



**UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**  
**ECOLE DES MINES DE DOUAI**

**Thèse**

présentée par

**Caroline BADOL**

*Caractérisation des Composés Organiques Volatils  
dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle :  
de l'identification à la contribution des sources*

**Pour obtenir le grade de**  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**  
*Discipline : Structure et dynamique des systèmes réactifs*

Soutenue le 6 avril 2005

Jury :

M. Bernard Bonsang	Rapporteur
M. Maurice Millet	Rapporteur
M. Jean-Pierre Sawerysyn	Examineur
M. Bo Larsen	Examineur
M <sup>me</sup> Nadine Locoge	Examineur
M. Jean-Claude Galloo	Examineur

# Remerciements

## *A tous ceux qui ont suivi ce travail pendant 3 ans*

*Nadine Locoge* a suivi ce travail avec compétence pendant ces trois années, elle a su encadrer ce travail avec rigueur, tout en me laissant "apprendre la recherche", avec beaucoup d'enthousiasme et d'humanité.

*Jean-Claude Galloo* m'a accueillie dans son laboratoire et dirigé cette thèse par ses conseils avisés.

## *Aux membres du jury*

MM. Maurice Millet et Bernard Bonsang ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse, et de consacrer une partie de leur temps à l'évaluation de mes travaux.

M. Bo Larsen, M. Jean-Pierre Sawerysyn, M<sup>me</sup> Nadine Locoge, M. Jean-Claude Galloo me font l'honneur de participer au jury.

## *A tous ceux qui ont contribué au bon déroulement de ce travail*

*M. Chevet, Mme Beauval* m'ont accueillie à l'Ecole des Mines, respectivement en tant que Directeur et Directrice de la Recherche à l'Ecole.

*Thierry Léonardis*, technicien supérieur au laboratoire COV, a fourni une contribution technique importante dans la mise en place du site récepteur et dans sa maintenance durant toute l'année de mesure, et toujours dans la bonne humeur.

*Agnès Borbon*, a suivi également ce travail, et donné aussi bien des conseils avisés de rédaction que des encouragements bien appréciés.

*L'équipe du service technique de l'Ecole*, notamment Alain Thiroux et Laurent Boistel ont contribué à la construction du site récepteur à Dunkerque.

*Les membres du réseau Opal'Air* nous ont guidés pour le choix du lieu d'implantation du site récepteur et ont fourni les données météorologiques.

Mme Transon (services technique) et M. Calame (service Environnement) de la *mairie de Grande-Synthe* ont donné leur accord pour l'installation de ce site récepteur, et *M. Ducrocq*, directeur du groupe scolaire Victor Hugo, a mis à notre disposition dans son établissement le local pour l'implantation de notre dispositif analytique.

*Le Conseil Général Nord-Pas de Calais* et la *Délégation Régionale à la recherche et à la Technologie* ont participé au financement de ces travaux.

*Vincent Lecocq* du Département Informatique de l'Ecole a été sollicité pour la formation informatique nécessaire au développement des bases Access.

*Andrée Coquelle*, enseignante en anglais, a toujours été disponible pour la préparation d'articles et de communications orales.

Et enfin la *sympathique équipe du Département Chimie et Environnement*, aux instants "café" et aux "pauses déjeuner" partagés dans la bonne humeur, et tous les bons moments passés avec la joyeuse bande de thésards aussi bien au labo qu'en dehors !

Et sans oublier, *tous mes proches, famille comme amis*, qui ont toujours été là avec leurs encouragements, leur enthousiasme et leurs félicitations !

# Table des matières

<b>Remerciements .....</b>	<b>3</b>
<b>Table des matières .....</b>	<b>5</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>15</b>
<b>CHAPITRE I Les COV dans l'atmosphère .....</b>	<b>21</b>
<b>1. La diversité au sein de la famille des COV .....</b>	<b>23</b>
1.1. Définition et généralités.....	23
1.2. Leur toxicité : effet direct.....	24
1.3. Leur rôle dans l'atmosphère : effet indirect .....	24
1.4. Leur durée de vie dans l'atmosphère.....	25
<b>2. La mesure des teneurs ambiantes en COV.....</b>	<b>27</b>
<b>3. Les facteurs influençant les concentrations en COV dans l'atmosphère.....</b>	<b>30</b>
<b>3.1. Les sources de COV.....</b>	<b>31</b>
3.1.1. Les différentes sources de COV .....	31
3.1.2. Le secteur des transports routiers.....	34
3.1.2.1. Les principales caractéristiques.....	34
3.1.2.2. Les profils d'émission .....	34
3.1.2.3. Les paramètres influençant les émissions .....	36
3.1.3. Le secteur résidentiel/tertiaire .....	37
3.1.3.1. Les principales caractéristiques.....	37
3.1.3.2. Les profils d'émission .....	37
3.1.3.3. Les facteurs influençant les émissions.....	37
3.1.4. Le secteur industriel .....	38
3.1.4.1. Les principales caractéristiques.....	38
3.1.4.2. Les profils d'émission .....	39
3.1.4.3. Les facteurs influençant les émissions.....	41
3.1.5. Bilan.....	41
<b>3.2. Les puits de COV .....</b>	<b>41</b>
3.2.1. Les phénomènes chimiques dans la troposphère.....	42
3.2.1.1. L'oxydation des COV par le radical OH°.....	42
3.2.1.2. Les autres réactions .....	42

3.2.2. Les phénomènes physiques.....	42
<b>3.3. Les processus de dilution et de transport.....</b>	<b>42</b>
3.3.1. La hauteur de la couche de mélange : transport vertical .....	42
3.3.2. Les phénomènes de transport horizontal.....	43
<b>3.4. Conclusion .....</b>	<b>45</b>
<b>4. Les méthodes de caractérisation des sources .....</b>	<b>46</b>
<b>4.1. Les inventaires d'émissions .....</b>	<b>46</b>
<b>4.2. L'analyse statistique des données .....</b>	<b>47</b>
4.2.1. L'analyse descriptive des données .....	47
4.2.1.1. L'étude des ratios .....	47
4.2.1.2. Les régressions linéaires .....	48
4.2.2. Les analyses de type source-récepteur .....	49
4.2.2.1. Les Analyses en Composantes Principales (ACP) : 1 <sup>er</sup> exemple.....	49
4.2.2.2. Les modèles CMB (Chemical Mass Balance) : 2 <sup>ème</sup> exemple .....	50
4.2.2.3. Bilan : les approches sources-récepteurs.....	53
<b>5. La problématique de l'étude.....</b>	<b>54</b>
5.1. Contexte de l'étude .....	54
5.2. Objectifs de l'étude .....	55
5.3. Méthodologie .....	55
5.4. Originalités de l'étude .....	56
<b>CHAPITRE II L'aire d'étude : site récepteur et sources de COV.....</b>	<b>57</b>
<b>1. Le site récepteur .....</b>	<b>59</b>
1.1. Description du domaine de l'étude.....	59
1.1.1. L'agglomération Dunkerquoise.....	59
1.1.2. Contexte météorologique .....	61
1.1.3. Zones possibles d'implantation du site récepteur .....	62
1.2. Le choix de l'emplacement du site récepteur.....	63
1.2.1. Les contraintes .....	63
1.2.2. Les emplacements potentiels.....	64
1.3. Le site récepteur : le groupe scolaire Victor Hugo et Jacques Prévert.....	65
1.4. Qualification du site récepteur.....	66
<b>2. Les sources de COV dans le Dunkerquois .....</b>	<b>67</b>
2.1. La caractérisation des sources.....	67
2.2. Les sources « urbaines et trafic » dans le Dunkerquois.....	68
2.2.1. Inventaire et localisation des sources « urbaines et trafic ».....	68
2.2.1.1. Les sources du secteur “ transports routiers ”.....	68
2.2.1.2. Les sources du secteur “ résidentiel / tertiaire ”.....	69
2.2.1.3. Localisation des sources "urbaines" à proximité du site récepteur .....	70

2.2.2. Les sources urbaines dans le modèle CMB.....	71
2.2.3. Les profils liés aux émissions du "transport routier".....	72
2.2.3.1. Le profil "échappements automobiles".....	73
2.2.3.2. Le profil "évaporation de carburants".....	77
2.2.4. Profil "fuites de gaz naturel".....	78
2.2.5. Profil "chauffage".....	79
2.2.6. Profil "usage de solvants".....	80
2.2.7. Profil "émissions biogéniques".....	81
<b>2.3. Les sources industrielles .....</b>	<b>82</b>
2.3.1. Inventaire et localisation des sources industrielles .....	82
2.3.1.1. Les données de la DRIRE.....	82
2.3.1.2. La quantification des rejets.....	84
2.3.1.3. Localisation des sources industrielles .....	85
2.3.1.4. Bilan .....	85
2.3.2. La méthodologie de détermination des profils .....	86
2.3.2.1. La technique utilisée.....	86
2.3.2.2. Le profil moyen retenu .....	86
2.3.2.3. Les données de la littérature.....	87
2.3.2.4. Bilan .....	87
2.3.3. L'établissement des profils des sources industrielles.....	87
2.3.3.1. Sidérurgie-métallurgie-fonderie.....	87
2.3.3.2. Craquage d'hydrocarbures.....	89
2.3.3.3. Raffinage du pétrole .....	90
2.3.3.4. Stockage d'hydrocarbures .....	91
2.3.3.5. Raffinage de lubrifiants .....	92
2.3.3.6. Traitement de surface.....	94
2.3.3.7. Chimie-parachimie-pétrole.....	95
2.3.3.8. Energie.....	95
2.3.3.9. Verres-matériaux.....	95
<b>3. Conclusion .....</b>	<b>96</b>

## **CHAPITRE III La chaîne de mesure : de l'outil analytique à la base de données .....**

<b>1. Le système analytique.....</b>	<b>99</b>
1.1. Principe de la mesure .....	100
1.2. Le piège : température et composition .....	101
1.3. La thermodésorption et injection des composés .....	101
1.4. L'analyse chromatographique .....	102

<b>1.5. Configuration de la chaîne de mesure sur l'agglomération Dunkerquoise .....</b>	<b>103</b>
1.5.1. Taux de fonctionnement.....	103
1.5.2. Les composés mesurés.....	104
1.5.3. Diagramme de la méthode analytique.....	104
<b>2. Optimisation des paramètres d'échantillonnage.....</b>	<b>107</b>
2.1. Composition du piège et volume de perçage.....	107
2.2. Conditionnement du piège .....	109
2.3. Débit d'outlet split .....	110
2.4. Température de désorption.....	112
2.5. Bilan de la phase d'optimisation .....	113
<b>3. Mise au point d'une méthode d'analyse chromatographique.....</b>	<b>114</b>
3.1. Analyse qualitative .....	114
3.2. Analyse quantitative.....	114
3.2.1. Etalonnage au laboratoire .....	115
3.2.1. Etalonnage sur le terrain .....	116
<b>4. Performances du système analytique .....</b>	<b>117</b>
4.1. La linéarité du système.....	117
4.2. Répétabilité .....	117
4.3. Reproductibilité .....	118
4.4. Limites de détection.....	119
<b>5. Le contrôle qualité .....</b>	<b>120</b>
5.1. Vérification de l'identification des pics.....	120
5.2. Contrôle des blancs .....	121
5.3. Contrôle à distance .....	122
<b>6. Intégration des données dans la base .....</b>	<b>122</b>
6.1. Validation des données de COV .....	122
6.2. Les données de météorologie.....	122
6.3. Construction de la base de données.....	124
<b>7. Evaluation de l'incertitude sur la mesure.....</b>	<b>124</b>
7.1. Présentation de la démarche suivie pour le calcul de l'incertitude .....	126
7.1.1. Expression de l'incertitude : .....	126
7.1.2. Notre mesure.....	126
7.1.3. Incertitudes associées à notre mesure.....	127
7.1.4. Expression de l'incertitude sur notre mesure .....	128
7.1.5. Composés ciblés .....	128
7.2. Calcul de l'incertitude associée au facteur de réponse $u_{ki,P}$ .....	129
7.2.1. Nomenclature .....	129
7.2.2. Incertitude sur le coefficient de réponse du propane sur l'analyseur Perkin Elmer .....	130
7.2.3. Incertitude sur le coefficient de réponse du benzène sur l'analyseur Perkin Elmer .....	131
7.2.4. Incertitude sur les autres coefficients de réponse sur l'analyseur Perkin Elmer.....	132

<b>7.3. Calcul de l'incertitude associée à l'aire de pic chromatographique <math>u_{A_i}</math></b> .....	<b>132</b>
7.3.1. Incertitude de répétabilité $u_{\text{répétabilité}}$ .....	133
7.3.2. Incertitude due au débit de split $u_{\text{split}}$ .....	133
7.3.3. Incertitude due aux variations d'humidité relative $u_{\text{humidité}}$ .....	133
7.3.4. Incertitude due aux variations de température $u_{\text{température amb}}$ .....	134
7.3.5. Incertitude due à l'effet mémoire $u_{\text{effet mémoire}}$ .....	134
7.3.6. Incertitude due aux interférents $u_{\text{interf}}$ .....	134
7.3.7. Incertitude liée à la ligne de prélèvement $u_{\text{ligne prélv}}$ .....	135
7.3.8. Dérive dans le temps de la mesure $u_{\text{dérive}}$ .....	135
7.3.9. Calcul de l'incertitude associée à l'écart de linéarité du système $u_{\text{linéarité}}$ .....	136
7.3.10. Bilan : incertitude sur l'aire de pic .....	136
<b>7.4. Evaluation de l'incertitude de mesure de notre méthode analytique <math>u_{C_i}</math></b> .....	<b>137</b>
<b>7.5. Répartition des sources d'incertitudes</b> .....	<b>138</b>
<b>8. Conclusion</b> .....	<b>139</b>

## **CHAPITRE IV Analyse qualitative des données : Caractérisation des sources de COV à Dunkerque** .....

<b>1. Niveaux des teneurs en COV dans le Dunkerquois</b> .....	<b>143</b>
1.1. Description du jeu de données .....	143
1.2. Comparaison avec des données de la littérature .....	144
1.2.1. Comparaison avec une étude Lilloise (Borbon, 2002) .....	144
1.2.2. Comparaison avec d'autres études .....	146
<b>2. Analyse des séries temporelles des teneurs</b> .....	<b>148</b>
2.1. Analyse des variations journalières .....	148
2.1.1. Méthode graphique .....	148
2.1.2. Profil de variation du groupe illustré par le benzène, l'acétylène, le 1-butène et le 2,2-diméthylbutane .....	148
2.1.3. Le groupe illustré par l'éthane et le propane .....	150
2.1.4. Les autres composés .....	151
2.1.4.1. L'isoprène .....	151
2.1.4.2. Le tétrachloroéthylène .....	152
2.2. Etude des variations saisonnières .....	152
2.2.1. Méthode graphique .....	152
2.2.2. Tendances générales .....	153
2.2.3. Groupe de composés illustré par le benzène et l'acétylène .....	153
2.2.4. Le cas de l'isoprène .....	154
2.2.5. Les composés n'ayant aucune variation saisonnière .....	155
➤ Hausse des teneurs en mars 2003 .....	155

<b>3. Analyse des teneurs suivant la direction du vent .....</b>	<b>156</b>
<b>3.1. Représentation graphique .....</b>	<b>157</b>
<b>3.2. Composés caractérisés par une rose de pollution uniforme .....</b>	<b>157</b>
3.2.1. <i>Le groupe de composés illustré par l'acétylène, le o-xylène, et le 1,3,5-triméthylbenzène</i> .....	157
3.2.2. <i>L'isoprène .....</i>	158
<b>3.3. Composés caractérisés par une rose de pollution contrastée.....</b>	<b>159</b>
3.3.1. <i>Les composés présentant une hausse des teneurs pour le secteur 290°-320°.....</i>	160
3.3.1.1. <i>Distinction du point de vue de la direction de vent de la teneur maximale .....</i>	160
3.3.1.2. <i>Distinction du point de vue de l'intensité de la hausse des teneurs .....</i>	161
3.3.2. <i>Les composés présentant une hausse des teneurs au nord (0°) .....</i>	162
3.3.3. <i>Les composés présentant une hausse des teneurs pour la direction de vent 40°-50°.</i>	163
3.3.4. <i>Les composés présentant une hausse des teneurs pour la direction de vent 70° .....</i>	164
<b>4. Etude des ratios de teneurs ambiantes.....</b>	<b>165</b>
<b>4.1. Le ratio à l'émission des gaz d'échappements automobiles .....</b>	<b>166</b>
<b>4.2. Evolution des ratios COV / acétylène avec la direction du vent.....</b>	<b>167</b>
4.2.1. <i>Mise en évidence des sources industrielles .....</i>	167
4.2.2. <i>L'absence de sources industrielles pour certains composés .....</i>	168
4.2.3. <i>Les ratios de teneurs ambiantes supérieurs aux ratios à l'émission.....</i>	169
4.2.4. <i>Les sources associées aux teneurs mesurées pour la direction de vent 70°.....</i>	169
<b>4.3. Evolution saisonnière des ratios COV / acétylène.....</b>	<b>170</b>
4.3.1. <i>Méthode graphique.....</i>	170
4.3.2. <i>Le groupe de composés illustré par le 1,2,4-triméthylbenzène et l'isoprène .....</i>	171
4.3.3. <i>Le groupe de composés illustré par le décane et le 3-méthylhexane.....</i>	173
4.3.4. <i>Le groupe de composés illustré par le 1-butène et éthylène .....</i>	174
4.3.5. <i>Le groupe de composés illustré par le propane et l'hexane.....</i>	175
<b>5. Les "diagrammes de dispersion" .....</b>	<b>177</b>
<b>5.1. Les composés illustrés par le comportement du toluène : nuage de points uniforme</b> .....	<b>177</b>
<b>5.2. Les composés illustrés par le comportement du benzène : nuages de points non-</b> <b>uniformes .....</b>	<b>178</b>
<b>6. Caractérisation de la pollution en COV dans le Dunkerquois .....</b>	<b>179</b>
<b>6.1. Bilan de l'apport de l'analyse descriptive des données .....</b>	<b>179</b>
<b>6.2. Rose des vents et rose de pollution .....</b>	<b>182</b>
<b>6.3. Conséquence en termes de formation d'ozone .....</b>	<b>183</b>

<b>CHAPITRE V Analyse quantitative des données : Contribution des sources de COV aux teneurs ambiantes</b> .....	<b>185</b>
<b>1. Du ratio à l'émission à la contribution des sources</b> .....	<b>187</b>
<b>1.1. La méthode générale</b> .....	<b>187</b>
1.1.1. Détermination de la contribution.....	187
1.1.2. Evaluation du ratio à l'émission des échappements automobiles.....	188
1.1.2.1. L'approche dérivée de la connaissance des facteurs d'émission (FE).....	188
1.1.2.2. L'approche par la régression linéaire simple de teneurs ambiantes en COV.....	188
1.1.2.3. L'approche privilégiée .....	190
1.1.3. Evaluation de l'incertitude sur la contribution .....	190
1.1.3.1. L'approche par la régression linéaire simple de teneurs ambiantes en COV.....	190
1.1.3.2. L'approche dérivée de la connaissance des FE.....	191
1.1.4. Apport de cette étude et composés visés .....	191
1.1.5. Méthodologie et méthodes graphiques .....	192
<b>1.2. Les sources des composés aromatiques (sauf benzène)</b> .....	<b>192</b>
1.2.1. Analyse de régression linéaire .....	193
1.2.2. Comparaison des ratios obtenus avec les deux méthodes.....	194
1.2.3. Contribution de la source " gaz d'échappement automobile" pour ces composés aromatiques.....	195
1.2.3.1. Les profils d'évolution temporelle.....	195
1.2.3.2. L'évolution de la contribution avec la direction de vent.....	196
<b>1.3. Les sources des alcanes linéaires de C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub></b> .....	<b>197</b>
1.3.1. Analyse des régressions linéaires.....	197
1.3.2. Comparaison des ratios obtenus avec les deux approches.....	198
1.3.3. Contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" pour les alcanes linéaires de C <sub>7</sub> à C <sub>9</sub> .....	199
1.3.3.1. Les profils d'évolution temporelle.....	199
1.3.3.2. L'évolution de la contribution avec la direction de vent.....	200
1.3.3.3. L'évolution de la contribution avec la direction de vent et la saison pour l'octane.....	201
<b>1.4. Les sources de benzène et de 1-butène</b> .....	<b>202</b>
1.4.1. Analyse des régressions linéaires.....	202
1.4.2. Comparaison des ratios obtenus avec les deux approches.....	204
1.4.3. Profils de variation des contributions de sources pour le benzène.....	204
1.4.4. Contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" pour le 1-butène .....	205
<b>1.5. Les sources d'éthane et de propane</b> .....	<b>206</b>
1.5.1. Analyses des régressions linéaires.....	206
1.5.2. Les concentrations de fond en éthane et en propane.....	207
1.5.2.1. Critère de vitesse de vent élevée.....	208
1.5.2.2. Calcul des concentrations de fond.....	208

1.5.3. Contribution des teneurs de fond et des émissions de gaz d'échappement automobiles pour l'éthane et le propane.....	209
1.5.3.1. Contributions des sources d'éthane .....	209
1.5.3.2. Contributions des sources de propane.....	210
1.6. Bilan .....	211
<b>2. Du profil des sources à leurs contributions : le modèle CMB .....</b>	<b>212</b>
<b>2.1. Principe et conditions d'application du modèle CMB .....</b>	<b>212</b>
<b>2.2. Le modèle CMB 8 : des données d'entrée aux paramètres de performance .....</b>	<b>213</b>
2.2.1. Les données d'entrée du modèle .....	214
2.2.2. Les données de sortie du modèle (Watson et al., 1998; Watson et al., 1991) .....	214
2.2.2.1. Les données globales.....	215
2.2.2.2. Les données espèce par espèce .....	216
2.2.3. Méthode de résolution (Hopke, 1991; Watson, 1984).....	217
<b>2.3. Les données d'entrée de l'étude sur l'agglomération Dunkerquoise .....</b>	<b>218</b>
2.3.1. Les échantillons de teneurs ambiantes.....	218
2.3.2. Les profils des sources.....	218
<b>2.4. Mise en œuvre du modèle CMB .....</b>	<b>220</b>
2.4.1. Sélection des profils .....	220
2.4.2. Sélection des espèces.....	221
2.4.2.1. Les données de la littérature.....	221
2.4.2.2. Test de sensibilité .....	222
2.4.3. Analyse critique des premiers résultats de modélisation CMB avec des échantillons urbains .....	223
2.4.3.1. Résultats de ces premières modélisations.....	224
2.4.3.2. Comparaison avec les résultats de la littérature.....	225
2.4.3.3. Les sources "chauffage" et "fuites de gaz naturel" .....	228
2.4.3.4. Moyennes de contributions ou contributions d'échantillons moyens .....	231
2.4.4. Analyse critique des premiers résultats avec des échantillons industriels.....	232
2.4.4.1. Présentation des résultats obtenus pour la direction 310°.....	232
2.4.4.2. Résolution du problème lié à la direction 310°.....	234
<b>2.5. Résultats de modélisation .....</b>	<b>235</b>
2.5.1. Evolution temporelle journalière des contributions des sources .....	235
2.5.1.1. Contributions aux teneurs ambiantes en COV .....	235
2.5.1.2. Contributions aux teneurs ambiantes en benzène .....	236
2.5.1.3. Comparaison aux résultats obtenus avec la régression linéaire (benzène).....	237
2.5.2. Evolution temporelle saisonnière des contributions des sources .....	238
2.5.2.1. Comparaison de contributions hivernales et estivales pour un secteur de vent.....	238
2.5.2.2. Evolution saisonnière des contributions aux teneurs ambiantes en COV .....	239
2.5.2.3. Evolution saisonnière des contributions aux teneurs ambiantes en quelques COV particuliers.....	240
2.5.2.4. Comparaison aux résultats obtenus avec la régression linéaire (benzène et octane) .	241

---

2.5.3. Evolution des contributions des sources avec la direction de vent.....	242
2.5.3.1. Contributions des sources aux teneurs ambiantes en COV .....	242
2.5.3.2. Contributions des sources aux teneurs ambiantes en benzène.....	244
2.5.3.3. Comparaison aux résultats obtenus avec la régression linéaire (benzène).....	244
2.5.4. Caractérisation de la pollution dans le Dunkerquois .....	246
<b>3. Conclusion .....</b>	<b>247</b>
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>	<b>249</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>256</b>
<b>Liste des illustrations.....</b>	<b>266</b>
Liste des figures.....	266
Liste des tableaux.....	269
<b>ANNEXES.....</b>	<b>A1</b>



**INTRODUCTION  
GENERALE**



Historiquement, c'est dans un climat de confrontation et non de conciliation entre l'écologie et l'économie que se tient la Conférence des Nations Unies sur l'Environnement humain, à Stockholm, en 1972. Cette conférence sera à l'origine du premier vrai concept de développement durable, baptisé à l'époque éco-développement. Au cours des années 1980, le grand public découvre les pluies acides, le trou dans la couche d'ozone, l'effet de serre, la déforestation et la catastrophe de Tchernobyl !

Un rapport de Gro Harlem Brundtland, Premier ministre en Norvège et présidente de la Commission Mondiale sur l'Environnement et le Développement, *Notre Avenir à tous*, publié en 1987, s'attache à définir ce concept de *Sustainable Development* par " un développement qui répond au besoin du présent sans compromettre la capacité des générations futures à répondre aux leurs ". Depuis cette date, le concept de développement durable a été adopté dans le monde entier ([www.environnement.gouv.fr](http://www.environnement.gouv.fr)). Ensuite, la Conférence de Rio de juin 1992 fut pour la première fois le théâtre d'une rencontre entre un aussi grand nombre d'Etats (182) pour débattre de l'avenir de la planète.

Suite à cette prise de conscience, la législation avance en France comme en Europe. D'abord, la France, à travers le protocole de Göteborg signé en 1999, s'est engagée à réduire ses émissions de polluants dans l'atmosphère, et en particulier ses émissions de COV non-méthanique (COVNM) d'un niveau d'émission de 2 300 kt en 1998 à un niveau de 1 100 kt en 2010. Ensuite, en novembre 2001 est parue la directive NEC (National Emission Ceilings) qui fixe des plafonds d'émissions à l'horizon 2010 notamment pour les COVNM. Pour cette raison des efforts doivent donc être menés dans les différents secteurs émetteurs de COV ([www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)).

Les COV sont très nombreux et d'origines diverses. Certains ont un effet direct sur l'homme : irritations cutanées, oculaires ou respiratoires, troubles cardiaques, digestifs ou nerveux. Le benzène et le 1,3-butadiène ont une action cancérigène avérée. Ces COV ont également un effet indirect par leur participation aux mécanismes de pollution photoxydante : en présence d'oxydes d'azote et sous irradiation solaire, ils entraînent la formation d'ozone et d'autres polluants secondaires toxiques (Finlayson-Pitts et al., 1997).

En France, dès 1991, le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA) a été créé, par le Ministère de l'Aménagement du Territoire et 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 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'école des Mines de Douai, et plus particulièrement au département Chimie Environnement, cette participation au LCSQA s'accompagne d'une activité importante dans la métrologie des COV.

Parallèlement, le département chimie environnement participe à différents programmes du Contrat de Plan Etat-Région (CPER) 2001-2006 ciblé sur une meilleure connaissance globale de la pollution atmosphérique dans la région Nord-Pas de Calais avec un accent particulier sur l'agglomération Dunkerquoise. L'« axe air » du CPER se décompose en plusieurs programmes : « BIO COV » ; « METROLOGIE » ; « TRANSCOV » et « CADASTRE ET MODELISATION ». Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le programme « METROLOGIE » et dans le sous-programme de métrologie des COV en milieu urbain sous-influence industrielle, l'agglomération Dunkerquoise étant choisie comme site d'étude. En effet, les travaux de Martinet (2004), toujours dans le cadre du CPER, ont montré que les transports routiers et l'industrie manufacturière, avec respectivement 31 et 48 % des émissions totales annuelles sur la région, sont les principales sources anthropiques de COV non-méthaniques. Ainsi l'amélioration des connaissances sur les COV, aussi bien en termes de teneurs que de variabilité de ces teneurs que de liens entre ces teneurs ambiantes et les sources qui en sont à l'origine, sur l'aire d'étude retenue paraît tout à fait pertinente.

La première partie de ce mémoire décrit tout d'abord les différentes caractéristiques des COV ainsi que les techniques de mesure. Les multiples sources de COV sont ensuite présentées, dans la limite de leur connaissance actuelle. Enfin, nous exposons quelques méthodes permettant de caractériser les sources de COV à partir des données de teneurs ambiantes. Ainsi la problématique de l'étude termine cette première partie, elle permet de fixer les objectifs et la méthodologie.

La deuxième partie décrit de manière très complète l'aire d'étude. Tout d'abord, le choix du site de mesure dit "site récepteur" soumis à une double influence urbaine et industrielle a été justifiée. Ensuite, l'inventaire et la localisation de l'ensemble des sources susceptibles d'influencer le site récepteur sont réalisés. Enfin, chaque source fait l'objet de l'établissement de son profil d'émission ; au travers de la littérature pour les sources "urbaines" et "trafic" et d'analyses d'échantillons d'air prélevés à proximité des sources "industrielles".

La troisième partie décrit la méthode d'acquisition des données sur le site récepteur pendant une année. Elle comprend l'optimisation et la mise en place d'une chaîne de mesure automatique, horaire et continue permettant de quantifier les teneurs ambiantes en COV

représentatifs de l'aire d'étude. La description de ce développement analytique va de l'optimisation des paramètres d'analyse à la constitution de la base de données. Une évaluation de l'incertitude sur la mesure des teneurs ambiantes en quelques COV est proposée en fin de chapitre.

Les quatrième et cinquième parties présentent l'exploitation des résultats de mesure. D'abord, dans la quatrième partie, de manière plus qualitative, avec la mise en évidence de sources et de leur variation d'intensité au cours du temps. Puis, dans la cinquième partie, les contributions des sources seront quantifiées, au travers notamment de la mise en œuvre du modèle Chemical Mass Balance.



# **CHAPITRE I**

## **Les COV dans l'atmosphère**



Tout d'abord la famille des Composés Organiques Volatils sera présentée, la diversité de ces composés sera mise en évidence afin de mieux apprécier les raisons d'une mesure spécifique. Les différentes méthodes de mesure des COV dans l'air ambiant seront présentées ainsi que les études déjà menées sur ce sujet.

Ensuite l'ensemble des facteurs régissant les teneurs en COV dans l'atmosphère, et jouant un rôle dans la variation de ces teneurs seront développés. En premier lieu, chacun de ces facteurs, et parmi eux les sources, sera présenté. Les principales sources de COV seront décrites : leur nature, leur importance relative, leur profil d'émission, et les facteurs ayant une influence significative sur l'intensité des émissions et la composition chimique de celles-ci.

Nous poursuivrons par l'inventaire des méthodes utilisées pour la caractérisation des sources de COV à partir de mesure de teneurs ambiantes.

Pour finir, une présentation de la problématique de l'étude dans son ensemble sera réalisée, celle-ci permettra de détailler les objectifs, la méthodologie ainsi les points particuliers contribuant à son originalité.

## **1. La diversité au sein de la famille des COV**

### **1.1. Définition et généralités**

Selon l'EPA (Environmental Protection Agency), « la quasi-totalité des composés organiques qui peuvent être considérés comme des COV ont une tension de vapeur supérieure à 0,1 mm Hg dans les conditions ambiantes (20°C et 1 atmosphère) ».

Un arrêté ministériel français du 1 mars 1993, relatif aux établissements classés pour la protection de l'environnement, considère comme COV tout composé, qui, à l'exception du méthane, contient du carbone et de l'hydrogène, lequel peut être substitué par d'autres atomes comme les halogènes, l'oxygène, le soufre, l'azote ou le phosphore, à l'exception des oxydes de carbone et des carbonates. Ces composés se trouvent à l'état de gaz ou de vapeur dans les conditions ambiantes de température et de pression (Le Cloirec, 1998).

Compte tenu de la seconde définition, il est entendu que de nombreuses familles chimiques appartiennent au groupe des COV : alcanes, alcènes, alcynes, aldéhydes et cétones, composés chlorés, par exemple. En outre il est à noter, que pour des raisons de réactivité différente et de

niveau de concentration plus élevé, le méthane est généralement exclu de cette famille, parfois le terme COVNM est utilisé pour COV non méthanique.

## **1.2. Leur toxicité : effet direct**

Les effets directs des COV sur la santé de l'homme sont variés et de gravité différente : action cancérigène et mutagène, irritations cutanées, irritations des organes respiratoires, irritations des yeux, maux de tête, troubles cardiaques, troubles digestifs, troubles rénaux et hépatiques et troubles du système nerveux. Le tableau I.1 propose des données plus complètes pour certains composés.

**Tableau I.1 : Toxicité de certains COV (www.citepa.org)**

COV	Toxicité spécifique	VME <sup>1</sup> (ppm)	VLE <sup>2</sup> (ppm)	Valeur guide moyenne dans l'air ambiant <sup>3</sup>
Acétaldéhyde	Cancérogène probable (C-3) <sup>4</sup>	100		
Benzène	Moelle osseuse, cancérigène (C-1)	5	25	5 µg/m <sup>3</sup> / an
1,3 Butadiène	Cancérogène (C-2)			
Ethylbenzène		100		
Formaldéhyde	Cancérogène probable (C-3)	0,5	1	0,5 mg/m <sup>3</sup> /30 min
Toluène	Térogène	100	150	0,26 mg/m <sup>3</sup> /semaine
Trichloroéthylène	Cœur, cancérigène probable (C-3)	75	200	
Xylènes		100	150	

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

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

3 : valeur guide proposée par l'OMS, à l'exception du benzène pour lequel la valeur proposée est issue d'une directive européenne EC

4 : C-x : substance cancérigène de classe x, suivant la réglementation européenne.

C-1 : substance reconnue cancérigène pour l'homme

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

C-3 : substance préoccupante pour l'homme.

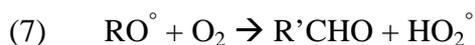
## **1.3. Leur rôle dans l'atmosphère : effet indirect**

En plus de cet effet toxique sur la santé, lié à leur nature, les COV participent aux réactions dans l'atmosphère, et entraînent donc un effet indirect.

Le cycle naturel de l'ozone et des oxydes d'azote (cycle de Chapman) ne conduit pas à l'augmentation de la teneur en ozone. Il y a formation et destruction d'ozone. La présence de COV perturbe ce cycle et conduit à l'accumulation d'ozone.

Le cycle naturel de l'ozone et des oxydes d'azote

En présence de COV et d'oxydes d'azote, la réaction d'oxydation des COV par le radical  $\text{OH}^\circ$  bouleverse le cycle naturel de l'ozone et conduit à la formation additionnelle d'ozone troposphérique. Les réactions (1) et (2) ont toujours lieu, mais la réaction (3) ne se fait plus puisque le NO est oxydé par les radicaux  $\text{RO}_2^\circ$  (réaction (6)). Il y a accumulation d'ozone troposphérique et destruction de COV.

Le cycle naturel de l'ozone et des oxydes d'azote bouleversé par les COV

La capacité de chacun des COV à produire de l'ozone varie, ainsi les alcènes sont parmi les plus "producteurs" d'ozone. Le tableau I.2 (1<sup>ère</sup> colonne) présentant les « Maximum Incremental Reactivities » (MIR) illustre bien cette hétérogénéité au sein de la famille des COV.

**1.4. Leur durée de vie dans l'atmosphère**

La principale voie de destruction des COV dans l'atmosphère est l'oxydation par le radical  $\text{OH}^\circ$ . Leur durée de vie dans l'atmosphère est donc liée, en première approche, à la constante de vitesse de leur réaction avec ce radical (tableau I.2). D'autres oxydants entrent aussi en jeu, comme l'ozone et le  $\text{NO}_3$ , mais dans des proportions plus négligeables.

Les durées de vie dans l'atmosphère des COV peuvent aller de quelques heures pour les plus réactifs (isoprène, 1,3-butadiène) à plusieurs dizaines de jours pour les plus stables (éthane). Ces données seront naturellement à intégrer dans une interprétation considérant des ratios, et d'autant plus si la distance sources–récepteur est grande, et donc le temps de transport comparable aux durées de vie des COV considérés.

**Tableau I.2 : Temps de vie atmosphérique et capacité à produire de l'ozone de certains COV**

$10^{-9}$ g d'O <sub>3</sub> formé pour 1 m <sup>3</sup> d'air *	COV	k (OH) (cm <sup>3</sup> /molecule s)	temps de vie τ <sup>#</sup>	ref bibliographique pour la constante k
<b>ALCANES</b>				
	méthane	6,86E-15	3 ans	<i>Atkinson, R; 1994</i>
1	éthane	2,57E-13	28 jours	<i>Atkinson, R; 1994</i>
1,75	propane	8,40E-13	9 jours	<i>Atkinson, R; 1994</i>
2,02	isobutane	2,33E-12	3 jours	<i>Atkinson, R; 1994</i>
4,22	butane	2,54E-12	3 jours	<i>Atkinson, R; 1994</i>
7,52	isopentane	3,90E-12	2 jour	<i>Atkinson, R; 1994</i>
2,41	pentane	3,94E-12	4 jours	<i>Atkinson, R; 1994</i>
1,13	hexane	6,51E-12	1 jour	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	2-méthylpentane	5,60E-12	1,3 jour	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	3-méthylpentane	5,70E-12	1,3 jour	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	2,2-diméthylbutane	2,32E-12	3 jours	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	2,3-diméthylbutane	5,99E-12	1,2 jour	<i>Atkinson, R; 1994</i>
0,51	heptane	7,15E-12	1 jour	<i>Atkinson, R; 1994</i>
0,28	octane	8,68E-12	20 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	2,3,4-triméthylpentane	7,00E-12	1 jour	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	nonane	1,02E-11	17 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	décane	1,16E-11	15 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	cyclohexane	7,49E-12	23 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	méthylcyclohexane	1,04E-11	17 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
0,33	isooctane	3,59E-12	2 jours	<i>Atkinson, R; 1994</i>
<b>ALCENES</b>				
15,77	éthylène	8,52E-12	20 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
9,5	propène	2,63E-11	6 h 30	<i>Atkinson, R; 1994</i>
2,77	1-butène	3,14E-11	5 h 30	<i>Atkinson, R; 1994</i>
2,47	C2-butène	5,64E-11	3 h	<i>Atkinson, R; 1994</i>
3,24	T2-butène	6,40E-11	2,7 h	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	isobutène	5,14E-11	3,4 h	<i>Atkinson, R; 1994</i>
1,17	1-pentène	3,14E-11	5,5 h	<i>Atkinson, R; 1994</i>
1,13	C2-pentène	6,50E-11	2,7 h	<i>Atkinson, R; 1994</i>
2,1	T2-pentène	6,70E-11	2,6 h	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	3-méthyl-1-butène	3,18E-11	5,5 h	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	2-méthyl-1-butène	6,10E-11	2,9 h	<i>Atkinson, R; 1994</i>
2,78	1,3-butadiène	6,66E-11	2,6 h	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	cyclopentène	6,70E-11	2,6 h	<i>Atkinson, R; 1994</i>
3,8	isoprène	1,01E-10	1,7 h	<i>Atkinson, R; 1994</i>
<b>ALCYNES</b>				
1,76	acétylène	9,00E-13	8 jours	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	propyne	5,90E-12	1 jour	<i>Atkinson, R; 1994</i>
<b>AROMATIQUES</b>				
1,79	benzène	1,20E-12	6 jours	<i>Atkinson, R; 1994</i>
18,53	toluène	5,96E-12	1,2 jours	<i>Atkinson, R; 1994</i>
3,57	éthylbenzène	7,10E-12	1 jour	<i>Atkinson, R; 1994</i>
9,34	o-xylène	1,37E-11	13 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
32,14	m-xylène	2,36E-11	7 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
32,14	p-xylène	1,43E-11	12 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	1,3-éthyltoluène	1,92E-11	9 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	1,4-éthyltoluène	1,21E-11	14 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	1,2,3-triméthylbenzène	3,27E-11	5,3 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	1,2,4-triméthylbenzène	3,25E-11	5,3 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	1,3,5-triméthylbenzène	5,75E-11	3 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
	styrène	5,80E-11	3 heures	<i>Atkinson, R; 1994</i>
<b>CHLORES</b>				
	dichlorométhane	3,82E-13	19 jours	<i>NIST Chemicals Kinetics, www.kinetics.nist.gov</i>
	trichloroéthylène	1,91E-12	4 jours	<i>NIST Chemicals Kinetics, www.kinetics.nist.gov</i>
	tétrachloroéthylène	1,69E-13	42 jours	<i>NIST Chemicals Kinetics, www.kinetics.nist.gov</i>

<sup>#</sup> [OH] = 1E6 molécules/cm<sup>3</sup>

\* d'après les indices MIR (Carter, 1994 et 1998)

Les COV sont donc très nombreux et de nature très diverse, justifiant ainsi une mesure composé par composé et non une mesure des COV totaux. En ce qui concerne leurs teneurs dans l'atmosphère, elles vont de quelques ppt à plusieurs ppb :

- Quelques ppt pour les zones rurales (Borbon, 2004)
- Autour de dixième de ppb en zone urbaine à quelques ppb pour les plus grandes villes (Muezzinoglu, 2001; Christensen, 1999; Na, 2003)
- Jusqu'à plusieurs dizaines de ppb en zone industrielle (Mohan Rao, 1996; Zou, 2003)

## **2. La mesure des teneurs ambiantes en COV**

Un certain nombre d'études a été consacré à la mesure des COV spéciés en atmosphère urbaine depuis une vingtaine d'années. Le tableau I.3 recense les travaux voués à cette mesure en France et dans le monde, relevés dans la littérature. Cette liste, non exhaustive, privilégie les travaux menés sur les longs et moyens termes et qui intègrent un grand nombre de composés. La plupart de ces travaux concernent les agglomérations de l'Europe de l'ouest, d'Amérique du Nord et des pays nouvellement industrialisés d'Asie.

