis has been done with a different methodology to show seasonal evolution of contribution in the case of industrial areas. The study has been carried out through octane. It has been shown that contributions of some industrial source present a seasonal variation: hydrocarbon storages, whereas the contributions of some other industrial sources do not vary with the season: hydrocarbon cracking.

References

Anderson M.J., Daly E.P., Miller S.L., Milford J.B., 2002, Source apportionment of exposures to volatile organic compounds: II- Application of receptor models to TEAM study area, Atmospheric Environment, 36, 3643-3658.

Badol C., Locoge N., Gallo J.C., (2006a), Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions, Part I: Study area description, source profile establishment and data set acquisition, submitted as companion manuscript.

Badol C., Locoge N., Gallo J.C., (2006b), Using a source-receptor approach to characterize VOC behaviour in a French urban area influenced by industrial emissions, Part II : Qualitative data analysis in the way to show the influence of multiple sources on VOC ambient concentrations, submitted as companion manuscript.

Buzcu B., Fraser M.P., 2006, Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX, Atmospheric Environment, 40, 2385-2400.

© 2008 Tous droits réservés.

Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M. et Galloo, J. C. (2003). "Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air - Part II: source apportionment", Atmospheric Environment 37, 4065-4076.

Fujita, E. M., Watson, J. G., Chow, J. C. et Lu, Z. (1994). "Validation of the chemical mass balance receptor model applied to hydrocarbon source apportionment in the southern California air quality study", Environ. Sci. Technol. 28, 1633-1649.

Fujita, E. M., Watson, J. G., Chow, J. C. et Magliano, K. L. (1995). "Receptor model and emissions inventory source apportionments of non-methane organic gases in California's San Joaquin Valley and San Fransisco bay area", Atmospheric Environment 29 (21), 3019-3035.

Fujita, E. M. (2001). "Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study", The Science of the Total Environment 276, 171-184.

Fujita E.M., Campbell D.E., Zielinska B. et al.; Diurnal and weekday variations in the source contributions of ozone precursors in California's South coast air basin. Journal of Air and Waste Management Association, 53, pp. 844-863, 2003.

Hellén, H., Hakola, H. et Laurila, T. (2003). "Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60°N, 25°E) using chemical mass balance and Unmix multivariate receptor models", Atmospheric Environment 37, 1413-1424.

Hellen H., Hakola H., Pirjola L.L. et al.; Ambient air concentrations, source profiles, and source apportionment of 71 different C2-C10 Volatile Organic Compounds in urban and residential areas of Finland. Environmental Science and Technology, 40, pp.103-108, 2006.

Hopke, P. K. (1991). Chemical Mass Balance, in Receptor modeling for air quality management, Ed P. Hopke, Amsterdam, Elsevier Science Publishers BV, p83-116.

Jorquera H., Rappenglück B.; Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile. Atmospheric Environment, 38, pp. 4243-4263, 2004.

Lai C.H., Chen K.S., Ho Y.T., Peng Y.P., Chou Y.M.; Receptor modelling of source contributions to atmospheric hydrocarbons in urban Kaohsiung, Taiwan. Atmospheric Environment, 39, pp. 4543-4559, 2005.

Mukund, R., Kelly, T. J. et Spicer, C. W. (1996). "Source Attribution of Ambient Toxic and other VOCs in Columbus, Ohio", Atmospheric Environment 30 (20), 3457-3470.

Srivastava A., Sengupta B., Dutta S.A., 2005, Source apportionment of ambient VOCs in Delhy City, Atmospheric environment, 343, 207-220.

Vega, E., Mugica, V., Carmaona, R. et Valencia, E. (2000). "Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the Chemical Mass Balance receptor model", Atmospheric Environment 34, 4121-4129.

Watson, J. G., Cooper, J. A. et Huntzicker, J. (1984). "The effective variance weighting for the least squares calculations applied to the mass balance receptor model", Atmospheric Environment 18, 1347-1355.

© 2008 Tous droits réservés.

Watson, J. G., Chow, J. C. et T.G., P. (1991). Chemical Mass Balance, in Receptor modeling for air quality management , Ed P. K. Hopke. 7ème ed, p 83-112.

Watson, J. G. et. al. (1998). CMB 8 User's manual. Report EPA-454/R-01-XXX.

Watson, J. W., Chow, J. C. et Fujita, E. M. (2001). "Review of Volatile Organic Compounds Source Apportionment by Chemical Mass Balance", Atmospheric Environment, 35, 1567-1584.

© 2008 Tous droits réservés.

Tables and figures

Table 1 :Source codes

Industrial sources		Urban sources	
code	*source*	*code*	*source*
METAL	*Metallurgy*	**VEH_EX**	*Vehicle exhaust*
HYD_CRA	*Hydrocarbon cracking*	***G_EVAP***	*Gasoline evaporation*
OIL_REF	*Oil refinery*	***GAS_NAT***	*Natural gas leakages*
HYD_STO	*Hydrocarbon storage*	***BIOG***	*Biogenic emssions*
LUB_STO	*Lubricant storage*	***SOL_USE***	*Solvent use*
LUB_REF	*Lubricant refinery*	***HEAT***	*Urban heating*
SURF_TR	*Surface treatment*		

Table 2 : Fitting species

compounds	fitting species	compounds	fitting species
ethane	*	n-hexane	*
ethene	*	methylcyclopentene	
propane	*	benzene	*
propene	*	cyclohexane	*
acetylene	*	2-methylhexane	
i-butane	*	3-methylhexane	
n-butane	*	trichloroethene	
trans-2-butene		i-octane	
1-butene	*	n-heptane	*
i-butene		methylcyclohexane	
cis-2-butene		2,3,4-trimethylpentane	
i-pentane	*	toluene	*
n-pentane	*	2-methylheptane	
1,3-butadiene		n-octane	
3-methyl-1-butene		tetrachloroethene	
trans-2-pentene		ethylbenzene	*
2-methyl-1-butene		m,p-xylene	*
1-pentene		styrene	
cis-2-pentene		o-xylene	*
2,2-dimethylbutane		n-nonane	
isoprene	*	1,3-ethyltoluene	
cyclopentene		1,4-ethyltoluene	
2,3-dimethylbutane		1,3,5-trimethyl benzene	
2-methylpentane		1,2,4-trimethyl benzene	*
3-methylpentane		n-decane	*
1-hexene		1,2,3-trimethyl benzene	

© 2008 Tous droits réservés.