Les méthodes de mesure existantes sont généralement constituées (rapport Académie des Sciences, 1993) :

- d'une unité de prélèvement d'air ambiant donc de l'échantillon
- d'une unité de préconcentration/désorption/injection des COV contenus dans l'échantillon
- d'une colonne chromatographique permettant la séparation des COV
- d'un détecteur à ionisation de flamme (FID) ou d'un spectromètre de masse (MS)

La différence majeure entre les méthodes de mesure provient de l'étape de prélèvement de l'échantillon. Quand le prélèvement est dit « actif », l'air est piégé grâce à une pompe, soit dans une enceinte (sac de téflon, canister) ou sur un adsorbant (Tenax, Carbosieve...) contenu dans un tube. L'échantillonnage peut également être passif, dans ce cas les COV diffusent naturellement vers l'adsorbant.

Tableau I.3 : Mesure des COV dans le monde

auteurs	typologies des sites	périodes de mesure	fréquence de mesure
<b>Borbon et al (2002)</b> Lille, France	2 sites 1 trafic -1 urbain	mai 97 avr 99 (trafic) et juil 99 juin 2000 (urbain)	horaire
<b>Locoge et al (1999)</b> Douai, France	1 site à 200m d'une voie de circulation	mai 95 à sept 96	horaire
<b>UK Air Quality Information Archive</b> Derwent et al (1995, 2000); Field et al (1994); Londres et 12 villes du UK	variables (www.aeat.co.uk/ netcen/airqual)	démarrage en 1991	horaire
<b>Rappenglück et al., 1999</b> Munich, Allemagne	1 site centre urbain	12-26 aout 93 et 8 avr 93 au 02 mai 93	horaire
<b>Knoblock et al., 1997</b> Leipzig, Allemagne	2 sites -1 en centre urbain -1 site en banlieue	hiver 95/96 et été 96	3 campagnes de 15 jours été/hiver, prélèvements de 10h
<b>Moshonas et al., 1996</b> Athènes, Grèce	1 site de centre urbain	été 93	12 prélèvements de 4 jours entre 7h et 8h
<b>Seila et al., 1989</b> 39 villes, USA	non précisé (39)	1984-1986	800 prélèvements sur canister entre 6h et 9h en semaine
<b>Cheng et al., 1997</b> Edmonton, Canada	3 sites -2 sites de centre urbain -1 site industriel	1991-1993	212 prélèvements de 24h tous les jours
<b>Grosjean et al., 1998</b> Porto Alegre, Brésil	3 sites -1 site de centre urbain -2 sites de fond	mars 96 à avr 97	48 prélèvements en différents sites
<b>Nelson et al., 1982</b> Sydney, Australie	3 sites	sept 79 à juin 80	140 prélèvements entre 6h et 12h
<b>Liu et al., 2000</b> Changchun, Chine	5 sites	sept 97 à juil 98	450 prélèvements en continu pendant 5 j tous les 2 mois + 3 prélèvements /j
<b>Na et al., 2001</b> Séoul, Corée du Sud	1 site à 100 mètres d'une route majeure dans une zone résidentielle et commerciale	août 98 à juil 99	prélèvements de 24h tous les 6 jours (55 échantillons au total)

Tableau I.3 (suite): Mesure des COV dans le monde

techniques de mesure	nombre de COV	nature des COV
prélèvement on-line, unité de séchage, préconcentration et thermodésorption (ATD 400), analyse GC/FID avec système de deux colonnes avec commutation	31 (trafic) et 35 (urbain)	alcanes de C <sub>2</sub> à C <sub>8</sub> , alcènes de C <sub>2</sub> à C <sub>6</sub> , acétylène, aromatiques de C <sub>6</sub> à C <sub>8</sub>
prélèvement on-line, unité de séchage, préconcentration et thermodésorption (ATD 400), analyse GC/FID avec système de deux colonnes avec commutation	31	alcanes de C <sub>2</sub> à C <sub>8</sub> , alcènes de C <sub>2</sub> à C <sub>6</sub> , acétylène, aromatiques de C <sub>6</sub> à C <sub>9</sub>
prélèvement on-line, unité de préconcentration et thermodésorption (Auto TCT), analyse GC/FID avec système avec une colonne	26	alcanes de C <sub>2</sub> à C <sub>7</sub> , alcènes de C <sub>2</sub> à C <sub>5</sub> , acétylène, aromatiques de C <sub>2</sub> à C <sub>8</sub>
prélèvement on-line, analyse GC	28	alcanes de C <sub>6</sub> à C <sub>8</sub> , cycloalcanes, alcènes de C <sub>6</sub> à C <sub>8</sub> , aromatiques de C <sub>6</sub> à C <sub>9</sub>
prélèvement sur différents pièges adsorbants, unité de séchage, thermodésorption double étage, analyse GC/FID et GC/MS, 2 colonnes selon fraction (volatile ou semi volatile)	56	alcanes de C <sub>3</sub> à C <sub>10</sub> , cycloalcanes, alcènes de C <sub>3</sub> à C <sub>5</sub> , alcynes de C <sub>3</sub> à C <sub>4</sub> , aromatiques de C <sub>6</sub> à C <sub>9</sub> , aldéhydes
prélèvement par canisters, unité de séchage, préconcentration double étage à froid, analyse GC/MS	57	alcanes linéaires, ramifiés et cycliques de C <sub>3</sub> à C <sub>10</sub> , alcènes linéaires, ramifiés et cycliques de C <sub>3</sub> à C <sub>6</sub> , aromatiques de C <sub>6</sub> à C <sub>10</sub>
prélèvement sur canister, analyse non précisé	28	alcanes de C <sub>2</sub> à C <sub>9</sub> , cycloalcanes, alcènes de C <sub>2</sub> à C <sub>5</sub> , acétylène, aromatiques de C <sub>6</sub> à C <sub>10</sub>
prélèvement par canister, préconcentration cryogénique, analyse par GC/FID et GC/MS	85 identifiés	les plus abondants alcanes de C <sub>2</sub> à C <sub>10</sub> , éthylène, propène, acétylène, aromatiques de C <sub>6</sub> à C <sub>9</sub>
prélèvement sur canister, analyse par GC/FID et GC/MS	36	alcanes de C <sub>2</sub> à C <sub>10</sub> , alcènes de C <sub>2</sub> à C <sub>5</sub> , acétylène, aromatiques de C <sub>6</sub> à C <sub>9</sub>
prélèvement sur pipettes de verre, préconcentration à froid sur piège de billes de verre, thermodésorption, analyse GC/MS, 2 colonnes capillaires selon fraction	29	alcanes de C <sub>2</sub> à C <sub>10</sub> , alcènes de C <sub>2</sub> à C <sub>5</sub> , acétylène, aromatiques de C <sub>6</sub> à C <sub>9</sub> , cycloalcanes
prélèvement par sac de 10L, unité de séchage, préconcentration à froid, thermodésorption, analyse GC/FID et GC/MS	57	alcanes de C <sub>3</sub> à C <sub>11</sub> , alcènes de C <sub>2</sub> à C <sub>8</sub> , acétylène, aromatiques de C <sub>6</sub> à C <sub>8</sub>
prélèvement par canister, préconcentration à froid, thermodésorption, analyse par GC/FID et GC/MS	50	alcanes de C <sub>2</sub> à C <sub>9</sub> , cycloalcanes, alcènes de C <sub>2</sub> à C <sub>5</sub> , aromatiques de C <sub>6</sub> à C <sub>9</sub> , halogénés

Il existe un type de mesure, plus marginal, dit « on-line », qui désigne des mesures en continu directement sur site, sans stockage de l'échantillon. Le Royaume-Uni est à l'heure actuelle le pays le plus équipé avec un réseau de mesure automatique et continue des COV sur l'ensemble de son territoire, en zone urbaine et rurale (Dollard et al., 1995). Les travaux des équipes anglaises reportés dans la littérature s'appuient sur les résultats de ces mesures (Field et al., 1994 ; Derwent et al., 1995 et 2000). Les travaux de Locoge (1999) et Borbon (2002) sur le nord de la France (respectivement Douai et Lille) s'alignent sur ces travaux britanniques en termes de durée, de résolution temporelle et du nombre de composés ciblés.

L'ensemble des autres études européennes et mondiales correspond à des mesures non continues associées à des prélèvements d'échantillons d'air sur des périodes de temps limités (prélèvement par canisters ou par adsorbants) et à leur analyse différée au laboratoire. Des campagnes de mesure en continu sur des périodes courtes ont également été menées (Rappenglück et al., 1999). Un tel constat est à mettre en parallèle avec le coût technique et humain des études « on-line » lié à la mise en place d'une chaîne de mesure, complexe, automatisée, allant du développement analytique à l'acquisition et au traitement final de données.

### **3. Les facteurs influençant les concentrations en COV dans l'atmosphère**

La concentration en polluants atmosphériques (COV et autres polluants) est le paramètre principal dans la surveillance de la qualité de l'air. En effet, c'est à partir de la connaissance des concentrations que les autorités publiques jugent de la nécessité de prendre des mesures de réduction des émissions de polluants (directive européenne 2002/3/CE relative à l'ozone, décret 2002-213 relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé). La concentration est le paramètre qui permet la mise en place des seuils d'alerte pour la protection de la santé.

La concentration d'une espèce donnée est le rapport d'une quantité sur le volume du réacteur :

$$C = Q / V.$$

La quantité Q de COV présente dans l'air ambiant dépend des quantités émises par les diverses sources et des phénomènes physico-chimiques conduisant à la destruction de COV, ces derniers phénomènes étant dénommés puits.

Le volume du réacteur atmosphérique, quant à lui, est régi par les processus dynamiques.

La concentration résulte de la combinaison entre les processus physico-chimiques de production ou de destruction et les processus de mélange qui viennent disperser et transporter les composés (Académie des Sciences, 1993). La plupart de ces phénomènes ou facteurs a donné lieu à des descriptions abondantes dans la littérature (Finlayson-Pitts *et al.*, 1986 ; Triplet *et al.*, 1986 ; Seinfeld J.H., 1986). Nous ne rappellerons donc ici que les éléments principaux.

### **3.1. Les sources de COV**

#### **3.1.1. Les différentes sources de COV**

Les émissions de COV proviennent de sources extrêmement nombreuses et variées. De ce fait ces sources sont regroupées par grands secteurs d'activité. Le tableau I.4 présente les niveaux d'émissions de COV par type d'activité pour la France en 1990.

Ces données nous permettent d'apprécier l'importance relative de chaque type d'activité (ou secteur) dans les émissions totales en COV. Le détail en sous-secteurs suivant la nomenclature SNAP\* met en évidence la grande diversité des sources.

D'après les données de Bouscaren (tableau I.4), le secteur des transports routiers (code SNAP 7) était responsable de 41,7 % des émissions de COV en 1990. Les véhicules particuliers à essence étaient responsables à eux seuls de 17,5 % de ces émissions.

Le secteur industriel, au sens large du terme, comprend les activités codées 3 (combustion dans l'industrie), 4 (procédés de fabrication) et une grande partie de l'activité 6 reliée à l'utilisation des solvants (à l'exception du nettoyage à sec et de l'utilisation de solvants domestiques). Il représente environ 30,6% des émissions totales de COV.

Le secteur résidentiel/tertiaire regroupe les émissions liées aux activités des logements (chauffage par exemple) ainsi que les émissions dues aux activités de service du secteur tertiaire, soit, d'après le code SNAP les activités 2, 1, ainsi qu'une partie de l'utilisation des

---

\* *Selected Nomenclature for Air Pollution*

solvants : nettoyage à sec et utilisation de solvants domestiques, soit environ 10% des émissions totales.

**Tableau I.4 : Niveaux d'émission des COV en 1994  
pour la France d'après Bouscaren (1998)**

code SNAP	Activité	quantité (t/an)	% des COVNM par branches	% des COVNM totaux
<b>1</b>	<b>Production d'électricité, cogénération et chauffage urbain</b>	<b>1844</b>	<b>100,0</b>	<b>0,1</b>
	chauffage urbain	616	33,4	0,0
<b>2</b>	<b>Combustion secteur commercial, résidentiel, et institutionnel</b>	<b>218499</b>	<b>100,0</b>	<b>9,5</b>
<b>3</b>	<b>Combustion dans l'industrie</b>	<b>5105</b>	<b>100,0</b>	<b>0,2</b>
<b>4</b>	<b>Procédé de fabrication</b>	<b>99919</b>	<b>100,0</b>	<b>4,3</b>
	stockage et manutention de produits pétroliers en raffinerie	9687	9,7	0,4
	métaux ferreux et mines de charbon	6051	6,1	0,3
	métaux non ferreux	54	0,1	0,0
	chimie minérale	16558	16,6	0,7
	chimie organique	32092	32,1	1,4
	bois, pâte à papier, IAA et autres industries	35477	35,5	1,5
<b>5</b>	<b>Extraction et distribution de combustibles fossiles</b>	<b>109572</b>	<b>100,0</b>	<b>4,7</b>
	extraction et 1er traitement des combustibles fossiles gazeux	2173	2,0	0,1
	distribution de combustibles liquides	44528	40,6	1,9
	distribution de l'essence	50960	46,5	2,2
	distribution de gaz	11634	10,6	0,5
<b>6</b>	<b>Utilisation de solvants</b>	<b>610775</b>	<b>100,0</b>	<b>26,5</b>
	application de peinture	242500	39,7	10,5
	dégraissage des métaux	55777	9,1	2,4
	nettoyage à sec *	10800	1,7	0,4
	élaboration/mise en œuvre de produits chimiques *	74547	11,7	0,4
	imprimeries *	65391	10,3	2,7
	application de colles et adhésifs *	30835	4,9	1,3
	protection du bois *	45620	7,2	1,9
	utilisation de solvants domestiques *	76431	12,0	3,2
<b>7</b>	<b>Transports routiers</b>	<b>963016</b>	<b>100,0</b>	<b>41,7</b>
	voitures particulières	403624	41,9	17,5
	véhicules utilitaires légers	118398	12,3	5,1
	véhicules utilitaires lourds	51378	5,3	2,2
	cyclomoteurs et motocyclettes	79728	8,3	3,5
	évaporation essence des véhicules	309888	32,2	13,4
<b>8</b>	<b>Autres sources mobiles et machineries</b>	<b>278808</b>	<b>100,0</b>	<b>12,1</b>
<b>9</b>	<b>Traitement des déchets</b>	<b>20413</b>	<b>100,0</b>	<b>0,9</b>
<b>10/11</b>	<b>Agriculture et nature</b>	<b>449810</b>	<b>100,0</b>	<b>19,5</b>
	<b>TOTAL</b>	<b>2307951</b>	<b>100,0</b>	<b>100,0</b>

\* : données de 1990, les données pour l'année 1994 n'étant pas communiquées

L'extraction et les premiers traitements sur les combustibles fossiles de l'activité 5 peuvent être rattachés au secteur industriel alors que la distribution des carburants sera affectée au secteur résidentiel/tertiaire.

La nature prend une part non négligeable dans les niveaux d'émissions : 19,5%.

Ces quatre secteurs (transports routiers, résidentiel/tertiaire, industriel, nature) regroupent les principales sources de COV à l'échelle nationale. Cependant à une échelle plus locale (zone urbaine par exemple), la part des émissions naturelles peut devenir largement minoritaire au profit des trois autres secteurs.

Le tableau I.5 nous informe sur l'évolution de la part de chaque secteur (classification du CITEPA<sup>#</sup>) dans les émissions totales en France métropolitaine depuis 1988.

**Tableau I.5 : Emissions dans l'air de COV en France métropolitaine**

<b>Emissions (unité Gg=kt)</b>	<b>1988</b>	<b>% des émissions totales</b>	<b>1992</b>	<b>% des émissions totales</b>	<b>1996</b>	<b>% des émissions totales</b>	<b>2002</b>	<b>% des émissions totales</b>
Transformation d'énergie	228	7,6	151	5,6	119	5,2	98	4,8
Industrie manufacturière	657	22	560	20,6	518	22,6	543	26,9
Résidentiel/tertiaire	384	12,8	420	15,4	397	17,3	380	18,8
Agriculture/sylviculture	454	15,2	484	17,8	447	19,5	478	23,7
Transport routier	1176	39,4	1031	37,9	726	31,7	429	21,3
Autres transports	56,8	1,9	41,4	1,5	49,9	2,2	52,7	2,6
Autres	35,4	1,2	35,3	1,3	32,3	1,4	35,6	1,8
<b>TOTAL</b>	<b>2990</b>	<b>100%</b>	<b>2722</b>	<b>100%</b>	<b>2289</b>	<b>100%</b>	<b>2016</b>	<b>100%</b>

*www.citepa.org, source CITEPA/CORALIE/format SECTEN (niveau 1) - mise à jour février 2002*

Alors que la tendance générale pour les émissions de COV est à la baisse : 2016 kt en 2002 contre 2990 kt en 1988 (soit une baisse de 33%), la part des émissions industrielles dans les émissions totales a augmenté : de 22% en 1988 à 27% en 2002, même si ses émissions ont, elles, diminué. La plus forte baisse se situe au niveau des transports routiers. La part de ce secteur a largement baissé de 39,4% en 1988 à 21,3% en 2002, suite à des volontés politiques de réduction des émissions qui se sont souvent focalisées sur le domaine des transports.

Le renouvellement du parc automobile, l'amélioration des techniques permettant de limiter les émissions des véhicules ainsi que le manque d'attention porté à d'autres secteurs comme l'industrie ne vont contribuer qu'à la confirmation de cette tendance.

<sup>#</sup> Centre Interprofessionnel Technique d'Etude de la Pollution Atmosphérique

Nous nous intéresserons particulièrement aux trois secteurs prépondérants en termes d'émissions de COV en zone urbaine : le secteur des transports routiers, le secteur résidentiel/tertiaire et le secteur industriel.

### 3.1.2. Le secteur des transports routiers

#### **3.1.2.1. Les principales caractéristiques**

Ce secteur regroupe toutes les émissions liées à l'utilisation des transports routiers aussi bien les sources mobiles (gaz d'échappement et évaporation du carburant des véhicules) que les sources fixes (les émissions dues au stockage et à la distribution au niveau des stations de distribution de carburant). Les véhicules, sources mobiles, sont considérés comme des sources linéaires, c'est-à-dire des sources qui émettent le long d'un axe : route ou autoroute par exemple.

On distingue deux types d'émission : les émissions de gaz d'échappement des véhicules et les émissions par évaporation de carburant des véhicules.

Trois types d'émissions par évaporation sont généralement considérés : (1) les émissions journalières dues aux variations de température ambiante entre le jour et la nuit lorsque le véhicule est au repos ; (2) les émissions à l'arrêt à chaud sont les émissions produites lorsque le moteur vient juste d'être arrêté et que la chaleur du moteur et de l'échappement élève la température du carburant ; (3) les émissions en circulation résultent des vapeurs engendrées dans le réservoir du fait de l'utilisation du véhicule, ces émissions sont particulièrement élevées lorsque la température ambiante est élevée (Bouscaren, 1998).

#### **3.1.2.2. Les profils d'émission**

On distingue trois techniques visant à évaluer les profils d'émission (tableau I.6) :

- les mesures à l'échappement permettent d'évaluer la composition chimique des gaz d'échappement,
- les mesures d'évaporation prennent en compte les pertes par évaporation sur véhicules,
- les mesures en tunnels routiers, ce dernier type de profil prend en compte aussi bien les émissions des gaz d'échappement que les phénomènes d'évaporation sur véhicules.

Tableau I.6 : Composition relative en COV des émissions du transport routier

type d'émission	échappements + évaporation, émissions dans un tunnel			échappements			évaporation essence	
	Scheff Michigan 1996	Duffy Australie 1999	Touaty Ile de France 2000	essence non catalysée Fontaine Lille, France 2000	essence catalysée Fontaine Lille, France 2000	diesel Fontaine Lille, France 2000	Harley Californie 1992	Scheff Michigan 1996
auteur								
lieu de l'étude								
année de publication								
unité	% en masse	% en masse	% masse	% masse	% masse	% masse	% masse	% en masse
éthane	1,49	2	2,42	1,26	2,43	0,27	0,2	0
éthylène	6,17	6,3	21,38	8,6	5,08	12,78		0
propane	1,03	4,4	9,49	0,09	0,09	0,65	2,1	0,96
propène		5,2	0,8	3,86	2,34	4,15		
acétylène		6,7	11,15	4,72	1,68	3,22		
isobutane	1,11	2,7	2,41	0,48	0,4	0	11,4	5,43
butane	5,4	3,9	9,43	1,25	1	0	30	23,7
T2-butène	0,42	0,7	1,1				1,1	1,74
1-butène			1,55	2,54	4,39	1,66	1,3	
isobutène								
C2-butène	0,52	0,6	0,94				1,4	1,3
isopentane	7	6,4	25	4,93	5,13	0	22,3	26,8
propyne		0,5		0,36	0,18	0,16		
pentane	2,88	2,5	2,54	1,26	1,2	0,01	6,3	9,2
1,3-butadiène		1,1		1,11	0,43	0,88		
3-méthyl-1-butène	0							0,53
T2-pentène	0,8		0,84					2,43
2-méthyl-1-butène								
1-pentène	0,7		0,42	0,9	0,35	0,67		2,13
C2-pentène	0,44		0,44					1,33
2,2-diméthylbutane	0,74						0,3	0,72
dichlorométhane								
isoprène	0							0
cyclopentène	0,18	0,2					0,3	0,37
2,3-diméthylbutane	0,98							1,22
2-méthylpentane	2,51	2,6	2,57				2,8	3,16
3-méthylpentane	1,51	1,7	1,25				1,6	1,81
1-hexène				1,53	0,42	1,18		
hexane	1,24	1,6	0,78				1,1	1,76
méthylcyclopentène								
benzène	3,38	5,2		4,59	6,17	1,61	0,7	0,78
cyclohexane	0,94	0,4					0,3	0,13
2-méthylhexane								
3-méthylhexane	1,11							0,5
trichloroéthylène								
isooctane								
heptane	0,7	0,7					0,2	0,22
méthylcyclohexane	0,65	0,5					0,1	0,14
2,3,4-triméthylpentane	0,71							0,15
toluène	7,91	9,3		10,57	12,1	0,81	0,7	1,32
2-méthylheptane	0,41							0,07
octane	0,41	0,3					0	0,04
tetrachloroéthylène								
éthylbenzène	1,14	1,3		2,28	2,19	0,11	0	0,1
m+p-xylène	3,62	4,9		6,65	7,21	0,19	0,1	0,31
styrène	0			0,94	0,69	0,4		0
o-xylène	1,69	1,8		2,63	2,78	0,1	0	0,1
nonane	0,24							0
propylbenzène	0							0,01
1,3-éthyltoluène								
1,4-éthyltoluène								
1,3,5-triméthylbenzène	0,67			0,72	0,65	0,09	0	0,02
1,2,4-triméthylbenzène	1,43	1,1		2,48	2,06	0,33	0,3	0,06
décane								
1,2,3-triméthylbenzène				0,57	0,39	0,13	0,1	

Les mesures à l'échappement montrent que le toluène est le composé majoritaire (10,57% en masse pour les véhicules essence non catalysé, 12,1% pour les véhicules essence catalysé). D'une manière générale les composés aromatiques (benzène, toluène, xylènes, éthylbenzène, triméthylbenzènes) représentent une large part des émissions dans les gaz d'échappement : 30,5% en masse pour les véhicules essence non catalysés, 33,5% pour les véhicules essence catalysés. L'éthylène, l'acétylène associés au phénomène de combustion se retrouvent aussi dans les gaz d'échappement (de 5 à 12% pour un véhicule essence).

Les émissions par évaporation contiennent une grande part d'alcane ayant 4 ou 5 atomes de carbone. L'éthylène, produit de combustion, est absent de ce type d'émission. Les aromatiques lourds sont présents en très faibles quantités (moins de 0,5 %).

Les mesures en tunnel permettent de quantifier indifféremment les composés issus des gaz d'échappement et des phénomènes d'évaporation sur véhicule : éthylène et acétylène (de 6 à 33% en masse des émissions suivant les auteurs), alcanes ayant 4 ou 5 atomes de carbone (de 15 à 40% des émissions), le toluène et les aromatiques lourds (entre 21 et 24% des émissions). Les travaux de Fontaine (2002) nous permettent la comparaison des émissions pour différents types de moteurs et de carburants : ainsi, les émissions des véhicules diesel contiennent très peu d'alcane ayant 4 ou 5 atomes de carbone (0,01%), une proportion beaucoup plus faible de composés aromatiques (3,8% pour un véhicule diesel contre 30,5% pour un véhicule "essence non catalysée" et 33,6% pour un véhicule "essence catalysée"). Les produits de combustion tels que l'éthylène et l'acétylène sont présents dans les échappements des véhicules diesel (16% en masse des émissions, contre 13% pour un véhicule "essence non catalysée" et 7% pour un véhicule "essence catalysée").

### **3.1.2.3. Les paramètres influençant les émissions**

Les niveaux des émissions liées aux transports (les émissions à l'échappement aussi bien que l'évaporation) varient au cours de la journée en suivant les pics de circulation attribués aux activités socio-économiques, le matin entre 7 et 9h, et en fin de journée entre 17 et 19h, en général.

La composition des émissions des gaz d'échappement dépend de plusieurs facteurs : type de véhicules (motorisation, technologie, entretien, vieillissement), vitesse, type de trajet, température du moteur et température ambiante, type de carburant et composition du carburant (Fontaine, 2000).

En ce qui concerne les émissions par évaporation, elles sont significativement affectées par la volatilité du carburant et la température ambiante, ce qui laisse prévoir une augmentation en été des émissions par évaporation (Bouscaren, 1998).

### 3.1.3. Le secteur résidentiel/tertiaire

#### **3.1.3.1. Les principales caractéristiques**

Ce secteur regroupe un ensemble de sources : le chauffage domestique, le chauffage urbain, les combustions du secteur commercial, l'usage des solvants (aussi bien domestique que tertiaire). Ce sont des sources surfaciques, au sens strict dans la mesure où elles ne peuvent être traitées individuellement.

Les officines de nettoyage à sec (usage de solvants dans le secteur tertiaire) constituent une source non négligeable d'utilisation des solvants, elles font l'objet de nombreuses mesures et peuvent donc être considérées comme des sources ponctuelles.

#### **3.1.3.2. Les profils d'émission**

Quelques profils d'émission sont rassemblés dans le tableau I.7 à titre d'exemple.

Les composés majoritairement émis par le processus de combustion présenté (fuel) sont les alcanes les plus légers de 2 à 5 atomes, ainsi que le benzène et l'éthylène. En ce qui concerne les officines de nettoyages à sec, les émissions dépendent des techniques utilisées. Un profil n'est pas forcément représentatif de ce type d'émissions en général.

#### **3.1.3.3. Les facteurs influençant les émissions**

Pour les phénomènes de combustion, généralement liés au chauffage, les niveaux d'émissions sont essentiellement liés aux saisons, avec une augmentation durant l'hiver. La composition des émissions dépendra, elle, largement du combustible utilisé.

Dans le cas des officines de nettoyage à sec, la technique de nettoyage, donc les produits utilisés, influencera la composition des émissions. Le niveau des émissions suivra l'intensité d'activité de l'officine.

Tableau I.7 : Profils de quelques sources du secteur résidentiel/tertiaire

composés	Combustion secteur résidentiel et tertiaire <sup>a</sup>	Nettoyage à sec <sup>b</sup> (avec naphtas)	Nettoyage à sec <sup>b</sup> (avec perchloroéthylène)
	(en kt)	(% massique)	(% massique)
butane	3,66	0,1	0
isobutane		0,02	0
toluène	1,37	0,07	1,91
2-méthyllbutane	3,41		
pentane	6,35	0,31	0,05
propane	2,87	0,09	0,02
isopentane		0,09	0,09
hexane	1,26	23,73	0,08
éthylène	3,34	0,00	0,00
perchloroéthylène		0	96,24
MTBE		3,45	0,00
éthane	5,28	0,00	0,00
2-methylpropane	1,3		
benzène	3,12	0,04	0,23
m+p-xylène	0,02	0,2	0,11
acétone	0,03		
propylène	1,69		
formaldéhyde			
heptane	1,36	0,01	0,03
éthylbenzène	0	0,08	0,01
1,2,4-	0	1,15	0
o-xylene	0,01	0,35	0,02
styrène		0,09	0,1
acétylène	0,02	0	0,01
1,3-butadiène	0		
nonane		3,17	0,06
2-méthylpentane	0,01	19,66	0,05
cylohexane	1,91	0,00	0,01
décane		3,86	0,00

<sup>a</sup>Inventaire des émissions au Royaume-Uni, www.naei.org.uk, mise à jour octobre 2001

<sup>b</sup>Vega et al., 2000, Inventaire pour la ville de Mexico

### 3.1.4. Le secteur industriel

#### **3.1.4.1. Les principales caractéristiques**

Les grandes industries sont généralement des sources ponctuelles de COV, ce sont des émetteurs faciles à appréhender. En effet, une grande partie des émissions est canalisée par l'intermédiaire de cheminées. Néanmoins, certaines de leurs activités, comme l'utilisation de solvants, sont plus difficilement saisissables, elles s'apparentent à des rejets diffus. Les émissions dites fugitives sont encore plus difficiles à prendre en compte, elles sont liées à toutes les fuites aux niveaux des vannes, pompes et brides.

Le secteur industriel est un secteur très vaste et extrêmement diversifié dont de nombreuses activités sont génératrices de COV :

- Sidérurgie, métallurgie,
- La chimie, parachimie et le pétrole (raffineries),
- L'industrie agro-alimentaire,
- Les verres et matériaux,
- La mécanique,
- Les traitements de surface,
- Le plastique, papier, carton,
- L'imprimerie,
- Le textile,
- L'énergie,
- Le traitement des déchets.

#### **3.1.4.2. Les profils d'émission**

Certains profils de sources industrielles sont disponibles dans la littérature. Le tableau I.8 en présente quelques-uns.

Tous ces profils caractérisent des sources bien différentes. Les procédés mis en œuvre varient d'une industrie à l'autre, même dans le cas d'une activité identique. C'est pourquoi un profil établi dans un endroit particulier ne sera pas représentatif pour tout un type d'activité.

Toutefois, on peut remarquer une concordance dans la tendance générale entre les quatre profils proposés pour les raffineries : une majorité de butane, propane et isopentane (de 25 à 55% en masse suivant les études). De façon plus générale, on pourra retenir que l'ensemble des alcanes de 1 à 6 atomes de carbone (éthane, propane, butanes, pentanes, et hexanes) représente de 49% en masse des émissions pour l'étude de Seila à 88% pour l'étude de Scheff.

En ce qui concerne les fonderies, le composé majoritaire des émissions est le butane (de 18 à 25% en masse des émissions) suivi du toluène (environ 3,5% en masse).

Tableau I.8 : Profils de sources du secteur industriel

précisions éventuelles	raffinerie				fonderie			centrale thermique au charbon	four à coke	application d'asphaltes	enduits industriels
	moyennes de 10 études de panaches + exposition personnelle d'opérateurs		mesures panaches	analyses d'échantillons	fonderie de plomb, analyses d'échantillons	fonderie de fer, analyses d'échantillons	Fernandez-Martinez	échantillons sous le vent	Scheff	Vega	Fujita
	Seila	Scheff									
lieu de l'étude	Michigan	US/Mexique	Chicago	Egypte	Egypte	Egypte	2001	1996	2000	1995	
année de publication	1996	2001	1993	1999	1999	1999	2001	1996	2000	1995	
unité	% en masse	% of TNMHC	%masse	%masse	%masse	%masse	µg / m3	% en masse	% en masse	%masse	
éthane	4,95	7,86	4,8	7,1	0,11	0,11		0	0,5	0	
éthylène	1,45	1,02	0,7		0,15	0,38		0	2,3	0	
propane	11,1	7,6	21,3	10,24	4,98	0,73		0	10,5	0	
propène					0,17	0,28				0	
acétylène		0,36	0,1	0,03	0,12	0,4			3,24	0	
isobutane	4,24	3,25	4,7					0,27	2,61	0	
butane	13,2	9,39	17,6	36,85	25,6	18,07		2,03	5,77	0	
T2-butène	1,75							0		0	
1-butène										0	
isobutène										0	
C2-butène	0,62							0		0	
isopentane	13	7,32	16,8					0,69	1,74	0	
propyne					0,06	0,17				0	
pentane	4,52	5,14	7,3	3,24	0,83	1,53		0,47	1,48	0	
1,3-butadiène										0	
3-méthyl-1-butène	0,028							0		0	
T2-pentène	0							0		0	
2-méthyl-1-butène									0,28	0	
1-pentène	0,23							0,01	0	0	
C2-pentène	0							0		0	
2,2-diméthylbutane	0			0,09	0,03	0,09		0,18	0,22	0	
dichlorométhane										0	
isoprène	0							0		0	
cyclopentène	0							0		0	
2,3-diméthylbutane		0,83								0	
2-méthylpentane		2,32	7,2						1,4	0	
3-méthylpentane	1,96	1,47	4,3	1,09	0,29	0,52		0,42	0	0	
1-hexène										0	
hexane	2,21	2,66	3,6					0,47	2,13	0	
méthylcyclopentène										0	
benzène	1,08	1,53	1,4	0,37	0,68	3,61	3,50-29,0	10,5	0,69	0	
cyclohexane	0,54	0,92		0,84	0,34	0,25		0,02		0,68	
2-méthylhexane		0,8							0,49	0	
3-méthylhexane	1,31	0,84						0,93	0,68	0	
isooctane									1,1	0	
heptane	1,2	1,17		1,76	0,42	0,66	0,52-26,0	0,96	0,46	3,96	
méthylcyclohexane	0,98	0,65		0,12	0,03	0,05		0,65	0,23	4,91	
2,3,4-triméthylpentane	0,39							0,1	0,5	0	
toluène	2,94	3,63	4,7	1,46	3,74	3,52	13,4-198	2,03	6,76	51,57	
2-méthylheptane	0,72			0,72	0,24	0,36		0		0	
octane				1,44	0,7	0,89			0,46	0	
éthylbenzène	0,4	0,9	0,6				0,98-1,35	0,87	3,68	0,68	
m+p-xylène	1,42	2,72	1,4	1,64	1,48	2	1,21-62,9	1,23	14,15	0	
styrène	0						0,44-7,78	0	0,26	0	
o-xylène	0,57	1,37	0,85	0,52	0,47	0,56	0,62-36,1	1,35	4,38	6	
nonane	0,76			0,64	2,28	1,83		3,14	1,07	0	
propylbenzène	0,098			0,09	0,35	0,29	LD-4,07	0,66	0,46	0	
1,3-éthyltoluène				0,22	0,81	0,68				0	
1,4-éthyltoluène				0,1	0,32	0,25				0	
1,2,4-triméthylbenzène	2,02			0,18	0,76	0,59	LD-13,3	0,38	1,05	0	
1,3,5-triméthylbenzène	0,28	0,69					LD-16,6	0,08	1,57	0	
décane							LD-3,36		2,58	0	
1,2,3-triméthylbenzène				0,07	0,62	0,54				0	

### **3.1.4.3. Les facteurs influençant les émissions**

Un grand nombre de facteurs influence les niveaux et la composition des émissions industrielles.

Les procédés utilisés et le type d'activité auront une incidence sur la composition des émissions. La chimie organique est un secteur particulièrement émetteur. A l'échelle d'une agglomération la composition du secteur industriel local sera le facteur déterminant pour la composition des émissions.

Le rythme d'activité influencera les niveaux d'émissions.

### **3.1.5. Bilan**

Certaines des sources que nous avons présentées sont liées au milieu urbain : les transports, la distribution des combustibles fossiles, le chauffage des logements. Elles se retrouvent d'une agglomération à l'autre. Mais d'autres, comme les sources industrielles sont largement liées au tissu local d'activités.

Si la connaissance des sources de COV s'est bien améliorée dans son ensemble, certains domaines ne sont pas encore bien connus. Les sources du secteur du transport routier sont très bien renseignées, les sources industrielles sont encore très mal connues. Les sources du secteur résidentiel/tertiaire, mieux renseignées que les sources industrielles ne sont pas encore aussi bien renseignées que celles du secteur des transports routiers. Pour l'ensemble des secteurs, la notion de variation temporelle des sources reste encore à définir.

Nous avons montré que de nombreux facteurs influençaient les niveaux et la composition des émissions de COV. Ces facteurs induisent des variations dans le temps de ces émissions. La caractérisation complète d'une source nécessite pourtant la prise en compte de cette variabilité temporelle. Ce chapitre consacré à la présentation des méthodes de caractérisation des sources permettra d'apprécier dans quelle mesure les méthodes actuelles intègrent leurs variations temporelles.

## **3.2. Les puits de COV**

Ce terme regroupe tous les phénomènes qui conduisent à une diminution de la quantité de COV dans l'atmosphère. Ces phénomènes sont séparés en deux catégories : les phénomènes

chimiques (les réactions conduisant à la destruction des COV), et les phénomènes physiques (principalement déposition humide).

### 3.2.1. Les phénomènes chimiques dans la troposphère

#### **3.2.1.1. L'oxydation des COV par le radical OH°**

L'oxydation par le radical OH° est une voie de destruction importante pour les COV (Le Cloirec, 1998, Rapport Académie des Sciences, 1993).

#### **3.2.1.2. Les autres réactions**

D'autres réactions peuvent être à l'origine de la destruction des COV dans la troposphère. L'ozonolyse est une voie de destruction importante pour certains COV, elle touche surtout les hydrocarbures insaturés comme les alcènes et les terpènes. On peut également citer l'oxydation nocturne des alcènes par le radical NO<sub>3</sub>.

### 3.2.2. Les phénomènes physiques

La déposition humide des COV se définit comme leur incorporation dans les pluies et dans les gouttelettes de nuages. Ces processus ne concernent que les composés solubles et sont d'autant plus importants que la masse molaire du composé augmente. Le phénomène est donc très limité pour la fraction organique légère.

## **3.3. Les processus de dilution et de transport**

### 3.3.1. La hauteur de la couche de mélange : transport vertical

La limite supérieure de la couche de mélange correspond à la première inversion de température (Rapport de l'Académie des Sciences, 1993). Cette couche de mélange constitue le volume dans lequel sont émis les polluants. Les phénomènes de turbulence et de convection thermique au sein de cette couche assurent le mélange vertical des espèces émises. En fonction de la température et de l'ensoleillement, la hauteur de cette couche varie, augmentant ainsi le volume dans lequel se diluent les émissions. D'une manière générale, on retiendra que cette limite est basse la nuit (100 m), elle augmente le matin avec l'ensoleillement qui permet

de développer des cellules de convection thermique verticale, pour atteindre sa hauteur d'équilibre la journée (1000 m).

Ce phénomène pourra être responsable de teneurs élevées au cours de la nuit, qui diminueront aux premières heures d'ensoleillement, par l'effet d'augmentation du volume. L'augmentation des émissions anthropiques avec la reprise des activités en début de journée se superposera à ce phénomène.

### 3.3.2. Les phénomènes de transport horizontal

Le vent constitue un paramètre déterminant dans le phénomène d'advection contribuant à la fois à la dilution des polluants et à leur transport à différentes échelles spatiales.

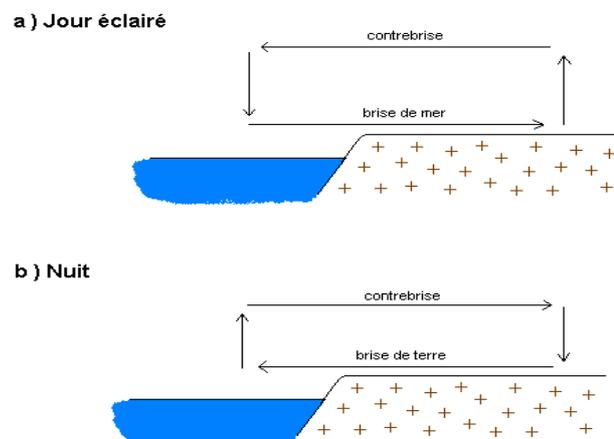
A l'échelle plus locale les phénomènes de brises de terre et brise de mer doivent être pris en compte.

#### **Les phénomènes de brise de terre et brise de mer (Pedelaborde, 1985)**

##### ➤ Généralités

Les brises de terre et de mer sont, lorsque le vent synoptique est nul, une circulation locale indépendante, étrangère aux circulations générale et régionale. C'est donc une circulation née sur place grâce à un phénomène local : la différence de température entre la surface de l'eau et la surface du continent.

La figure I.1 propose un schéma des cellules de brises de terre et de mer.



**Figure I.1 : Schéma des brises de terre et de mer**

### ☉ Caractéristiques des cellules de brises

*La fréquence des brises.* Les conditions physiques favorables à l'établissement des brises sont le calme de l'atmosphère et l'absence de nébulosité dans le ciel. Aux latitudes moyennes le calme anticyclonique est indispensable, c'est donc seulement pendant l'été que les phénomènes de brises pourront être observés. Or la fréquence de ce type de temps favorable est généralement basse aux latitudes moyennes. Sur les côtes de Picardie, de Normandie et du Nord de la Bretagne, le nombre de jours à nébulosité faible, très chauds et parfaitement calmes a été calculé de 1926 à 1950. La fréquence ne dépasse pas 5% de chacun des mois de juin, juillet et août alors que les brises deviennent des événements quasi-journaliers durant toute l'année dans les zones comprises entre les parallèles 40 des deux hémisphères. A ces latitudes, les brises sont évidemment dues aux anticyclones quasi permanents qui déterminent les ciels plus clairs et les températures plus élevées. En Grèce, à Athènes, le phénomène de brise de terre, brise de mer a lieu environ 50% des jours durant les mois d'été (Lalas, 1983). Paradoxalement, une étude de 1982 (Kozo) montre que la brise souffle au moins 25% des jours sur les côtes d'Alaska. Le fait s'explique par l'insolation continue de l'été boréal.

*L'heure de début d'une brise.* Elle est directement liée à l'heure de lever du soleil, elle dépend également de l'intensité de la radiation du soleil, plus l'intensité de la radiation sera grande plus la durée entre le lever du soleil et la brise sera courte.

*La puissance verticale des brises.* Puisque l'importance de la brise découle du contraste des températures entre la mer et la terre, la puissance verticale de la brise marine croît des latitudes moyennes à l'équateur : 200 à 300 mètres dans la zone tempérée, 500 mètres en Méditerranée, de 1000 à 1500 mètres aux Tropiques et à l'Equateur.

*L'extension horizontale des brises.* Elle dépend de trois facteurs : la latitude, les vents synoptiques et les eaux littorales froides. Pour les régions tempérées la cellule de brise peut mesurer de 20 à 30 km horizontalement, alors qu'à l'Equateur et aux Tropiques elle peut atteindre 80 à 150 Km.

*Vitesses des brises.* Les vitesses verticales ne dépassent pas quelques centimètres par seconde alors que les vitesses horizontales sont toujours de l'ordre de quelques mètres par seconde. Aux latitudes subtropicales et tempérées la vitesse moyenne de la brise de mer est généralement de 4 à 5 m/s, mais les brises de terre sont moins rapides : 3 m/s au maximum. Au cours de l'après-midi, lorsque l'insolation est forte et que la différence de température entre la surface de la mer et la surface du continent est maximum les vitesses de la brise de mer augmentent, et peuvent atteindre 7 à 9 m/s. Ces chiffres, qui sont des records dans nos régions, deviennent fréquents aux tropiques.

*Directions des brises.* En l'absence de facteurs déviants, les brises circulent perpendiculairement à la ligne de rivage. La force de Coriolis est le premier facteur qui modifie la trajectoire de la brise. Cette force entraîne la rotation progressive des brises de mer vers la droite. Le relief peut créer des directions privilégiées. Les îlots de chaleur qui résultent de la géographie locale exercent une attraction qui infléchit les brises diurnes ou nocturnes.

### ➤ Phénomène de brise et polluants

L'effet des brises sur les concentrations diffère d'une étude à l'autre puisque les conditions locales (implantations des activités polluantes, topographie) varient considérablement d'une situation à l'autre (Lalas, 1983). La présence d'un relief peut compliquer le phénomène (Lu, 1994). Une étude (Nester, 1955) dans le bassin d'Athènes a permis de montrer l'efficacité d'un système de deux modèles méso-échelle (KAMM/DRAIS) permettant de simuler les concentrations en NO, NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> et CO dans les conditions complexes. En effet le bassin d'Athènes offre des conditions particulières, du point de vue météorologique avec les phénomènes de brise de terre et brise de mer, mais aussi du point de vue topographique avec le relief. L'intégration des phénomènes de brise de terre et de brise de mer dans les modèles montre l'influence du phénomène puisqu'ils sont indispensables pour que le modèle décrive bien les teneurs ambiantes mesurées.

Il faudra donc prendre en compte l'éventualité de ce phénomène pour les mois d'été, particulièrement les journées très chaudes, lors de l'interprétation des résultats.

## **3.4. Conclusion**

Les concentrations ambiantes en COV dépendent d'une part des processus de production de ces composés et d'autre part de la dégradation physico-chimique dans l'atmosphère et de la dispersion. Pour cette dernière, les conditions météorologiques auront une incidence capitale sur les concentrations en COV : la température et l'ensoleillement influenceront les cinétiques de réaction et le transport vertical. Les vents (vitesse et directions) auront un effet sur le transport horizontal.

Mais ces phénomènes n'interviennent qu'en aval des émissions, c'est pourquoi les sources de COV font l'objet d'un intérêt particulier. Elles constituent le seul paramètre sur lequel on puisse agir pour limiter la pollution.

Afin de comprendre le comportement de ces composés et ainsi améliorer l'efficacité des politiques de réduction des émissions, les teneurs ambiantes doivent être bien connues. La

diversité des COV, leur nombre et leurs faibles concentrations ainsi que leurs variations dans le temps font de la mesure des COV un exercice difficile.

Le prochain paragraphe s'intéressera donc aux méthodes de mesures des COV.

## **4. Les méthodes de caractérisation des sources**

### **4.1. Les inventaires d'émissions**

Il s'agit de rassembler un ensemble de données relatives aux rejets dans l'environnement (Bouscaren, 1998) :

- d'un ou plusieurs polluants donnés (solide, liquide, gazeux),
- pour une période de temps donnée,
- pour une ou plusieurs zones géographiques,
- pour une ou plusieurs activités (anthropiques et/ou naturelles).

Cet inventaire permet un comptage des sources, ainsi qu'un repérage des différentes activités. L'étape suivante consiste à déterminer les facteurs d'émission. Le facteur d'émission est un paramètre important dans l'inventaire d'émission puisqu'il relie l'émission d'un polluant donné à la grandeur de l'activité générant l'émission. Par exemple, pour les émissions de COV à l'échappement automobile, le facteur d'émission s'exprime en masse de COV émis par kilomètre parcouru.

Ensuite, les facteurs d'émissions, les comptages des sources et l'activité des sources sont intégrés au calcul final des émissions selon la formule (Pacyna *et al.*, 1995) :

$$E_{i,\Delta t} = \sum_t \sum_S N_S F_{S,t} \Phi_{S,i,t}$$

où  $E_{i,\Delta t}$  est le taux d'émissions de l'espèce  $i$  dans l'intervalle de temps  $\Delta t$  sur l'aire d'étude,

$N_S$  est le nombre de sources de type  $S$  sur l'aire d'étude,

$F_{S,t}$  est l'échelle de temps d'intervention de la source  $S$

$\Phi_{S,i,t}$  est le flux de l'espèce  $i$  à l'instant  $t$  de la source  $S$ , ou facteur d'émission.

Les inventaires d'émission sont généralement effectués sur de grandes zones (échelle nationale ou régionale), pour de multiples composés. Dans la plupart des cas les COV ne sont

pas spéciés, or leur toxicité vis à vis de l'homme et leur potentiel à former de l'ozone varient énormément d'un composé à l'autre. De plus, cette spéciation ferait apparaître des compositions différentes pour chaque source ce qui permettrait leur caractérisation complète. Ces inventaires sont généralement conduits sur des échelles de temps de l'ordre de l'année. Ils ne permettent donc pas de mettre en évidence des variations saisonnières et encore moins journalières.

## **4.2. L'analyse statistique des données**

### **4.2.1. L'analyse descriptive des données**

L'analyse descriptive des teneurs ambiantes en COV permet de rendre compte des variations temporelles à différentes échelles de temps. A partir de l'analogie des profils à différentes échelles de temps, ce type d'analyse renseigne sur les caractéristiques des principales sources influençant le site de mesure. Ainsi les mesures récentes effectuées à Izmir en Turquie (Muezzinoglu et al., 2001) montrent une variation des niveaux de concentrations ambiantes mesurés en corrélation avec les heures de trafic intense qui permet d'attribuer une grande part des teneurs mesurées aux émissions automobiles sur ce site. Des variations saisonnières peuvent aussi être mises en évidence : la tendance générale montre des niveaux de concentrations plus élevés en hiver qu'en été (Cheng et al., 1997 ; Na et Kim, 2001), ils peuvent s'expliquer par des phénomènes météorologiques liés à la saison. En effet, l'hiver est plus propice à la stabilité de l'atmosphère d'où une accumulation des polluants, alors que l'été et les températures plus élevées favorisent la convection et donc une meilleure dispersion des polluants.

Afin de mieux caractériser les sources, l'analyse descriptive est une première étape dans l'analyse de données. Celle-ci permet de mettre en évidence des périodes particulières (heures de la journée, phénomènes météo...) pouvant témoigner de l'empreinte d'une source contrôlant majoritairement les teneurs mesurées et qui fera l'objet d'une analyse plus poussée par la suite.

#### **4.2.1.1. L'étude des ratios**

L'intérêt principal d'étudier les ratios des teneurs ambiantes en COV est de permettre de s'affranchir des phénomènes de dilution. L'étude des ratios peut se faire de plusieurs manières selon le but recherché.

Tout d'abord, il peut s'agir d'étudier les ratios des teneurs ambiantes vis-à-vis d'un composé traceur d'une source. L'étude de l'évolution temporelle d'un ratio COV / traceur en fonction du temps permet alors de montrer l'apport d'une source supplémentaire sur une période, une saison, une heure de la journée... Cette approche permet donc de mettre en évidence des variabilités temporelles des sources (Borbon, 2002).

Les ratios peuvent aussi être considérés comme l'empreinte d'une source et permettre de l'identifier. Une étude menée au Japon (Tanaka, 1996) a permis de mettre en évidence les différences existant entre les émissions provenant de solvants utilisés dans l'industrie et celles provenant des émissions automobiles seulement à partir des ratios des composés aromatiques à 8 atomes de carbone sans connaître le profil complet de la source. Ainsi l'auteur a pu attribuer la contribution de chacune des 2 activités dans les teneurs ambiantes mesurées.

L'étude des ratios pourra aussi permettre de mettre en évidence les phénomènes de transport. En effet, si le ratio de deux espèces à l'émission permet de caractériser une source celui-ci évolue au cours du temps puisque les espèces n'ont pas la même durée de vie dans l'atmosphère (tableau I.2). Pour une espèce A, ayant un temps de vie  $\tau_A$  et une espèce B ( $\tau_B$ ), le ratio  $[A]/[B]$  au site récepteur évoluera de la manière suivante :

$$\frac{[A]}{[B]}_{x=X} = \frac{[A]}{[B]}_{x=0} \times e^{[(1/\tau_B - 1/\tau_A) \times (x/v_x)]}$$

où  $x$  est la distance entre la source d'émissions ( $x = 0$ ) et le site récepteur ( $x = X$ ), et  $v_x$  la vitesse moyenne du vent sur la trajectoire.

Dans le cas du ratio éthylbenzène/m-xylène,  $\tau_{\text{éthylbenzène}}$  est égal à 0,4 jours, et  $\tau_{\text{m-xylène}} = 0,1$  jour avec une concentration de  $4 \times 10^6$  molécules/cm<sup>3</sup> en radicaux OH. Si on considère que la vitesse moyenne du vent est de 2 m/s (gamme des vitesses de vent des brises de terre et de mer), alors le ratio éthylbenzène/m-xylène augmentera de plus de 50% à une distance de 10 km de la source d'émission (Rappenglück, 1998).

#### 4.2.1.2. Les régressions linéaires

Cette méthode, relativement simple à mettre en œuvre, permet aussi la mise en évidence de sources de COV, particulièrement si l'on dispose de connaissances sur les composés traceurs de quelques sources. Un diagramme de la concentration en un composé en fonction de la concentration d'un autre est tracé. Si l'ensemble des points se distribue en un nuage homogène, autour d'une droite, les deux composés ont une même source, leurs teneurs varient

simultanément. A l'inverse si les points se distribuent selon deux directions, alors les deux composés ont deux sources différentes (Derwent, 2000).

#### 4.2.2. Les analyses de type source-récepteur

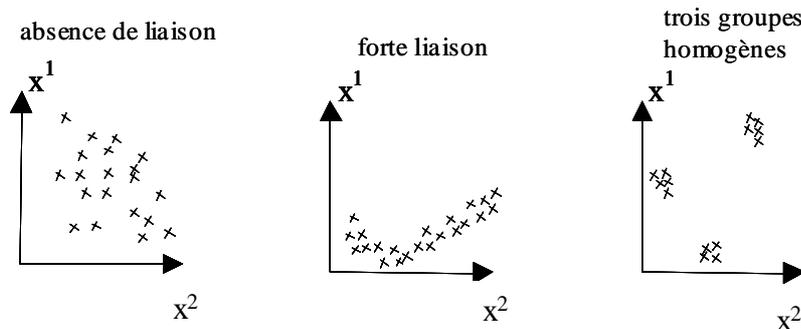
##### **4.2.2.1. Les Analyses en Composantes Principales (ACP) : 1<sup>er</sup> exemple**

Cette méthode a pour objet la description des données contenues dans un tableau individus-caractères numériques, avec un nombre de caractères importants.

##### ↻ Le principe

Lorsqu'il n'y a que deux caractères  $x^1$  et  $x^2$ , il est facile de représenter sur un graphique plan l'ensemble des données : chaque individu  $e_i$  étant représenté par un point de coordonnées  $x_i^1$  et  $x_i^2$ . Le simple examen visuel de l'allure du nuage permet alors d'étudier l'intensité de la liaison entre  $x^1$  et  $x^2$  et de repérer les individus ou groupes d'individus présentant des caractéristiques voisines (Bouroche et Saporta, 1998).

S'il y a trois caractères, l'étude visuelle est encore possible en utilisant la géométrie dans l'espace. Mais dès que le nombre de caractères devient supérieur ou égal à 4, cela devient impossible. L'ACP nous permettra de repérer les individus ou groupes d'individus présentant des caractéristiques voisines même avec un grand nombre de caractères.



Dans le cas d'étude de pollution atmosphérique, une ACP permettra d'identifier les groupes de composés présentant des corrélations, combinées à nos connaissances des sources ces données permettront d'identifier des familles de composés ayant une source commune.

### ➤ Les limites et contraintes pour l'application d'une ACP

Cette méthode multivariée ne présente pas les contraintes liées à la connaissance des profils d'émission des sources, même si une connaissance des sources (sources principales, variations d'intensité, composés majoritaires...) facilite l'interprétation des résultats.

Dans le cas des études de polluants atmosphériques, le tableau individus-caractères numériques est un tableau espèces-teneurs. Un jeu de données de teneurs ambiantes en COV sera donc nécessaire pour la mise en œuvre de telles méthodes de caractérisation des sources. L'établissement de ce jeu de données de teneurs ambiantes en COV constituera une étape importante dans la mise en œuvre d'une ACP.

#### **4.2.2.2. Les modèles CMB (Chemical Mass Balance) : 2<sup>ème</sup> exemple**

Ces modèles établissent des régressions linéaires multiples entre les concentrations en COV observées sur un site récepteur et les profils des différentes sources affectant ce site. Ils ont pour but de déterminer la contribution des principales sources d'émissions aux teneurs ambiantes sur le site récepteur. L'application de ces modèles implique donc de disposer de mesures de teneurs ambiantes sur un site dit récepteur (judicieusement choisi dans la zone d'étude), et de connaître les profils des sources majeures ayant une influence dans la zone d'étude.

### ➤ Approche mathématique

Le modèle CMB considère la conservation de la masse et exprime la concentration d'une espèce  $i$  au site récepteur  $C_i$  (concentration massique de l'espèce  $i$  au site récepteur exprimée en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en fonction de :

$a_{ij}$  : la fraction massique de l'espèce  $i$  dans le profil de la source  $j$  (en % massique)

$S_j$  : la concentration massique au site récepteur de l'ensemble des espèces attribuées à la source  $j$  (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$p$  : le nombre de sources

$n$  : le nombre d'espèces

Le système d'équations s'écrit :

$$C_i = \sum_{j=1}^p a_{ij} S_j, i = 1, \dots, n \quad (1)$$

$S_j$ , la solution du système d'équations (1), n'est autre que le poids de la source au site récepteur, c'est-à-dire ce que l'on cherche à déterminer. Donc  $C_i$  et  $a_{ij}$  sont les éléments

connus de l'équation.  $C_i$  est la concentration en composé  $i$  mesurée au site récepteur, et  $a_{ij}$  découle de la connaissance des profils des sources.

Les données d'entrée du modèle seront donc :

- les profils des sources influençant le site récepteur : ils sont constitués des fractions massiques des différents composés mesurés pour une source considérée ( $a_{ij}$  dans l'équation (1)),
- les mesures au site récepteur : les teneurs ambiantes en COV mesurées au site récepteur auxquelles pourront s'ajouter les teneurs ambiantes d'autres composés ( $C_i$  dans l'équation (1)).

Les données de sortie seront la contribution de chaque source aux teneurs ambiantes mesurées ( $S_j$  dans l'équation (1)).

### ➤ Protocole d'application

L'application d'un modèle CMB nécessite des étapes préliminaires (rassembler les données d'entrée) avant l'application proprement dite :

- ➊ L'identification des sources influençant l'aire d'étude
- ➋ Le choix des espèces chimiques à inclure dans le modèle
- ➌ La connaissance de la composition des sources (et leurs incertitudes)
- ➍ La mesure des teneurs ambiantes pour les espèces chimiques choisies (et leurs incertitudes)
- ➎ L'application du modèle CMB

### ➤ Synthèse

Un article de Watson (2001) faisant le bilan sur "la répartition des sources de COV en utilisant les modèles CMB", dénombrait un peu plus d'une vingtaine d'études de ce type. Il ajoutait que la plupart des études étaient faites aux Etats-Unis. A notre connaissance aucune répartition des sources de COV par modèle CMB n'a été faite en France.

Le tableau I.9 propose quelques résultats issus des études de répartition des sources de COV par les modèles CMB. Les échappements des véhicules sont invariablement la source majeure de COV dans les zones urbaines et sub-urbaines. Ceci est confirmé par l'étude de Vega (2000) :  $60,4\% \pm 3,0\%$  pour les échappements automobiles en mars et  $67,3\% \pm 7,4\%$  en novembre. Les résultats de Scheff (1996) confortent cette observation puisque les émissions des véhicules forment la source majeure sur les cinq sites et aux trois heures de prélèvements

qu'il a observés. Les contributions des raffineries et autres sources industrielles sont spécifiques à l'aire d'étude (Scheff 1996).

**Tableau I.9 : Contribution des différentes sources aux teneurs ambiantes en COV (en %)**

<b>Lieux d'étude</b>	<b>Mexico</b>		<b>Columbus, Ohio</b>	<b>Michigan</b>	<b>Californie</b>	
<b>Auteur</b>	E. Vega et al.		R. Mukund et al.	P.A. Sheff	E.M. Fujita et al	
<b>Année de publication</b>	2000		1996	1996	1995	
<b>Espèces étudiées</b>	50 COVNM dont 1 chloré et MTBE		20 COVNM, dont 3 chlorés et 2 aldéhydes	50 COVNM	78 COVNM	
<b>Provenance des profils</b>	Analyse d'échantillons prélevés par canisters		Littérature	Littérature	Littérature	
<b>Nombre de profils</b>	14		5	7	13	
<b>Mesure des teneurs ambiantes</b>	Prélèvements automatiques dans des conteneurs, GC/FID		Prélèvements canisters et cartouches DNPH		Prélèvements canisters, analyse GC/FID	
<b>Conditions</b>	mars	novembre	échantillonnage sur 3h à 3 sites, 6 jours	5 sites, durant 8 jours, à 3 différents horaires	34 sites, 7 jours Site de fond à 8h Site urbain à 8h	
<i>Echappements véhicules diesel</i>			12,0 ± 1,7	37,1-39,7	14	38
<i>Echappements véhicules légers</i>	60,4 ± 3,0	67,3 ± 7,4				
<i>Essence liquide</i>				1,6-9,0		
<i>Evaporation, perte sur véhicule</i>					3	30
<i>Vapeur d'essence</i>			7,6 ± 2,2	1,0-3,4		
<i>Gaz naturel comprimé</i>						
<i>Gaz naturel</i>			8,8 ± 0,9			
<i>Gaz de pétrole liquéfié</i>	25,4 ± 3,7	22,5 ± 5,2				
<i>Source biogénique</i>	12,6 ± 5,6	-				
<i>Nettoyage à sec</i>						
<i>Industries (four à coke)</i>				1,2-3,6		
<i>Industries (raffineries)</i>				3,9-9,4	0	1
<i>Solvants (arts graphiques)</i>				0,9-4,4		
<i>Industrie (solvants, enduits)</i>			4,6 ± 1,8			
<i>Enduits, peintures (architecture)</i>				1,5-5,3		
<i>Enduits, peintures (industries)</i>	1,6 ± 0,9	2,5 ± 0,8			1	7
<i>Enduits, peintures (autres)</i>						
<i>Applications d'asphaltes</i>	8,6 ± 5,6	5,9 ± 2,7				
<i>Production d'huile</i>						
<i>Nettoyage, dégraissage, eaux usées " inexpliqué "</i>			7,0 ± 1,0			
<i>Autres</i>						

### ➤ Les limites et contraintes pour l'application d'un CMB

L'application d'un modèle CMB sous-entend quelques hypothèses de travail : 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, ③ les compositions des sources sont linéairement indépendantes, ④ le nombre de sources est inférieur ou égal au nombre d'espèces, ⑤ les incertitudes de mesures sont aléatoires, non-corrélées, et normalement distribuées (Watson, 1991).

En ce qui concerne la colinéarité entre les profils de sources, Vega (2000) conseille de n'utiliser qu'un seul profil par type d'activité. A titre d'exemple, l'auteur cite les activités liées à la peinture puisqu'il existe de nombreuses formulations différentes. Il est préférable de déterminer un seul profil ajusté au mieux au cas de l'étude. En effet, l'utilisation de plusieurs profils pour cette activité entraînerait des colinéarités et le modèle ne pourrait pas faire les distinctions entre les profils de sources similaires liés à la même activité.

Les hypothèses (①, ②, ③, ④ et ⑤) sont très restrictives. Cependant, l'application du modèle CMB pourra se faire sans toutes les satisfaire strictement, cela entraînera néanmoins une augmentation de l'incertitude sur l'estimation de la contribution des sources (Watson, 1991).

Les concentrations en différents composés au site récepteur doivent être collectées avant l'application d'un tel modèle. Ce jeu de données doit être le plus complet possible et devra permettre de répondre aux objectifs fixés par l'étude. De plus, les profils des sources affectant le site récepteur doivent être déterminés, les profils de sources de la littérature ne sont pas toujours représentatifs des activités concernant l'aire d'étude choisie. De plus, si l'aire d'étude contient plusieurs sources industrielles ayant la même activité, la colinéarité des sources (les sources ne sont pas linéairement indépendantes) sera un obstacle à l'efficacité du modèle.

#### **4.2.2.3. Bilan : les approches sources-récepteurs**

Les approches source-récepteur nécessitent un jeu de données de teneurs ambiantes relevées sur un site récepteur.

Ce jeu de données doit être le plus complet possible et doit permettre de répondre aux objectifs fixés par l'étude. Il doit tenir compte des objectifs de l'étude, qui peuvent être variés : étude des variations spatiales et/ou temporelles des sources, comparaison avec des inventaires d'émissions, mise en évidence de sources particulières à l'étude, étude de l'influence d'une situation météorologique. Pour cela, les mesures des teneurs ambiantes doivent répondre aux critères de fréquence et de durée du prélèvement, couvrir la zone géographique souhaitée dans le cas d'étude spatiale, et inclure des données météorologiques.

Dans le cas où l'on souhaiterait caractériser des variations temporelles, des données sur du long terme (au moins un an) seront nécessaires à l'appréhension des variations saisonnières mais des données horaires permettront de mettre en évidence les variations à des échelles de temps de l'ordre de la journée.

En conclusion, nous retiendrons que les approches de types sources-récepteurs sont des outils performants pour la caractérisation des sources, mais l'obtention du jeu de données d'entrée nécessite un important travail en amont.

## **5. La problématique de l'étude**

Nous avons montré que les sources de COV sont nombreuses et variées. A l'heure actuelle les inventaires d'émissions constituent l'une des méthodes de caractérisation des sources. Leurs résultats restent incomplets notamment en termes d'évolution temporelle et de composition chimique. Aussi, l'objectif de notre étude a été de contribuer à une meilleure connaissance des sources de COV et de leur impact sur les concentrations ambiantes au travers du développement d'analyses de type sources-récepteurs.

### **5.1. Contexte de l'étude**

Notre étude s'inscrit dans le cadre du Contrat de Plan Etat-Région (CPER) de la région Nord-Pas de Calais, ciblé sur l'agglomération Dunkerquoise connue pour sa forte industrialisation. L'intérêt d'une telle aire d'étude réside dans la double origine des polluants : urbaine, la Communauté Urbaine de Dunkerque (CUD) est une agglomération de 210 000 habitants mais aussi industrielle puisque la CUD compte 225 implantations industrielles, autant de sources potentiellement émettrices. S'agissant d'une étude placée dans le cadre du CPER, de nombreuses équipes travaillent en collaboration. Pour le projet « métrologie des polluants », un site atelier sera mis en place. Celui-ci sera notre site récepteur, il sera également site récepteur pour les mesures particulières d'une autre équipe de recherche. Ce site atelier accueillera aussi des équipes mettant au point de nouvelles techniques de mesures des COV et cherchant à comparer les teneurs quantifiées à partir de techniques novatrices à celles quantifiées par des techniques plus éprouvées. Le projet fixé par le CPER comporte également une équipe travaillant sur les inventaires d'émissions.

## **5.2. Objectifs de l'étude**

L'objectif global est l'amélioration de la connaissance des sources de COV. Il s'agit d'abord de caractériser les COV dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle. Puis, à partir de la connaissance de ces teneurs ambiantes, leurs variations temporelles, aussi bien en termes d'intensité que de composition chimique seront définies. Les sources industrielles étant les moins bien renseignées, nous souhaitons mettre un accent particulier sur celles-ci.

Après avoir identifié l'ensemble des sources, aussi bien urbaines qu'industrielles, notre but sera de déterminer le poids de chaque type de sources dans les teneurs ambiantes mesurées. Nous nous attacherons à décrire le plus finement possible les variations temporelles de la répartition des sources, que ce soit au cours des saisons, des heures de la journée ou en fonction des conditions météorologiques.

## **5.3. Méthodologie**

L'étude commencera par un inventaire des sources de COV dans l'aire d'étude. Associé aux données de météorologie locale, cet inventaire devra nous permettre de choisir judicieusement notre site récepteur.

Il s'agira ensuite de mettre en place l'outil analytique permettant de constituer un jeu de données répondant à nos exigences. Afin de choisir au mieux les espèces à mesurer, en plus des 31 COV dont la mesure est recommandée par la directive européenne relative aux précurseurs d'ozone (2002/3/CE), nous effectuerons des prélèvements à proximité des principales industries émettrices de COV de l'aire d'étude. Ces prélèvements permettront d'identifier quelques espèces liées au tissu local d'activités. Ces espèces seront intégrées à la liste des composés à mesurer. L'outil devra fonctionner en continu et mesurer un maximum de COV avec un pas de temps horaire.

Ensuite une base de données sera constituée, elle contiendra nos teneurs ambiantes en COV et des données météorologiques. Elle pourra aussi contenir des données en polluants inorganiques pouvant nous aider dans l'interprétation de l'analyse du jeu de données.

L'analyse des données, grâce aux méthodes de caractérisation (§ 4.), nous permettra d'améliorer la connaissance des sources de COV et notamment leur variation temporelle, sur un site urbain sous influence industrielle.

Enfin, les contributions des différentes sources aux teneurs ambiantes seront déterminées à l'aide du modèle CMB. Auparavant, les profils des sources devront être établis, soit à partir

des données de la littérature (profils de sources automobiles), soit expérimentalement à partir de l'analyse d'échantillons prélevés à proximité des sources industrielles locales.

#### **5.4. Originalités de l'étude**

Comme nous l'avons remarqué au cours de ce chapitre bibliographique, les sources industrielles sont encore mal connues. L'influence de telles sources à proximité d'une grande agglomération subissant déjà les émissions polluantes dues aux activités urbaines (sources automobiles et sources liées au secteur d'activité résidentiel/tertiaire) paraît donc être un sujet intéressant et original.

Par sa situation géographique, le Dunkerquois peut être soumis à des phénomènes météorologiques particuliers (forts vents, multiples directions, et brises de mer et de terre). L'influence de tels paramètres sur les teneurs ambiantes en COV ainsi que sur la contribution relative de 2 types de sources (urbaine et industrielle) constituera aussi un des points originaux de l'étude.

Enfin, le choix d'utiliser le modèle CMB pour la caractérisation des sources sera un élément original de l'étude puisque à notre connaissance aucune répartition des sources de COV par modèle CMB n'a été faite en France.

## **CHAPITRE II**

**L'aire d'étude :**

**site récepteur et sources de COV**



Compte tenu de la problématique de l'étude, exposée dans le chapitre précédent, la description de notre aire d'étude s'articulera autour de deux grands axes : le site récepteur et les sources émettrices de COV, susceptibles de l'influencer. Cette approche en deux parties permet d'introduire la démarche source-récepteur que nous souhaitons développer pour caractériser les sources de COV de notre aire d'étude.

La première partie présentera le site récepteur de façon précise. Son environnement, le contexte météorologique ainsi que le choix de son emplacement seront exposés. Dans la deuxième partie, les diverses sources de COV influençant les concentrations mesurées au site récepteur seront inventoriées puis localisées. La composition chimique de ces sources sera déterminée, et désignée "profil d'émission". Ce profil d'émission pourra être extrait de la littérature ou résultera de nos investigations sur le terrain, et dans ce dernier cas, il sera confronté aux données de la littérature.

## **1. Le site récepteur**

Dans le contexte du CPER Nord-Pas de Calais, notre aire d'étude est l'agglomération Dunkerquoise. Une présentation générale de cette aire permettra d'asseoir le choix de l'emplacement de notre site récepteur.

### **1.1. Description du domaine de l'étude**

#### **1.1.1. L'agglomération Dunkerquoise**

Dunkerque, sous-préfecture du Nord, est le 13<sup>ème</sup> port européen sur 56 ports classés par l'ISEMAR\*, 3<sup>ème</sup> au niveau français derrière Marseille et Le Havre. Son agglomération regroupe 18 communes et compte 210 000 habitants pour une superficie de 25 000 hectares. C'est un port très industrialisé puisque la Communauté Urbaine de Dunkerque compte 225 implantations industrielles ([www.dunkerquegrandlittoral.org](http://www.dunkerquegrandlittoral.org)) .

La majorité des activités industrielles est concentrée autour du port.

---

\* ISEMAR : Institut Supérieur de l'Economie MARitime

Les zones urbaines se situent à l'est et au sud du port de Dunkerque. Le réseau routier est dense au sud de l'agglomération, avec notamment l'autoroute A16 qui mène en Belgique à l'Est et au tunnel sous la Manche à l'ouest, et la N 225 prolongement de l'A25 au sud-est qui permet de relier Dunkerque à Lille (figure II.1).

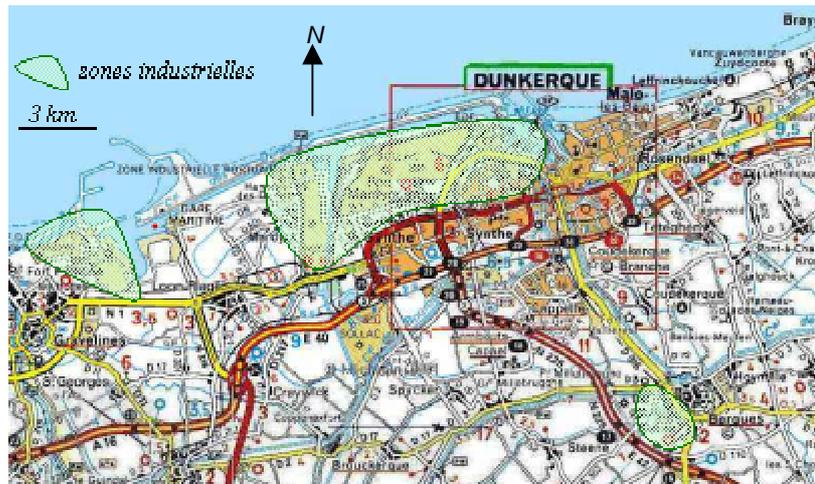


Figure II.1 : L'aire d'étude

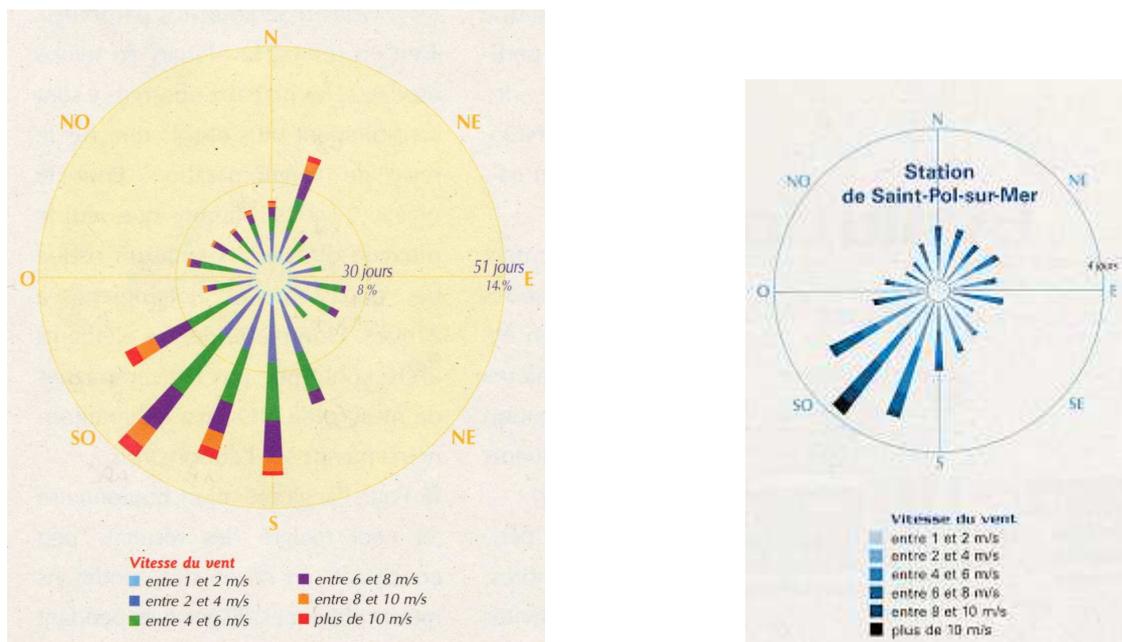
Dans le but de compléter la description du domaine d'étude, la figure II.2 montre la ville de Dunkerque localisée dans la région Nord-Pas de Calais. Ce plan permet de visualiser l'absence de grandes zones urbaines aux abords de l'agglomération Dunkerquoise. Lille se situe à près de 80 km au sud-est et Calais est à plus de 40 km à l'ouest. En conséquence, aucune autre source que celles déjà mentionnées dans le paragraphe précédent ne sera prise en compte pour notre étude.