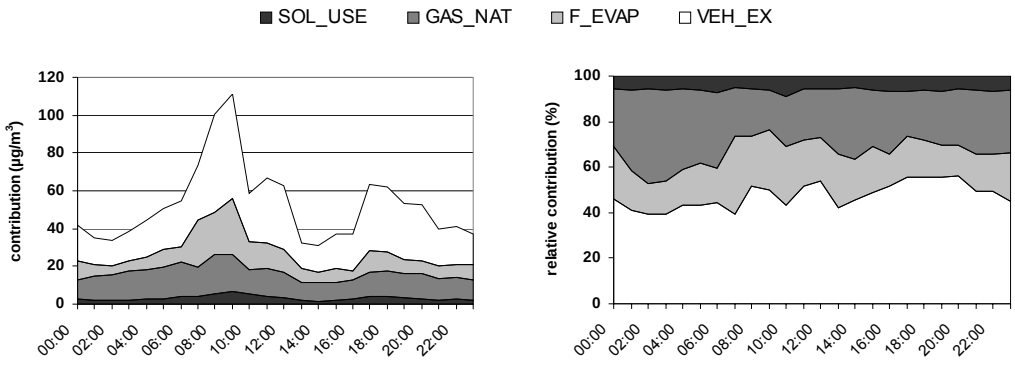


Figure 1 : Daily evolution of source contributions

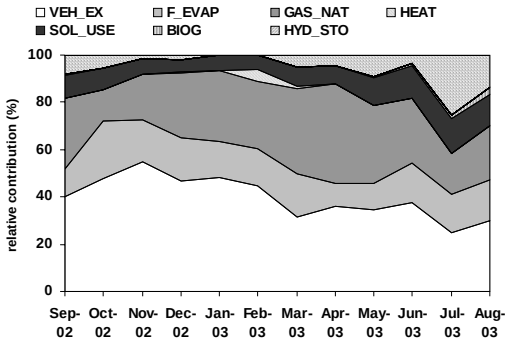


Figure 2 : Seasonal evolution of source contributions

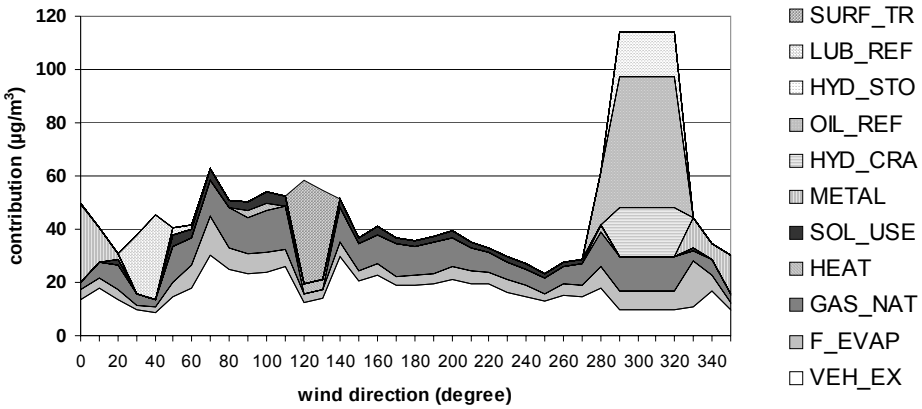


Figure 3 : Evolution of source contributions with wind directions

© 2008 Tous droits réservés.

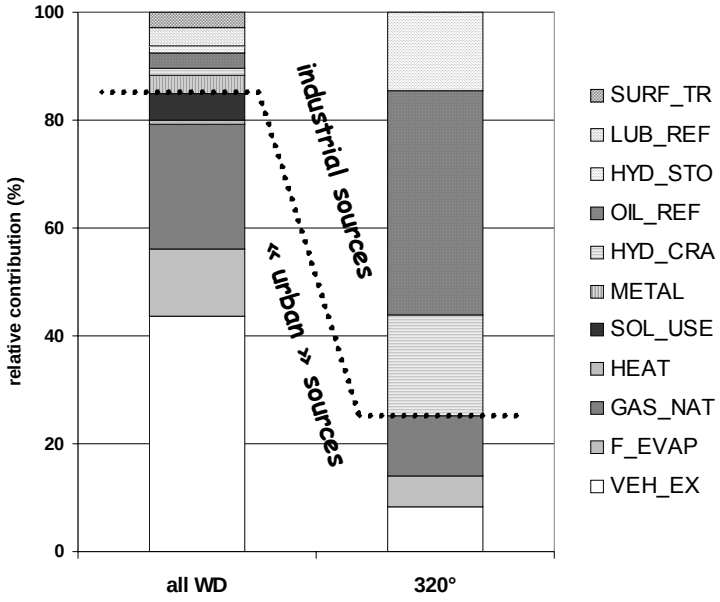


Figure 4 : Characterization of pollution in Dunkerque

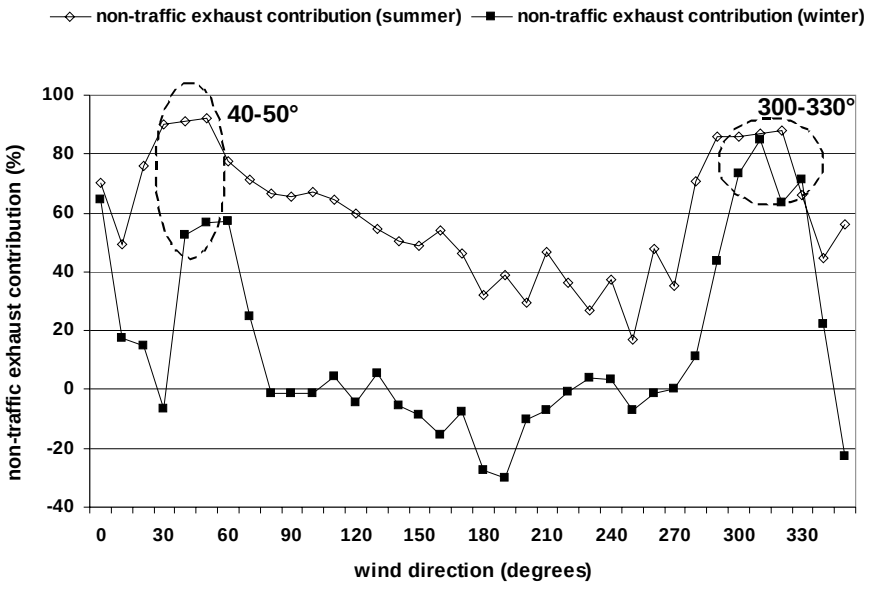


Figure 5 : Evolution with the wind direction
of non-traffic exhaust contribution for octane in summer and winter

© 2008 Tous droits réservés.

V. CONCLUSION ET PERSPECTIVES

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Mes travaux de recherche menés au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai se sont focalisés sur une famille de composés impliqués dans le phénomène de la pollution photochimique : les Composés Organiques Volatils.

Les premières années de mes travaux ont été consacrées au développement de méthodes de prélèvement et d'analyse des COV avec comme préoccupations essentielles : le souci d'applicabilité aisée des techniques développées initialement au laboratoire sur le terrain, la validation de chacune des étapes d'échantillonnage et d'analyse mises en œuvre afin de s'assurer de la qualité des données recueillies et en dernier lieu le développement de procédures d'assurance qualité et de contrôle qualité sur l'ensemble du territoire français. Les bases de données constituées à la suite de plusieurs années de mesure dans des cadres de recherche différents (LCSQA, programme MERA, CPER Nord-Pas de Calais, Programme national de surveillance des précurseurs d'ozone) ont permis à travers le développement d'analyses statistiques des données et de modélisation sources-récepteur, de faire évoluer nos connaissances et en particulier de caractériser la pollution par les COV d'atmosphères urbaines et péri-urbaines.

✱ Le premier axe de recherche, orienté sur la métrologie des COV a conduit au développement d'une technique d'analyse et de plusieurs systèmes de prélèvement afin de permettre de renseigner les concentrations en COV sur les dimensions temporelles mais aussi spatiales.

Le développement d'une chaîne de mesure horaire, automatique et continue, adaptée à la mesure des COV de C_2 à C_9 a constitué la première partie de ce travail. La mise place de cette chaîne de mesure s'est déroulée en trois étapes : l'optimisation des conditions d'échantillonnage, le développement d'un système chromatographique bidimensionnel permettant, en une seule injection, l'analyse complète de la gamme de COV ciblée, la mise en place d'une étape de contrôle et de validation indispensable pour assurer la fiabilité des données de concentration collectées et par là même des résultats des traitements statistiques ultérieurs.

Le développement de techniques d'échantillonnage applicables sur le terrain a ensuite fait l'objet de toute notre attention en commençant par les canisters et les dispositifs de prélèvement associés à ceux-ci. Ces dispositifs permettent d'échantillonner l'air dans sa globalité sur le terrain sans altération de l'échantillon et l'analyse des COV peut ensuite être effectuée en différé au laboratoire. Les études réalisées ont permis de s'assurer de l'inertie des dispositifs d'échantillonnage associés au canister et ont conduit à son utilisation dans plusieurs cadres. Dans un second temps, des travaux ont porté sur l'utilisation de dispositifs d'échantillonnage passifs tels que les tubes à diffusion pour l'évaluation des concentrations en COV dans l'air ambiant. En effet, cette technique, simple de mise en œuvre et peu

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

coûteuse, permet de multiplier le nombre de points de mesure et ainsi d'accéder à la dimension spatiale de variation des concentrations. Les travaux menés ont porté en particulier sur la qualification du tube Radiello pour la mesure des BTEX dans l'air ambiant.

Sur le plan analytique bien qu'un travail conséquent ait été réalisé pour une large famille de composés que sont les hydrocarbures non méthaniques et aussi les composés organo-halogénés (Tomas et al., 2004) il convient, afin de comprendre au mieux la composition chimique en COV en phase gazeuse, d'élargir la gamme des composés mesurés. Ainsi, il reste une méconnaissance encore relativement grande pour les classes de COV dont la particularité est de posséder un ou plusieurs hétéroatomes (oxygène, azote, soufre). Une des raisons à cela tient aux difficultés analytiques rencontrées pour leur mesure et qui sont liées à leurs propriétés physico-chimiques : réactivité plus importante, polarité et solubilité dans l'eau. Or des études récentes (Na et al., 2001a ; Lee et al., 2002 ; Chang et al., 2004) montrent que dans l'environnement de sites industriels, certains composés appartenant à des familles de COV encore peu mesurés dans l'air, comme les espèces oxygénées, présentent des niveaux de concentration significatifs (plusieurs ppb) et qu'à proximité de complexes pétrochimiques, les COV oxygénés (alcools, éthers et esters) représentent le groupe d'hydrocarbures le plus abondant devant les alcanes, les hydrocarbures aromatiques monocycliques et les alcènes. Ainsi, dans la continuité du travail qui a été initié dans le cadre du CPER Nord-Pas de Calais, en particulier sur le site atelier de Grande Synthe, une étude est lancée dans le cadre du programme IRENI (Institut de Recherche en Environnement Industriel) afin de développer la mesure des composés oxygénés. L'objectif de cette étude est d'une part de permettre la mesure de ces composés comprenant plusieurs familles (éthers, esthers, aldéhydes mais aussi alcools) en mode on-line de manière à pouvoir suivre leur dynamique d'évolution temporelle mais aussi pour quelques composés particulièrement présents sur l'aire d'étude de développer la mesure à l'aide d'échantillonneurs passifs adaptés de manière à renseigner la dimension spatiale d'évolution des concentrations.

Un second volet qui est en cours de développement au laboratoire porte sur plusieurs familles de composés à l'origine de nuisances olfactives. Ces nuisances sont aujourd'hui le plus souvent quantifiées en Unité d'Odeur à l'aide de la mise en place de jurys de nez. Cette méthode de détermination bien que particulièrement représentative de la gêne ressentie par les riverains d'une nuisance ne permet pas une réelle comparaison entre les mesures réalisées sur différents sites. De plus, il n'existe pas de comparaison possible avec d'autre unités de concentrations qui sont généralement utilisées tels que la ppb ou le $\mu g/m^3$. Ainsi, une étude visant à l'élaboration d'une méthode d'échantillonnage et d'analyse physico-chimique des composés organiques volatils odorants est financée depuis septembre 2005

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

par l'ADEME. L'objectif est d'identifier les molécules responsables du caractère odorant d'un échantillon de gaz et de déterminer leur concentration. Il nous reste à résoudre quelques difficultés analytiques pour tester la faisabilité de l'utilisation des canisters comme technique d'échantillonnage sur le terrain.

✱ Le second axe de recherche, orienté sur le comportement des COV dans l'atmosphère, a permis d'améliorer nos connaissances aussi bien en termes de teneurs que de variabilité de ces teneurs et de liens entre ces teneurs ambiantes et les sources qui en sont à l'origine. Ainsi, les bases de donnée constituées ont permis, à travers des travaux de thèse en particulier, d'acquérir une meilleure compréhension du comportement spatio-temporel des COV en particulier en lien avec les sources émettrices. Compte tenu de la diversité des sites étudiés, des approches spécifiques en matière d'analyse de données ont été nécessaires.

Les traitements mis en œuvre dans ce travail combinent des outils complémentaires descriptifs (séries chronologiques, roses de pollution) ou plus complexes (Analyse Graphique des Rapports, Analyses en Composantes Principales) qui sont aujourd'hui opérationnels, modulables et transposables à d'autres aires d'étude. Ainsi, au travers du déploiement d'une variété d'outils il a été possible de réaliser un bilan qualitatif des différentes sources à l'origine des concentrations ambiantes de COV et d'établir leurs échelles de variation temporelles et spatiales.

Le développement d'un modèle de régression linéaire simple a ensuite permis d'avoir accès à l'aspect quantitatif des sources d'émission aux teneurs ambiantes, il a aussi été possible de quantifier de manière individuelle, composé par composé, la contribution de la source gaz d'échappement automobile aux teneurs ambiantes tant dans son évolution temporelle que spatiale. Les attributions des sources complémentaires à l'échappement automobile reste à l'appréciation de l'utilisateur au travers notamment de sa connaissance précise de l'aire d'étude d'où l'approche qualitative préalable indispensable.

La mise en œuvre du modèle CMB a permis de quantifier la contribution de toutes les sources et non plus seulement celles qui ont un traceur bien identifié, comme l'échappement automobile. Cette quantification, réalisée en considérant les concentrations globales en COV, nécessite la connaissance des profils d'émissions des différentes sources susceptibles d'influencer les teneurs sur l'aire d'étude. Au travers de l'application de ce modèle, un bilan quantitatif général des contributions peut être obtenu à moyen terme sur l'ensemble des sites équipés d'analyseurs de COV, permettant par ailleurs la confrontation des résultats et leur validation, mais aussi leur élargissement à d'autres sources en tenant compte des spécificités locales.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Les traitements de type *sources-récepteurs* constituent une approche efficace pour la caractérisation des sources des composés organiques précurseurs de l'ozone. Ils permettent d'aboutir, d'une part, à une meilleure connaissance de la nature des sources (origine, composition) et, d'autre part, d'évaluer leurs principales caractéristiques d'évolution sur différentes bases d'espace et de temps, généralement pas accessibles au travers des inventaires d'émissions.

En termes de résultats chiffrés, la prédominance des émissions de gaz d'échappement automobile a été confirmée. Cependant, une connaissance approfondie des sources, ciblée sur la seule connaissance de la source transport, n'est aujourd'hui plus adaptée compte tenu de la diminution sensible de l'importance de cette source. Généralement, l'évaluation des quantités effectivement émises par les sources reste l'apanage des exercices d'inventaire. L'approche développée ici permet de déterminer les contributions des différentes sources à l'origine des teneurs ambiantes, qu'il est possible de confronter aux résultats de ces inventaires. Ceci montre l'utilité de la mise en œuvre d'approches multiples mais complémentaires dans le souci d'une meilleure compréhension des implications des sources dans les mécanismes photochimiques et d'orientation des politiques de contrôle des émissions vers la réglementation des émissions prépondérantes.