Figure II.2 : La région Nord-Pas de Calais

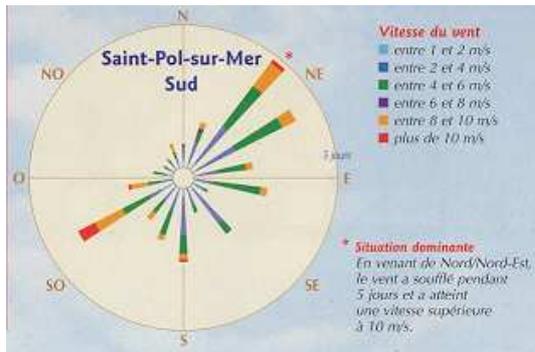
### 1.1.2. Contexte météorologique

Le réseau de surveillance de la qualité de l'air assurant la mesure des polluants dans le Dunkerquois, Opal'Air, nous a fourni des données météorologiques enregistrées par leur station de Saint-Pol-sur-Mer située à environ 2 km du port de Dunkerque. La rose des vents de l'année 2000 sur le littoral Dunkerquois (figure II.3) permet de mettre en évidence une tendance générale.

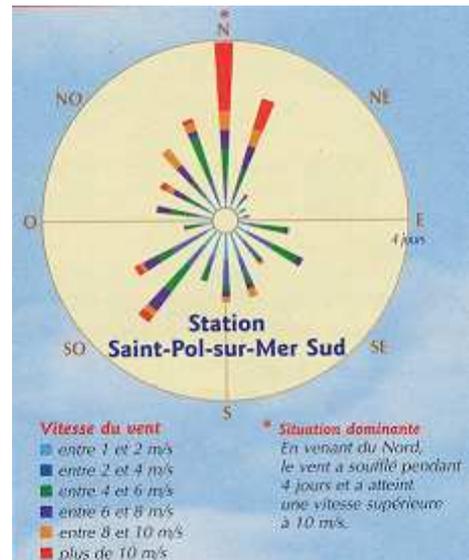


**Figure II.3 : Rose des vents des années 2000 et 2002 sur le littoral de Dunkerque**

En 2000, comme en 2001 et 2002, la rose des vents a pour dominante un vent de sud-ouest. C'est la tendance générale. Néanmoins des tendances très différentes peuvent être observées sur des périodes plus courtes. Par exemple, le mois de mars 2003 (figure II.4) montre une tendance nord-est différente de la tendance globale annuelle. Le rapport d'activité 2002 d'Opal'Air souligne une diminution des vents de sud-ouest durant l'été (figure II.5), au profit des vents de nord, direction caractéristique des brises de mer (I.2.4.2). De manière locale, sur les littoraux Calaisien et Dunkerquois, les brises de mer sont orientées nord-est ou nord-ouest selon les conditions initiales de direction de vent au moment du déclenchement de l'effet de brise (I.2.4.2). Une brise de nord-ouest évoluera au cours de la journée vers le nord Est en raison de la force de Coriolis due à la rotation de la terre (Opal'Air, 2002). Le phénomène s'inverse en fin de journée, lorsque la différence de température n'est plus significative, c'est la brise de terre.



**Figure II.4 :**  
**Rose des vents de mars 2003**



**Figure II.5 :**  
**Rose des vents d'août 2002**

De manière générale, l'analyse des données météorologiques enregistrées par la station de mesure d'Opal'Air permet de montrer que le contexte météorologique du Dunkerquois est favorable à la dispersion des polluants, excepté pendant la période anticyclonique hivernale (vents de nord et nord-est) et les mois d'été en raison des nombreuses brises de mer. En effet les vents de tendance générale de sud à sud-ouest entraînent les polluants potentiellement émis par les zones industrielles et urbaines, vers la mer.

Ces données concernant la météorologie locale constituent une information très utile pour le choix de l'emplacement du site récepteur.

### 1.1.3. Zones possibles d'implantation du site récepteur

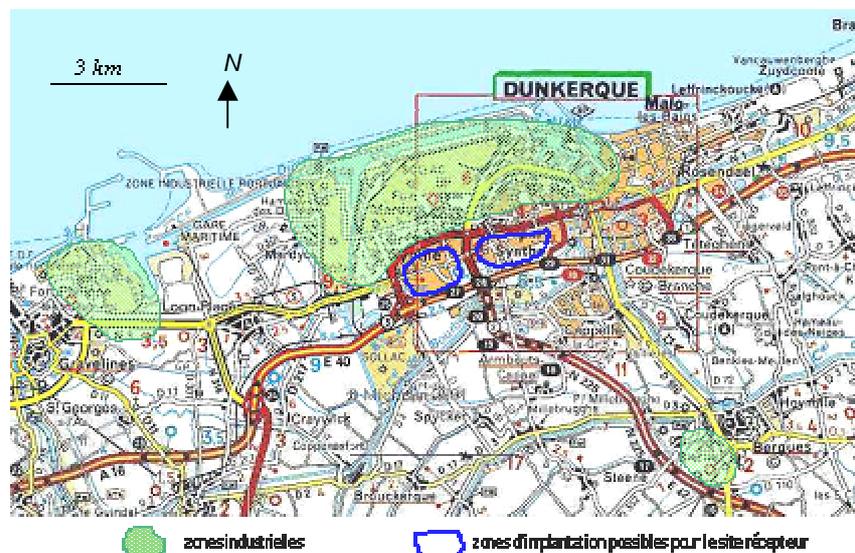
Compte tenu de l'objectif de l'étude précédemment énoncé, le site récepteur doit avoir pour particularité d'être soumis à l'influence des sources urbaines et industrielles. De plus, il ne doit pas se situer à proximité d'un émetteur particulier. En effet, dans ce cas, les émissions de cet émetteur pourraient être d'une intensité telle qu'elles masqueraient celles qui arriveraient d'un autre émetteur plus éloigné et dont les concentrations seraient plus faibles car diluées au cours du transport. Enfin, ce site ne doit pas être trop éloigné des sources, car dans ce cas les phénomènes de dilution seraient importants et il serait alors difficile d'identifier les sources. Il s'agit donc de trouver le meilleur compromis.

Etant donnée la topographie de l'aire d'étude il n'était pas possible d'implanter le site récepteur dans une zone où les vents dominants (sud-ouest) auraient transporté les panaches industriels, car les vents dominants entraînent les émissions industrielles du port vers la mer. Cependant, il peut être intéressant de choisir un lieu d'implantation du site pour lequel les différents types de sources ne soient pas situés dans le même secteur de vent. La connaissance du tissu local des responsables d'Opal'Air, nous a orienté vers les zones urbaines de Grande-Synthe et Petite-Synthe, situées au sud du port. Cette zone permet d'implanter le site récepteur dans un secteur urbain, proche de la vaste zone industrielle du port et de distribuer les différents types de sources dans des secteurs de vent différents; globalement, les zones urbaines à l'est et au sud du site et les zones industrielles de l'ouest au nord du site. Les communes de Grande-Synthe et de Petite-Synthe ont été retenues pour accueillir le site récepteur. Elles sont repérées sur la figure II.6.

## **1.2. Le choix de l'emplacement du site récepteur**

### **1.2.1. Les contraintes**

Comme le contexte de l'étude (I.4.1.) le précise, dans le cadre du CPER, le site récepteur sera désigné comme "site atelier" et sera commun à plusieurs équipes de recherche. Des équipes travaillant sur des polluants différents, les composés gazeux (COV) et les composés particuliers (poussières) seront amenées à utiliser ce "site atelier", il faudra donc prendre en compte les contraintes liées à la mesure de ces deux types de polluants.



**Figure II.6: Zones retenues pour l'implantation du site récepteur**

Pour le prélèvement des COV comme pour le prélèvement des particules, le site récepteur doit se trouver dans un espace dégagé. La proximité de grands immeubles est donc à éviter, ils feraient écran aux polluants et pourraient rendre ce site "aveugle" aux sources situées selon un angle obstrué par cet obstacle. Une barrière végétale peut suffire à faire écran aux polluants, en particulier dans le cas des particules. De plus, le site récepteur ne doit pas se situer à proximité immédiate des émetteurs, aussi bien les industries que les grandes voies de circulation comme l'A16 au sud des zones possibles d'implantation, la N1 au Nord, ou encore la D131 à l'est de Grande-Synthe. La proximité d'une station service ou d'une officine de nettoyage à sec, sources de COV, constituerait également un inconvénient majeur pour la localisation du site récepteur.

Le raccord au réseau électrique du site est une contrainte supplémentaire à prendre en compte. De plus, étant donné le coût du matériel, le site doit être clos afin d'éviter, dans la mesure du possible, les détériorations. Afin de répondre au mieux à l'ensemble de ces exigences, nous nous sommes orientés vers les édifices publics ou parapublics avec des zones protégées. Nous avons privilégié les écoles primaires et maternelles où les risques de détérioration sont plus limités. L'inventaire des écoles de Grande-Synthe et Petite-Synthe a été fait et l'ensemble des sites potentiels visité.

### 1.2.2. Les emplacements potentiels

Le but de notre recherche est de trouver un lieu d'accueil correspondant aux critères déjà énoncés, favorable à notre projet et disposant de suffisamment de place pour accueillir l'ensemble du matériel des différentes équipes intervenant dans le projet.

Dix-huit visites de sites potentiels ont été effectuées. Plusieurs critères étaient éliminatoires car ils ne garantissaient pas des prélèvements atmosphériques d'une bonne représentativité de l'ensemble des sources présentes. Parmi ces critères nous pouvons citer : une situation encaissée entre les immeubles, une proximité d'une source importante de COV (station de distribution de carburant, axes routiers), la présence de barrières végétales importantes (allées de peupliers).

L'accord du directeur de l'école et l'espace disponible dans l'enceinte de l'école s'ajoutant à l'ensemble de ces critères, un seul site était possible : le groupe scolaire Victor Hugo et Jacques Prévert à Grande-Synthe.

### **1.3. Le site récepteur : le groupe scolaire Victor Hugo et Jacques Prévert**

Le groupe scolaire Victor Hugo et Jacques Prévert a été choisi pour abriter le site récepteur. Grande-Synthe est une commune de 23 560 habitants appartenant à la Communauté Urbaine de Dunkerque (CUD) depuis 1968.

Il s'agit d'un groupe scolaire comprenant une école primaire, une école maternelle, une école de musique et un gymnase. Ce groupe scolaire dispose donc d'un grand espace, de nombreuses étendues sont réservées aux pelouses, la vue est très dégagée (figures II.7 et II.8). Suite à plusieurs réunions avec la mairie de Grande-Synthe (services techniques et service environnement) et l'équipe pédagogique de l'école afin de présenter notre projet, nous avons obtenu l'autorisation d'installer notre matériel dans un local situé sous le préau de l'école. La photographie ci-après (figure II.9) permet de visualiser l'emplacement du site atelier.



**Figure II.7: Groupe scolaire "Hugo"**



**Figure II.8: Groupe scolaire "Hugo"**



**Figure II.9: Vue du "site atelier" de l'extérieur**

#### **1.4. Qualification du site récepteur**

Dans le cadre de la classification des stations de mesure des polluants, le groupe de travail français “ caractérisation des sites ” a retenu la classification suivante (ADEME) :

- |                            |                                     |
|----------------------------|-------------------------------------|
| ⇒ Station urbaine          | ⇒ Station industrielle              |
| ⇒ Station périurbaine      | ⇒ Station trafic                    |
| ⇒ Station rurale régionale | ⇒ Station d’observation spécifique. |
| ⇒ Station rurale nationale |                                     |

Le document produit par ce groupe de travail souligne qu’une station appartiendra à une et une seule typologie de classe de station. Nous avons cherché à quel type de station correspondait notre site récepteur.

Pour les stations urbaines, le critère principal est la densité de population. Elle doit être supérieure à 3 000 habitants / km<sup>2</sup> pour les agglomérations inférieures à 500 000 habitants. La figure II.10 présente la densité de population sur la Communauté Urbaine de Dunkerque ainsi que les stations de mesure appartenant au réseau Opal’Air. Pour une station de mesure du réseau Opal’Air, située à 300 m à l’ouest de la notre (station 511), Opal’Air estime la densité à 1 km à 4 678 habitants / km<sup>2</sup> (Opal’Air, 2000). Par conséquent, notre station peut être qualifiée de station urbaine.

Cette station dont la qualification principale est urbaine, pourra néanmoins subir d’autres influences. La présence de l’A16 à 1 km au sud de la station, et la N1 à 750 m au Nord pourront dans certaines conditions (direction de vent, fort trafic), apporter une influence similaire à celle que l’on mesurerait sur une station de type "trafic". De même, les industries situées sur un large arc de cercle autour du site récepteur (rayon de 2,5 à 4,5 km) allant du nord-ouest au nord-est, pourront apporter une influence industrielle à notre station. Une seconde validation du type de station pourra être effectuée à posteriori, par exemple si 75% des polluants mesurés par la station sont d’origine industrielle, notre site pourra être qualifié de station industrielle.

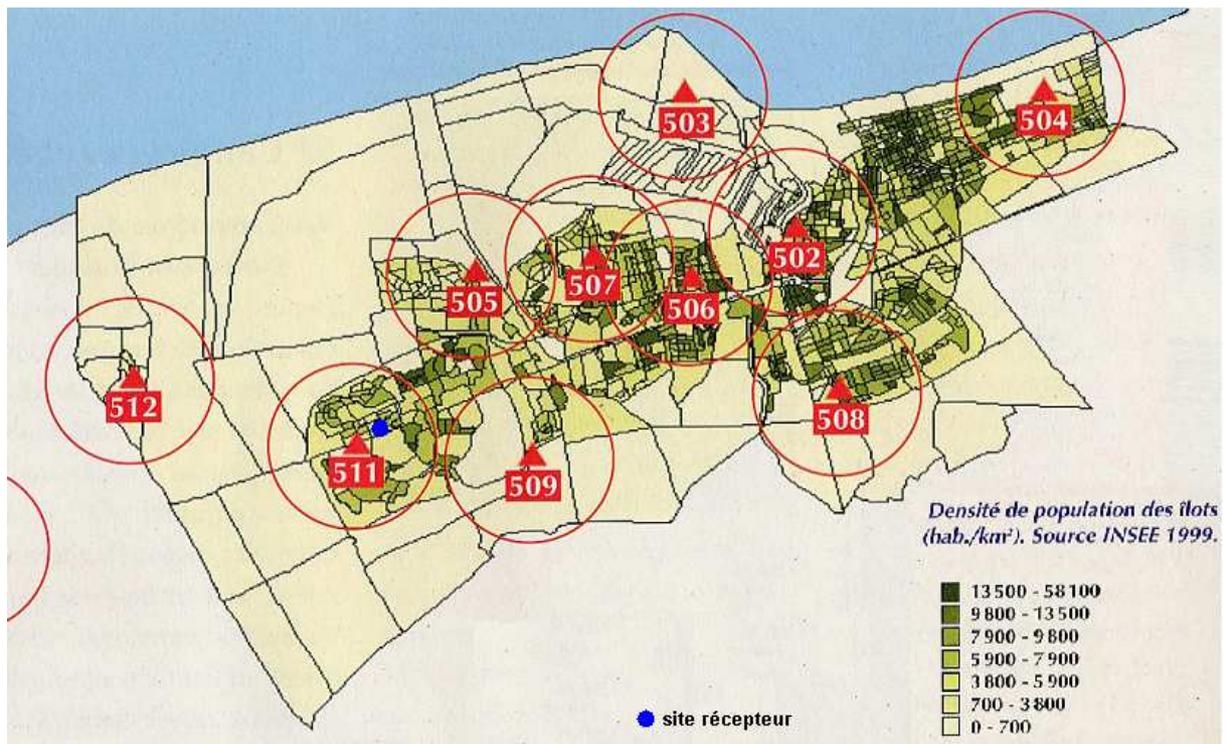


Figure II.10 : Densité de population sur la CUD

Le site récepteur étant maintenant décrit en termes de localisation géographique, nous allons nous intéresser à l'ensemble des sources susceptibles d'avoir un impact sur les teneurs mesurées sur ce site.

## 2. Les sources de COV dans le Dunkerquois

Les sources de COV situées dans notre aire d'étude vont être précisément décrites : pour chaque type de sources, les lieux d'émissions seront repérés et la source sera caractérisée au mieux, c'est-à-dire en fonction des données disponibles et des résultats de nos investigations sur le terrain.

### 2.1. La caractérisation des sources

La caractérisation complète d'une source consiste à connaître au mieux sa composition chimique ainsi que ses variations d'intensité éventuelles sur différentes échelles de temps.

L'établissement du profil d'une source consiste à déterminer le pourcentage massique de chaque composé présent dans les émissions de la source considérée.

Comme cela a été précisé dans le chapitre I (§ 2.2), la littérature permet une bonne caractérisation des sources "transports routiers" et dans une moindre mesure les sources "résidentiel/tertiaire". Quant aux données sur les sources industrielles, ces dernières sont plus rares, ce type de sources reste encore mal connu. De plus les activités industrielles sont nombreuses et variées, chacune a donc un profil différent. Or, une partie de l'originalité de notre étude tient dans son attachement à décrire les sources industrielles. C'est pourquoi, dans le cas de notre étude, les sources industrielles feront l'objet de prélèvements à proximité des émetteurs afin d'établir les profils des différentes activités industrielles présentes sur notre aire d'étude.

Pour la description des sources, nous distinguerons deux types de sources : les sources industrielles et ce que nous appellerons les sources "urbaines", c'est-à-dire les sources de type "transports routiers" ainsi que "résidentiel/tertiaire". Les deux types de sources seront présentés de la même manière, d'abord une localisation précise et ensuite la caractérisation de ces sources par un profil.

Si pour l'interprétation des données une connaissance approximative des profils est suffisante, l'application du modèle CMB nécessite absolument l'établissement d'un profil spécié. Par conséquent, dans la perspective de l'application du modèle CMB, nous allons caractériser toutes les sources par un profil spécié.

***Remarque.** D'après la définition du profil, la somme des fractions massiques devrait être égale à 100 %, cependant, certains profils présentent une fraction "composés non-identifiés", d'autres montrent des composés que nous ne prenons pas en compte dans notre étude, c'est pourquoi dans ce chapitre la somme des fractions massiques pourra ne pas atteindre 100 %. Si l'application du CMB nécessite d'avoir un profil avec des fractions égales à 100 %, alors le traitement des données se fera dans le chapitre V, par normalisation.*

## **2.2. Les sources « urbaines et trafic » dans le Dunkerquois**

### **2.2.1. Inventaire et localisation des sources « urbaines et trafic »**

#### **2.2.1.1. Les sources du secteur " transports routiers "**

Le transport routier est une source à caractère linéaire, c'est-à-dire que les polluants sont émis le long d'un axe (route ou autoroute par exemple). Des grands axes de circulation, comme la N225, la N1 et l'A16, sont situés entre 600 m et 2 km du site récepteur.

Quelques zones particulières, susceptibles de concentrer les émissions de COV par évaporation, ont été recensées. C'est le cas des zones de stationnement et des lieux de distribution de carburant (figure II.10).

### 2.2.1.2. Les sources du secteur " résidentiel / tertiaire "

A la différence du transport routier, le chauffage domestique est considéré comme une source surfacique, issu d'un regroupement de sources proches (les chauffages des particuliers) difficiles à différencier. Une étude des données de l'INSEE a permis d'appréhender la répartition des types de chauffage sur la commune : 74% des logements de la commune ont un chauffage central collectif ou individuel au gaz naturel (tableau II.1) et le chauffage urbain fonctionne essentiellement au gaz (39 installations contre deux fonctionnant au fioul).

Ces données s'avèreront indispensables lors de l'établissement du profil de la source "chauffage".

Toujours, en ce qui concerne le chauffage, aucune chaufferie urbaine (source ponctuelle) soumise à la Taxe Générale sur les Activités Polluantes (qui concerne les émetteurs dont la puissance thermique dépasse les 20 MW) n'est présente sur la commune de Grande-Synthe. Une chaufferie de ce type est recensée sur la commune voisine de Dunkerque, mais elle se situe à plus de 5 km du site récepteur. De plus elle n'a pas été recensée par la DRIRE comme un émetteur de COV.

**Tableau II.1: Répartition des types de chauffage à Grande-Synthe (INSEE)**

type de chauffage	combustible	nombre de logements concernés	en %
chauffage central collectif	chauffage urbain*	126	1,7
chauffage central collectif	gaz naturel	1043	13,7
chauffage central collectif	fioul	44	0,6
chauffage central collectif	électricité	33	0,4
chauffage central collectif	gaz bouteilles	1	0
chauffage central collectif	charbon, bois	0	0
chauffage central individuel	gaz naturel	4577	60,2
chauffage central individuel	fioul	228	3
chauffage central individuel	électricité	109	1,4
chauffage central individuel	gaz bouteilles	25	0,3
chauffage central individuel	charbon, bois	39	0,5
chauffage tout électrique		786	10,3
autres moyens de chauffage		594	7,8

\* le chauffage urbain à Grande-Synthe se répartit de la manière suivante : 37 installations fonctionnant au gaz naturel contre 2 fonctionnant au fioul

Les officines de nettoyage à sec, émettrices de COV, ont été inventoriées. Une seule est présente sur la commune de Grande-Synthe, à l'extérieur de la ville à environ 1 km du site récepteur. Elle se situe à l'ouest de la D131, alors que notre site est localisé à l'est de cette départementale.

En dernier lieu, les fuites de gaz naturel constituent une source potentielle de COV à l'échelle urbaine. Tout comme le chauffage domestique, il s'agit d'une source de type surfacique.

### 2.2.1.3. Localisation des sources "urbaines" à proximité du site récepteur

La figure II.11 propose un plan de Grande-Synthe permettant de situer les sources de type "transports routiers" et "résidentiel / tertiaire".

Ce plan permet aussi de repérer le site récepteur, la station d'Opal'Air proche de notre site ainsi que l'ensemble des sites potentiels pour l'accueil du site récepteur, que nous avons visités.

L'ensemble des sources étant localisé, il s'agit ensuite pour chaque type de source d'établir un profil afin de faciliter l'interprétation des données dans un premier temps, et de permettre la mise en place du modèle CMB dans un second temps. Dans une telle perspective, le choix des sources à caractériser et donc à intégrer dans le modèle CMB est une étape importante.

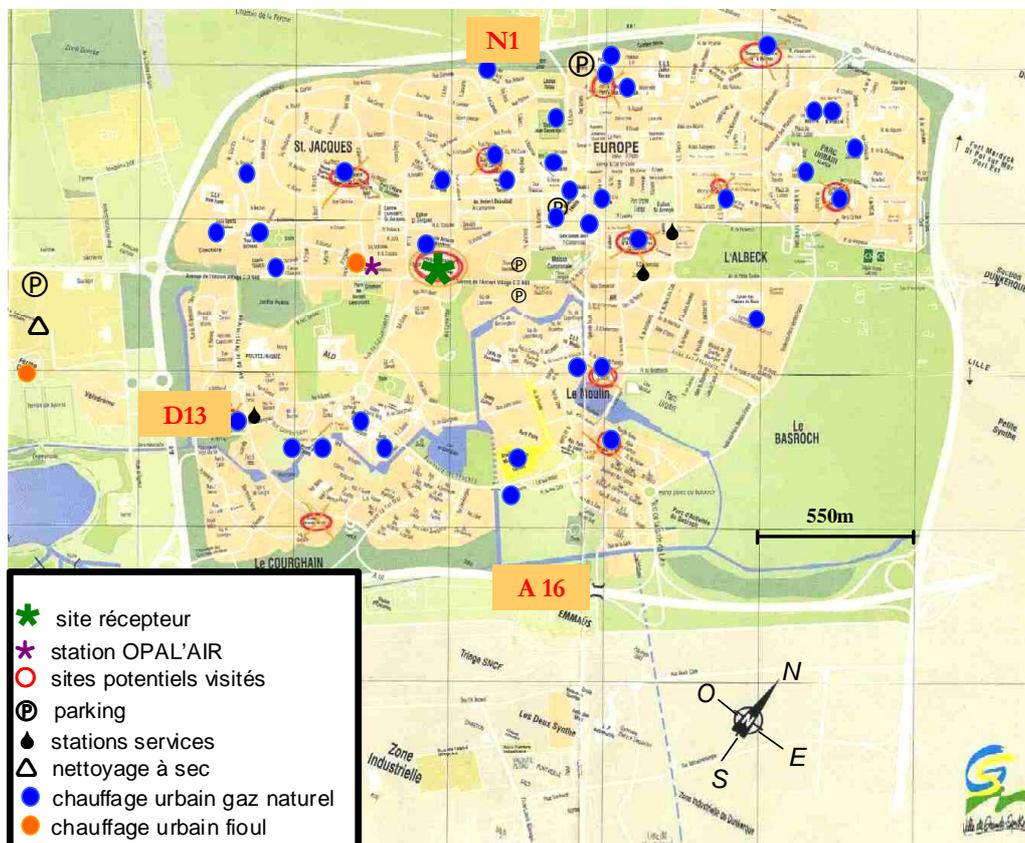


Figure II.11 : Le site récepteur et les sources urbaines à Grande-Synthe

### 2.2.2. Les sources urbaines dans le modèle CMB

Comme la recherche bibliographique (I.4.2.2) l'a montré, les études de répartition des sources par le modèle CMB proposent généralement quelques profils (une dizaine en moyenne) correspondant à autant de sources ou types de sources. Le choix des sources faisant l'objet d'un profil et participant donc à la mise en place d'un modèle CMB est, par conséquent, une étape importante dans une telle étude, ce choix dépendant du tissu d'activités local et des buts fixés pour l'étude (tableau II.2).

Les sources liées au secteur du transport routier représentent une large part des sources recensées lors des études de répartition des sources par modèle CMB, sept profils différents lui sont consacrés dans l'étude de Fujita (1995) : quatre profils relatifs aux échappements automobiles (correspondant à différentes motorisations), un profil relatif aux carburants liquides, un profil relatif à la fraction gazeuse des carburants et un dernier profil relatif au gaz de pétrole liquéfié (GPL). Les travaux de Fujita (1995) avaient pour but d'estimer la part des échappements et la part évaporative due au transport routier afin de les comparer aux parts attribuées à l'industrie pétrochimique.

En ce qui concerne les émissions du secteur "résidentiel/tertiaire", les émissions provenant des enduits architecturaux (peintures, vernis,...) sont les plus souvent prises en compte, ainsi que les fuites de gaz naturel. D'autres types d'émissions peuvent être pris en compte en fonction de l'inventaire local des sources émettrices de COV, par exemple la présence d'une officine de nettoyage à sec entraînera la prise en compte d'un profil caractéristique de ces émissions spécifiques.

Dans le cas des émissions industrielles, peu ont fait l'objet d'établissement de profils, leur insertion dans la répartition des sources lors de modélisation CMB est plus rare et le plus souvent une seule activité est caractérisée. Dans la moitié des cas environ, une source biogénique essentiellement constituée d'isoprène est ajoutée à liste des sources inventoriées.

Dans le cadre de notre étude, le but est de déterminer le poids respectif des émissions industrielles et urbaines dans les teneurs ambiantes en COV mesurées. Après l'inventaire des sources, cinq types de sources urbaines ont été retenus pour caractériser l'apport non-industriel aux teneurs ambiantes en COV : les transports routiers, le chauffage, les fuites de gaz naturel, les émissions dues à l'utilisation domestique des solvants. Une source biogénique sera également incluse dans notre étude.

Chacune de ces sources va donc faire l'objet de l'établissement d'un profil, établi au travers des données de la littérature.

**Tableau II.2 : Nombre de profils de sources intervenant dans les études CMB**

	auteur	Hellen	Fujita	Vega	Lawrimore	Scheff	Mc Laren	Mukund	Fujita	Sheff and Wadden
	année	2003	2001	2000	1997	1996	1996	1995	1995	1993
	lieu d'étude	Helsinki, Finlande	Texas, USA et Mexico	Mexico city	Caroline du Nord, USA	Michigan, USA	Totonto, Canada	Colombus, USA	California, San Fransisco, USA	Chicago, USA
émissions liées au transport routier	échappements des véhicules	2	3	2	1	1	1	1	4	1
	essence liquide évaporation	1	1		1	1			1	
	essence GPL	2	1	3	1	1	4	1	1	1
	gaz naturel	1	1					1	2	
émissions du secteur "résidentiel/tertiaire"	enduits architecturaux		1		1	1			1	1
	arts graphiques, peintures et vernis			4		1				1
	eaux usées									1
	décapants à vapeur			1						1
	nettoyage à sec			2				1		1
	raffinerie de pétrole		1				1			1
émissions du secteur industriel	usines d'asphaltes			1						
	fours à coke					1				
	usage industriel de solvants, enduits industriels							1	1	
	industries		1							
émissions biogéniques	autres sources biogéniques	1		1	1				1	
	autres sources loinaires acetone	2							1	
nombre de profils		9	10	14	5	7	5	5	13	8

### 2.2.3. Les profils liés aux émissions du "transport routier"

Alors que les études de répartition des sources par modèle CMB sont généralement effectuées en milieu urbain, elles proposent souvent plusieurs profils relatifs aux échappements automobiles eux-mêmes afin d'estimer la part de chaque type de motorisation dans les teneurs ambiantes en COV mesurées (tableau II.2). Ici, le but est d'estimer la part des sources urbaines par rapport aux sources industrielles. Aussi, un seul profil des échappements automobiles sera utilisé et devra donc prendre en compte la composition du parc automobile. Néanmoins, un second profil caractérisant les évaporations de carburants viendra compléter ce dernier afin de proposer une caractérisation complète des émissions "transports routiers".

### 2.2.3.1. Le profil "échappements automobiles"

L'étude de la littérature a permis de rassembler de nombreuses données sur les émissions de plusieurs catégories de véhicules. Le plus souvent, ces données sont des facteurs d'émission (FE) exprimés en milligrammes de polluant émis par kilomètre parcouru pour plus de 100 COV et pour les différents types de motorisation : essence ou diesel, catalysée ou non-catalysée (Fontaine, 2002; Jemma, 1992; Schmitz, 1999; Rijkeboer, 1993).

Afin de déterminer le profil d'émission pour le parc automobile dans son ensemble, la connaissance de la composition de celui-ci s'est avérée indispensable.

#### ➤ Les méthodes de détermination de la composition du parc automobile

D'après Bourdeau (1998), il existe des méthodes d'évaluation du parc automobile français qui permettent de pallier l'absence de statistiques rigoureuses. Les principales méthodes sont les sources statistiques (comptages administratifs et résultats d'enquêtes) et les modélisations.

Les travaux de Bourdeau (1998) sur « l'évolution du parc automobile français entre 1970 et 2020 » proposent une méthode de calcul du parc statique et du parc roulant. Le nombre de véhicules en circulation correspond au parc dit statique. Cependant, celui-ci ne tient pas compte de l'utilisation qui est faite des véhicules, c'est-à-dire du nombre de kilomètres qu'ils parcourent. En effet, les véhicules diesel parcourent en moyenne plus de kilomètres que les véhicules essence, et les FE des véhicules essence et diesel sont différents. Donc le nombre de véhicules ne suffira pas à estimer les émissions. Le parc roulant donne quant à lui, une répartition des kilomètres parcourus en fonction du type de véhicule. Dans la problématique des émissions de polluants, c'est bien le parc roulant qui nous intéresse.

#### ➤ Le calcul proposé par Bourdeau (1998)

Bourdeau propose le calcul suivant pour estimer le parc statique.

$$P_A = (I_A \times CS_0) + (I_{A-1} \times CS_1) + (I_{A-2} \times CS_2) + \dots + (I_{A-N} \times CS_N)$$

avec  $A$  : année de calcul du parc ;

$N$  : âge maximum des véhicules considérés ;

$P_A$  : parc statique en circulation l'année  $A$  ;

$CS_X$  : coefficient de survie pour l'année  $X$  (1 pour  $X=A$ , 0 pour  $X>N$ ) ;

$I_A$  : nombre de véhicules neufs immatriculés pendant l'année  $A$ .

Pour obtenir le parc roulant ( $Pr_A$ ), chaque modèle immatriculé est multiplié par un coefficient représentant l'importance du kilométrage de sa catégorie :  $CK$ .

$$Pr_A = (I_A \times CS_0) \times CK + (I_{A-1} \times CS_1) \times CK + (I_{A-2} \times CS_2) \times CK + \dots + (I_{A-N} \times CS_N) \times CK$$

A partir de cette formule, Flandrin (2002) a caractérisé le parc roulant au 31/12/2001 en ne considérant que les véhicules particuliers. La contribution des véhicules diesel au parc roulant est élevée, environ 53%, alors que la motorisation diesel n'équipe que 36% du parc statique.

### ☞ Notre estimation du parc roulant en France

L'actualisation des calculs est rendue très difficile par la quantité de données d'entrée à rassembler (âge maximum des véhicules considérés, coefficient de survie pour l'année, nombre de véhicules neufs immatriculés pendant l'année A, ...).

Pour notre étude, dont l'objet principal n'est pas la réalisation d'un cadastre des émissions automobiles, nous ne disposons que des données du CCFA (Comité des Constructeurs Français d'Automobiles). Ces données concernent la composition du parc statique ainsi que le nombre moyen de kilomètres parcourus par an pour chaque catégorie de véhicules.

La pondération du nombre de véhicules du parc statique par le nombre de kilomètres parcourus permet d'aboutir à une très bonne approximation du parc roulant. En effet si l'on ne considère que les véhicules particuliers, notre calcul nous amène à un parc roulant équipé à 51,6% d'une motorisation diesel, alors que les résultats de Flandrin (2002) donnent 53,2% (tableau II.3). Cette comparaison pour les données 2002 avec les données de Flandrin (2002) a permis de valider cette méthode et nous pourrions donc appliquer cette méthodologie aux chiffres du 01/01/2003.

**Tableau II.3 : Estimation du parc roulant en France au 31/12/2001, comparaison avec Flandrin (2002)**

	notre estimation					résultats de Flandrin (2002)
	distribution du parc statique au 01/01/2002		nb de km moyen parcourus par véhicule en 2001* (milliers)	distribution du parc roulant		
	milliers de véhicules *	%		millions de km	%	
VP essence	17811	62,1	11	195921	48,4	46,8
VP diesel	10889	37,9	19,2	209068,8	51,6	53,2
<b>total</b>	<b>28700</b>	<b>100</b>		<b>404989,8</b>		

\* données CCFA

Pour notre profil d'émissions automobiles, nous considérerons les véhicules particuliers (VP) ainsi que les véhicules utilitaires légers (VUL). Les poids lourds ne sont pas très présentes en zone urbaine et leurs profils ne sont pas renseignés dans la littérature. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.4.

**Tableau II.4 : Estimation du parc roulant au 01/01/2003 à partir des données du CCFA**

	distribution du parc statique au 01/01/2003		nb de km moyen par véhicule en 2002* (milliers)	distribution du parc roulant	
	milliers de véhicules *	%		millions de km	%
VP essence	17338	49,45	10,9	188984,2	37,4
VP diesel	11822	33,72	18,5	218707,0	43,3
VUL essence	1146	3,27	8,4	9626,4	1,9
VUL diesel	4757	13,57	18,4	87528,8	17,3
<b>total</b>	<b>35063</b>	<b>100</b>		<b>504846,4</b>	<b>100,0</b>

\* données CCFA

Les données du CCFA ne présentant pas la répartition des véhicules selon la norme (motorisation catalysée ou non), nous utiliserons les données de Flandrin (2002) : 61% du parc essence roulant est catalysé contre 45% du parc roulant diesel. Cette répartition a aussi été appliquée aux VUL. Les FE dépendant de la norme, cette répartition est indispensable pour notre calcul. Ainsi le tableau II.5 présente l'estimation de la répartition du parc roulant que nous avons établi à partir des données suivantes :

- distribution du parc statique français au 01/01/2003 (CCFA)
- nombre moyen de kilomètres parcourus par véhicules en 2002 (CCFA)
- % de véhicules essence et diesel catalysés dans le parc roulant modélisé au 31/12/2001 (Flandrin)

**Tableau II.5 : Estimation du parc roulant suivant la norme,  
la motorisation et le type de véhicules**

type de véhicules	% de véhicules		
	total	non catalysé	catalysé
VP essence	37,4	14,6	22,8
VP diesel	43,3	23,8	19,5
VUL essence	1,9	0,7	1,2
VUL diesel	17,3	9,5	7,8

### ➤ Calcul du profil d'émission en % massique

Pour chaque composé  $i$ , nous disposons des données suivantes : (Fontaine, 2002, annexe II.1)

$FE_{i,VP_{essence\ cat}}$  : facteur d'émission (mg de composé  $i$  émis par kilomètre parcouru) pour un véhicule particulier équipé d'une motorisation essence, catalysé.

$FE_{i,VP_{essence\ non-cat}}$  : facteur d'émission d'un VP équipé d'une motorisation essence, non catalysé

$FE_{i,VP_{diesel\ cat}}$  : facteur d'émission d'un VP équipé d'une motorisation diesel, catalysé

$FE_{i,VP_{diesel\ non-cat}}$  : facteur d'émission d'un VP équipé d'une motorisation diesel, non catalysé

$FE_{i,VUL_{essence\ cat}}$  : facteur d'émission d'un VUL équipé d'une motorisation essence, catalysé

$FE_{i,VUL_{essence\ non-cat}}$  : facteur d'émission d'un VUL équipé d'une motorisation essence, non catalysé

$FE_{i,VUL_{diesel\ cat}}$  : facteur d'émission d'un VUL équipé d'une motorisation diesel, catalysé

$FE_{i,VUL_{diesel\ non-cat}}$  : facteur d'émission d'un VUL équipé d'une motorisation diesel, non catalysé

Donc on peut déterminer un FE moyen, tenant compte de la composition du parc roulant (tableau II.5).

$$FE_{moyen} = FE_{i,VP_{essence\ cat}} \times 0,228 + FE_{i,VP_{essence\ non-cat}} \times 0,146 + FE_{i,VP_{diesel\ cat}} \times 0,195 + FE_{i,VP_{diesel\ non-cat}} \times 0,238 \\ + FE_{i,VUL_{essence\ cat}} \times 0,012 + FE_{i,VUL_{essence\ non-cat}} \times 0,007 + FE_{i,VUL_{diesel\ cat}} \times 0,078 + FE_{i,VUL_{diesel\ non-cat}} \times 0,095$$

La part des VUL essence étant de seulement 1,2% du parc roulant, nous pourrions négliger cette catégorie de véhicules.

Ce résultat est ensuite ramené à un pourcentage massique pour permettre la comparaison avec les autres profils d'émission, tous exprimés en pourcentage massique. Les résultats sont présentés dans le tableau II.6. De manière générale, les composés majoritaires sont l'éthylène, l'acétylène et le propène, l'isopentane et le 2,2-diméthylbutane, les BTEX ainsi que le 1,2,4-triméthylbenzène.

Ces résultats sont en accord avec les données de la littérature issues de diverses études (Vega, 2000 ; Touaty, 2000 ; Duffy, 1999 ; Scheff, 1996). Un tableau comparatif est présenté en annexe II.2. Les BTEX ainsi que l'acétylène et l'éthylène sont les composés majoritairement émis par la source « automobile ». Toutefois la littérature donne des valeurs plus élevées pour le butane. Les comparaisons pour le 2,2-diméthylbutane sont difficiles puisque seulement deux des études pré-citées ont quantifié ce composé. Les différences peuvent s'expliquer en partie par une composition des carburants différente. C'est pour s'affranchir de ce type de différences que nous avons privilégié les travaux de Fontaine (2002) pour le profil d'émission

du parc roulant ; ces derniers ayant été déterminés à partir de carburants distribués dans la région Nord-Pas-de-Calais.

**Tableau II.6 : Profil des émissions automobiles pour le parc roulant**

Composé	% massique des émissions du parc roulant	Composé	% massique des émissions du parc roulant
éthane	1,53	n-hexane	0,45
éthylène	13,54	méthylcyclopentène	0,00
propane	0,10	benzène	5,72
propène	5,63	cyclohexane	0,00
acétylène	5,41	3-méthylhexane	0,91
isobutane	0,54	2-méthylhexane	0,87
n-butane	1,48	trichloroéthylène	0,00
trans-2-butène	0,65	isooctane	0,53
1-butène	1,32	n-heptane	0,75
isobutène	2,36	méthylcyclohexane	0,27
cis-2-butène	0,51	234 triméthylpentane	0,21
isopentane	6,68	toluène	13,26
n-pentane	1,50	2 méthylheptane	0,00
1,3-butadiène	2,06	n-octane	0,42
3-méthyl-1-butène	0,00	tétrachloroéthylène	0,00
cyclopentène	0,00	éthylbenzène	2,67
trans-2-pentène	0,67	m + p-xylènes	7,80
1-pentène	0,51	styrène	1,20
2-méthyl-1-butène	0,73	o-xylène	3,07
cis-2-pentène	0,38	nonane	0,20
2,2-diméthylbutane	4,25	3-éthyltoluène	2,30
isoprène	0,34	4-éthyltoluène	1,00
2,3-diméthylbutane	0,64	1,3,5-triméthylbenzène	0,95
2-méthylpentane	1,53	1,2,4-triméthylbenzène	3,38
3-méthylpentane	0,44	décane	0,31
1-hexène	0,08	1,2,3-triméthylbenzène	0,84

Afin de compléter les émissions du "transport routier", un profil "évaporation de carburants" s'ajoutera un profil "échappements automobiles".

### 2.2.3.2. Le profil "évaporation de carburants"

La littérature rapporte de nombreux profils relatifs à l'évaporation de carburants, certaines études apportant plus ou moins de précisions sur la nature précise de la source considérée : nature du carburant, pertes à chaud ou à froid sur véhicules, évaporation lors de la distribution de carburant ; certaines études précisent également la saison considérée. Neuf profils ont pu être confrontés, provenant de diverses études : Hellen (2003) pour la Finlande, Duffy, (1999) pour l'Australie, Harley (1992), Scheff (1993, 1996), Fujita (1995) et la base de données

SPECIATE pour les Etats-Unis. L'ensemble des profils étudiés (annexe II.3) propose les quatre même composés majoritaires : butane, isopentane, isobutane et pentane, dans la plupart des cas dans cet ordre (cinq cas sur neuf), suivis du propane. Suivant les études la somme de ces cinq alcanes varie de 50,8 % à 91,4 %, dominant ainsi très largement ce type d'émissions. Les écarts entre les différents profils présentés étant faibles, la moyenne des neuf profils relatés dans la littérature a été choisie pour caractériser le profil "évaporation carburants" de notre étude. Les composés majoritaires de ce profil sont présentés dans le tableau II.7.

**Tableau II.7 : Les 10 composés majoritaires du profil "évaporation carburants"**

<b>composés</b>	<b>% massique</b>
butane	30,9
isopentane	21,5
isobutane	10,4
pentane	8,12
propane	3,43
2-méthylpentane	3,20
toluène	2,73
1-pentène	1,83
3-méthylpentane	1,82
hexane	1,47

#### 2.2.4. Profil "fuites de gaz naturel"

Au niveau national, la distribution des combustibles gazeux est une activité faiblement émettrice de COV avec seulement 0,4 % des COV totaux émis (tableau I.1). Néanmoins, ce type de sources apparaît régulièrement dans les études de zones urbaines (Borbon, 2002; Barletta; 2002; Derwent, 2000), par conséquent nous ne les négligerons pas à priori.

Nos recherches bibliographiques ont permis de confronter trois profils, plus ou moins complets et issus de différents pays : l'Egypte pour l'étude de Doskey et al. (1999), les Etats-Unis (Californie) pour l'étude de Fujita et al. (1995) et du Royaume-Uni pour les données fournies par NAEI (NAtional Emission Inventory) en 2002. Les profils établis lors de ces trois études sont assez cohérents (annexe II.4). En effet, pour le composé principal, l'éthane, les trois études effectuées en Egypte, en Californie et au Royaume-Uni donnent respectivement 62,0 %, 69,4 % et 65,0 %. Les autres composés majoritaires sont, par ordre d'importance, le propane, le butane et pentane pour les trois études. Les données établies par le NAEI constituant les seules données européennes et étant les plus récentes, ce profil a donc

été retenu pour caractériser les émissions de COV dues aux fuites de gaz naturel sur notre aire d'étude (tableau II.8).

**Tableau II.8 : Les 10 composés majoritaires du profil "fuites de gaz naturel" (NAEI, 2002)**

composé	% massique
éthane	65,0
propane	16,3
butane	4,68
pentane	1,69
benzène	1,11
hexane	0,82
2-méthylpentane	0,55
heptane	0,43
3-méthylpentane	0,34
2-méthylhexane	0,20

### 2.2.5. Profil "chauffage"

Les données sur ce type d'émissions sont très rares dans la littérature, seul le NAEI rapporte ce type de données détaillées par type de combustible. Notre première démarche a donc été la suivante : les profils de chaque type de combustible ont été pondérés par le pourcentage que représente l'utilisation de chacun des combustibles sur la commune de Grande-Synthe. Soit, d'après le tableau II.1, 75,9 % pour le gaz (car le chauffage urbain de la commune fonctionne essentiellement au gaz naturel), 3,6 % pour le fioul, 0,5 % pour le charbon et le bois réunis, et 12,1% pour l'électricité. Le profil de combustion du gaz naturel occupe donc une part importante. Or, l'éthane est absent du profil « combustion de gaz naturel » établi par NAEI, le profil "chauffage" provenant de la moyenne pondérée présente une fraction massique en éthane très faible, ce qui paraît peu probable.

Nous avons alors utilisé la base de données GENEMIS élaboré dans le cadre du projet européen EUROTRAC, et plus particulièrement les codes SNAP\* 02 01 00 et 02 02 00. Cette base permet, en outre, en fonction d'une activité (code SNAP), de décomposer en émissions de COV spéciés une donnée de COV totaux. Les composés majoritaires sont l'éthylène, l'éthane, le benzène suivis de l'acétylène (tableau II.9).

\* *Selective Nomenclature for Atmospheric Pollution*

**Tableau II.9 : Les composés majoritaires du profil d'émission du "chauffage", d'après Genemis**

composé	% massique
éthylène	21,7
éthane	11,0
benzène	7,68
acétylène	5,63
propane	4,39

*Remarque.* Cependant la base Genemis n'a pas été utilisée dans d'autres cas car elle considère une spéciation des COV majoritaires. Si ces derniers sont des composés chlorés et les oxygénés, cela engendre moins de données pour les alcanes, les alcènes et les aromatiques. C'est pourquoi d'autres données lui ont été préférées pour l'établissement des profils précédents.

Les profils NAEI, le profil pondéré et le profil complet de GENEMIS sont présentés en annexe II.5.

### 2.2.6. Profil "usage de solvants"

L'utilisation domestique de solvants n'est pas une activité négligeable en termes d'émission de COV avec 3,2 % des émissions nationales de COV en 1990 (tableau I.4). Cette étude publiée en 1998, bien que peu récente, est très bien renseignée puisque les activités « utilisation de solvant » sont divisées en huit groupes et permettent de mettre en évidence la part de l'usage domestique de solvant.

Souvent présente dans les études de répartition des sources grâce au modèle CMB, cette source est difficile à caractériser de part sa diversité. En effet, dans le NAEI (National Emission Inventory au Royaume-Uni) on dénombre quatorze profils de solvants différents. Ces profils ne sont donc pas adaptés à notre étude car trop spécifiques, nos besoins s'orientent plutôt vers un profil global tentant de rendre compte de cette activité dans son ensemble et pouvant aider dans un premier temps notre interprétation des données et ensuite être utilisé comme données d'entrée du modèle CMB.

Les études CMB rapportées dans le tableau II.2 montrent que ce nous avons défini comme "usage de solvants" regroupe plusieurs appellations toutes relatives à l'usage des solvants à l'échelle urbaine : enduits architecturaux, arts graphiques (activités liées à l'imprimerie), peintures et vernis. Cependant, Fujita (2001, 1995) souligne que quel que soit le profil choisi il est peu probable qu'un ou deux profils puissent rendre compte des émissions de tous les types d'enduits.

Tous les profils recensés dans la littérature s'accordent sur la quasi-absence des composés légers, laissant la plus grande part aux composés aromatiques (annexe II.6). Cependant, la constitution de notre profil ne prendra pas en compte les quatre profils établis par Vega (2000) qui avaient pour but de caractériser chacun un type d'enduits particulier, ainsi que le profil de Scheff (1993) qui avait pour but de caractériser les seules activités liées à l'imprimerie. Les profils susceptibles de caractériser un ensemble d'enduits leur seront préférés.

Nous ne privilégierons aucun de ces profils caractérisant un ensemble d'enduits, la moyenne de ces cinq profils permettra donc la constitution de notre profil "usage de solvants" (tableau II.10). Les désaccords entre ces profils se situent essentiellement autour de l'hexane, du cyclohexane et du décane, les interprétations des teneurs de ces composés feront l'objet d'une attention particulière, et en cas d'incohérence avec les teneurs ambiantes observées (présence d'un des composés et absence des deux autres, par exemple) le profil de cette source pourra être remis en cause.

**Tableau II.10 : Les composés majoritaires du profil d'émission "usage de solvants"**

composé	% massique
toluène	31,7
cyclohexane	19,4
décane	9,06
hexane	7,74
m+p-xylène	6,96
o-xylène	4,62
1,2,4-triméthylbenzène	3,71
éthylbenzène	2,85
1,4-éthyltoluène	2,26
nonane	1,51

### 2.2.7. Profil "émissions biogéniques"

La littérature montre que l'isoprène est le composé largement majoritaire de ce type de profil, avec quelques autres terpènes tels que les  $\alpha$  et  $\beta$ -pinènes, limonène (Hellen, 2003) dont les teneurs dans l'air ambiant ne sont pas mesurées dans le cadre de notre étude. Par conséquent, un profil avec 100% d'isoprène sera retenu pour caractériser les sources biogéniques.

Bien que le but de cette étude ne soit pas d'estimer la part de la fraction biogénique dans les teneurs ambiantes, ce profil doit être pris en compte. En effet, les deux sources connues d'isoprène sont les émissions biogéniques et les échappements automobiles. Donc si nous ne disposons pas d'un profil "émissions biogéniques", l'isoprène sera attribué en totalité aux

échappements automobiles, surestimant ainsi la contribution de ces derniers dans les teneurs ambiantes.

Les sources "urbaines" ayant été caractérisées, le côté "original" de cette étude va être abordé en se consacrant aux sources industrielles.

### **2.3. Les sources industrielles**

#### **2.3.1. Inventaire et localisation des sources industrielles**

##### **2.3.1.1. Les données de la DRIRE**

Nous avons procédé à l'identification et à la localisation des grandes sources ponctuelles de COV que sont les industries. Pour cela, les données de la DRIRE Nord-Pas-de-Calais publiées dans "L'industrie au regard de l'environnement en 2000" ont été utilisées et les parutions des éditions 2001 et 2002 ont permis l'actualisation des données. Tous les émetteurs industriels de COV de la région de Dunkerque ont été recensés ainsi que le volume déclaré de leurs rejets en COV totaux. Les données ainsi recueillies sont rassemblées dans le tableau II.11.

Dans un rayon de 10 km autour de notre site récepteur, on compte 12 industries du secteur « chimie-parachimie-pétrole », six pour le secteur « sidérurgie-métallurgie-fonderie », trois pour le secteur « traitement de surface » et un seul pour le secteur « verres-matériaux ».

La majeure partie des émetteurs industriels du Dunkerquois appartient au secteur de la pétrochimie et de la sidérurgie-métallurgie. En ce qui concerne les COV, la principale activité émettrice est le craquage d'hydrocarbures (émetteur 1) avec 1643 tonnes de COV rejetées en 2002. Concernant toujours le domaine de la pétrochimie, le raffinage du pétrole (émetteur 2) constitue aussi une importante source de COV avec 934 tonnes de rejets pour l'année 2002. Pour finir avec cette activité, les dépôts d'hydrocarbures (cinq émetteurs : 4, 6, 11, 16 et 17) constituent eux aussi une source de COV non négligeable.

Ensuite dans le domaine de la sidérurgie et de la métallurgie, deux émetteurs présentent de forts rejets : 305 et 105 tonnes de COV déclarées, respectivement pour les émetteurs 5 et 7. Dans le domaine du traitement de surface, l'émetteur 3 constitue l'essentiel des rejets de COV avec 434 tonnes pour l'année 2002. Le secteur de l'imprimerie, pourtant bien présent dans le Nord-Pas-de-Calais ne compte aucune industrie dans la région de Dunkerque.

Tableau II.11: Rejets en COV des industries du Dunkerquois (DRIRE)

émissions (tonnes/an)			émetteur	commune	secteur d'activité
2002	2001	2000			
1643(d)	2490(d)	243	<b>1</b>	Mardyck/Loon-Plage	CHIMIE-PARACHIMIE-PETROLE Craquage d'hydrocarbures, production d'éthylène et polyéthylène
934	956	992	<b>2</b>	Mardyck/Loon-Plage	CHIMIE-PARACHIMIE-PETROLE Raffinage du pétrole
434(c,i)	398(g,c)	261	<b>3</b>	Bierne	TRAITEMENT DE SURFACE Fabrication d'emballages de boissons
400	675(d)	357	<b>4</b>	Mardyck	CHIMIE-PARACHIMIE-PETROLE Stockage d'hydrocarbures
305	504	391	<b>5</b>	Dunkerque	SIDERURGIE-METALLURGIE-FONDERIE Sidérurgie
106(e)	120	110	<b>6</b>	Saint Pol sur Mer	CHIMIE-PARACHIMIE-PETROLE Dépôt d'hydrocarbures
105(e)	146(c)	164	<b>7</b>	Grande Synthe	SIDERURGIE-METALLURGIE-FONDERIE Laminage de tôles fortes
90	90	99	<b>8</b>	Dunkerque	CHIMIE-PARACHIMIE-PETROLE Raffinage de lubrifiants
63(d)	49	36	<b>9</b>	Gravelines	TRAITEMENT DE SURFACE Fabrication de boîte métalliques pour boissons
37	33	38	<b>10</b>	Dunkerque	ENERGIE Production d'électricité
34(c)	30(e)	80	<b>11</b>	Dunkerque	CHIMIE-PARACHIMIE-PETROLE Dépôt d'hydrocarbures
21	18(a)	9	<b>12</b>	Loon-Plage	SIDERURGIE-METALLURGIE-FONDERIE Aluminium par électrolyse
20(h)	277	64	<b>13</b>	Grande Synthe	SIDERURGIE-METALLURGIE-FONDERIE Fabrication de ferro-manganèse
13	19	21	<b>14</b>	Mardyck	TRAITEMENT DE SURFACE Laminage à froid
12	18(c)	173(b)	<b>15</b>	Gravelines	SIDERURGIE-METALLURGIE-FONDERIE Silico-manganèse
8	(f)	150	<b>16</b>	Dunkerque	CHIMIE-PARACHIMIE-PETROLE Dépôt d'hydrocarbures
7	10	9	<b>17</b>	Gravelines	CHIMIE-PARACHIMIE-PETROLE Stockage d'hydrocarbures
4	0	0	<b>18</b>	Gravelines	CHIMIE-PARACHIMIE-PETROLE Chimie fine
3(e)	5(c)	4	<b>19</b>	Dunkerque	CHIMIE-PARACHIMIE-PETROLE Fabrication de médicaments et principes actifs pour la pharmacie
0,2	0	0	<b>20</b>	Gravelines	CHIMIE-PARACHIMIE-PETROLE Produits phyto-sanitaires
0,002	0	0	<b>21</b>	Loon-Plage	CHIMIE-PARACHIMIE-PETROLE Fabrication herbicides
0	2	26	<b>22</b>	Gravelines	SIDERURGIE-METALLURGIE-FONDERIE Produits enrichis en Cr et Ni
0	3	10	<b>23</b>	Mardyck	VERRES-MATERIAUX Ciment

(a) mauvaise maîtrise du procédé

(b) incidents

(c) augmenattaion de production

(d) prise en compte des rejets diffus

(e) baisse d'activité

(f) pas d'activité en 2001

(g) changement de process

(h) sanctions et nouvelles prescriptions

(i) vernis contenant plus de solvant

**Remarques.** D'après l'exploitant, l'augmentation des rejets de l'émetteur 5 en 2001 est liée à l'incertitude des mesures (DRIRE Nord Pas de Calais, 2001). Quant à la diminution des rejets de l'émetteur 7 en 2001, alors que l'industriel annonce une augmentation de production, elle provient de la part des tôles à peindre dans la production totale. En effet, dans cette industrie, les COV émis proviennent des cabines de peinture, donc la quantité totale de COV émis dépend du nombre de commandes de tôles peintes et non de la production globale.

### 2.3.1.2. La quantification des rejets

Les données de la DRIRE donnent de bonnes indications en ce qui concerne la quantification des rejets. Ces chiffres ne sont pas issus de mesures, mais de calculs effectués à partir de facteur d'émissions par l'industriel lui-même. Il s'agit donc plutôt d'estimations.

Lors d'un inventaire d'émissions, on désigne par (DRIRE PACA, 2001):

⇒ émissions canalisées, les émissions provenant de cheminées, événements, bacs de stockage ou postes de chargement/déchargement ;

⇒ émissions fugitives, les émissions provenant de fuites au niveau des brides de connexion, ou des différents équipements (pompes, vannes, compresseurs, etc ...)

⇒ émissions diffuses, les émissions fugitives ou les émissions provenant du transfert de COV à l'air libre (bassins, station d'épuration, etc...)

Les émissions diffuses et particulièrement les émissions fugitives, sont encore peu souvent prises en compte, d'où une certaine sous-estimation des émissions. Afin de résoudre ce problème, le groupe de travail SPPPI\* de la DRIRE PACA a élaboré une méthode de détermination des émissions fugitives de COV en collaboration avec les industriels de la région PACA. La méthode retenue est celle développée par l'US EPA# depuis plus de 10 ans (US EPA, méthode 21). Elle consiste à procéder, sur un site industriel, à une mesure de fuites des COV sur chaque équipement potentiellement fuyard : pompes, vannes, compresseurs, brides.

Les procédures mises en place par le SPPPI visent aussi bien à mesurer ce type de rejets, qu'à les réduire (suivi de l'évolution du nombre d'équipements fuyards, interventions).

En Nord-Pas-de-Calais, ce type de mesures n'est pas encore réalisé de manière systématique. Seules deux industries (dans le secteur chimie-parachimie-pétrole : émetteur 1 et 4) ont pris en compte les rejets diffus lors de leur inventaire pour la déclaration des rejets à la DRIRE en 2001 et 2002. Ceci explique la nette augmentation de leurs rejets entre 2000 et 2001.

L'ensemble de ces considérations permet aussi de mieux appréhender ces données qui restent approximatives et par conséquent entachées d'une incertitude importante.

---

\* *Secrétariat Permanent pour les Problèmes de Pollution Industrielle*

# *US Environmental Protection Agency*

### 2.3.1.3. Localisation des sources industrielles

La figure II.12 présente les différents émetteurs, leur localisation géographique ainsi que leurs rejets de COV pour l'année 2002 (les numéros des émetteurs correspondent à ceux du tableau II.11). L'emplacement du site récepteur est également indiqué.

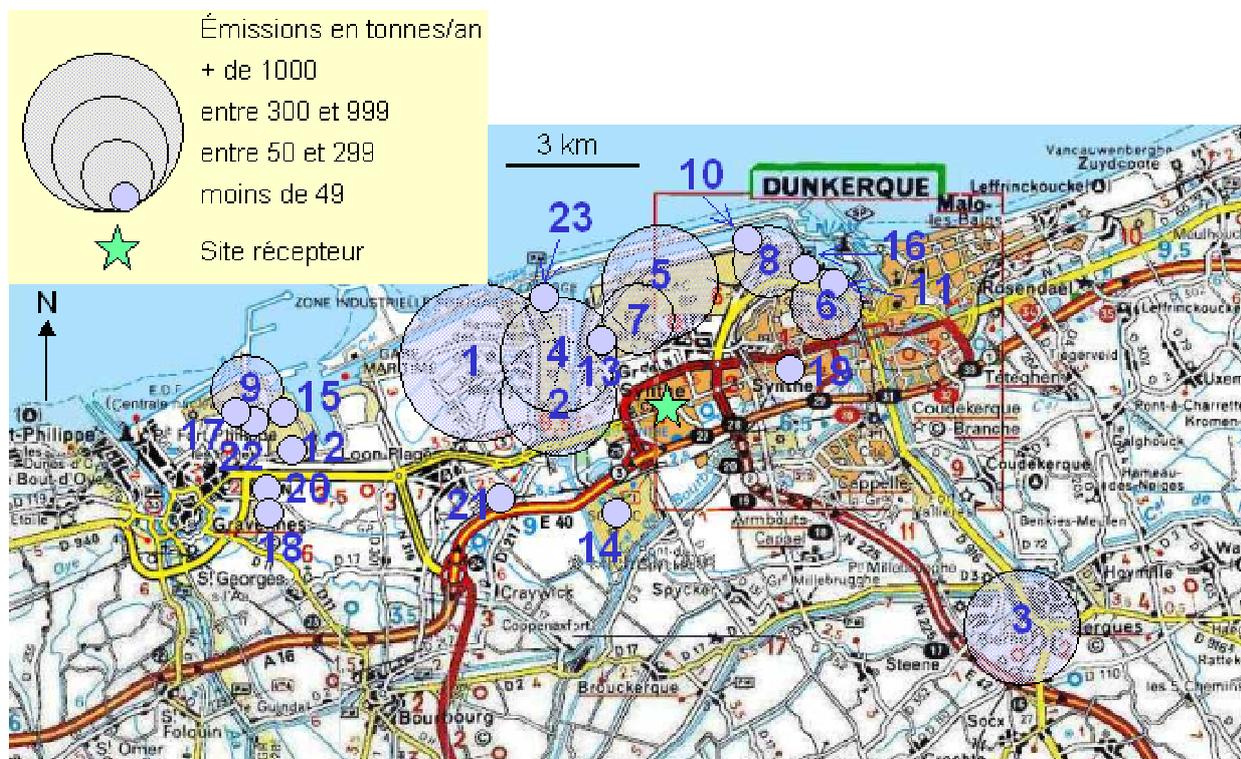


Figure II.12 : Les émetteurs industriels de COV dans le Dunkerquois

### 2.3.1.4. Bilan

En ce qui concerne la mise en évidence de sources par les méthodes statistiques, à partir des mesures des teneurs ambiantes en COV, une connaissance de la composition des sources est indispensable. Les données de la DRIRE ne fournissent aucune spéciation des COV. Pour l'application d'un modèle CMB, les profils des sources industrielles devront être évalués. Les données de la littérature ne nous semblent pas suffisantes (peu de données, peu de types d'industries caractérisés, des process pas forcément identiques), nous avons entrepris des campagnes de prélèvements afin d'établir des profils de sources propres à notre aire d'étude.

### 2.3.2. La méthodologie de détermination des profils

#### **2.3.2.1. La technique utilisée**

Nous souhaitons réaliser des prélèvements sur le terrain, à proximité de chaque émetteur industriel, et analyser nos échantillons au laboratoire le plus précisément possible : aussi bien en termes d'identification des COV présents qu'en termes quantitatif. Les prélèvements par canisters sont particulièrement adaptés à nos 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) nous permettra de réaliser plusieurs analyses. Cette multiplication des analyses est nécessaire : l'utilisation de la spectrométrie de masse couplée à la chromatographie en phase gazeuse (GC) permettra une identification de tous les composés présents dans l'échantillon, l'analyse en GC/FID permettra une quantification précise des composés connus et déjà étalonnés. La méthode analytique (préconcentration, désorption, séparation chromatographique, détection FID, quantification), est similaire à celle utilisée pour la mesure des teneurs ambiantes au site atelier (cf chapitre III).

L'objectif d'une telle démarche est bien l'établissement d'un profil caractérisant un émetteur dans son ensemble, voire d'un groupe d'émetteurs. Le but ici, n'est pas de déterminer les émissions cheminée par cheminée. C'est pourquoi nous n'avons pas réalisé ces prélèvements dans l'enceinte des industries mais plutôt à l'extérieur, sous les vents dominants, de façon à caractériser l'industrie dans son ensemble. L'emplacement exact du prélèvement a été noté de manière à pouvoir analyser précisément les résultats obtenus.

#### **2.3.2.2. Le profil moyen retenu**

Pour l'ensemble des émetteurs, plus de quarante prélèvements-analyses-quantifications ont été effectués. Pour un même émetteur, nous disposons d'au moins trois prélèvements, et jusqu'à sept pour les plus gros émetteurs. Pour chacun de ces prélèvements, un profil massique a été déterminé (pourcentage massique de chaque composé).

Ensuite, à partir des profils de chacun des prélèvements nous avons calculé le profil moyen ainsi que le coefficient de variation (CV). Lorsque les CV se sont avérés trop importants (supérieurs à 100% pour les composés majoritaires), nous avons cherché à savoir si un prélèvement ne pouvait pas être écarté afin de diminuer le CV. Un des moyens que nous avons utilisé pour retenir ou écarter un profil a été de déterminer la teneur en COV totaux pour chacun des prélèvements. En effet, une faible teneur peut impliquer que le prélèvement n'était pas représentatif de la source. Donc lorsqu'un prélèvement présentait une somme des

COV nettement inférieure à celles des autres prélèvements, il n'a pas été pris en compte dans le calcul du profil moyen. Pour les mêmes raisons, les directions de vent au moment du prélèvement ont été prises en compte dans la validation du profil. Les prélèvements ayant lieu dans la direction des vents dominants, ceux-ci amènent les émissions de l'émetteur dans son ensemble vers notre point de prélèvement. Mais suivant la direction des vents, les émissions d'un autre émetteur peuvent s'ajouter à celles de l'émetteur ciblé, dans ce cas les résultats obtenus lors de ce prélèvement sont écartés pour l'établissement du profil.

### **2.3.2.3. Les données de la littérature**

Le profil moyen retenu pour caractériser un type d'industrie a été finalement comparé aux profils de la littérature lorsque ceux-ci sont disponibles. Nous avons essayé d'expliquer les divergences lorsqu'elles sont fortes et de justifier l'utilisation de l'un ou de l'autre de ces profils pour la suite de l'étude.

### **2.3.2.4. Bilan**

Pour chacun des émetteurs, nous allons présenter le nombre de prélèvements effectués, le nombre de prélèvements écartés ainsi que les raisons et un tableau présentant le profil moyen retenu, en se limitant aux dix composés majoritaires. Pour chaque émetteur, ce tableau présentera aussi des données de la littérature lorsqu'elles sont disponibles afin de corroborer nos résultats. Pour chaque émetteur, l'annexe II.7 présentera le profil avec tous les composés identifiés pour chacun des prélèvements effectués.

### **2.3.3. L'établissement des profils des sources industrielles**

Seuls les principaux émetteurs ont été retenus car la méthodologie mise en place est lourde. Pour chaque type d'activité un profil a été établi, celui-ci représentant un ou plusieurs émetteurs.

#### **2.3.3.1. Sidérurgie-métallurgie-fonderie**

Dans ce domaine, nous avons recensé six émetteurs.

Trois d'entre eux, les émetteurs 12, 15 et 22 sont situés sur les communes de Gravelines et Loon-Plage, respectivement à 9 et à 10 km du site récepteur. De plus ces trois émetteurs ne représentent pas plus de 1,8 % des émissions totales de COV sur le Dunkerquois d'après le tableau II.11. Ils n'ont donc pas été pris en compte dans le cadre de l'établissement des profils.

Les trois autres émetteurs sont localisés dans une même enceinte, les émetteurs 13 et 7 étant les sous-traitants de l'émetteur 5. Ces émetteurs, dont les principaux rejets sont particuliers, déclarent 430 tonnes de COV par an pour l'année 2002, à répartir entre l'industriel lui-même et ses sous-traitants. Cet ensemble d'émetteurs (10,1 % des émissions des COV en 2002) a donc fait l'objet de l'établissement d'un profil représentant l'activité "sidérurgie-métallurgie-fonderie".

Quatre prélèvements, tous convergents ont permis de mettre en évidence trois composés majoritaires : éthane, benzène et éthylène. Du fait de la bonne convergence des différents profils, les écarts-type sont faibles. La présence de benzène (composé cancérigène et réglementé) parmi les composés majoritaires permettra de différencier ce profil de ceux des autres émetteurs. Les résultats sont présentés dans le tableau II.12.

**Tableau II.12 : Profil d'émission de l'activité "métallurgie"**

	Dunkerque		NAEI*	Scheff, 1996
	% massique	CV (%)	% massique	% massique
éthane	16,4	3,61	12,7	0
benzène	15,8	6,38	17,7	10,5
éthylène	15,0	6,68	13,9	0
toluène	8,58	2,65	7,59	2,03
propane	6,53	2,69	nd	0
para + méta xylène	4,09	1,25	5,06	1,23
isopentane	3,74	2,97	nd	0,47
propène	3,55	1,51	nd	nd
butane	3,26	1,73	nd	2,03
pentane	1,85	1,44	nd	0,69

nd : non déterminé

\* NAEI : NAtional Emissions Inventory

Les process utilisés par ce type d'industries montrent que l'essentiel de leurs rejets en COV se situe au niveau des fours à coke. Nous avons donc comparé nos résultats avec des profils de sources établis pour ce type d'émetteur particulier. L'excellente corrélation entre nos résultats et les données de la base NAEI, nous permettent d'accorder une confiance à nos résultats ainsi qu'à la méthode que nous avons utilisé pour mener à bien l'établissement de nos profils de sources. En effet, les quatre composés majoritaires sont identiques et les pourcentages respectifs de ces quatre composés sont assez proches. Le profil établi par Scheff (1996) s'accorde avec nos mesures et les données NAEI pour le benzène qui est le composé présenté

comme un des composés majoritaires. Par contre, pour les trois composés légers (éthane, éthylène et propane) le profil de Scheff indique une valeur de zéro.

### 2.3.3.2. Craquage d'hydrocarbures

L'émetteur 1, avec 1643 tonnes de COV déclarées à la DRIRE pour l'année 2002, est le plus important en termes de rejet de COV sur le littoral Dunkerquois. C'est le seul émetteur à exercer cette activité, il représente à lui seul 38,7 % des émissions de COV dans le Dunkerquois en 2002 et a donc fait l'objet de l'établissement d'un profil correspondant à l'activité "craquage d'hydrocarbures".

Sept prélèvements ont été effectués autour de cet émetteur particulièrement important. Deux d'entre eux ont été écartés car l'analyse de l'orientation des vents a mis en évidence qu'ils auraient pu amener des émissions industrielles provenant d'autres sources, ne pouvant être assimilées au même type d'activité. Sur les cinq prélèvements restants, il est clairement apparu que cet émetteur était caractérisé par deux profils : l'un avec de fortes teneurs en éthylène et en propène et l'autre avec de très fortes teneurs en 1-butène. Il apparaît donc que les alcènes légers sont les principales émissions de cet émetteur. Cette forte présence d'alcènes devrait nous permettre de différencier les émissions de cette activité de celles des autres. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau II.13.

**Tableau II.13 : Profil d'émission de l'activité "craquage d'hydrocarbures"**

profil 1			profil 2		
	% massique	CV (%)		% massique	CV (%)
1-butène	56,8	31,1	propène	48,5	15,2
éthylène	17,5	23,9	éthylène	28,2	7,75
propène	4,82	6,51	éthane	8,47	3,92
hexane	3,32	1,91	propane	4,28	1,45
cis-2-butène	2,46	0,65	butane	0,96	0,53
butane	2,05	1,32	toluène	0,86	0,45
toluène	1,91	1,32	benzène	0,82	0,51
propane	1,69	0,63	pentane	0,81	0,45
cyclopentène	1,56	2,20	isopentane	0,80	0,65
éthane	1,52	0,67	hexane	0,74	0,80

Les coefficients de variation (CV) sont plus faibles pour le profil 2 que pour le profil 1, le profil 1 résultant de deux prélèvements contre trois pour le profil 2. Toutefois, il n'est pas possible de savoir lequel des deux profils représente le mieux les émissions de cet émetteur. Une moyenne des cinq prélèvements entraînerait des CV très importants. Les 2 profils ont

donc été conservés, supposant qu'il représente chacun des étapes différentes d'un process global. Les deux profils seront insérés dans la modélisation CMB, et la contribution de cet émetteur aux teneurs ambiantes sera la somme des contributions de ses 2 profils.

Nous n'avons trouvé aucun inventaire, ni aucune étude relatant des mesures effectuées sur un site de craquage d'hydrocarbures, cette activité étant très spécialisée. Nous utiliserons les résultats de nos campagnes de prélèvements.

### 2.3.3.3. Raffinage du pétrole

Comme dans le cas précédent, un seul émetteur exerce cette activité. Cette raffinerie a déclaré une émission de 934 tonnes de COV pour l'année 2002, ce qui la place au deuxième rang des émissions de COV sur le littoral Dunkerquois. Elle contribue à hauteur de 22,0 % aux émissions totales de COV pour l'année 2002. Des prélèvements autour de l'émetteur 2, seul représentant de l'activité, ont permis d'établir le profil de l'activité "raffinage du pétrole".

Six prélèvements ont été effectués afin de caractériser cette source importante. Sur ces six prélèvements deux ont été écartés : le premier parce que la somme des COV totaux était faible et laissait penser que l'émetteur n'avait pas été bien ciblé, et le second car il pouvait contenir des émissions provenant d'un autre émetteur. Les résultats sont présentés dans le tableau II.14.

**Tableau II.14 : Profil d'émission de l'activité "raffinerie de pétrole"**

	Dunkerque		Scheff, 1996	Seila, 2001	Scheff, 1993	Doskey, 1999
	% massique	CV (%)	% massique	% massique	% massique	% massique
isopentane	9,92	3,95	13,0	7,32	16,8	
éthylène	8,46	7,71	1,45	1,02	0,7	
éthane	8,11	6,97	4,95	7,86	4,8	7,1
pentane	7,05	5,45	4,52	5,14	7,3	3,24
propène	6,99	6,41				
2-méthylpentane	4,71	3,85		2,32	7,2	
toluène	4,29	2,48	2,94	3,63	4,7	1,46
hexane	4,10	2,78	2,21	2,66	3,6	
propane	4,01	2,97	11,1	7,6	21,3	10,2
méthylcyclohexane	3,18	1,79	0,98	0,65		0,12

Les résultats issus de nos mesures présentent des CV assez élevés, une des explications qui peut être avancée est la variabilité dans le temps de la composition de la source. Le composé majoritaire est l'isopentane, pour notre étude. Les données de la littérature montrent qu'il s'agit aussi d'un composé très présent dans de telles émissions.

Pour les autres composés la comparaison avec la littérature est globalement satisfaisante. En ce qui concerne les alcanes : éthane, pentane, 2-méthylpentane, et hexane se retrouvent dans nos prélèvements et dans les profils de la littérature. Toutefois, notre étude donne des teneurs plus faibles en propane que celles de la littérature et des teneurs plus élevées pour le méthylcyclohexane. Par contre en ce qui concerne l'éthylène, nos résultats et ceux de la littérature ne sont pas très cohérents bien que la comparaison soit rendue difficile par le fort CV associé à notre valeur. En effet lors de nos prélèvements, ce composé a été quantifié comme étant le second composé majoritaire malgré un écart-type important. Les teneurs en propène ne sont mesurées par aucune étude.

Les émissions de cette activité seront plus difficiles à mettre en évidence. En effet les composés comme l'isopentane et l'éthylène sont très présents dans les émissions automobiles. L'étude des rythmes d'activité pourrait permettre la mise en évidence de ces sources. En effet, les émissions automobiles varient avec les heures de fort trafic ce qui n'est pas le cas des émissions industrielles.

Quant à la comparaison entre la littérature et notre étude, aucune des études citées dans le tableau II.14 n'a été menée en Europe, les procédés peuvent différer d'un émetteur à un autre, les matières premières peuvent également être de composition différente. Ceci peut expliquer les différences entre les profils proposés par la littérature et le nôtre.

#### **2.3.3.4. Stockage d'hydrocarbures**

Cette activité concerne cinq émetteurs (4, 6, 11, 16 et 17).

Les émetteurs 16 et 17 représentant chacun moins de 0,2 % des émissions totales n'ont pas fait l'objet de l'établissement d'un profil. Il en est de même pour l'émetteur 11 avec 0,8 % des émissions de COV.

L'émetteur 4 a déclaré 400 tonnes de COV émises pour l'année 2002, l'émetteur 6 en a déclaré 106. Ces deux émetteurs réunis représentent donc 12,2 % des émissions de COV déclarées à la DRIRE. Deux émetteurs (4 et 6) seront donc pris en compte pour l'établissement du profil associé à l'activité "stockage d'hydrocarbures".

Dans ce cas, deux émetteurs ayant la même activité ont été regroupés, quatre prélèvements ont été effectués sur l'un d'entre eux (celui ayant déclaré le plus gros rejet : 400 t/an), et un prélèvement a été effectué près de l'autre émetteur (106 t/an). Ce dernier étant particulièrement inaccessible, nous n'avons pas pu multiplier les prélèvements. Ensuite deux prélèvements ont été écartés : l'un contenait des émissions d'un autre émetteur et le second avait mal ciblé l'émetteur (somme des COV totaux faible).

De manière générale, les composés majoritaires sont des alcanes comportant 3 à 6 atomes de carbone, linéaires et ramifiés. Plus particulièrement, les composés majoritaires sont le pentane et l'isopentane. Un composé aromatique, le toluène, est aussi présent avec 2,78 % des émissions. Un seul alcène est présent, mais l'écart-type a été quantifié comme composé majoritaire avec 2,78 % des émissions. Constitué majoritairement d'alcanes, ce profil sera donc facile à différencier de celui de l'activité "craquage d'hydrocarbures" constitué d'alcènes légers. Par contre il sera difficile de le différencier d'autres profils tels que ceux attribués aux activités "raffinerie de pétrole" et "automobiles". Les résultats complets sont présentés dans le tableau II.15.

**Tableau II.15 : Profil d'émission de l'activité "stockage d'hydrocarbures"**

	% massique	CV (%)
isopentane	21,5	10,2
pentane	16,9	13,4
butane	7,71	1,83
isobutane	5,56	7,04
propène	4,28	6,09
2-méthylpentane	4,19	2,70
2,2-diméthylbutane	4,11	3,69
hexane	3,48	3,15
propane	2,89	3,00
toluène	2,78	1,46

Aucune donnée n'a pu être trouvée dans la littérature concernant ce type d'émissions. Même si nos résultats présentent des CV assez élevés, nous utiliserons ce profil pour la suite de l'étude et l'application du modèle CMB.