Au final, il apparaît important de compléter les travaux déjà réalisés sur l'évaluation des contributions des différentes sources aux teneurs ambiantes. Ces travaux ont plusieurs objectifs :

- compléter les évaluations des contributions des différentes sources sur les différents sites étudiés d'une part afin d'évaluer la variabilité des contributions de ces différentes sources selon le site étudié et d'autre part au travers de la confrontation des résultats fournis par différents modèles pour améliorer la justesse des diverses contributions (Junninen et al., 2005). Ce type de comparaison commence à être conduit sur des données urbaines de COV (Hellen et al., 2003 ; Jorquera et al., 2004 ; Buzcu et al., 2006) en particulier en comparant les résultats obtenus à l'aide des modèles UNMIX et PMF et permet d'apporter des éléments d'information particulièrement intéressants en affinant généralement les paramètres de modélisation.
- confronter les résultats des modélisations aux résultats issus des inventaires d'émission. En effet, ces inventaires constituent à ce jour une partie des données d'entrée des différents modèles photochimiques utilisés. Néanmoins, pour la France, une enquête du CITEPA (Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique) sur les substances couvertes par les inventaires (Rivière,

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

2000) met en évidence la faible prise en compte de la spéciation des COV. En effet, de manière générale, seule la quantification par grand secteur d'activité et pour la totalité des COV émis est considérée. Plus récemment, une prise en compte de la spéciation des COV est apparue permettant ainsi de prendre en compte l'impact potentiellement différent des COV selon la nature des espèces émises et par là même leur réactivité en termes de formation d'ozone, d'effets sur la santé ou les écosystèmes. Néanmoins cette démarche a ses limites ; en particulier compte tenu du fait que des profils d'émission provenant des sources bibliographiques internationales sont amenées à être utilisés et il paraît légitime de s'interroger sur leur transposition à la situation française. Dans ce domaine particulier, un Inventaire National Spatialisé (INS) est en cours d'élaboration pour pallier ce manque de données. Il apparaît donc particulièrement judicieux de confronter les résultats issus de deux approches différentes. Compte tenu de sa complexité, cette étude a été rarement abordée. En effet, les quelques publications décrivant cette comparaison ont commencé à montrer les difficultés de l'exercice (Kourtidis et al., 1999 ; Slemr et al., 2002b ; Kühlwein et al., 2002 ; Guo et al., 2004b).

En termes d'étude du comportement des polluants dans l'atmosphère, une étude débute dans le cadre du programme IRENI (Institut de Recherche en Environnement Industriel) afin d'analyser les phénomènes de pollution observés sur l'agglomération dunkerquoise. L'objectif est d'établir les relations entre la pollution de l'air dans une région industrielle et urbanisée et la dynamique atmosphérique de la basse troposphère. Une approche expérimentale visant à analyser la distribution spatio-temporelle des polluants en lien avec la dynamique atmosphérique va être développée. Les conditions d'apparition d'épisodes de pollution seront étudiées en s'appuyant sur les grandeurs météorologiques et sur les teneurs en polluants. Il s'agit de définir expérimentalement une typologie des situations atmosphériques pouvant mener à des épisodes de pollution significatifs. L'objectif de cette démarche est d'extraire les propriétés physiques des évènements de pollution utiles à terme à la prévision de leur occurrence.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

© 2008 Tous droits réservés.
http://www.univ-lille1.fr/bustl

Références bibliographiques

© 2008 Tous droits réservés.

© 2008 Tous droits réservés.

Anderson M.J., Daly E.P.; Miller S.L. et al.; Source apportionment of exposures to volatile organic compounds : II. Application of receptor models to TEAM study data. Atmospheric Environment**,** vol. 36, pp. 3643-3658, 2002.

Angiuli L., Bruno P., Caputi M. et al.; Radial passive samplers for air quality monitoring in field comparison with BTEX automatic analyser preliminary results. Fresenius Environmental Bulletin 12(10), pp. 1167-1171, 2003.

Apel E.C., Calvert J.G., Gilpin T.M., Fehsenfeld F.C. et al.; The Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): task 3. Journal of Geophysical Research 104 (D21), 26.069-26.086, 1999.

Apel E.C., Calvert J.G. et Gilpin T.M. et al.; Nonmethane Hydrocarbon Intercomparison Experiment (NOMHICE): task 4, ambient air. Journal of Geophysical Research, 108 (D09), 19.1-19.19, 2003.

Arriaga-Colina J.L., West J.JJ, Sosa G. et al.; Measurements of VOCs in Mexico City (1992-2001) and evaluation of VOCs and CO in the emissions inventory. Atmospheric Environment**,** vol. 38, pp. 2523-2533, 2004.

Badol C., Borbon A., Locoge N., Léonardis T., Galloo J.C.; An automated monitoring system for VOC precursors in ambient air : development, implementation and data analysis. Analytical and Bioanalytical Chemistry, vol. 378, pp. 1815-1824, 2004a.

Badol C., Locoge N., Galloo J.C; The VOC in an urban area influenced by industrial emissions : characterization of their multi-origin and source contribution. Air Pollution XII Conference, Rhodes, Greece, 30 June-2 July 2004b.

Badol C.; Caractérisation des Composés Organiques Volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle : de l'identification à la contributions des sources. Thèse de doctorat présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 270p., 2005.

Batterman S.A., Zhang G.Z.,Baumann M.; Analysis and stability of aldehydes and terpenes in electropolished canisters. Atmospheric Environment, vol. 32, pp.1647-1655, 1998.

Barletta B., Meinardi S., Simpson I.J. et al.; Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan., Atmospheric Environment, vol. 36, pp.3429-3443, 2002.

Bloemen H.J.Th. et Burn J.; Chemistry and analysis of volatile organic compounds in the environment. Blakie Academic & Professional, an imprint of Chapman & Hall, 1993.

Borbon A., Veillerot M., Locoge N, Galloo J.C. ; Guillermo R.; An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban sampling location. Atmospheric Environment**,** vol. 35(22), pp. 3749-3760, 2001.

Borbon A., Locoge N, Veillerot M., Galloo J.C., Guillermo R. ; Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere : overview of the main sources. The Science of the Total Environment, vol.292(3), pp.177-191, 2002a.

Borbon A. ; Le comportement des Hydrocarbures Non-Méthaniques en zone urbaine : identification et contributions des sources. Thèse de doctorat présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002b.

Borbon A., Fontaine H, Locoge N., Veillerot M., Galloo J.C. ; Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air — Part I: source identification. Atmospheric Environment, vol. 37, pp. 4051-4064, 2003a.

Borbon A., Fontaine H, Locoge N., Veillerot M., Galloo J.C. ; Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air — Part II: source apportionment. Atmospheric Environment, vol. 37, pp. 4065-4076, 2003b.

© 2008 Tous droits réservés.

Borbon A., Locoge N., Galloo J.C.; On-line monitoring of ambient NMHC ozone precursors : the French experience. International conference QA/QC in the field of emission and air quality measurements, Praha, Czech Republic, 21-23 May 2003c.

Borbon A., Coddeville P.; Comportement des COV en zone rurale. Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport final MERA Mai 2003, pp.115-147, 2003d.

Borbon A., Coddeville P., Locoge N., Galloo J.C. ; Caracterising sources and sinks of rural VOC in eastern France. Chemosphere**,** vol. 57, pp. 931-942, 2004.

Borbon A., Badol C., Locoge N.; Développement d'une méthodologie source récepteurs pour la caractérisation des COV dans l'air ambiant. Pollution atmosphérique, sous presse

Boudries H., Toupance G. et Dutot A.L.; Seasonal variation of the atmospheric nonmethane hydrocarbons on the western coast of Brittany, France. Atmospheric Environment, 28, pp. 1095-1112, 1994.

Brocco D., Fratarcangeli R., Lepore L. et al.; Determination of aromatic hydrocarbons in urban air of Rome. Atmospheric Environment, 31, pp. 557-566, 1997.

Brown V.M., Crump D.R., Gardiner D.; Measurement of volatile organic compounds in indoor air by a passive technique. Environmental Technology, 13, pp. 367-375, 1992.

Brown V.M., Crump D.R.; Diffusive sampling of volatile organic compounds in ambient air. Environmental Monitoring and Assessment, 52 (1-2), pp. 43-55, 1998.