### 2.3.3.5. Raffinage de lubrifiants

L'émetteur 8 est le seul à exercer cette activité. Avec 90 tonnes de COV déclarées, il représente 2,2 % des émissions totales de COV pour l'année 2002. Cet émetteur a fait l'objet de plusieurs prélèvements dans le but de caractériser l'activité "raffinage de lubrifiant".

Lors du repérage sur le terrain, nous avons pu constater que cet émetteur était réparti sur deux lieux géographiques, un lieu de raffinage et un lieu de stockage. Trois prélèvements ont été effectués sur chacun des sites. Le fait d'établir un profil moyen regroupant tous les prélèvements avait pour conséquence une forte augmentation des coefficients de variations. Ainsi, cet émetteur sera caractérisé par deux profils représentant ses deux activités : "raffinage de lubrifiants" et "stockage de lubrifiants".

Pour chacune des deux activités, trois prélèvements ont été effectués et aucun n'a été écarté. Les résultats obtenus (tableau II.16 et II.17) ont donné des profils très convergents pour les trois prélèvements effectués sur le lieu de stockage avec des CV très faibles. Les composés majoritaires sont exclusivement des alcanes. La présence d'heptane et d'octane pourra permettre de différencier cet émetteur des autres puisque ces deux composés ne sont pas présents dans les autres profils. En ce qui concerne le lieu de raffinage les résultats sont aussi de bonne qualité, même si les CV sont un peu plus élevés. Les alcanes sont les composés majoritaires, notamment propane et éthane. Les résultats montrent aussi la présence de deux aromatiques et d'un alcène. Sans composé particulier, les émissions relatives à l'activité "raffinage de lubrifiants" seront plus difficiles à mettre en évidence.

**Tableau II.16 : Profil d'émission de l'activité "stockage de lubrifiants"**

	% massique	CV (%)
butane	9,29	1,65
pentane	9,23	1,86
hexane	7,99	1,60
heptane	6,57	0,62
isopentane	6,45	1,13
propane	6,15	0,49
octane	4,60	0,35
éthane	3,94	2,06
méthylcyclohexane	3,82	0,51
2-méthylpentane	3,11	2,46

**Tableau II.17 : Profil d'émission de l'activité "raffinage de lubrifiants"**

	% massique	CV (%)
propane	19,9	13,3
éthane	10,2	2,34
toluène	5,26	1,07
isopentane	5,19	3,50
butane	4,55	2,03
isobutane	4,36	2,73
pentane	3,92	1,94
éthylène	3,85	2,54
para + méta xylène	3,27	1,09
heptane	3,14	1,55

La littérature ne rapporte aucune donnée sur ce type d'industries.

### 2.3.3.6. Traitement de surface

Trois des émetteurs de COV dans le Dunkerquois exercent cette activité.

L'émetteur 9, situé sur la commune de Gravelines, n'a pas été pris en compte en raison de son éloignement du site récepteur (10 km). L'émetteur 14 ne représentant que 0,3 % des émissions de COV (en 2002) dans le Dunkerquois n'a pas été retenu non plus. L'émetteur 3, fabricant des emballages de boissons de type canettes, a déclaré 434 tonnes de COV pour l'année 2002, ainsi qu'une augmentation de production pour la deuxième année consécutive. Avec 10,5 % des émissions totales de COV, ce sera le seul émetteur retenu pour l'établissement du profil de source "traitement de surface".

Quatre prélèvements ont été effectués à proximité de cet émetteur. L'un d'entre eux a été écarté pour l'établissement du profil de la source, en effet, les émissions automobiles s'étaient ajoutées aux émissions industrielles du fait de la direction des vents et de la proximité de la nationale 225. Les résultats sont présentés dans le tableau II.18.

Les composés majoritaires sont les alcanes légers : éthane et propane, puis le toluène certainement issu des solvants utilisés pour le vernissage des boîtes métalliques. Comme dans les cas précédents, ces émissions seront difficiles à mettre en évidence puisqu'elles présentent de fortes colinéarités avec les autres profils. L'étude de la variation des teneurs en fonction de la direction des vents sera peut-être un moyen de mettre en évidence cette source, celle-ci étant au sud-ouest du site, direction opposée des autres sources industrielles (nord-ouest).

**Tableau II.18 : Profil d'émission de l'activité "traitement de surface"**

	% massique	CV (%)
éthane	19,4	9,87
propane	17,1	3,01
toluène	8,64	7,30
éthylène	6,92	1,03
butane	6,28	2,41
isopentane	4,62	1,87
benzène	4,32	1,44
isobutane	3,68	0,91
acétylène	3,61	1,38
pentane	2,73	1,57

Les prélèvements effectués à proximité de cet émetteur révèlent des teneurs en COV totaux faibles alors que les données de la DRIRE le placent parmi les plus gros émetteurs. Des composés oxygénés (non quantifiés par notre outil analytique) présents dans de nombreux solvants, forment certainement une large part de ses rejets.

### **2.3.3.7. Chimie-parachimie-pétrole**

Quatre émetteurs de ce grand secteur d'activité n'ont pas encore été classés dans une activité caractérisée par un profil. Les émetteurs 18, 20 et 21 sont situés sur les communes de Gravelines et Loon-Plage, respectivement à 9 et à 10 km du site récepteur et ne feront par conséquent pas l'objet de prélèvements. En effet, leur influence sur le site récepteur sera très faible, d'autant plus qu'aucun ne dépasse les 0,1 % des émissions totales de COV. L'émetteur 19, situé à Dunkerque a fait l'objet de deux prélèvements. Le tableau de résultats est présenté en annexe II.7. L'activité atypique (fabrication de principes actifs pour la pharmacie) de cet émetteur dans le tissu industriel Dunkerquois aurait pu nous permettre d'identifier un composé traceur. Cela n'a pas été le cas. De plus, sa part dans les émissions totales de COV est très faible (0,07 %). Donc cet émetteur ne fera donc pas l'objet de l'établissement d'un profil.

### **2.3.3.8. Energie**

Ce domaine d'activité ne compte qu'un seul émetteur (10) dans le Dunkerquois, une centrale thermique de production d'électricité représentant 0,9 % des émissions totales de COV. Sa part dans les émissions totales de COV sur l'aire d'étude étant trop faible, cet émetteur n'a pas fait l'objet de l'établissement d'un profil.

### **2.3.3.9. Verres-matériaux**

Comme dans le cas précédent, un seul émetteur exerce dans ce domaine d'activité, une cimenterie (23). Cet émetteur a intégré l'inventaire puisqu'il avait déclaré 3 et 10 tonnes de COV émis respectivement pour les années 2001 et 2000. En 2002 cet émetteur n'a déclaré aucune émission de COV, il n'a donc pas fait l'objet de l'établissement d'un profil.

Sept profils de sources caractérisant les émissions industrielles pouvant influencer notre site récepteur ont été établis.

### **3. Conclusion**

Ce chapitre présente et décrit l'aire d'étude, et justifie l'emplacement du site récepteur. Les caractéristiques principales de l'aire d'étude sont :

- ✓ Un site récepteur dans l'agglomération Dunkerquoise (Nord)
- ✓ Une situation météorologique favorisant la dispersion des polluants (vents de sud et sud-ouest), un phénomène particulier : les brises de mer
- ✓ Des sources industrielles situées de l'ouest au nord-est du site sauf un émetteur situé au sud-sud-est
- ✓ Des sources urbaines et trafic, à l'est et au sud du site récepteur

Suite à cette description de l'aire d'étude, l'ensemble des sources pouvant influencer le site récepteur ont été inventoriées. Dans la perspective de l'application du modèle CMB, ainsi que pour faciliter la future interprétation des données de COV, les profils de ces sources ont été établis.

D'une part grâce aux données de la bibliographie, pour les sources suivantes :

- "échappements automobiles" et "évaporation de carburants" pour le trafic routier,
- "fuites de gaz naturel"
- "chauffage"
- "usage de solvants"
- "émissions biogéniques"

et d'autre part, grâce à des prélèvements à proximité des sources pour les émetteurs industriels :

- 1 profil "métallurgie"
- 2 profils "craquage d'hydrocarbures"
- 1 profil "raffinerie de pétrole"
- 1 profil "stockage d'hydrocarbures"
- 1 profil "stockage de lubrifiants" et 1 profil "raffinage de lubrifiants"
- 1 profil "traitement de surface"

L'aire d'étude est parfaitement connue, description géographique de la zone, contexte météorologique, localisation des sources urbaines et industrielles et profils des principales sources pouvant influencer les teneurs mesurées au site récepteur.

L'étape suivante dans la méthodologie établie (I.5.2), est l'instrumentation du site afin de déterminer les teneurs ambiantes en COV de façon continue sur une période suffisamment longue. Les données ainsi acquises devront nous permettre, par l'utilisation, en outre, des approches de type source-récepteur de déterminer la contribution relative des différents types de sources aux teneurs ambiantes.

## **CHAPITRE III**

**La chaîne de mesure :**

**de l'outil analytique à la base de données**



La chaîne de mesure, puisqu'elle permet l'acquisition des données, constitue un point essentiel dans cette étude. Toute la rigueur apportée à cette étape du travail permettra d'obtenir une meilleure précision sur les données issues de cette chaîne.

L'outil analytique doit permettre l'échantillonnage d'un échantillon d'air, l'analyse, la quantification des COV de 2 à 10 atomes de carbone de façon automatique et en continu. Le système analytique sera largement décrit étape par étape. La phase d'optimisation des paramètres d'échantillonnage permettra de justifier les conditions analytiques choisies. Ensuite, la méthode de quantification, les performances du système analytique et la procédure de contrôle qualité seront abordées. Une fois la qualité des mesures démontrée, la base de données permettant ensuite l'analyse du jeu de données sera décrite. Pour finir, une évaluation de l'incertitude sur la mesure en COV sera proposée. Cette dernière permettra d'une part de déterminer l'incertitude associée aux teneurs, qui sera ultérieurement indispensable, notamment lors de la modélisation CMB qui déterminé les contributions des sources. Elle permettra d'autre part d'évaluer les différents facteurs principalement à l'origine de cette incertitude.

La mise au point de l'outil analytique a fait l'objet d'une publication dans la revue "Analytical and Bioanalytical Chemistry" en avril 2004 (annexe III.8).

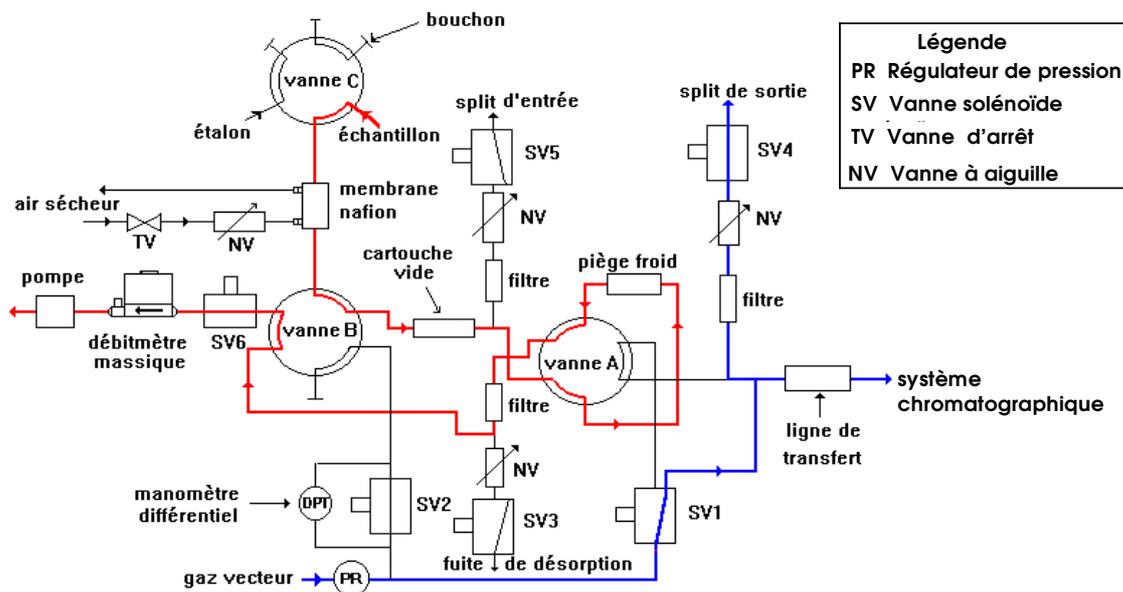
## **1. Le système analytique**

D'abord, les émissions industrielles à l'inverse des émissions automobiles, n'ont pas de variations d'intensité prévisibles, elles dépendent des process, du rythme d'activités, des commandes que l'industrie doit honorer. De plus, du point de vue de la dispersion des polluants, notre site de prélèvement localisé à proximité du littoral peut être soumis à des phénomènes météorologiques limités dans le temps et peu prévisibles, comme les brises de mer. Pour ces deux principales raisons nous avons choisi de privilégier les mesures en mode ON-LINE, c'est-à-dire en continu, des teneurs ambiantes en COV.

## 1.1. Principe de la mesure

Les très faibles concentrations en COV dans l'atmosphère rendent nécessaire une étape de préconcentration. Dans le cas des mesures en mode on-line, cette première étape est assurée par le préconcentrateur (figure III.1). Celui-ci permet de prélever l'échantillon d'air, l'adsorption des COV présents dans l'échantillon sont retenus par adsorption sur un piège maintenu à température subambiante (figure III.1a). Le piège est ensuite chauffé rapidement, les composés sont désorbés, et injectés dans un système chromatographique (figure III.1b).

### En mode prélèvement



### En mode désorption

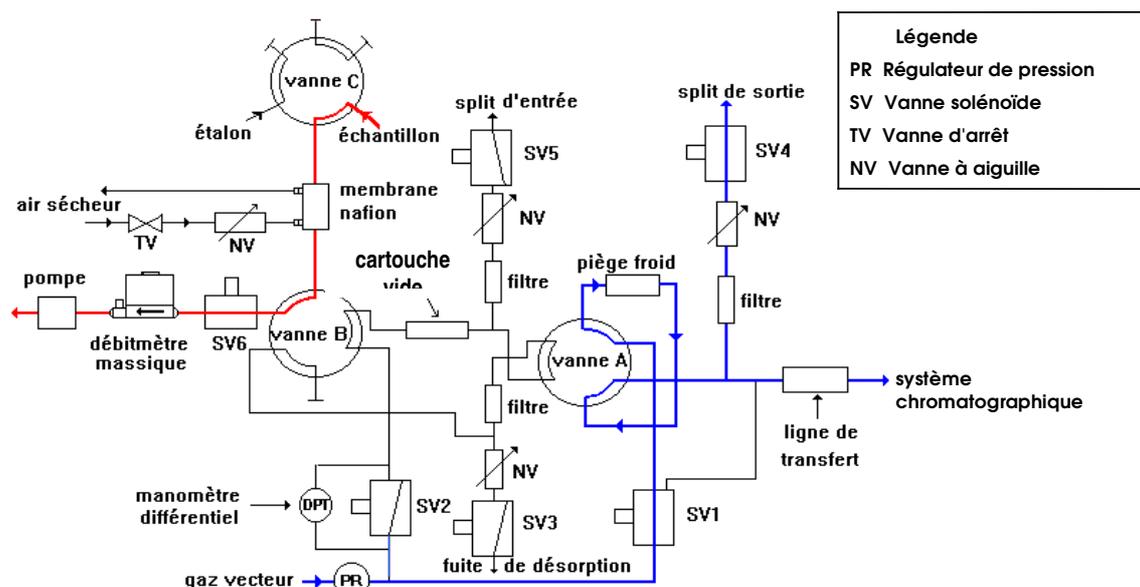


Figure III.1. Schéma fluide du préconcentrateur Turbo Matrix

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. Un étalonnage préalable est nécessaire pour déterminer les teneurs en COV visés.

## **1.2. Le piège : température et composition**

Notre outil analytique est équipé du préconcentrateur Turbo Matrix TD (Perkin Elmer) fonctionnant en mode on-line. Il assure le prélèvement d'un volume connu (de 0,1 à quelques litres) d'air ambiant, les composés sont adsorbés par le piège à température subambiante. Ce piège est maintenu à une température de  $-30^{\circ}\text{C}$  grâce à un système de refroidissement par effet Peltier. L'avantage d'un tel système de refroidissement est qu'il ne nécessite pas d'azote liquide, ce qui facilite l'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 ( $-30^{\circ}\text{C}$  contre  $-180^{\circ}\text{C}$ ), il faudra donc augmenter l'efficacité de rétention du piège pour compenser cette différence.

De plus, pour produire une analyse quantitative un volume de perçage sera déterminé. Ce volume est le volume d'air maximum que l'on puisse prélever pour garantir une analyse quantitative. Au-delà de ce volume, le composé est élué et le piège ne le retient plus quantitativement.

La combinaison de deux adsorbants pour constituer le piège permet d'augmenter cette efficacité de rétention tout en ciblant une large gamme de composés (Oliver, 1996 ; Boudries, 1994; Mc Lenny, 1998).

## **1.3. La thermodésorption et injection des composés**

Suite à la phase de prélèvement, le piège est rapidement chauffé ( $40^{\circ}\text{C}/\text{seconde}$ ), les composés sont désorbés et injectés dans le chromatographe (Auto-System, Perkin Elmer) pour la séparation et l'analyse. Dans le cas du préconcentrateur ATD 400 utilisé précédemment dans notre laboratoire, le piège était chauffé jusqu'à  $300^{\circ}\text{C}$ , cette température avait été choisie pour garantir une désorption optimale de toute la gamme des COV qui nous intéresse. Dans le cas du préconcentrateur Turbo Matrix ce paramètre reste à confirmer ou à redéfinir (§ 2).

En ce qui concerne la qualité du chromatogramme (forme des pics) et par conséquent la qualité de l'intégration, elles dépendront de la quantité d'échantillon injectée dans les colonnes. 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).

Pour répondre à ces spécifications, une partie de l'échantillon désorbé est rejetée vers l'atmosphère au cours de l'injection à l'aide d'un diviseur (« outlet split ») placé entre la sortie du piège et l'entrée de la colonne. Si cette partie est trop grande les limites de détection vont augmenter, mais si elle est trop petite la résolution sera mauvaise. La détermination de l'outlet split sera donc une étape importante dans l'optimisation des paramètres, après la détermination du volume de perçage. Par ailleurs la forme du piège qui présente une réduction de son du côté de la connexion avec la colonne, ce qui a pour effet d'augmenter la vitesse d'injection.

L'identification des pics se fait par l'utilisation des temps de rétention relatifs. L'analyse quantitative par un étalonnage à l'aide d'un mélange gazeux étalon et des coefficients de réponse théoriques.

#### **1.4. L'analyse chromatographique**

Le chromatographe Auto-System (Perkin Elmer) équipe notre outil analytique. Afin de garantir la meilleure séparation de tous les composés pour une gamme aussi large (des composés de deux à dix atomes de carbone), la séparation est assurée par un système bidimensionnel de colonnes capillaires équipé d'un système de commutation (Veillerot, 1998). La première colonne est une colonne CP Sil 5CB (50 m x 0,25mm x 1  $\mu$ m) utilisée pour la séparation de la gamme des composés allant de six à dix atomes de carbone, et la deuxième est une colonne Plot  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (50 m x 0,32mm x 5  $\mu$ m) pour la gamme de composés allant de deux à cinq atomes de carbone. L'utilisation de deux colonnes capillaires permet une bonne séparation aussi bien pour les composés lourds que pour les légers, résout dans une large mesure les problèmes de coélution et évite l'élargissement des pics pour les composés lourds qui peut être responsable d'une augmentation des limites de détection.

Dans un premier temps les deux colonnes sont en série (figure III.2a). Les composés sont d'abord élués à travers la colonne CP-Sil 5CB, les composés légers (moins de 5 atomes de carbone) très peu retenus sur cette colonne pénètrent dans la colonne Plot Alumine et sont détectés par le détecteur à ionisation de flamme 2 (FID 2). Dans un deuxième temps les colonnes sont en parallèle (figure III.2b), la vanne trois voies a commuté. Les composés lourds, bien séparés par la seule colonne CP Sil 5CB, sont alors dirigés vers le FID1.

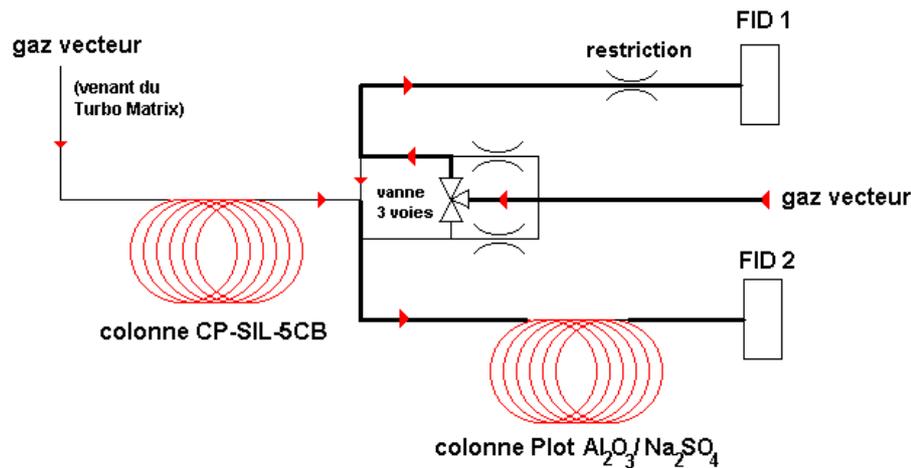


Figure III.2a : Système de commutation de colonnes  
Les colonnes sont en série

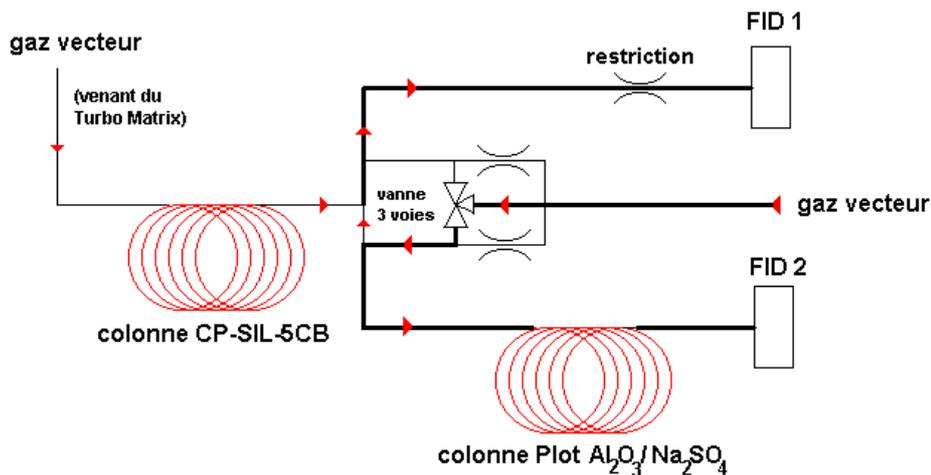


Figure III.2b : Système de commutation de colonnes  
Les colonnes sont en parallèle

## 1.5. Configuration de la chaîne de mesure sur l'agglomération Dunkerquoise

### 1.5.1. Taux de fonctionnement

La fréquence de mesure de l'outil analytique est d'une mesure par heure. Cette mesure correspond à un prélèvement d'une demi-heure suivi d'une phase d'analyse de 40 minutes au cours de laquelle démarre le prélèvement suivant.

Au cours de l'année de mesure de septembre 2002 à août 2003, l'analyseur a permis de couvrir 72 % du temps, ce qui est satisfaisant. La majorité des temps d'arrêt sur le site

récepteur est due à des coupures de secteur. Dans ce cas la remise en fonctionnement du dispositif analytique nécessite un déplacement sur site. Ce type d'arrêt peut néanmoins occasionner une contamination du piège qui n'est plus balayé par le gaz vecteur. Aussi, les premières analyses suivant le redémarrage ne sont pas validées.

### 1.5.2. Les composés mesurés

Dans le cadre de notre étude dans le Dunkerquois, notre chaîne de mesure a été mise au point et étalonnée pour mesurer 53 COV. Il s'agit des 31 COV de la liste des principaux précurseurs d'ozone établie par Kotzias (1995) et reprise par la directive européenne EC 2002/3/CE, auxquels les composés identifiés lors de l'étape d'établissement des profils industriels ont été ajoutés (annexe III.1). Il est à noter que bien que certains ne présentent que des teneurs faibles, l'identification d'un maximum de pics chromatographiques limite les erreurs d'identification, c'est pourquoi tous ont été conservés dans la liste des composés mesurés.

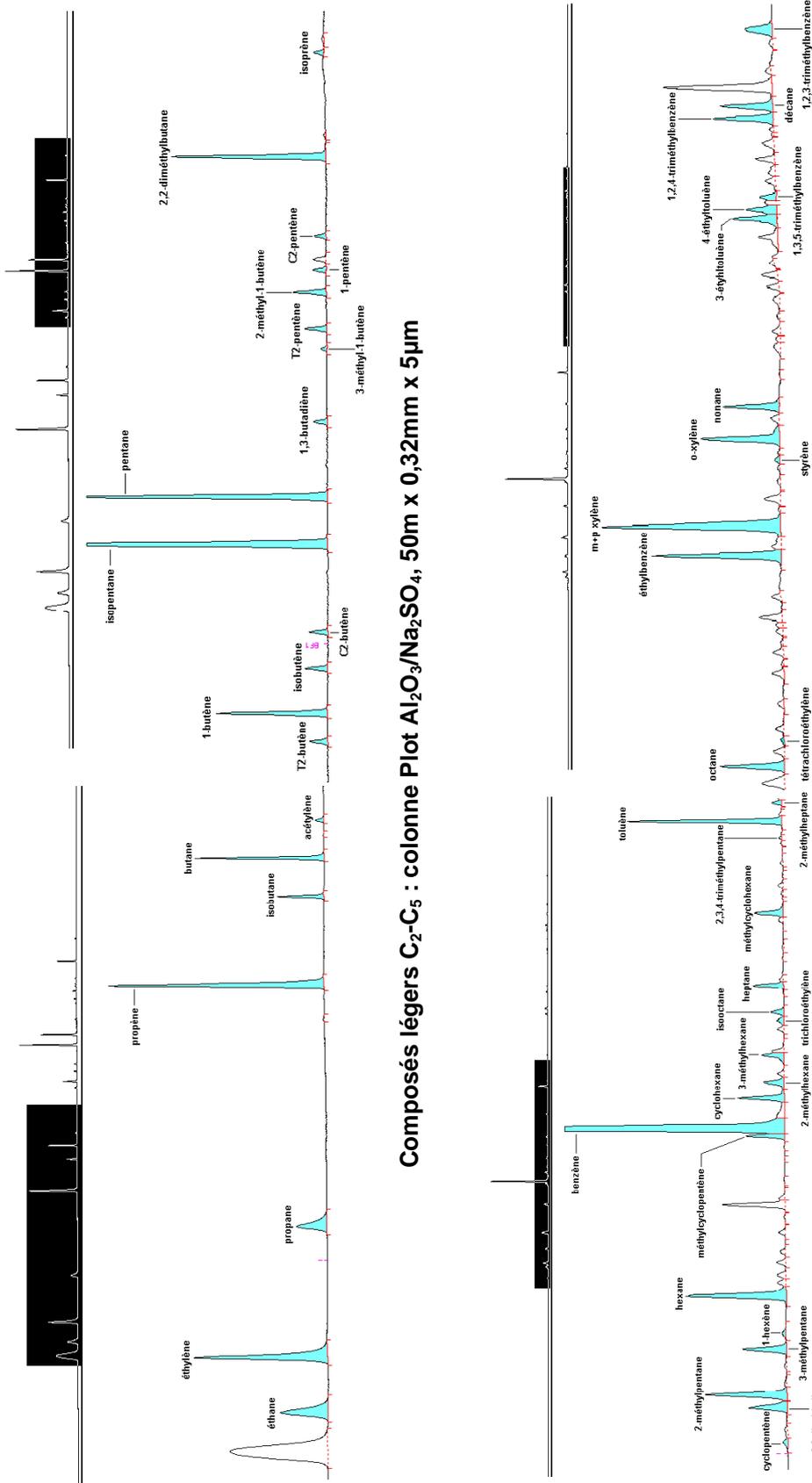
L'optimisation des différents paramètres a permis de parvenir à une bonne séparation comme le montre les chromatogrammes de la figure III.3.

### 1.5.3. Diagramme de la méthode analytique

L'ensemble des étapes constituant notre chaîne de mesure, du prélèvement au stockage des données validées est résumé par un schéma montrant les différentes étapes (figure III.4).

Les interactions entre les procédures de contrôle qualité et les interventions sur l'outil analytique sont très nombreuses et non exhaustives. La phase de contrôle qualité permet de mettre en évidence les problèmes analytiques, qu'il faut ensuite analyser et enfin résoudre par une intervention sur l'outil analytique. Sur la figure III.4, seules les interactions les plus courantes sont représentées : le changement de piège lorsque la reproductibilité et la stabilité ne sont plus satisfaisantes, et la vérification de l'identification des pics.

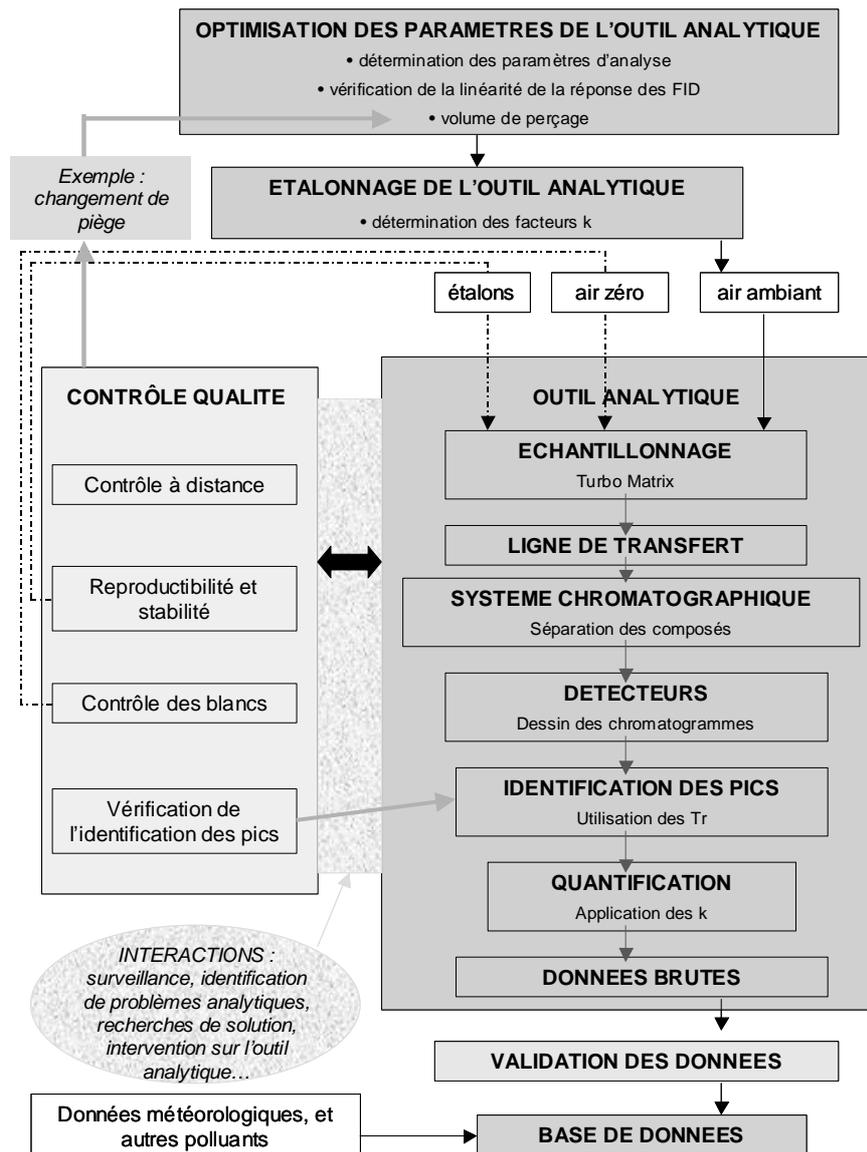
Toute la suite du chapitre aura pour but de détailler l'ensemble de ces étapes.



Composés légers C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> : colonne Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 50m x 0,32mm x 5µm

Composés lourds C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> : colonne CP Sil-5CB, 50m x 0,25mm x 1µm

Figure III.3 : Chromatogrammes d'un échantillon d'air ambiant prélevé sur le site récepteur de Grande-Synthe



**Figure III.4 : Diagramme de la méthode analytique**

L'ensemble de la technique de mesure précédemment exposée ainsi que les paramètres analytiques qui sont précisés, étaient utilisés avec le préconcentrateur ATD 400. Cependant nous avons pu constater que certains paramètres : outlet split, volume de perçage, température de désorption et composition du piège pouvaient avoir une influence sur la qualité des mesures. Il nous a donc semblé indispensable de conduire de nouvelles expériences avec le préconcentrateur Turbo Matrix afin de vérifier et d'affiner l'optimisation de ces paramètres par rapport aux résultats précédemment obtenus avec l'ATD 400. pour cette même raison une étape « optimisation des paramètres » a été introduite dans le diagramme de la chaîne de mesure.

## **2. Optimisation des paramètres d'échantillonnage**

### **2.1. Composition du piège et volume de perçage**

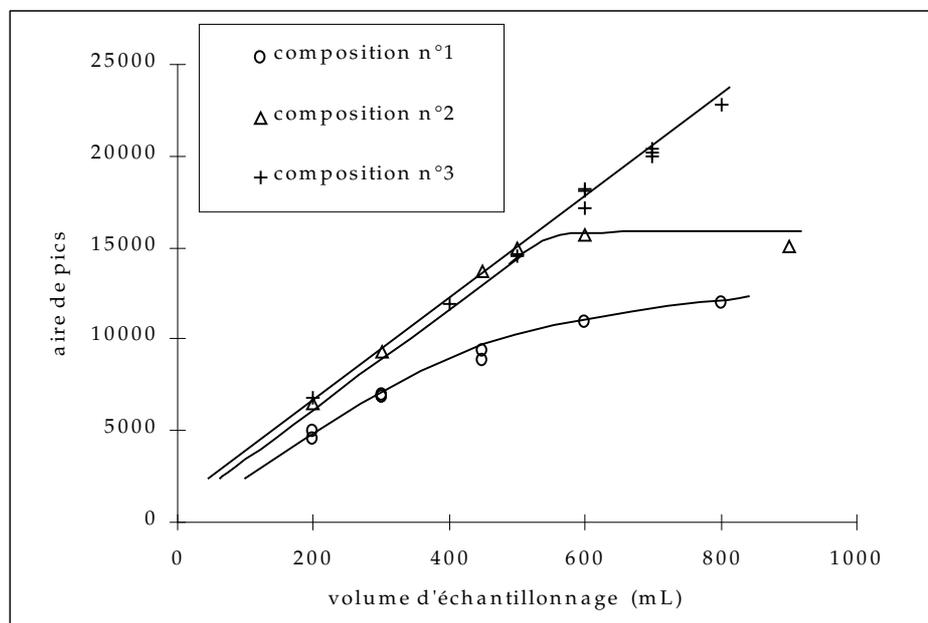
Un adsorbant idéal pour préconcentrer les COV issus d'une matrice d'air doit remplir quatre propriétés : un volume de perçage important pour les composés à échantillonner, une désorption complète des composés ciblés à des températures modérées, la non-génération d'artefacts ainsi que la non-rétention d'eau (Dewulf, 1999). En pratique, le problème de la rétention d'eau est résolu en utilisant une membrane Nafion, cette membrane assèche l'échantillon par perméation des molécules d'eau, avant l'étape de préconcentration. La complète désorption et la présence d'artefacts peuvent être vérifiées grâce aux procédures de contrôle qualité. Par conséquent, la meilleure composition pour un piège sera celle qui correspond au volume de perçage le plus grand, ce qui implique une plus grande quantité de composé piégée et une meilleure limite de détection.

Naturellement les composés les plus légers sont les premiers à percer, particulièrement l'éthylène et l'acétylène. C'est pourquoi la détermination du volume de perçage s'est focalisée sur ces deux composés. Les expériences concernant la composition du piège n'ont pas été reconduites sur le Turbo Matrix, nous relaterons ici celles menées précédemment avec l'ATD 400.

Trois compositions différentes du piège contenant 2 adsorbants (Carbosieve SIII et Carbopack B) ont été testées avec un volume croissant d'échantillonnage (de 200 mL à 800 mL) d'un " mélange étalon ppb " à débit constant (20 mL/min). Ce " mélange étalon ppb " contient 31 COV, il est préparé et certifié à  $\pm 20\%$  par Air Liquide (la composition exacte est présentée en annexe III.2). Les concentrations en différents composés varient de 1 ppb pour les triméthylbenzènes à 10 ppb pour les composés de deux à cinq atomes de carbone.

Les aires des pics en fonction du volume d'échantillonnage sont tracées sur la figure III.5 pour l'acétylène. Le volume de perçage est défini comme le volume d'échantillonnage correspondant à la fin de la partie linéaire de la courbe tracée (Simon, 1995). Pour les compositions n°1 et n°2 le volume de perçage n'excède pas 500 mL. La troisième composition, enrichie en Carbosieve S III et permettant d'améliorer considérablement le volume de perçage (> 600 mL) a été retenue.

Le Carbosieve S III étant un adsorbant hydrophile, l'utilisation de la membrane Nafion est nécessaire pour éviter la formation de glace aux températures négatives auxquelles a lieu la préconcentration.