Bruno P., Caputi M., Caselli M. et al.; Reliability of a BTEX radial diffusive sampler for thermal desorption : field measurements. Atmospheric Environment, 39, pp. 1347-1355, 2005.

Buzcu B., Fraser M.P. ; Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX. Atmospheric Environment, 40, pp. 2385-2400, 2006.

CCFA, Comité des Constructeurs Français d'Automobiles, www.ccfa.fr, rubrique : faits et chiffres/ France/ l'usage de l'automobile.

Cetin E., Odabasi M., Seyfioglu R.; Ambient volatile organic compound (VOC) concentrations around a petrochemical complex and a petroleum refinery. The Science of the Total Environment, vol. 312, pp. 103-112, 2003.

Chan L.Y., Chu K.W., Zou S.C. et al. ; Characteristics of nonmethane hydrocarbons (NMHCs) in industrial, industrial-urban, and industrial sub-urban atmospheres of the Pearl River Delta (PRD) region of south China. Journal of Geophysical Research,111, D 11304, 2006.

Chang C.C., Lo S.J., Lo J.G. et al. ; Analysis of methyl tert-butyl ether in the atmosphere and implications as an exclusive indicator of automobile exhaust. Atmospheric Environment, 37, pp. 4747-4755, 2004.

Cheng L., Fu L., Angle R.P. et al.; Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta. Atmospheric Environment, 31, pp. 239-246, 1997.

Choi Y.J., Ehrman S.H.; Investigation of sources of volatile organic carbon in the Baltimore area using highly time-resolved measurements. Atmospheric Environment, 38, pp. 775-791, 2004.

Christensen C.S., Skov H. et Palmgren F.; C_5-C_8 non-methane hydrocarbon measurements in Copenhagen : concentrations, sources and emission estimates. The Science of the Total Environment, 236, pp. 163-171, 1999.

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

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Curren K.C., Dann T.F., Wang D.K., Ambient air 1,3-butadiene Concentrations in Canada (1995-2003): seasonal, day of week variations, trends, and source influences. Atmospheric Environment, 40, pp. 170-181, 2006.

Denis I., Locoge N., Coddeville P. et al.; Mesure des composés organiques en zone rurale : Evaluation d'un système de prélèvement automatique (AVOCS). Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport MERA Octobre 2000, pp.45-75, 2000.

De Saeger E., Gerboles M., Peyrissat M.; La surveillance du dioxyde d'azote à Madrid au moyen d'échantillonneurs passifs. Evaluation critique de la conception du réseau. Rapport de la commission européenne, EUR 14175, 60p., 1991.

Derwent R.G.; Sources, distributions, and fates of VOCs in the atmosphere. Volatile Organic Compounds in the atmosphere, Ed. R.E. Hester & R.M. Harrison, Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry, pp. 1-15, 1995a.

Derwent R.G., Middleton D.R., Field R.A. et al. ; Analysis and interpretation of air quality data from an urban roadside location in central London over the period from July 1991 to July 1992. Atmospheric Environment, 29, pp. 923-946, 1995b.

Derwent R.G., Davies T.J., Delaney M. et al. ; Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C_2-C_8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. Atmospheric Environment, 34, pp. 297-312, 2000.

Dewulf J. and Van Langenhove H. ; Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters : a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of field measurements. Journal of Chromatography A, 843 (1-2), pp. 163-177, 1999.

Ding W.H., Wang J.L. ; Spatial concentration profiles of C_2-C_6 hydrocarbons in the atmosphere of Tapei metropolitan area, 37, 6, pp1187-1195, 1998.

Directive Européenne 2002/3/CE, relative à l'ozone dans l'air ambiant, Journal officiel des Communautés européennes, L67/14-L67/30, 2002.

Dollard G.J., Davies T.J., Jones B.M.R et al.; The UK hydrocarbon monitoring network. Volatile organic compounds in the atmosphere, Ed. Hester R.E. & Harrison R.M., Cambridge, UK, The Royal Society of Chemistry, pp. 37-50, 1995.

Durana N., Navazo M., Gomez M.C., Alonso L. et al.; Long term hourly measurement of 62 non-methane hydrocarbons in an urban area : Main results and contribution of non-traffic sources. Atmospheric Environment, 40, pp. 2860-2872, 2006.

Fernandez-Villarrenaga V., Lopez-Mahia P., Muniategui-Lorenzo S.; C1 to C9 volatile organic compound measurements in urban air. Science of the Total Environment, vol.334-335, pp.167-176, 2004.

Field R.A., Goldstone M.E., Lester J.N. et al. ; The variation of volatile organic compound concentrations in Central London during the period of July 1991 to September 1992. Environmental Technology, 15, pp. 931-944, 1994.

Flandrin Y. ; Mesure des émissions automobiles de composés organiques volatils et de dérivés carbonylés, application à la modélisation eulérienne de la pollution atmosphérique. Thèse de doctorat présentée à l'Université des Sciences et Techniques de Lille, 203 p., 2002.

Fontaine H. ; Les Composés Organiques Volatils dans les gaz d'échappement des automobiles: établissement de profils d'émission représentatifs de différentes conditions de conduite. Thèse de doctorat présentée à l'Université de Technologies de Compiègne, 273 p., 2000.

Fontaine H., Galloo J.C. ; Facteurs d'émission des composés organiques volatils à l'échappement des véhicules légers : incertitudes, influence des formulations des essences

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

et nouvelles données. Rapport final, PRIMEQUAL-PREDIT, Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, Mars 2002.

Fowler D., Coyle M., Anderson R., Ashmore M.R. et al. ; Ozone in the United Kingdom, Department of the Environment, Transport and the Regions, Fourth report of the Photochemical Oxidants Review Group (PORG), Londres, UK, 234p., 1997.

Fujita E.M.; Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study. The Science of the Total Environment, 276, pp. 171-184, 2001.

Fujita E.M., Campbell D.E., Zielinska B. et al.; Diurnal and weekday variations in the source contributions of ozone precursors in California's South coast air basin. Journal of Air and Waste Management Association, 53, pp. 844-863, 2003.

Gholson A.R., Storm J.F., Jayanta R.K.M., et al. ; Evaluation of Canisters for Measuring Emissions of Voaltile Organic Pollutants from Hazardous Waste Incineration. Journal of Air and Waste Management Assoc., 39, pp. 1210-1217, 1989.

Grosjean E., Grosjean D. et Rasmussen R.A.; Ambient concentrations, sources, emission rates, and photochemical reactivity of C2-C10 hydrocarbons in Porto Alegre, Brazil. Environment, Science and Technology, 32, pp. 2061-2069, 1998a.

Grosjean E., Rasmussen R.A. et Grosjean D.; Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil. Atmospheric Environment, 32, pp. 3371-3379, 1998b.

Guenther A.B., Zimmerman P.R., Harley P.C.; Isoprene and monoterpenes emission rate variability: model evaluations and sensitivity analysis. Journal of Geophysical Research , 98: 12,609-12,617, 1993.

Guo H., Wang T., Louie P.K.K.; Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: Application of a principal component analysis/absolute principal component scores (PCA/APCS) receptor model. Environmental Pollution, 129, pp. 489-498, 2004a.

Guo H., Wang T., Simpson I.J. et al.; Source contribution to ambient VOCs and CO at a rural site in eastern China. Atmospheric Environment, 38, pp. 4551-4560, 2004b.

Guo H., Wang T., Blake D.R. et al.; Regional and local contributions to ambient non-methane volatile organic compounds at a polluted rural/coastal site in Pearl River Delta China. Atmospheric Environment, 40, pp. 2345-2359, 2006.

Haagen-Smit A.J., Bradley C.E., Fox M.M.; Chemistry and Physiology of Los Angeles Smog. Ind. Eng. Chem., 44(6), pp.1342-1346, 1952.