**Figure III.5: Influence de la composition du piège sur le volume de perçage de l'acétylène**

*composition n°1 : 60mg Carbosieve SIII + 60mg Carbopack B*  
*composition n°2 : 83mg Carbosieve SIII + 48mg Carbopack B*  
*composition n°3 : 108mg Carbosieve SIII + 20mg Carbo pack B*

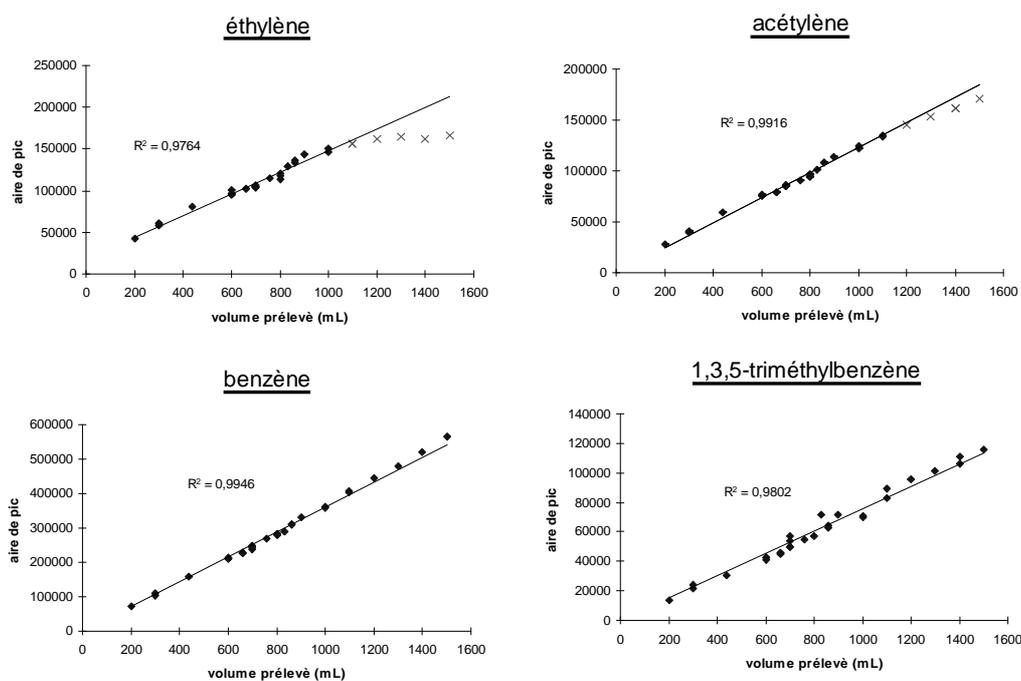
Une fois la composition du piège établie, le volume de perçage a été déterminé pour tous les composés avec la configuration actuelle Turbo Matrix / Auto System et la composition de piège n°3. La gamme des volumes d'échantillonnage testés a été élargie (200 mL à 1500 mL). L'augmentation du volume échantillonné se fait en augmentant la durée d'échantillonnage et non pas le débit afin de conserver le débit d'échantillonnage de notre outil analytique (20 mL/min).

Les résultats concernant le volume de perçage sont présentés sur la figure III.6. Les losanges représentent la partie linéaire du graphe. Les croix signifient que l'aire de pic n'est plus linéairement proportionnelle au volume d'échantillonnage, ce qui indique que le volume de perçage est dépassé.

L'éthylène est le premier composé à percer, avec un volume de perçage d'environ 900 mL. Alors que la figure III.5 montrait qu'un enrichissement en Carbosieve S III améliore le volume de perçage de l'acétylène, la figure III.6 indique qu'une plus petite quantité de

Carbopack B n'a pas de conséquence sur le piégeage de la fraction lourde (1,3,5-triméthylbenzène).

Néanmoins le volume d'échantillonnage a été fixé à 600 mL (30 minutes à un débit constant de 20 mL/min). En effet, la chaîne de mesure sera implantée sur le site de Dunkerque, site sous influence industrielle où les teneurs attendues peuvent être assez élevées. Dans ce cas, il n'est pas nécessaire d'augmenter le volume d'échantillonnage pour risquer le perçage.



**Figure III.6: Détermination du volume de perçage**

*(Seules les données représentées par des losanges sont prises en compte dans la régression linéaire)*

## 2.2. Conditionnement du piège

Nous avons remarqué que la réponse de certains composés volatils (en particulier les plus légers) n'est pas constante dans les jours suivant l'installation d'un nouveau piège : pour un volume d'air échantillonné de 600 mL à même concentration, l'aire de pic augmente. Il apparaît qu'après une semaine de cycles chauffage/refroidissement du piège et avec un volume échantillonné de 600 mL, la réponse des composés légers, et particulièrement celle de l'acétylène, est largement améliorée et stabilisée. Par conséquent, les nouveaux pièges seront toujours pré-conditionnés à 300°C pendant 72 heures avant leur mise en place dans le but de minimiser la durée de stabilisation.

### 2.3. Débit d'outlet split

Comme nous l'avons déjà précisé, l'injection d'un échantillon dans une colonne capillaire requiert entre autre d'avoir une quantité suffisamment petite pour prévenir la surcharge de la colonne mais suffisante pour permettre d'obtenir des limites de détection correctes (Tranchant, 1982). Un réglage optimum du débit d'outlet split permet de remplir cette condition. La séparation entre les premiers pics étant la plus difficile à obtenir, ce sont ces pics qui feront l'objet d'une attention particulière dans la détermination de l'outlet split.

La résolution entre les trois premiers pics a été calculée pour sept débits différents d'outlet split (de 0 à 3 mL/minute).

La résolution  $R_{A,B}$  entre deux pics  $A$  et  $B$  est calculée de la manière suivante :

$$R_{A,B} = \frac{Tr_B - Tr_A}{1/2 (\varpi_A + \varpi_B)} \quad [\text{eq. 3.1}]$$

où  $Tr$  est le temps de rétention et  $\varpi$  la largeur du pic à la base.

Les chromatogrammes correspondant aux sept injections effectuées avec des débits d'outlet split allant de 0 à 2,9 mL/min sont présentés à la figure III.7.

Dans le but d'une analyse quantitative, Tranchant (1982) recommande d'obtenir un  $R$  au moins égal à 1. Les valeurs des différentes résolutions obtenues sont reportées dans le tableau III.1. Au regard de ces résultats et de l'observation des chromatogrammes d'air ambiant (figure III.3) il apparaît que le débit d'outlet split optimum est d'environ 1,9 mL/min. Cette valeur permet une bonne résolution des premiers pics, de plus elle est suffisamment petite pour que les aires des autres pics soient assez grandes pour accéder à de bonnes limites de détection. Par conséquent, les expériences suivantes seront conduites avec cette valeur de débit d'outlet split.

**Tableau III.1: Influence du débit d'outlet split sur la résolution des premiers pics**

	Outlet split (mL.min <sup>-1</sup> )						
	0	0,4	0,8	1,5	1,9	2,5	2,9
R <sub>1<sup>er</sup> pic/éthane</sub>	0,61	1,25	1,42	1,76	1,85	1,73	2,13
R <sub>éthane/éthylène</sub>	0,91	1,64	1,57	1,91	2,21	2,27	2,44

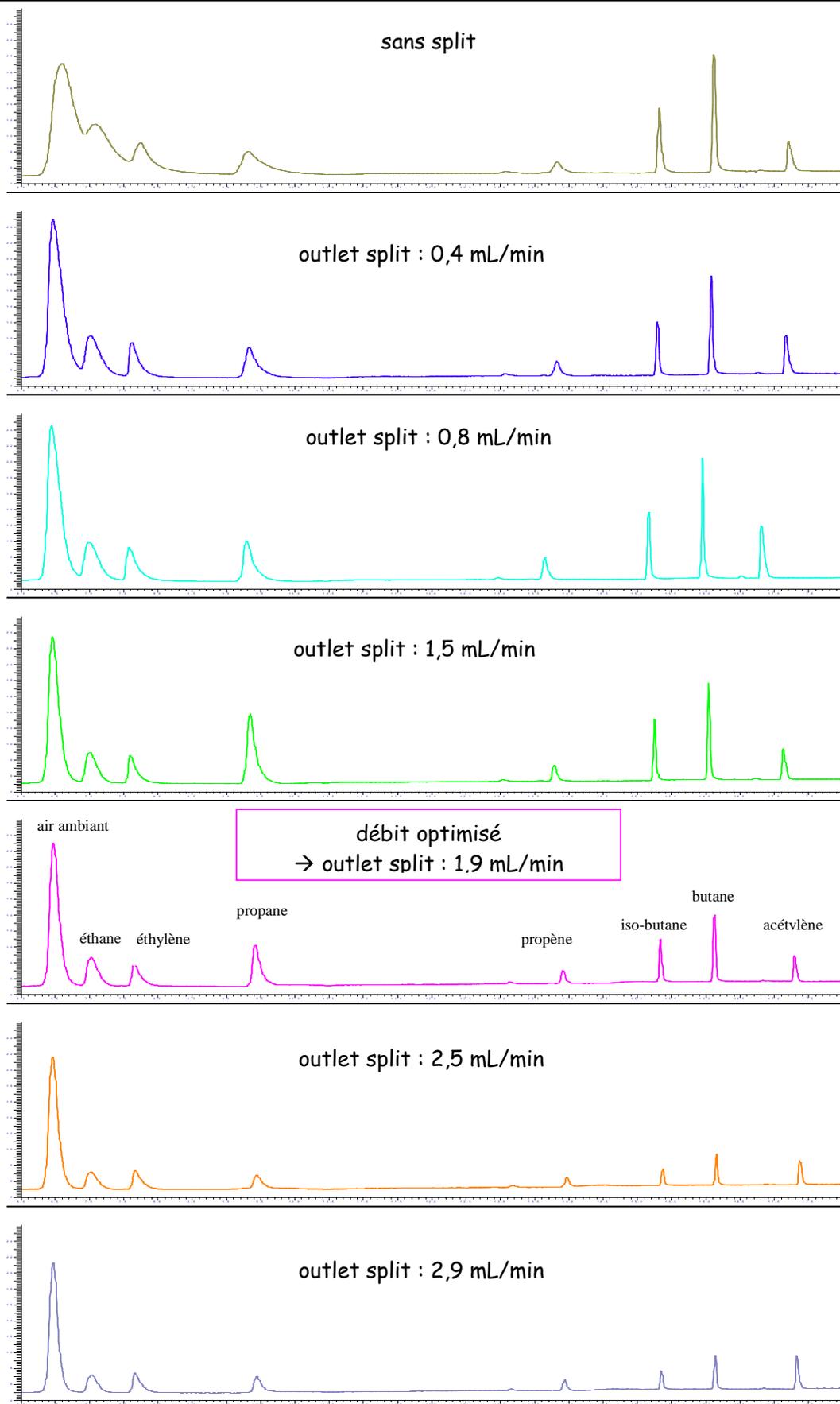


Figure III.7 : Influence du débit d'outlet split sur la résolution des premiers pics d'un échantillon d'air ambiant

## 2.4. Température de désorption

A la fin de l'étape de préconcentration, la température du piège augmente jusqu'à la température de désorption (300°C avec l'ATD 400), celle-ci doit assurer la meilleure désorption possible de la gamme complète des composés de deux à dix atomes de carbone. Nous avons donc étudié le comportement des composés à travers l'évolution de leur aire de pic en fonction de la température de désorption. En effet, il est difficile d'obtenir une bonne désorption des composés les plus lourds (triméthylbenzènes) sans entraîner une dégradation des plus sensibles (acétylène, éthylène, isoprène).

Sept températures de désorption ont été testées, de 250°C à 400°C. Pour chaque température trois injections d'un "mélange étalon ppb" (voir annexe III.2 pour sa composition). La moyenne des aires de pics pour les trois injections a été calculée pour présenter les résultats de la figure III.8.

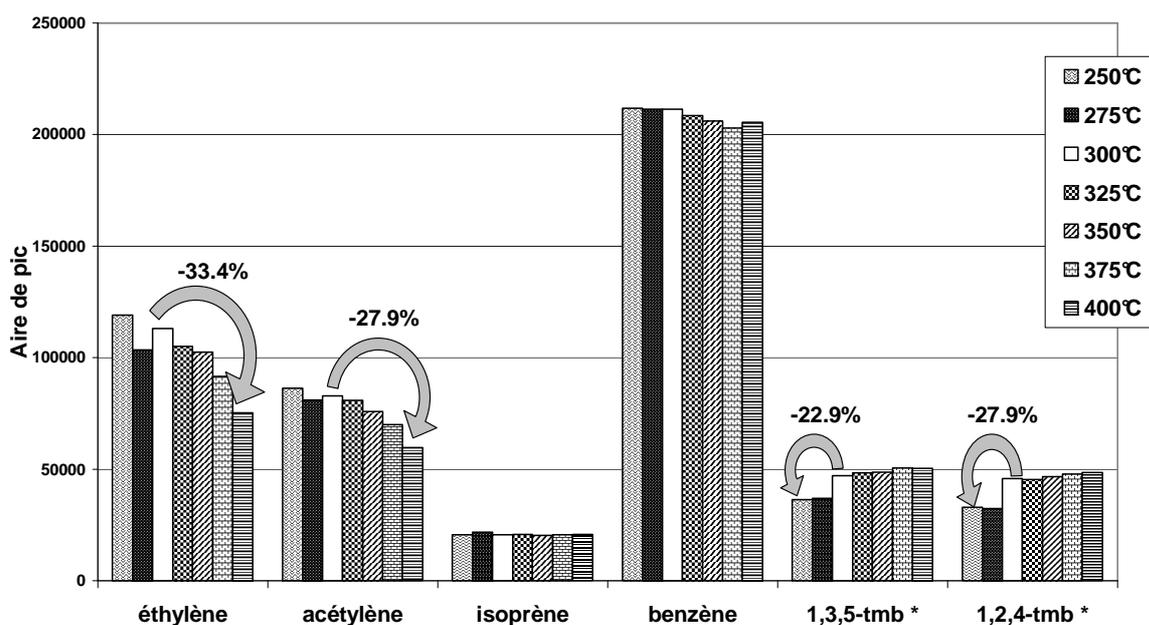


Figure III.8: Influence de la température de désorption sur quelques composés (\*tmb : triméthylbenzènes)

Pour la majorité des composés, la variation de la température de désorption n'a pratiquement aucune conséquence sur l'aire du pic (benzène et isoprène). Néanmoins une diminution de l'aire de pic pour l'acétylène et l'éthylène (respectivement 27,9 % et 33,4 %) est observée entre 300°C et 400°C. Ce phénomène montre que ces deux composés légers sont très sensibles à la température, puisqu'on suppose que la diminution de l'aire de pic est due à une

dégradation thermique. De plus, l'aire de pic pour les composés lourds diminue pour une température inférieure à 250°C (22,9 % pour le 1,3,5-triméthylbenzène, et 27,9 % pour le 1,2,4-triméthylbenzène), ce fait étant probablement dû à une désorption incomplète.

En conclusion, une température de désorption fixée à 300°C (comme pour le précédent préconcentrateur ATD 400) semble être le meilleur compromis pour mesurer l'ensemble de cette gamme de composés.

## **2.5. Bilan de la phase d'optimisation**

Nous avons reporté dans le tableau III.2 l'ensemble des paramètres d'échantillonnage et d'analyses permettant d'atteindre les meilleurs résultats et des limites de détection de moins de 25 ppt pour plus des trois quarts des composés. Plus de détails seront donnés sur ces limites de détection dans le § 4.4 de ce chapitre.

**Tableau III.2: Paramètres analytiques**

<b>Etapes d'échantillonnage et de pré-concentration</b>		
<b>Volume échantillonné</b>	600 mL (30 minutes à un débit de 20 mL min <sup>-1</sup> )	
<b>Système de séchage</b>	membrane Nafion (MD-125-48 S)	
<b>Composition du piège</b>	20 mg Carbo-pack B + 108 mg Carbosieve SIII	
<b>Température du piège</b>	-30°C	
<b>Température de désorption</b>	300°C	
<b>Conditions de l'analyse chromatographique</b>		
<b>Paramètres</b>	<b>C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub></b>	<b>C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub></b>
Débit d'outlet split	1,9 mL min <sup>-1</sup>	
Colonnes	CP Sil 5 CB 50 m x 0,25 mm x 1.0 µm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 m x 0,32 mm x 5 µm
Programmation en température des colonnes	45°C (10 min), 7,5°C/min à 170°C, 15°C/min à 200°C, 200°C (10 min)	
Gaz vecteur (nature)	Hélium	
Gaz vecteur (pression)	45,2 psi	22,4 psi
Temps de commutation des colonnes	11 minutes	
<b>Détecteurs</b>	FID 1	FID 2
Températures	250°C	250°C

### **3. Mise au point d'une méthode d'analyse chromatographique**

#### **3.1. Analyse qualitative**

Comme précisé lors de la présentation générale de la méthode analytique (§ 1), l'identification automatique des pics se fait par l'utilisation des temps de rétention relatifs. Pour cela, certains pics ont été judicieusement choisis comme pics de référence, les temps de rétention ( $T_r$ ) des autres composés sont exprimés en fonction des  $T_r$  de ces pics de référence avec une fenêtre de temps relative variant de 1 à 5% du  $T_r$ . En effet, surtout en fonction de l'humidité relative les  $T_r$  varient légèrement, c'est pourquoi cette marge est tolérée afin de garantir au mieux une identification automatique. Les pics de référence correspondent à des composés majoritaires qui présentent des pics bien résolus et bien définis, ce qui assure une reconnaissance facile et sûre. Le propane, l'isopentane, le 2,2-diméthylbutane, le hexane, le toluène et le m+p xylènes correspondent à cette définition de pic de référence. Certaines co-élutions ont été rencontrées lors de cette mise au point. Notamment le m-xylène et le p-xylène ne sont pas séparés et feront donc l'objet d'une quantification commune puisque qu'ils ont les mêmes propriétés et donc le même coefficient de réponse. Le propylbenzène est quant à lui co-élué avec un interférent que nous n'avons pas identifié, par conséquent il ne sera pas quantifié dans le cas de notre étude. De plus le tétrachlorure de carbone et le 3,3-diméthylpentane, ainsi que le 1,2-éthyltoluène et le 1,4-dichlorobenzène, sont co-élués. Ces composés présentant des propriétés différentes et des formules chimiques différentes, ont donc des coefficients de réponse différents ce qui rend leurs quantifications impossibles dans le cadre de notre chaîne analytique.

#### **3.2. Analyse quantitative**

L'étape d'étalonnage des appareils est une des étapes les plus cruciales dans la mesure des COV d'après les conclusions d'exercices d'intercomparaison (Perez Ballesta, 2001 ; Apel, 1999). L'étude d'Apel (1999) précise 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 de ce paragraphe est donc de proposer une

méthode d'étalonnage fiable reliée à un étalon certifié par un fournisseur accrédité COFRAC (COMité FRAnçais de Certifications) selon la norme ISO 17025, afin d'assurer la meilleure exactitude aux mesures.

La concentration ambiante  $C_i$  en un COV  $i$  est reliée à l'aire de pic  $A$  par la relation suivante :

$$C_i = A/k_i \quad [\text{eq. 3.2}]$$

Où  $k_i$  est le facteur de réponse pour un composé  $i$ .

L'étalonnage consiste donc en la détermination du facteur de réponse  $k$  pour chacun des composés à quantifier.

### 3.2.1. Etalonnage au laboratoire

Le laboratoire possède un étalon de référence en propane certifié par un laboratoire accrédité COFRAC à 1,0118 ppm  $\pm$  0,0085 ppm, ainsi que de l'air « zéro » généré par purification d'air au travers de divers adsorbants de manière à retirer les COV. L'étalon certifié est dilué avec de l'air zéro jusqu'à des niveaux de l'ordre de la ppb en utilisant un système de dilution basé sur des régulateurs de débit massique. La concentration en propane de l'étalon dilué est notée  $C_r$ . Cet étalon est analysé au moins sept fois avec le system Perkin Elmer sur chacun des FID. La valeur moyenne de l'aire du pic du propane dilué est alors notée respectivement  $A_1$  et  $A_2$  pour les aires mesurées par le FID1 et le FID2.

La réponse d'un FID est proportionnelle au nombre d'atomes de carbone effectifs dans la molécule (Tranchant, 1982). Grâce à cette théorie, il est possible de calculer le facteur de réponse  $k$  pour l'ensemble des autres composés à partir de celui du propane.

Le facteur de réponse  $k$  pour un composé  $i$  ( $C_6$ - $C_9$ ) détecté sur le FID1 est :

$$k_{i,1} = \left( \frac{A_1}{C_r \times n_r} \right) \times n_i \quad [\text{eq. 3.3}]$$

Le facteur de réponse  $k$  pour un composé  $i$  ( $C_2$ - $C_5$ ) détecté sur le FID2 est :

$$k_{i,2} = \left( \frac{A_2}{C_r \times n_r} \right) \times n_i \quad [\text{eq. 3.4}]$$

Où  $n_r$  et  $n_i$  sont respectivement les nombres effectifs d'atomes de carbone pour le composé de référence (propane,  $n_r = 3$ ) et pour le composé  $i$ .

### 3.2.1. Etalonnage sur le terrain

Pour une application sur le terrain, il est vite apparu que le transport de l'étalon de référence (certifié COFRAC), du système de dilution, et la double analyse sur les deux détecteurs entraîneraient trop de contraintes. L'utilisation d'un étalon de travail (le "mélange étalon ppb" de 31 COV d'Air Liquide, annexe III.2) a constitué une alternative intéressante.

Comme le propane (détecté sur le FID2), le benzène (détecté sur le FID1) est généralement suggéré comme deuxième étalon dans le cas des systèmes équipés de deux colonnes avec commutation. En effet, le benzène est stable, non co-élué, quasi-absent du blanc, son pic est bien défini, il est facilement piégé et bien désorbé. Donc, les concentrations en propane  $C_2$  et en benzène  $C_1$  d'un étalon de travail sont certifiées au laboratoire en utilisant un analyseur de référence (le système VOC-AIR Chrompack) lui-même étalonné à l'aide de l'étalon COFRAC.

L'étalon de travail ainsi certifié, est analysé sur site à l'aide de la chaîne de mesure Perkin Elmer (10 injections). La moyenne des aires de pics est notée  $A_2$  pour le propane (sur le FID2)  $A_1$  et pour le benzène (sur le FID1).

Les coefficients de réponse pour le propane et le benzène sont :

$$k_{propane} = \frac{A_2}{C_2} \quad et \quad k_{benzène} = \frac{A_1}{C_1} \quad [eq. 3.5 et 3.6]$$

Le facteur de réponse  $k_{i,1}$  pour un composé  $i$  ( $C_6$ - $C_9$ ) détecté sur le FID1 est :

$$k_{i,1} = \left( \frac{k_{benzène}}{n_b} \right) \times n_i \quad [eq. 3.7]$$

où  $n_b$  et  $n_i$  sont respectivement les nombres effectifs d'atomes de carbone pour le composé de référence (benzène,  $n_b = 6$ ) et pour le composé  $i$ .

Le facteur de réponse  $k_{i,2}$  pour un composé  $i$  ( $C_2$ - $C_5$ ) détecté sur le FID2 est :

$$k_{i,2} = \left( \frac{k_{propane}}{n_p} \right) \times n_i \quad [eq. 3.8]$$

où  $n_p$  et  $n_i$  sont respectivement les nombres effectifs d'atomes de carbone pour le composé de référence (propane,  $n_p = 3$ ) et pour le composé  $i$ .

Les coefficients de réponse  $k$  sont déterminés à chaque changement de piège, soit environ deux fois par an.

## 4. Performances du système analytique

### 4.1. La linéarité du système

Comme cela vient d'être exposé, la méthode d'étalonnage repose sur l'application de la relation [eq. 3.2] pour quantifier les échantillons, il est donc indispensable de vérifier que la relation entre la concentration et l'aire de pic est linéaire dans une gamme suffisamment large pour permettre la détermination de la teneur en COV d'échantillons atmosphériques. Plusieurs dilutions (permettant d'accéder à des gammes de concentration de l'ordre de la centaine de ppb) du "mélange étalon ppm" (annexe III.2) nous ont permis d'établir le graphique :  $A = f(C)$ . Le coefficient de détermination  $r^2$  et la gamme de linéarité pour quelques composés sont reportés dans le tableau III.3. Pour certains composés la limite de linéarité a été atteinte, mais pour d'autres, les expériences ne nous ont pas permis d'atteindre cette limite. Néanmoins, pour l'ensemble des composés la gamme de linéarité est suffisamment large pour permettre une bonne quantification de la majorité des échantillons atmosphériques.

**Tableau III.3 : Gamme de linéarité du système analytique**

	<b>Gamme de linéarité (ppb)</b>	<b><math>r^2</math></b>
<b>éthylène</b>	0 – 215*	0.9990
<b>acétylène</b>	0 – 210*	0.9996
<b>propane</b>	0 – 230*	0.9998
<b>pentane</b>	0 – 175*	0.9997
<b>isoprène</b>	0 – 195*	0.9997
<b>benzène</b>	0 – 104**	0.9992
<b>toluène</b>	0 – 72**	0.9992
<b>m + p xylène</b>	0 – 70**	0.9992
<b>1,3,5-triméthylbenzène</b>	0 – 36*	0.9990

\*\* limite de la gamme de linéarité

\* la limite de linéarité n'a pas été atteinte

### 4.2. Répétabilité

Afin de caractériser ce paramètre, dix injections successives du "mélange étalon ppb" ont été effectuées pour chacun des COV, l'aire de pic a été mesurée et le coefficient de variation (CV) déterminé. Les teneurs dans ce mélange étalon étaient de 1 ppb pour l'ensemble des composés à l'exception des triméthylbenzènes pour lesquels la teneur était de 0,2 ppb. Pour ces 3 triméthylbenzènes, le CV est légèrement supérieur à 1,5 %, pour les autres composés 21

sur 27 présentent un CV inférieur à 1,5 %. Les 6 composés ayant un CV supérieur à 1,5 % sont : l'éthane (4,2 %), l'éthylène (8,4 %), le propane (2,0 %), le 1-hexène (2,9 %), l'isooctane (1,6 %) et l'heptane (1,6%). L'ensemble des résultats apparaît en annexe III.3.

### **4.3. Reproductibilité**

Le suivi de la reproductibilité du système est établi au travers de l'établissement de courbes de contrôle Chart : l'évolution de l'aire des pics en fonction du temps est établie par des analyses régulières du " mélange étalon ppb " de 31 COV. Il n'est généralement pas toléré que l'écart entre l'aire de pic mesurée et la valeur initiale (valeur correspondant à la moyenne de dix injections de ce mélange étalon dans l'analyseur) n'excède  $\pm 10\%$ . Cette valeur initiale est réévaluée à chaque changement de piège.

Ce suivi permet de repérer les dérives dans le temps et d'examiner le système dès qu'il est nécessaire afin d'identifier d'éventuels problèmes (exemple : nécessité d'installer un nouveau piège). Il intervient avec une fréquence bimensuelle. Quelques composés sont suivis avec plus d'attention : propane et benzène, car ce sont des composés de référence pour le calcul des coefficients de réponse, propène et 1-butène, indicateurs d'une éventuelle pollution de la membrane Nafion, éthylène et acétylène, traceurs du perçage du piège, 1-butène, 1-pentène, et les triméthylbenzènes indicateurs du vieillissement du piège.

Lors des opérations de contrôle, deux ou trois injections sont réalisées. Les aires de pic sont reportées sur un graphique  $A = f(\text{temps})$  comme le montre la figure III.9. Le trait horizontal « ref » matérialise la valeur initiale correspondant à la moyenne de dix injections du mélange étalon dans l'analyseur, elle est considérée comme la valeur de référence. Les traits «  $\pm 2\%$  » correspondent à un écart de 2 % par rapport à cette valeur de référence, les traits «  $\pm 5\%$  » et «  $\pm 10\%$  » correspondent respectivement à des écarts de 5 et 10 % par rapport à cette valeur.

Au-delà de la tolérance de 10 %, le système est examiné afin de repérer les dysfonctionnements. Le cas le plus fréquent est la diminution de l'aire de pic au cours du temps, jusqu'au dépassement de cette tolérance, ce phénomène est généralement dû au vieillissement du piège (1-pentène sur la figure III.9). Pour les composés lourds (1,2,4-triméthylbenzène), certains points sont au-dessous de la tolérance, il s'agit généralement de la première injection et ce phénomène est attribué aux effets de parois dans le dispositif d'étalonnage ou dans le dispositif de mise en œuvre (manomètre détendeur).

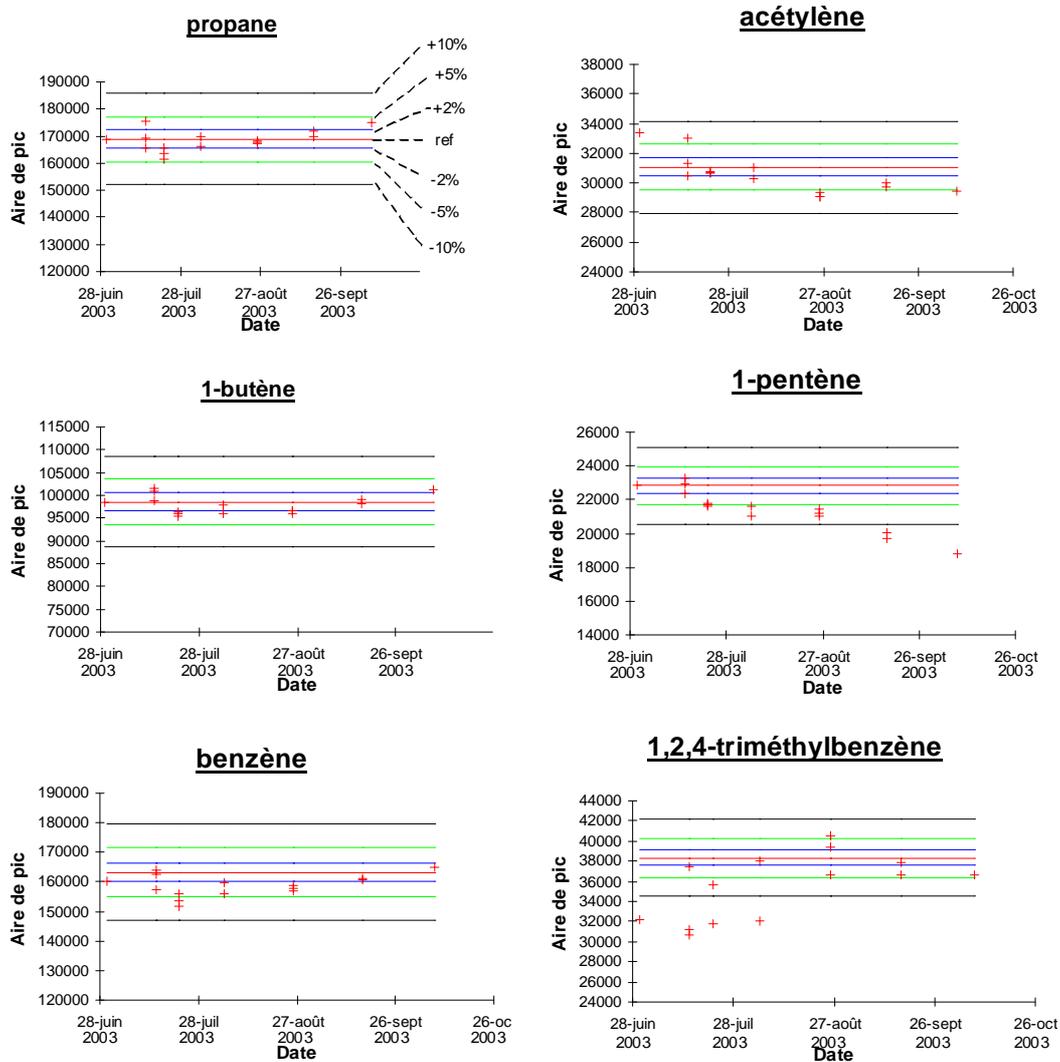


Figure III.9: Contrôles Chart de la réponse de l'analyseur à quelques composés

#### 4.4. Limites de détection

Les limites de détection sont déterminées en considérant un rapport signal/bruit égal à 3. Ensuite une analyse d'« air zéro », celle-ci est dénommée « un blanc » est effectuée. Si la valeur du « blanc » est supérieure à la valeur déterminée à partir du rapport signal/bruit, c'est la valeur du blanc qui est retenue comme limite de détection. Sinon la valeur établie à partir du rapport signal/bruit est conservé comme limite de détection. Seuls le trans-2-butène, le benzène, le toluène, et les m+p-xylènes ont des niveaux de concentration dans l'air zéro légèrement supérieurs aux limites de détection.

Le tableau III.4 présente les limites de détection retenues pour ces composés présents dans les blancs. Afin d'apprécier les faibles niveaux des limites de détection (moins de 25 ppt pour

plus des trois-quarts des composés), l'ensemble des valeurs des limites de détection pour chaque composé est présenté en annexe III.4.

**Tableau III.4: Teneurs des blancs et limites de détection pour les composés présents sur les blancs**

composé	LD (ppt)	blanc (ppt)	LD retenue (ppt)
isobutène	20	50	50
benzène	25	50	50
3-méthylhexane	20	30	30
toluène	20	12	20

Une telle chaîne de mesure sur le terrain, fonctionnant 24h/24, produit de grandes quantités de données. Elle doit donc impérativement intégrer une étape de contrôle qualité afin d'assurer aux résultats de l'outil analytique un maximum de fiabilité, indispensable avant l'intégration dans une base de données.

## 5. Le contrôle qualité

L'étape de contrôle qualité regroupe un ensemble de procédures qui permettent la surveillance de la qualité des mesures.

### 5.1. Vérification de l'identification des pics

Pendant le fonctionnement, les différentes opérations sont effectuées automatiquement (échantillonnage, injection, identification, quantification, acquisition des résultats). Mais les mesures sur le long terme entraînent souvent une dérive des temps de rétention (Tr) qui implique des erreurs d'identification.

L'assignation correcte des pics est vérifiée pour tous les chromatogrammes à l'aide de diagrammes analysant l'évolution du Tr en fonction du temps (jour et heure d'échantillonnage). Dans le principe, ce repérage d'erreurs d'identification éventuelles se fait comme le présente la figure III.10.

L'utilisation d'une base de données ACCESS pour stocker les données permet d'alléger la procédure de la figure III.10 (tracé dans Excel), même si le principe reste le même. Quelques jours de données, en général quatre jours, sont sélectionnés, le temps de rétention moyen sur cette période est calculé. Pour chaque chromatogramme, la base de données nous 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  $T_r$  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.

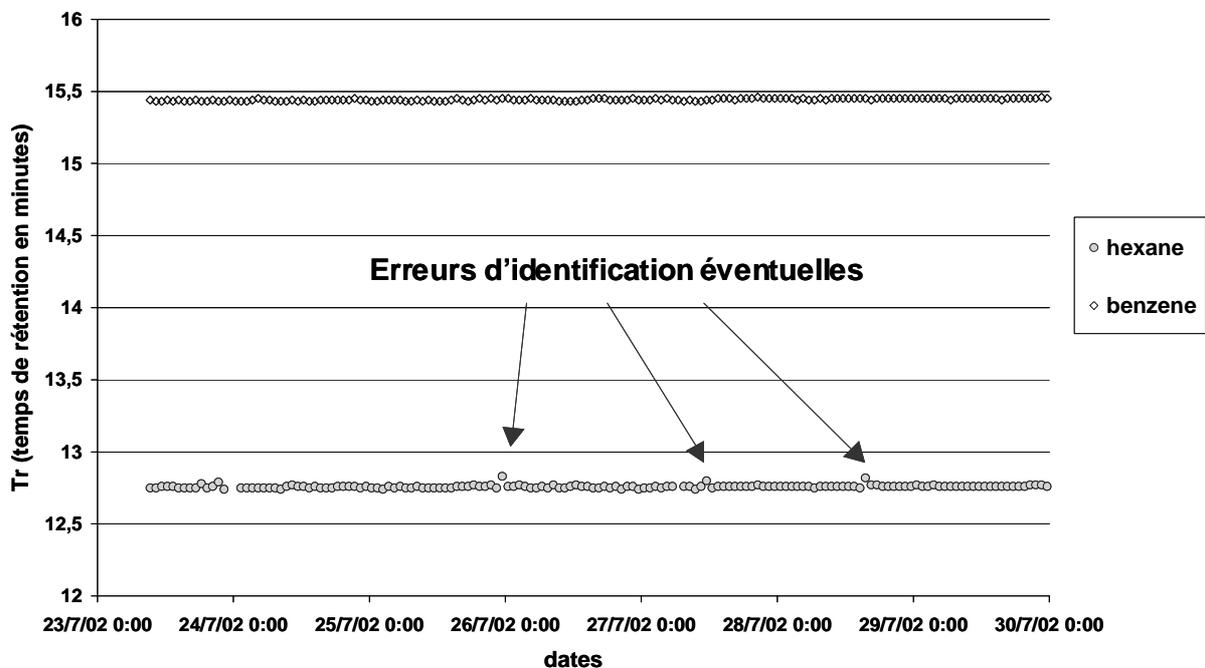


Figure III.10: Principe de repérage des erreurs d'identification à partir de l'observation des temps de rétention

## 5.2. Contrôle des blancs

La non-contamination des échantillons par le système analytique est ponctuellement vérifiée par l'échantillonnage et l'analyse d'« air zéro » entre deux mesures d'air ambiant. Si la valeur du blanc est supérieure à cette valeur, c'est la valeur du blanc qui est retenue comme limite de détection.

### **5.3. Contrôle à distance**

Un contrôle à distance par une connexion journalière grâce à un modem permet la vérification des données et la détection de quelques problèmes, notamment, une coupure de courant ou la saturation du disque. Cette liaison modem permet aussi de rapatrier les données au laboratoire.

## **6. Intégration des données dans la base**

### **6.1. Validation des données de COV**

Suite à l'analyse, les données (date, heure, composé et teneur mesurée) sont stockées dans une base de données ACCESS qui facilite le repérage des erreurs d'identification (§ 5.1). Ensuite, chaque mois, ces données sont transférées au laboratoire dans un fichier Excel pour faciliter les travaux de validation. Les valeurs correspondant aux injections de gaz étalon pour les courbes de contrôle Chart de la stabilité sont retirées du fichier. Il en est de même les analyses d'air zéro et toutes les autres interventions (volume de perçage par exemple). Les premières injections suivant un arrêt de l'analyseur sont généralement dévalidées. En effet, durant l'arrêt le piège n'est plus balayé par le gaz vecteur et peut donc être pollué.

Les valeurs inférieures à la limite de détection (LD) sont remplacées par LD/2 (Gilbert, 1987).

*Remarques. Les données manquantes ont plusieurs origines : dysfonctionnements de l'appareil, coupure d'électricité, injections de gaz étalon, analyses d'air zéro, changements du piège.*

### **6.2. Les données de météorologie**

Afin de compléter notre base de données et d'envisager des analyses de données en fonction des directions de vent, il était impératif d'insérer des données météorologiques.

Deux sources étaient à notre disposition :

- Opal'Air, le réseau de surveillance de la qualité de l'air du Dunkerquois, qui dispose d'une station météo à Saint Pol sur Mer (4,5 km du site récepteur) à 25 m de hauteur

- Météo France qui dispose d'une station de mesure à l'entrée du port de Dunkerque (6 km du site récepteur) à 10 m de hauteur.

La figure III.11 permet de faire la comparaison pour une période de huit mois des fréquences des directions de vents (exprimées en %) mesurées par les deux stations. Globalement les résultats sont relativement comparables.

Ensuite comme le précise le contexte de l'étude (§ 5.1 du chapitre I), dans le cadre du CPER notre site récepteur est dit "site atelier" et est utilisé par diverses équipes. Les travaux menés au site récepteur par l'équipe en charge de la métrologie des particules ont nécessité la mise en place d'un anémomètre au "site atelier". Les données de météorologie ainsi recueillies ont pu être comparées à celles d'Opal'Air (figure III.12). Les résultats étant satisfaisants les données d'Opal'Air seront utilisées pour renseigner la base de données.