Haagen-Smit A.J.; A lesson from the smog capital of the world. Proccedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 67 (2), pp.887-897, 1970

Hagerman L.M., Aneja V.P., Lonneman W.A.; Characterisation of non-methane hydrocarbons in the rural Southeast United States. Atmospheric Environment, 31, pp. 4017-4038, 1997.

Hansen A.B., Palmgren F.; VOC air pollutants in Copenhagen. The Science of the Total Environment, 189/190, pp. 451-457, 1996.

Hellen H., Hakola H., Laurila T.; Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60°N, 25°E) using chemical mass balance and the Unmix multivariate receptor models. Atmospheric Environment, 37, pp. 1413-1424, 2003.

Hellen H., Hakola H., Pirjola L.L. et al.; Ambient air concentrations, source profiles, and source apportionment of 71 different C2-C10 Volatile Organic Compounds in urban and residential areas of Finland. Environmental Science and Technology, 40, pp.103-108, 2006.

Hester R.E. and Harrison R.M.; Volatile Organic Compounds in the Atmosphere. Issues in Environmental Science and Technology, The Royal society of chemistry, 1995.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Ho K.F., Lee S.C.; Identification of atmospheric volatile organic compounds (VOCs), polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and carbonyl compounds in Hong Kong. The Science of the Total Environment, 239, pp. 145-158, 2002a.

Ho K.F., Lee S.C. Chiu G.M.Y; Characterization of selected volatile organic compounds, polycyclic aromatic hydrocarbons and carbonyl compounds at a roadside monitoring station. Atmospheric Environment, 36, pp. 57-65, 2002b.

Hopke P.K.; An introduction to receptor modelling. Receptor modelling for air quality management. Ed. P. K.Hopke, Elsevier Science Publisher B.V., Amsterdam : 1-10, 1991.

Jorquera H., Rappenglück B.; Receptor modeling of ambient VOC at Santiago, Chile. Atmospheric Environment, 38, pp. 4243-4263, 2004.

Junninen H., Borbon A., Astorga C., Locoge N. and Larsen B.R.; Source Apportionment of Ozone Precursors in Urban Atmosphere by Receptor Modelling. . Proc. of the fifth International Conference on Urban Air Quality (UAQ 2005), Valencia, Spain, 2005.

Kelly T.J. and Holdren M.W.; Applicability of canisters for sample storage in the determination of hazardous air pollutants. Atmospheric Environment, 29, pp. 2595-2608, 1995.

Kotzias D., Duane M., et Munari F., Sampling and analysis of volatile organic compounds (VOC) relevant for the formation of photochemical oxidants. Proc. of the 3rd International Conference on Air Pollution, Porto Carras, Greece, pp. 217-226, 1995.

Kourtidis K.A., Ziomas I.C., Rappenglueck B. et al., Evaporative traffic hydrocarbon emissions, traffic CO and speciated HC traffic emissions from the city of Athens. Atmospheric Environment, 33, pp. 3831-3842, 1999.

Kühlwein J., Wickert B., Trukenmüller A. et al., Emission-modelling in high spatial and temporal resolution and calculation of pollutant concentrations for comparisons with measured concentrations. Atmospheric Environment, 36 Supplement N°1, pp. S7-S18, 2002.

Lai C.H., Chen K.S., Ho Y.T., Chou M.S.; Characteristics of C2-C15 hydrocarbons in the air of urban Kaohsiung, Taiwan. Atmospheric Environment, 38, pp. 1997-2011, 2004.

Lai C.H., Chen K.S., Ho Y.T., Peng Y.P., Chou Y.M.; Receptor modelling of source contributions to atmospheric hydrocarbons in urban Kaohsiung, Taiwan. Atmospheric Environment, 39, pp. 4543-4559, 2005.

Latella A., Stani G., Cobelli L. et al., Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for sources apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003, Journal of Chromatography A, 1071, pp 29-39, 2005.

Le Cloirec P.; Les composés organiques volatils dans l'environnement. Ecole des Mines de Nantes, Ed. Lavoisier Tec & Doc. 1998.

Lee S.C., Chiu M.Y., Ho K.F et al., Volatile Organic Compounds (VOCs) in urban atmosphere of Hong Kong, Chemosphere, 48, pp.375-382, 2002.

Lin T.S., Sree U., Tseng S.H. et al., Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan. Atmospheric Environment, 38, pp. 4111-4122, 2004.

Liu C., Xu Z., Du Y., Guo H., Analyses of volatile organic compounds concentrations and variation trends in the air of Changchun, the northeast of China. Atmospheric Environment, 34, pp. 4459-4466, 2000.

Locoge N., Galloo J.C. et Guillermo R., Analyse des composés organiques volatils en réseau – Présentation des techniques, Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, Convention ADEME n°2620050, Rapport n°1, octobre 1993, 62p., 1993.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Locoge N., Galloo J.C. et Guillermo R., Analyse des composés organiques volatils en réseau – Partie 1 : études des analyseurs de COV Chrompack (CP 9000) et Perkin Elmer (ATD 400), Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, Convention ADEME n°2620050, Rapport n°2, novembre 1994, pp.4-105, 1994a.

Locoge N., Galloo J.C. et Guillermo R., Analyse des composés organiques volatils en réseau – Partie 2 : Analyse des COV à l'aide de canisters, Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, Convention ADEME n°2620050, Rapport n°2, novembre 1994, pp.106-124, 1994b.

Locoge N., Galloo J.C. et Guillermo R., Analyse des COV dans l'atmosphère : préconcentration à l'aide de tubes Vortex et séparation par chromatographie multidimensionnelles. Proc. du X^{ème} Congrès Mondial de l'air pur, Juin 1995.

Locoge N., Galloo J.C. et Guillermo R., Analyse des composés organiques volatils en réseau – Partie 1 : Mesure des COV de l'atmosphère en mode automatique et continu sur le site de Douai, Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, Convention ADEME n°4620046, Rapport n°5, mars 1997, Douai, pp.5-88, 1997a.

Locoge N., Galloo J.C.et Guillermo R., Analyse des composés organiques volatils en réseau – Etude des conditions d'utilisation des canisters, Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, Convention ADEME n°4620046, Rapport n°5, mars 1997, Douai, pp.129-139, 1997b.

Locoge N., Waeteraere N., Galloo J.C. ; Analyse des COV – Conditions d'analyse en mode automatique et continu et résultats des mesures sur le site de Lille, Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, Partie n° 1, rapport d'activités 1997 n°4., 25p., 1997c.

Locoge N., Galloo J.C., Léonardis T. et Fronval I., Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai, Analyse des composés organiques volatils en continu sur le site de Lille et en différé à l'aide de canisters en différents sites de l'agglomération lilloise. Partie 1, rapport d'activités 1998 n° 4, 101p., 1998a.

Locoge N. et Galloo J.C.; Analyse des COV en zone rurale. Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport final MERA Juin 1998, pp.145-173, 1998b.

Locoge N., Veillerot M., Galloo J.C. et al., Short-term and long term trends in atmospheric concentrations of non-methane hydrocarbons in an urban area of northern France. Proc. of 8th International Symposium on Transport and Air Pollution, Graz, Autriche, Ed. Sturm P.J., pp. 549-559, 1999a.

Locoge N., Galloo J.C., Léonardis T. et al. ; Etude des analyseurs BTX – Étalonnage. Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport d'activités LCSQA 1999 n° 3, Etude n°10, 46p., 1999b.

Locoge N., Galloo J.C., Léonardis T. et al. ; Formation du personnel des réseaux de surveillance de la qualité de l'air à la mesure des COV - Réception technique des analyseurs de COV mis en place en France. Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport d'activités 2001 n° 3, Etude n°10, pp.5-49, 2001a.

Locoge N., Denis I., Coddeville P. et al.; Evaluation de systèmes de prélèvement des composés organiques en zone rurale. Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport final MERA Octobre 2001, pp.31-85, 2001b.

Locoge N., Borbon A et Léonardis T. ; La mesure des COV spécifiques dans les réseaux : assurance qualité au travers de l'organisation du premier exercice d'intercomparaison national. Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport d'activités LCSQA 2002, Etude n°9, Partie 2, 29p., 2002a.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Locoge N., Borbon A. et Depelchin L. ; Etudes des méthodes d'étalonnage des analyseurs de COV. Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport d'activités LCSQA 2002, Etude n°9, Partie 3, 59p., 2002b.

Locoge N. ; Determination of VOCs concentrations using Canister sampling the French Experience in using Canister, Proceedings of the International Expert Meeting, Casa Don Guanella, Barza D'ispra, Italy, 6-7 March, 2003a.

Locoge N. ; On-line monitoring of ambient NMHC ozone precursors : the French Experience, Proceedings of the International Expert Meeting, Casa Don Guanella, Barza D'ispra, Italie, Italy, 6-7 March 2003b.

Locoge N., Galloo J.C., Léonardis T. et al. ; Formation du personnel des réseaux de surveillance de la qualité de l'air à la mesure des COV - Réception technique des analyseurs de COV mis en place en France. Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport d'activités LCSQA 2004, Etude n°3, pp.3-11, 2004a.

Locoge N., Galloo J.C., Léonardis T. et al. ; La mesure des COV spécifiques dans les réseaux : assurance qualité au travers de l'organisation d'un exercice d'intercomparaison en 2003-2004. Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport d'activités LCSQA 2004, Etude n°3, pp.11- 26, 2004b.

Martin N.A., Marlow D.J., Henderson M.H. et al.; Studies using the sorbent Carbopack X for measuring environmental benzene with Perkin-Elmer-type pumped and diffusive samplers. Atmospheric Environment, 37, pp. 871-879, 2003.

Martin N.A., Duckworth P., Henderson M.H. et al.; Measurements of environmental 1,3-butadiene with pumped and diffusive samplers using the sorbent Carbopack X. Atmospheric Environment, 39, pp. 1069-1077, 2005.

Mayrsohn H., Crabtree J.H. ; Source reconciliation of atmospheric hydrocarbons. Atmospheric Environment, 10, pp. 137-143, 1976.

Mc Berthouex P., Brown L.C.; Statistics for environmental engineers. Ed. CRC Press Inc., Lewis Publishers, Boca Raton, USA, 335p., 1994.

Mc Clenny W.A., Pleil J.D., Evans G.F., Oliver K.D. et al., Canister-based method for monitoring toxic VOCs in ambient air. Journal of Air and Waste Management Assoc., 41, pp. 1308-1318, 1991.

Mc Clenny W.A., Jacumin Jr H.H., Oliver K.D. et al., Comparison of 24h averaged VOC monitoring results for residential indoor and outdoor air using Carbopack X-filled diffusive samplers and active sampling – A pilot study. Journal of Enviromental Monitoring 8(2), pp. 263-269, 2006.

Miller S.L., Anderson M.J., Daly E.P.; et al.; Source apportionment of exposures to volatile organic compounds : I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data. Atmospheric Environment**,** vol. 36, pp. 3629-3641, 2002.

Miller S.L., Anderson M.J., Daly E.P.; et al.; Source apportionment of exposures to volatile organic compounds : I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data. Atmospheric Environment**,** vol. 36, pp. 3629-3641, 2002.

Moschonas N. et Glavas S.; C_3-C_{10} hydrocarbons in the atmosphere of Athens, Greece. Atmospheric Environment, 30, pp. 2769-2772, 1996.

Mohan Rao A.M., Pandit G.G., Sain P. et al.; Non-methane hydrocarbons in industrial locations of Bombay. Atmospheric Environment, 31, pp. 1077-1085, 1997.

Muezzinogly A., Odabasi M. et Onat L.; Volatile Organic Compounds in the air of Izmir, Turkey. Atmospheric Environment, 35, pp. 753-760, 2001.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Na K., Kim Y.P., Moon K.C. et al.; Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea. Atmospheric Environment, 35, pp. 2747-2756, 2001a.

Na K., Kim Y.P.; Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea. Atmospheric Environment, 35, pp. 2603-2614, 2001b.

Na K., Kim Y.P. et Moon K.C.; Diurnal characteristics of ambient volatile organic compounds in the Seoul atmosphere, Korea. Atmospheric Environment, 37, pp. 733-742, 2003.

Nelson P.F. et Quigley Q.M.; Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Sydney, Australia. Environmental Science and Technology, 16, pp. 101-105, 1998.

Ochiai N., Tsuji A., Nakamura N. Daishima S. et al. ; Stability of 58 volatile organic compounds in fused-silica-lined and SUMMA polished canisters under various humidified conditions. Journal of Environmental Monitoring, 4, pp.879-889, 2002.

Oliver K.D., Pleil J.D., Mc Clenny W.A. ; Sample integrity of trace level Volatile Organic Compounds in ambient air stored in SUMMA® polished canisters. Atmospheric Environment, 20, pp.1403-1411, 1986.

Pankow J.F., Luo W., Bender D.A., Isabelle L.M.; Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States. Atmospheric Environment, 37, pp.5023-5046, 2003.

Passant N.R.; Speciation of the UK emissions of non-methane volatile organic compounds. NAEI (NAtional Emission Inventory), rapport AEAT/ENV/R/0545, février 2002.

Pennequin-Cardinal A., Plaisance H., Locoge N., Ramalho O., Kirchner S., Galloo J.C., Performances of the Radiello® diffusive sampler for BTEX measurements: influence of environmental conditions and determination of modelled sampling rates. Atmospheric Environment, 39, pp.2535-2544, 2005a.

Pennequin-Cardinal A., Plaisance H., Locoge N., Ramalho O., Kirchner S., Galloo J.C. ; Dependence on sampling rates of Radiello® diffusion sampler for BTEX measurements with the concentration level and exposure time. Talanta, vol. 65, pp. 1233-1240, 2005b.

Perez Ballesta, P., Field, R.A. et De Saeger, E.; The second EC Intercomparison of VOC Measurements. ERLAP and AEA Technology, EUR 17757EN, 77p., 1998.

Perez Ballesta, P., Field, R. et De Saeger, E.; Interlaboratory exercises for volatile organic compound determination. Atmospheric Environment, 35, pp.5729-5740, 2001.

Plaisance H., Pennequin A., Locoge N.; Etude des performances en chambre d'exposition du tube Radiello pour la mesure des BTEX. Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport d'activités LCSQA 2002, Etude n°8, 45p., 2002.

Plaisance H., Pennequin A., Locoge N. et al.; Programme d'évaluation du tube Radiello pour la mesure des BTEX dans l'air ambiant. Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport d'activités LCSQA 2003, Etude n°11, 34p., 2003.

Plass-Dülmer C., Schmidbauer N., Slemr J. et al.; European hydrocarbon intercomparison experiment AMOHA part 4 : Canister sampling of ambient air. Journal of Geophysical Research, 111, D04306, 2006.

Rappenglück B. et Fabian P. ; Nonmethane hydrocarbons (NMHC) in the Greater Munich Area/Germany. Atmospheric Environment. 33, pp. 3843-3857, 1999.

Rappenglück B., Schmitz R., Bauerfeind M. et al. ; An urban photochemistry study in Santiago de Chile. Atmospheric Environment. 39, pp. 2913-2931, 2005.

Rapport de l'Académie des Sciences ; Ozone et propriétés oxydantes de la troposphere. Paris, ed. Lavoisier, 292p., 1993.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Rivett A.C., Martin D., Gray D.J. et al. ; The role of volatile organic compounds in the polluted urban atmosphere of Bristol, England. Atmospheric Chemistry and Physics, 3, pp. 1165-1176, 2003.

Rivière E. ; Synergie entre les inventaires nationaux, régionaux et locaux. Proc. of Atelier CITEPA sur les inventaires d'émission dans l'air à l'échelle locale et régionale, 2000.

Roemer M., Builtjes P., Guicherit R. et al. ; C2-C5 Hydrocarbon measurements in the Netherlands 1981-1991. Atmospheric Environment. 33, pp. 3579-3595, 1999.

Rosmanith P.; Determination of some uptake rates Perkin-Elmer ATD 50/Diffusive sampling. Proceedings of Int. Symp. Diffusive Sampling. An alternative approach to workplace air monitoring . Luxembourg , Royal Society of Chemistry, London, 161-162, 1986.

Saito T., Yokouchi Y., Kawamura K. ; Distribution of C2-C6 hydrocarbons over the western North Pacific and eastern Indian Ocean. Atmospheric Environment, 34, pp.4373-4381, 2000.

Schmidbauer N., Oehme M. ; Comparison of solid adsorbent and stainless steel canister for very low ppt-concentrations of aromatic compounds ($\geq C_6$) in ambient air from remote areas. Fresenius Zeitschrift für Analytische Chemie, 331, pp.14-19, 1988.

Seila R.L., Lonneman W.A. et Meeks S.A. ; Determination of C_2-C_{12} ambient air hydrocarbons in 39 US cities from 1984 through 1986, Atmospheric Research and Exposure Triangle Assessment Laboratory, Research Triangle Park, Contract n° 68-01-7365, EPA/600/3-89/058, USA, mars 1989, 12 p., 1989.

Sharma U.K., Kajii Y., Akimoto H.; Characterisation of NMHCs in downtown urban center Kathmandu and rural site Nagarkot in Nepal. Atmospheric Environment, 34, pp. 3297-3307, 2000a.

Sharma U.K., Kajii Y., Akimoto H.; Seasonal variation of C_2-C_6 NMHCs at Happo, a remote site in Japan. Atmospheric Environment, 34, pp. 4447-4458, 2000b.

Sirois A.; Principal Component Analysis and other dimensionality reduction techniques : a short overview. Atmospheric Environment Service, septembre 1998, Québec, 128p.,1998.

Slemr J., Slemr F., Partridge R. et al.; Accurate Measurements of Hydrocarbons in the Atmosphere (AMOHA): Three European intercomparisons. Journal of Geophysical Research, 107 (D19), 4409, 2002a.

Slemr F., Friedrich R. Seiler W.; The research project EVA – general objectives and main results. Atmospheric Environment, 36 Supplement N°1, pp. S1-S6, 2002b.

Slemr J., Slemr F., D'Souza H., Partridge R.; Study of the relative factors of various gas chromatograph-flame ionisation detector system for measurement of C2-C9 hydrocarbons in air. Journal of Chromatography A, 1061, pp. 75-84, 2004.

Solberg S., Schmidbauer N., Pedersen U., Schaug J.; VOC measurements August 1992 – June 1993. EMEP/CCC-Report 6/93, Norwegian Institute for Air Research, Lillestrom, Norway, 1993.

Solberg S., Dye C., Schmidbauer N. et al.; Carbonyls and nonmethane hydrocarbons at rural European sites from the Mediterranean to the Artic. Journal of Atmospheric Chemistry, 25, pp.33-66, 1996.

Srivastava A., Joseph A.E., Patil S. et al. ; Air toxics in ambient air of Delhi. Atmospheric Environment, 39, pp. 59-71, 2005a.

Srivastava A., Sengupta B., Dutta S.A. ; Source apportionment of ambient VOCs in Delhi City. Atmospheric Environment, 39, pp. 59-71, 2005b.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Srivastava A., Joseph A.E., Devotta S. ; Volatile organic compounds in ambient air of Mumbai – India. Atmospheric Environment, 40, pp. 892-903, 2006.

Standberg B., Sunesson A.L., Olsson K. et al. ; Evaluation of two types of diffusive samplers and adsorbents for measuring 1,3-butadiene and benzene in air. Atmospheric Environment, 39, pp. 4101-4110, 2005.

Thijsse TH.R., Roemer M.G.M., Van Oss R.F. ; Trends in large-scale VOC concentrations in the Southern Netherlands between 1991 and 1997. Atmospheric Environment, 33, pp. 3803-3812, 1999.

TO-14A, U.S. Environmental Protection Agency, ORD. Compendium method TO-14A, Determination of Volatile Organic Compounds (VOCs) in Ambient Air Using Specially Prepared Canisters with Subsequent Analysis by Gas Chromatography. EPA/625/R-96/010b; US EPA; Washington DC,1999.

Troussier T., Locoge N. ; Caractérisation du comportement spatio-temporel des COV en atmosphère urbaine et péri-urbaine : caractérisation des niveaux de concentration et analyse qualitative des données. Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport d'activités LCSQA 2004, Etude n°9, 95p., 2004.

Troussier T., Locoge N. ; Caractérisation du comportement spatio-temporel des COV en atmosphère urbaine et péri-urbaine : identification des sources de COV et évaluation des contributions des différentes sources. Département Chimie et Environnement, Ecole des Mines de Douai. Rapport d'activités LCSQA 2005, 102p., 2005.

Troussier F., Locoge N., Galloo J.C. ; Source apportionment of VOC in 3 French sites by CMB and PMF models and critical analysis. Air Pollution XIV Conference, New Forest, UK, 22-24 May 2006, 2006a.

Troussier F., Locoge N., Galloo J.C. ; Ambient air concentrations and source attribution of VOC hourly measurements on 3 French sampling sites from 2001 to 2003. The Science of the Total Environment, soumis, 2006b.

Vega E., Mugica V., Carmona R. Et al., Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model. Atmospheric Environment, 34, pp. 4121-4129, 2000.

Wang J.L., Ding W.H. et Chen T.Y. ; Source determination of light non-methane hydrocarbons by simultaneous sampling in a metropolitan area. Chemosphere-Global Change Science 2, pp. 11-22, 2000.

Watson J.G., Cooper J.A., Huntzicker J.J. ; The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model. Atmospheric Environment, 18, pp. 1347-1355, 1984.

Watson J.G., Chow J.C., ??? ; Receptor modelling for air quality management, Elsevier Ed., Hopke P.K., Vol.7, pp.83-112, 1991.

Watson J.G., Robinson N.F., Fujita E.M. et al. ; CMB 8 Applications and validation protocol for PM2,5 and VOCs, Desert Research Institute Document N° 1808.2D1, 1998.

Watson J.G., Chow J.C., Fujita E.M. ; Review of Volatile Organic Compound Source Apportionment by Chemical Mass Balance. Atmospheric Environment, 35, pp. 1567-1584, 2001.

Woolfenden E.; Monitoring VOCs in air using sorbent tubes followed by thermal desorption-capillary GC analysis: Summary of data and practical guidelines. Journal of the Air and Waste Management Association, 47(1), pp. 20-36, 1997.

Yamamoto N., Okayasu, H., Murayama S. ; Measurement of volatile organic compound in the urban atmosphere of Yokohama, Japan, by an automated gas chromatographic systen. Atmospheric Environment. 34, pp. 4441-4446, 2000.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl

Zhao W., Hopke P.K., Karl T.; Source identification of volatile organic compounds in Houston, Texas. Environmental Science and Technology, 38, pp. 1338-1347, 2004.

Zou S.C., Lee S.C., Chan C.Y. et al. ; Characterization of ambient organic compounds at a landfill site in Guangzou, South China. Chemosphere, 51, pp.1015-1022, 2003.

© 2008 Tous droits réservés. http://www.univ-lille1.fr/bustl