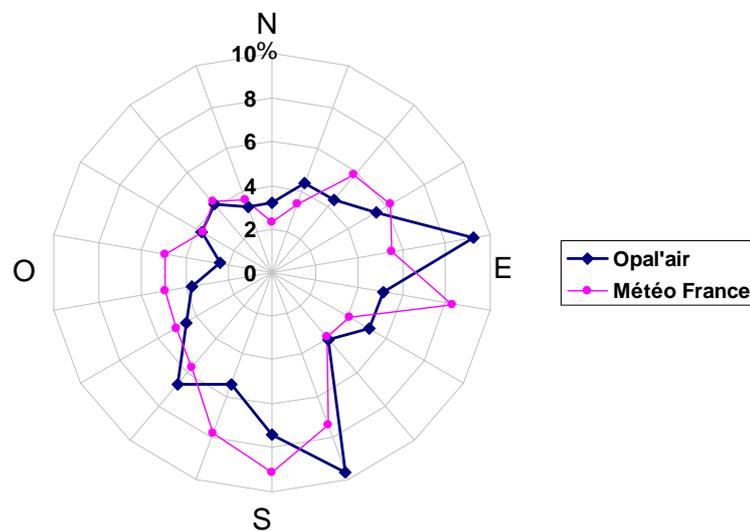


Figure III.11 : Roses des vents d'août 2002 à mars 2003

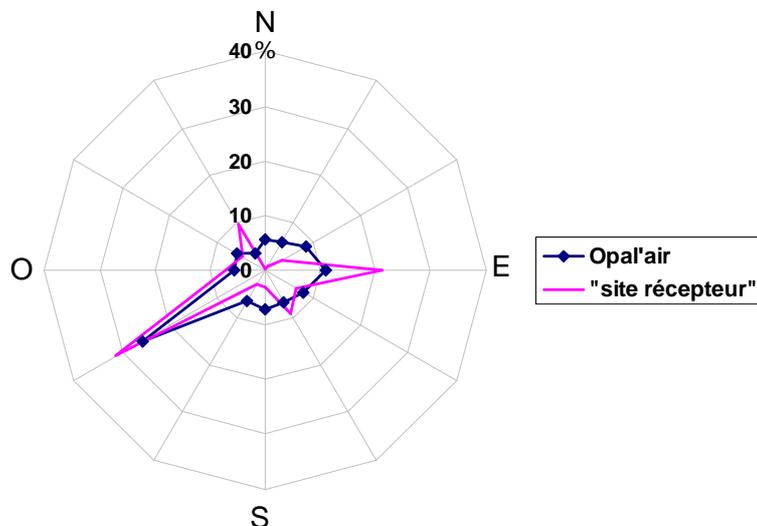


Figure III.12 : Roses des vents de juin 2003

### **6.3. Construction de la base de données**

Les données en COV ainsi validées (§ 6.1) sont intégrées dans une base ACCESS qui facilitera l'analyse des données en permettant la sélection des données. Cette base contient plusieurs tables reliées entre elles : une table "données" contenant principalement les teneurs en polluants (date, heure et composé), une table "météorologie" (directions et vitesse de vents, température), une table "heure" assurant l'harmonisation des données (heure réelle, heure arrondie, heure GMT). Un schéma de l'architecture de la base est proposé en annexe III.5.

L'utilisation de "requêtes", fonctions de la base ACCESS, permet d'extraire des données remplissant des conditions précises de cette base, par exemple : les teneurs en acétylène, entre 7h et 9h, pour une période définie, pour des directions de vent choisies.

***Remarque.** La base de données a été construite de manière à pouvoir être complétée. Des données en autres polluants peuvent tout à fait être introduites si elles s'avèrent nécessaires dans une analyse ultérieure des données.*

Tous les maillons de notre chaîne de mesure montrent l'attention portée à la qualité des mesures. Néanmoins toute mesure est entachée d'une incertitude, qui est l'indicateur de la qualité de cette mesure. La complexité de la mesure de la teneur en un COV engendre donc une incertitude, qu'il est intéressant d'évaluer dans la perspective de l'analyse des données.

## **7. Evaluation de l'incertitude sur la mesure**

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 nous a donc paru particulièrement intéressant d'effectuer une évaluation de 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).

De manière générale, deux approches peuvent être utilisées pour l'évaluation de l'incertitude sur une mesure. La première consiste à mettre côte à côte deux ou plusieurs analyseurs identiques et d'étudier la dispersion de leurs résultats (norme ISO 13752). Dans notre cas, cette solution n'était techniquement pas possible. La deuxième approche débute par un inventaire des différentes sources possibles d'incertitude, ensuite chaque source d'incertitude est quantifiée en fonction des données disponibles. C'est cette approche que nous mettrons en œuvre dans l'évaluation de l'incertitude associée à notre mesure.

**Remarque.** Notons que notre calcul d'incertitude considèrera l'incertitude sur la mesure de la concentration ambiante et non sur la concentration ambiante. En effet, nous ne tiendrons pas compte de la représentativité de l'échantillon.

## **7.1. Présentation de la démarche suivie pour le calcul de l'incertitude**

### **7.1.1. 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  $u^2(y)$  :

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i) \quad [\text{eq. 3.9}]$$

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

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

$$2 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=i+1}^n \frac{\partial f}{\partial x_i} \frac{\partial f}{\partial x_j} \times r(x_i, x_j) \times u(x_i) \times u(x_j) \quad [\text{eq. 3.10}]$$

avec  $r(x_i, x_j)$  le coefficient de corrélation entre les grandeurs  $x_i$  et  $x_j$ .

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%.

### **7.1.2. Notre mesure**

La mesure de teneur ambiante  $C_i$  effectuée par notre système analytique, pour un composé  $i$ , s'exprime de la manière suivante :

$$C_i = \frac{A_i}{k_{i,P}} \quad [\text{eq. 3.11}]$$

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,

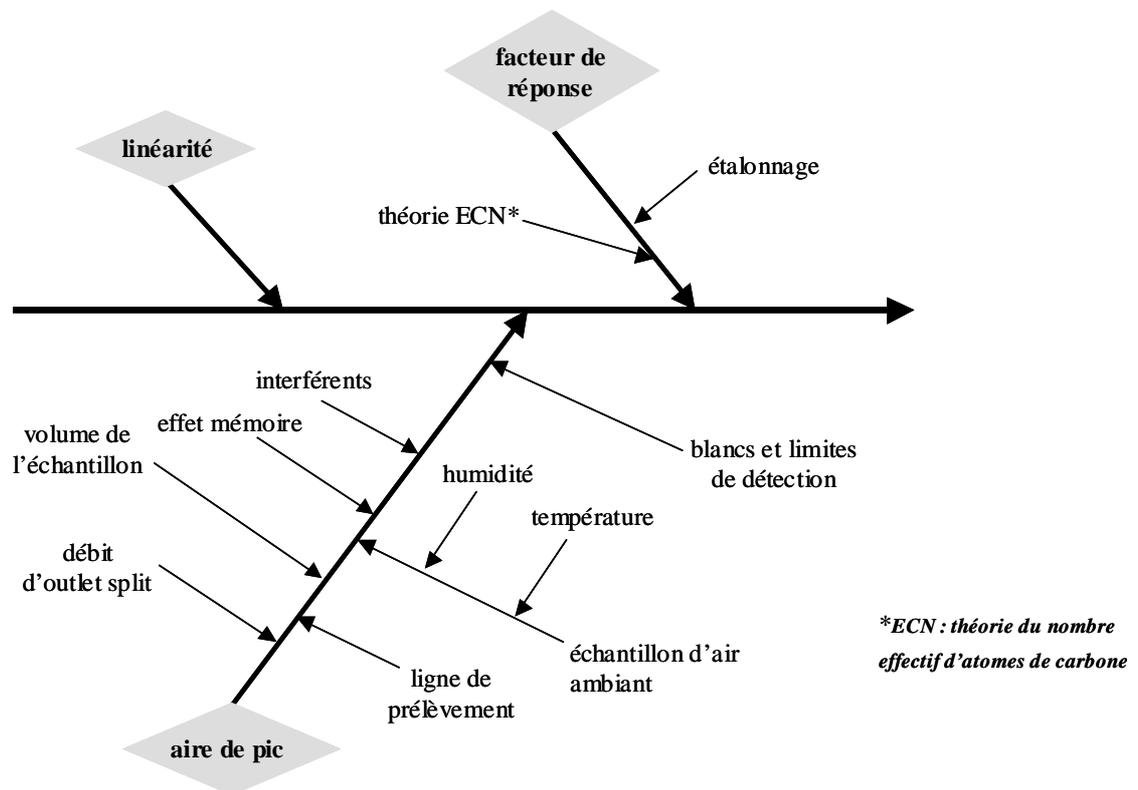
en considérant une relation linéaire entre l'aire d'un pic chromatographique et la concentration d'un composé, il conviendra lors du calcul de l'incertitude totale d'ajouter un terme représentant l'incertitude engendrée par cet écart de linéarité.

### 7.1.3. Incertitudes associées à notre mesure

L'expression de l'équation 3.11 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 III.13 fait état d'une version simplifiée qui sera détaillée en annexe III.6).



**Figure III.13 : Diagramme des causes et des effets des différentes sources d'incertitude de notre système analytique**

#### 7.1.4. Expression de l'incertitude sur notre mesure

Notre mesure ( $C_i$ ) est liée à l'équation 3.11, donc l'expression de l'incertitude sur notre 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 3.9, il vient l'équation 3.12 et 3.13.

$$\text{avec } u^2(C_i) = \left(\frac{1}{k_{i,P}}\right)^2 \times u_{A_i}^2 + \left(\frac{A_i}{k_{i,P}^2}\right)^2 \times u_{k_i}^2 \quad [\text{eq. 3.12}]$$

$$\text{donc, } u(C_i) = \sqrt{\left(\frac{1}{k_{i,P}}\right)^2 \times u_{A_i}^2 + \left(\frac{-A_i}{k_{i,P}^2}\right)^2 \times u_{k_{i,P}}^2} \quad [\text{eq. 3.13}]$$

Chacun des 2 termes de l'équation 3.13, sera une incertitude calculée à partir de plusieurs incertitudes types. Une fois toutes les données recueillies, l'équation 3.13 nous permettra de conclure.

#### 7.1.5. Composés ciblés

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

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. En effet, des composés (par exemple les COV chlorés) 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 notre étude.

## **7.2. Calcul de l'incertitude associée au facteur de réponse $U_{ki,P}$**

D'après la méthode de quantification décrite au paragraphe 3 de ce chapitre, 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

### **7.2.1. 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 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.

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

Comme le précisent, les équations 3.7 et 3.8, les coefficients de réponse (k) nécessaires à la quantification des COV mesurés par le Perkin Elmer sur le site récepteur dépendent des k du propane et du benzène sur ce même analyseur.

Au travers de la succession de manipulations effectuées (§ 3.1) pour la détermination de ces 2 coefficients de réponse, on peut écrire :

$$k_{p,P} = \frac{A_{p,ET,P} \times A_{p,REF,CH-2}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}} \quad [\text{eq. 3.14}]$$

L'incertitude du coefficient de réponse du propane sur l'analyseur Perkin Elmer  $u(k_{p,P})$  peut donc être calculée suivant l'équation 3.9 (on considèrera en première approche que les variables sont non corrélées) :

$$u(k_{p,P}) = \sqrt{\left( \frac{A_{p,REF,CH-2}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}} \right)^2 u_{A_{p,ET,P}}^2 + \left( \frac{A_{p,ET,P}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}} \right)^2 u_{A_{p,REF,CH-2}}^2 + \left( \frac{-A_{p,ET,P} \times A_{p,REF,CH-2}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}^2} \right)^2 u_{C_{REF}}^2 + \left( \frac{-A_{p,ET,P} \times A_{p,REF,CH-2}}{C_{REF} \times A_{p,ET,CH}^2} \right)^2 u_{A_{p,ET,CH}}^2} \quad [\text{eq. 3.15}]$$

$u_{A_{p,ET,P}}^2$ ;  $u_{A_{p,REF,CH-2}}^2$ ;  $u_{A_{p,ET,CH}}^2$  sont calculées à partir d'essais de répétabilité et  $u_{C_{REF}}^2$  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 :  $u(k_{p,P}) = 148 \text{ u.a./ppb}$ ,

pour  $k_{p,P} = 20584 \text{ u.a./ppb}$

La résolution des équations 3.14 et 3.15, ainsi que l'ensemble des données utilisées pour l'application numérique sont détaillées en annexe III.6.

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

De manière comparable à l'équation 3.14, l'équation suivante peut être écrite pour le coefficient de réponse du benzène sur l'analyseur Perkin :

$$k_{b,P} = 2 \times \frac{A_{b,ET,P} \times A_{p,REF,CH-1}}{A_{b,ET,CH} \times C_{REF}} \quad [\text{eq. 3.16}]$$

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

$$k_{b,CH} = k_{p,CH-1} \times 2 = \frac{A_{p,REF,CH-1}}{C_{REF}} \times 2 \quad [\text{eq. 3.17}]$$

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

$$u(k_{b,P}) = 2 \times \sqrt{\left( \frac{A_{p,REF,CH-1}}{A_{b,ET,CH} \times C_{REF}} \right)^2 u_{A_{b,ET,P}}^2 + \left( \frac{A_{b,ET,P}}{A_{b,ET,CH} \times C_{REF}} \right)^2 u_{A_{p,REF,CH-1}}^2 + \left( \frac{A_{b,ET,P} \times A_{p,REF,CH-1}}{A_{b,ET,CH} \times C_{REF}^2} \right)^2 u_{C_{REF}}^2 + \left( \frac{A_{b,ET,P} \times A_{p,REF,CH-1}}{C_{REF} \times A_{b,ET,CH}^2} \right)^2 u_{A_{b,ET,CH}}^2} \quad [\text{eq. 3.18}]$$

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

Pour  $k_{b,P} = 40748 \text{ u.a./ppb}$

**Remarque.** La résolution des équations 3.17 et 3.18, est tout à fait comparable à celle des équations 3.14 et 3.15 largement détaillée en annexe III.6.

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

Les équations 3.15 et 3.17, associées à la théorie ECN permettent d'écrire :

$$k_{i,P} = \left( \frac{k_{p,P}}{3} \right) \times n_i \text{ et } k_{j,P} = \left( \frac{k_{b,P}}{6} \right) \times n_j, \quad [\text{eq. 3.19,a et b}]$$

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

D'après l'équation 3.9 sur l'incertitude composée,

$$u(k_{i,P}) = \sqrt{\left( \frac{1}{3} n_i \right)^2 \times u_{k_{p,P}}^2} \text{ et } u(k_{j,P}) = \sqrt{\left( \frac{1}{6} n_j \right)^2 \times u_{k_{b,P}}^2} \quad [\text{eq. 3.20, a et b}]$$

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

et  $u(k_{\text{toluène},P}) = 381 \text{ u.a./ppb}$ , pour  $k_{\text{toluène},P} = 47539 \text{ u.a./ppb}$

### 7.3. Calcul de l'incertitude associée à l'aire de pic chromatographique $u_{A_i}$

L'inventaire des sources d'incertitude agissant sur l'aire de pic fait apparaître un grand nombre de paramètres (figure III.13). 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 leurs incertitudes 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 contrôle Chart (§ 4.3).

$$u_{A_i}^2 = u_{\text{répétabilité}}^2 + u_{\text{volech}}^2 + u_{\text{split}}^2 + u_{\text{humidité}}^2 + u_{\text{empamb}}^2 + u_{\text{mémoire}}^2 + u_{\text{interf}}^2 + u_{\text{ligne prelv}}^2 + u_{\text{dérive}}^2 + u_{\text{linéarité}}^2 \quad [\text{eq.3.21}]$$

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.

### 7.3.1. Incertitude de répétabilité $u_{\text{répétabilité}}$

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 3.21. 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. Le tableau des résultats est en annexe III.7.

### 7.3.2. Incertitude due au débit de split $u_{\text{split}}$

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. Le tableau des résultats est en annexe III.7.

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.

### 7.3.3. Incertitude due aux variations d'humidité relative $u_{\text{humidité}}$

Nous avons considéré deux paliers d'humidité relative : 75 et 95 %, (ce qui représente près de 95% des données collectées en décembre 2002). 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).

#### 7.3.4. Incertitude due aux variations de température $u_{\text{température amb}}$

Etant donné la configuration de notre outil analytique (III.1.1 et III.1.2), les COV présents dans l'air ambiant échantillonné sont adsorbés sur un piège de focalisation refroidi à  $-30^{\circ}\text{C}$ . L'utilisation de cette technique de préconcentration suivie d'une thermodésorption à  $300^{\circ}\text{C}$  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.

#### 7.3.5. Incertitude due à l'effet mémoire $u_{\text{effet mémoire}}$

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  $u^2$ . Le tableau des résultats est en annexe III.7.

Dans ce cas aussi, l'incertitude varie d'un composé à l'autre et sera donc différente dans le calcul global.

#### 7.3.6. Incertitude due aux interférents $u_{\text{interf}}$

La programmation en température des colonnes (tableau III.2) combinée à l'utilisation d'un système chromatographique bidimensionnel (§ 1.4) 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.

### 7.3.7. Incertitude liée à la ligne de prélèvement $u_{\text{ligne prelv}}$

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  $u_{\text{ligne prelv}} = 0$ .

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.

### 7.3.8. Dérive dans le temps de la mesure $u_{\text{dérive}}$

Lors de l'établissement du Control Chart, plusieurs injections (2 ou 3) de l'étalon de travail étaient effectuées. 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).

### 7.3.9. Calcul de l'incertitude associée à l'écart de linéarité du système $u_{\text{linéarité}}$

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 (annexe III.7) 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.

### 7.3.10. 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.

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

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

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

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

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

Ensuite l'incertitude sur l'aire de pic est la racine carrée de la somme des incertitudes ci-dessus au carré (eq. 3.21),

Donc  $u_{\text{aire}} = 750$  ua soit 3,6 % de l'aire chromatographique d'un pic correspondant à 1 ppb de propane.(annexe III.7 pour les autres composés)

#### **7.4. Evaluation de l'incertitude de mesure de notre méthode analytique $u_{C_i}$**

L'application de l'équation 3.13 permet de conclure (tableau III.5) :

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

**Tableau III.5 : Incertitude globale de la mesure au niveau de 1 ppb**

composé	$k$ en ua/ppb (= aire pour 1ppb)	$u(C_i)$		$U(C_i)$
		pour 1ppb (ppb)	$u(C_i)$ (%)	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.

## 7.5. 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 III.14).

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

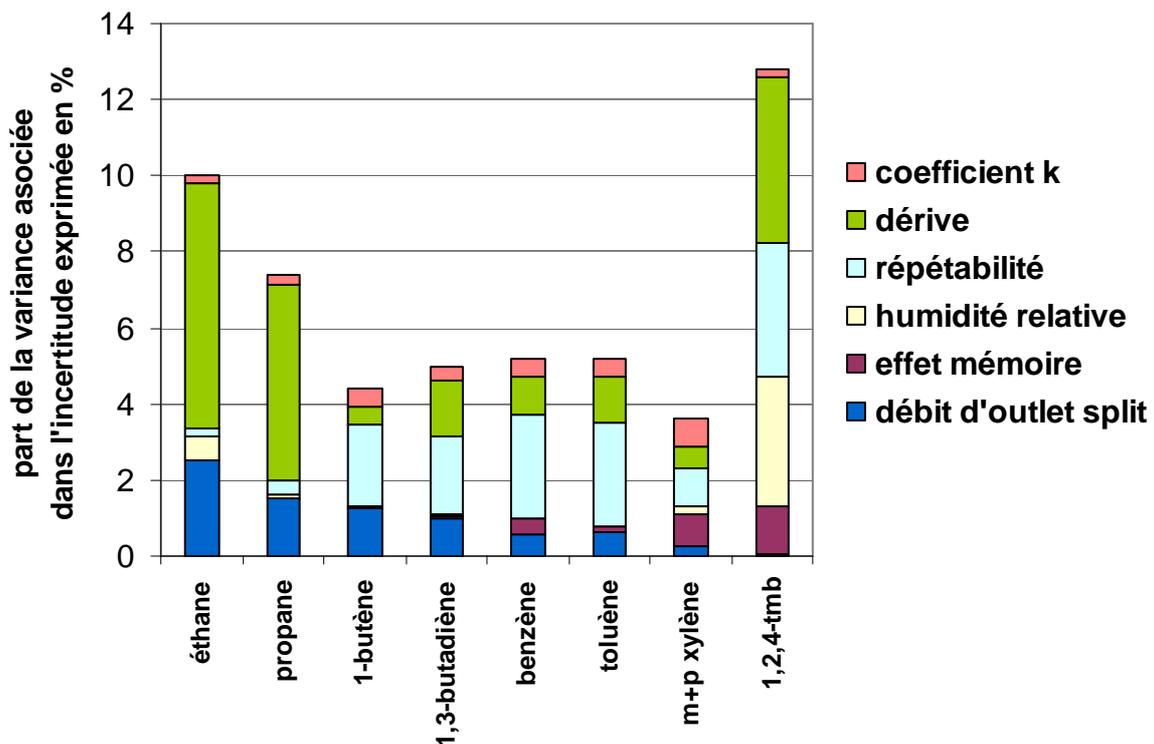


Figure III.14 : Répartition de l'incertitude entre les différents facteurs

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).

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 (§ 7.4) 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.

## **8. Conclusion**

La chaîne de mesure a été largement décrite. D'abord le dispositif analytique global a été exposé au travers des différentes étapes : piégeage des composés, thermodésorption, analyse chromatographique. Cela a abouti à la présentation de la configuration de la chaîne analytique sur l'agglomération Dunkerquoise.

Puis l'optimisation des paramètres analytiques a été largement détaillée. Une composition de piège de 108 mg de Carbosieve SIII et 20 mg de Carbopack B et un volume d'air échantillonné de 600 mL ont permis un dosage quantitatif des composés visés. Un débit de split de 1,9 mL/min a permis la meilleure séparation des premiers pics en assurant de bonnes limites de détection. La température de désorption a été fixée à 300°C afin de désorber les composés les plus lourds sans dégrader les plus sensibles.

Ensuite, la description de la méthode d'étalonnage a été développée. Elle 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 (propane, benzène) considérés comme composés de référence dans l'étalon de travail sont établies sur un analyseur de référence (Chrompack), lui-même étalonné par un étalon certifié COFRAC.

Les performances du système analytique ont ensuite illustré la qualité de notre méthode analytique au travers des bons résultats obtenus pour la linéarité du système analytique (coefficients de corrélation supérieurs à 0,99), de la répétabilité (CV inférieur à 1,5% pour 21 des 27 composés visés), de la reproductibilité (suivi par tracé de control Chart), ainsi que les limites de détection (inférieurs à 25 ppt pour les  $\frac{3}{4}$  des composés visés). Pour finir, la procédure de contrôle qualité permet de garantir la meilleure qualité aux données de teneurs ambiantes en COV recueillies. Notre méthode analytique permet de quantifier 53 COV en continu avec une fréquence d'une mesure par heure, soit plus de 300 000 données de COV pour une année.

Par conséquent, une base de données ACCESS a été développée pour permettre de stocker de la meilleure manière nos données de COV une fois validées. Elle permet également d'associer à ces données des paramètres météorologiques.

Dans la dernière partie de ce chapitre il est proposé une méthode d'évaluation de l'incertitude sur la mesure de teneur ambiante en quelques COV avec notre configuration analytique. Ce calcul a permis d'aboutir à des incertitudes de l'ordre de 10 %, variant de 5 à 13 % selon les composés. Les différentes sources d'incertitudes 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 le poids de la répétabilité et de la dérive dans l'incertitude totale.

Suite à cette étape d'acquisition, ces données vont être exploitées, et interprétées, grâce aux différentes méthodes proposées dans le chapitre I (I.4) et à la connaissance du site récepteur et des sources susceptibles d'influencer les teneurs ambiantes (chapitre II).

## **CHAPITRE IV**

**Analyse qualitative des données :  
Caractérisation des sources de COV à  
Dunkerque**



Ce chapitre propose plusieurs analyses du jeu de données de teneurs ambiantes recueilli à Dunkerque, orientées vers la mise 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 pourront être identifiés.

Le choix de l'emplacement du site récepteur (II.1) devrait permettre d'obtenir une double influence des teneurs : urbaine et industrielle, qu'il sera intéressant de mettre en évidence au travers des diverses analyses conduites.

Une partie des travaux de ce chapitre, accompagnée de travaux relatifs au chapitre V ont fait l'objet d'une communication orale à la conférence AIR POLLUTION XII (juin 2004). L'acte lié à cette intervention est présenté en annexe IV.11.

## **1. Niveaux des teneurs en COV dans le Dunkerquois**

### **1.1. Description du jeu de données**

Le jeu de données recueilli sur le site récepteur de l'agglomération Dunkerquoise consiste en près de 335 000 données de COV, auxquelles s'ajoutent plus de 12 000 données météorologiques. La période de temps couverte débute en septembre 2002 et se termine en août 2003. L'outil analytique a permis de couvrir environ 72 % de cette période d'observation.

Les teneurs en COV mesurées pendant la campagne sur Dunkerque sont exposés dans le tableau IV.1)

Les composés majoritaires à Dunkerque sont les alcanes légers (moins de cinq atomes de carbone), les alcènes comportant deux ou trois atomes de carbone, l'acétylène et les BTEX.

D'une manière générale, nous constatons que les teneurs sont faibles, puisque seulement trois composés ont des médianes supérieures à 1 ppb : l'éthane, l'éthylène et le propane. Néanmoins de fortes teneurs maximales, supérieures à 100 ppb ont été mesurées pour l'éthane (243 ppb), le propane (112 ppb) et l'éthylène (231 ppb).

La teneur moyenne en benzène, de 0,53 ppb soit  $1,7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ , est inférieure au seuil fixée par la directive européenne de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne annuelle.

## **1.2. Comparaison avec des données de la littérature**

### **1.2.1. Comparaison avec une étude Lilloise (Borbon, 2002)**

Les résultats de notre étude ont été confrontés à ceux issus de deux jeux de données comparables au nôtre, aussi bien du point de vue de la durée de la campagne de mesures, que du point de vue du nombre de COV mesurés mais aussi du point de vue géographique (nord de la France : 50° de latitude et 3° de longitude). Ces deux jeux de données sont issus d'une étude sur l'agglomération Lilloise : Lille-Liberté est un site trafic et Lille-Fives est un site urbain, avec des sources de type multi-émetteurs relevant à la fois du transport et du secteur industriel (annexe IV.1).

Sur le site de Liberté, onze composés ont leurs médianes supérieures à 1 ppbv contre seulement 7 composés sur le site de Fives, et 3 dans le cas de l'étude de Dunkerque. Pour la majorité des composés, les teneurs les plus faibles sont mesurées à Dunkerque, les teneurs de Fives étant inférieures à celles de Liberté. Le groupe des composés majoritaires reste globalement le même sur les trois sites : éthane, propane, éthylène sont les composés majoritaires à Dunkerque, sur le site de Fives seul l'ordre change : éthane, éthylène, propane. Sur le site de Liberté, l'isopentane rentre dans le groupe des trois composés majoritaires : éthylène, éthane et isopentane. L'isopentane est très présent dans le profil de la source "échappements automobiles " et "évaporation de carburant"(tableau II.6 et II.7) et se retrouve donc assez logiquement parmi les composés majoritaires du seul site de type trafic.

Les teneurs enregistrées sur le site de Dunkerque étant plus faibles, l'étude du pourcentage de valeurs inférieures à la limite de détection (LD) peut sembler pertinente. En effet, alors que sur les sites de l'agglomération Lilloise (Liberté et Fives) ce pourcentage était inférieur à 1% pour une majorité de composés (19 composés sur 30 pour Liberté et 22 sur 35 pour Fives), ce n'est le cas que de 6 composés sur 53 sur le site de Dunkerque. Le pourcentage de valeurs inférieures à LD, pour notre étude, atteint 2,2% pour le propane, pourtant parmi les composés majoritaires et 4,5% pour le toluène, composé très présent en atmosphère urbaine. L'étude plus approfondie de notre jeu de données va permettre de définir les conditions menant à ces faibles teneurs : conditions météorologiques favorisant la dispersion, nombre limité de sources influençant les teneurs au site récepteur, faible intensité de ces sources.

Tableau IV.1 : Teneurs horaires en COV (ppb) à Dunkerque, Lille-Liberté et Lille-Fives

étude type de site  période	Dunkerque urbain  sept 2002-aout 2003					Lille-Liberté trafic  mai-97 à avril-99	LilleFives urbain  juillet-99 à juin-2000
	composé	MOYENNE	MAX	MIN	% val<LD	MEDIANE	MEDIANE
éthane	4,40	243	0,07	0,1	3,48	4,12	3,22
propane	2,28	112	0,03	2,2	1,64	1,75	1,37
éthylène	3,06	231	0,02	1,5	1,49	4,67	1,90
toluène	1,06	31,0	0,06	4,5	0,78	2,75	1,19
butane	1,03	55,2	0,01	0	0,72	2,13	1,20
acétylène	0,87	33,9	0,03	2,3	0,65	2,91	1,11
isopentane	0,94	36,9	0,02	0	0,57	2,92	1,06
isobutane	0,68	15,9	0,03	1,3	0,46	1,08	0,65
benzène	0,53	23,2	0,06	5,9	0,39	1,46	0,61
m+p xylène	0,53	18,9	0,01	3,7	0,38	1,40	0,50
propène	1,07	104	0,01	2,6	0,36	1,13	0,45
pentane	0,53	41,4	0,02	0	0,26	0,94	0,39
o xylène	0,20	6,97	0,01	1,2	0,15	0,55	0,18
2-méthylpentane	0,23	17,8	0,01	3,7	0,14		0,18
éthylbenzène	0,17	5,68	0,01	0,8	0,12	0,47	0,19
isobutène	0,16	4,06	0,01	1,8	0,12		
hexane	0,22	18,8	0,01	6,3	0,12	0,32	0,15
2-méthylhexane	0,13	2,21	0,01	6,1	0,11		
1,2,4 triméthyl benzène	0,14	4,15	0,01	0,6	0,10	0,43	0,14
2,3-dimethylbutane	0,14	7,41	0,01	6,6	0,08		0,06
3-méthylpentane	0,13	10,7	0,01	9,9	0,08		0,12
1,3-éthyltoluène	0,09	3,67	0,01	3,1	0,07		0,09
heptane	0,11	5,17	0,01	3,6	0,07	0,22	0,09
1-butène	0,20	20,1	0,01	7,2	0,07	0,35	0,14
2,2-diméthylbutane	0,14	20,1	0,01	4,3	0,06		0,25
3-méthylhexane	0,08	1,79	0,01	5,9	0,06		
1,4-éthyltoluène	0,06	3,57	0,01	6,6	0,05		0,05
1,2,3 triméthyl benzène	0,07	3,62	0,01	1,7	0,05	0,16	0,06
cyclohexane	0,10	17,4	0,01	19	0,05		
méthylcyclohexane	0,07	2,92	0,01	13	0,04		
décane	0,06	1,18	0,01	1,7	0,04		
2-méthyl-1-butène	0,07	2,42	0,01	8,7	0,04		
méthylcyclopentène	0,04	0,81	0,01	13	0,04		
trans-2-butène	0,08	3,39	0,01	21	0,04	0,33	0,34
nonane	0,05	0,79	0,01	9,9	0,04		
1,3,5 triméthyl benzène	0,05	1,32	0,01	12	0,04	0,15	0,05
isooctane	0,05	1,03	0,01	14	0,03	0,08	0,05
octane	0,05	1,37	0,01	18	0,03	0,07	0,04
cis-2-butène	0,07	2,80	0,01	24	0,03	0,24	0,13
1,3-butadiène	0,06	3,53	0,01	29	0,03	0,21	0,07
cyclopentène	0,03	0,47	0,01	37	0,03		
trans-2-pentène	0,04	1,48	0,01	20	0,03	0,33	0,34
tétrachloroéthylène	0,04	0,73	0,03	60	0,03		
1-pentène	0,03	0,79	0,01	25	0,02	0,07	0,02
styrène	0,04	5,10	0,01	29	0,02		
2 méthylheptane	0,03	0,90	0,01	30	0,02		
isoprène	0,04	2,30	0,01	37	0,02	0,10	0,03
1-hexène	0,03	0,88	0,01	47	0,01	0,07	0,12
234 triméthylpentane	0,02	0,65	0,01	50	0,01		
3-méthyl-1-butène	0,01	1,60	0,01	59	0,01		
cis-2-pentène	0,02	0,73	0,01	42	0,01	0,08	0,02

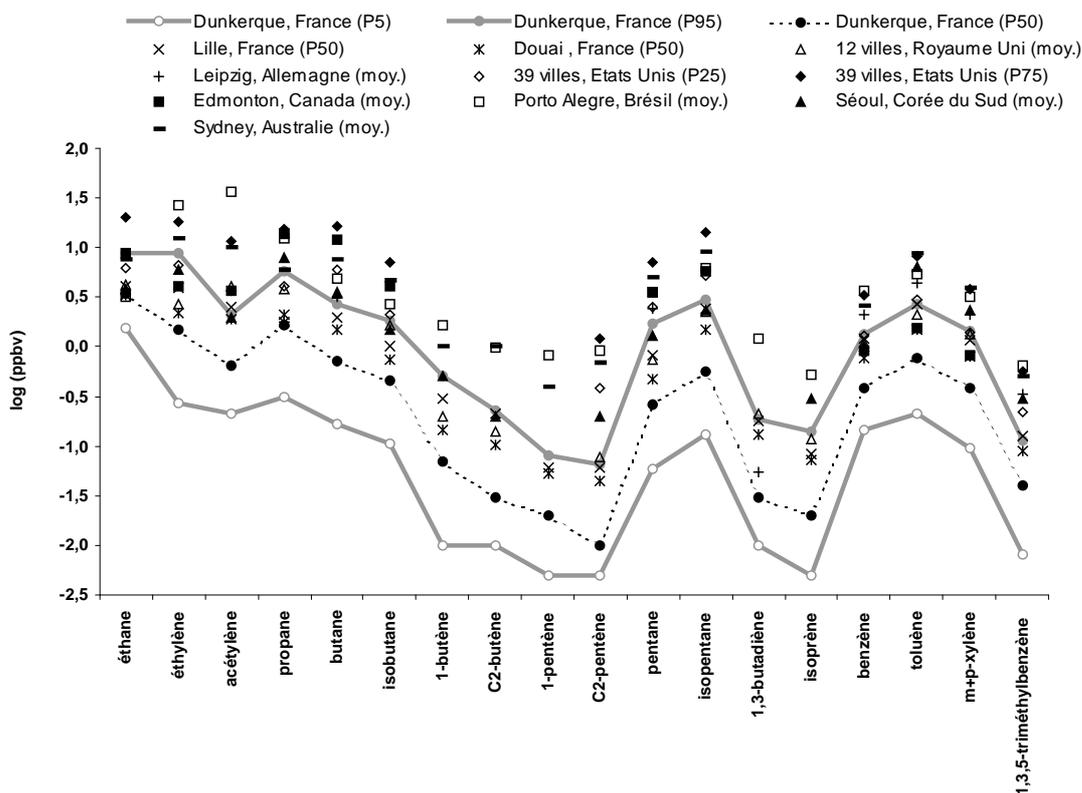
En ce qui concerne l'étude des maxima horaires, seuls quatre composés ont des teneurs maximales supérieures à celles relevées sur le site urbain de Lille : l'éthylène, 230 ppb à Dunkerque contre 94 ppb à Lille, le 1-butène (respectivement 20 contre 9,6 ppb), l'éthane (243 contre 199 ppb) et le pentane (41 contre 32 ppb). Ces fortes teneurs pourraient par la suite s'expliquer par la présence sur l'aire d'étude de sources ponctuelles de type industriel, absentes sur le site de Lille-Liberté et peu nombreuses sur Lille-Fives en comparaison avec le site de Dunkerque.

Ultérieurement, l'étude descriptive des données plus approfondie, au travers de l'analyse de séries temporelles, aussi bien journalières que saisonnières, de l'analyse des ratios et de la mise en œuvre de régressions linéaires, permettra la mise en évidence de ces sources.

### 1.2.2. Comparaison avec d'autres études

Nos données ont ensuite été comparées aux données de teneurs ambiantes en COV disponibles dans la littérature. Les teneurs moyennes et les percentiles pour 18 COV ont été reportées sur la figure IV.1. Les médianes calculées pour le jeu de données annuel à Dunkerque sont également représentées sur cette figure. En ce qui concerne ces 18 COV, dans les grandes agglomérations hors Europe : Porto Alegre(1998), Séoul (2001), Sydney (1982), Edmonton (1997), et les villes des Etats-Unis (1989), les moyennes mesurées sont généralement supérieures au percentile 95 de l'étude conduite sur Dunkerque, et toujours supérieures à la médiane de cette même étude. Dans le cas des deux études françaises (1999 et 2002) et de l'étude du Royaume-Uni (2000), les moyennes calculées sont comprises entre la médiane et le percentile 95 de l'étude Dunkerquoise. En dernier lieu, il convient de noter que quel que soit le lieu d'étude, la durée et la méthode des prélèvements la distribution hiérarchique est respectée. Cette cohérence rend compte d'un comportement essentiellement urbain des COV, présentant des sources identiques et les mêmes puits.

Cependant des nuances existent : des valeurs globalement supérieures sont enregistrées pour les villes du continent américain et de l'Australie alors que les teneurs mesurées à Dunkerque sont sensiblement inférieures aux teneurs des autres sites et ce, malgré la forte industrialisation de la région Dunkerquoise.



**Figure IV.1 : Distribution de teneurs urbaines en COV en différents lieux**

Toutefois l'éthane ne vérifie pas cette généralité, puisque les teneurs en éthane mesurées à Dunkerque sont comparables à celles mesurées sur les sites de Porto Alegre, Séoul, Douai, Lille et les villes du Royaume-Uni. En fait, pour ce composé, les percentiles 5 et 95 de l'étude dunkerquoise permettent d'encadrer pratiquement toutes les autres données disponibles.

Notons tout de même que si la distribution hiérarchique est incontestable (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 baisse des émissions sont éventuellement à prendre en compte.

Cette première étude des moyennes, médianes, minima et maxima horaire a permis de présenter le jeu de données annuel et d'en extraire quelques observations que les analyses suivantes devraient nous permettre d'interpréter. La poursuite de l'analyse du jeu de données permettra à la fois de regrouper les composés ayant un même comportement (mêmes variations des teneurs aux différentes échelles de temps) et comprendre au mieux ces différents comportements. L'étude des séries temporelles sera le premier type d'analyse que nous allons mettre en œuvre dans le cadre de la caractérisation des sources de COV à Dunkerque.

## **2. Analyse des séries temporelles des teneurs**

Rappelons tout d'abord quelques éléments présentés dans le chapitre I. La distribution des COV dans la troposphère résulte de la combinaison de plusieurs facteurs : les sources et leur intensité, les puits, c'est-à-dire les phénomènes physiques et chimiques de formation et de destruction d'ozone et enfin les processus de transport et de dilution.

Les profils d'évolution des teneurs journalières et saisonnières et l'échelle de temps de variation des émissions peuvent donc permettre de rendre compte de l'empreinte des sources dans une certaine mesure.

### **2.1. Analyse des variations journalières**

#### **2.1.1. Méthode graphique**

La représentation graphique par le diagramme en boîtes à moustaches permet l'étude des variations journalières des teneurs. Cette représentation fait apparaître les principales caractéristiques d'une variable numérique en utilisant les quartiles, la moyenne et la médiane. Le principe des boîtes à moustaches est décrit en annexe IV.2. Pour chaque heure de la journée les concentrations en un composé sont représentées par une boîte à moustaches. La juxtaposition des différentes boîtes permettra d'apprécier les variations des teneurs au cours de la journée.

Les composés présentant des évolutions similaires seront rassemblés en un groupe que nous illustrerons par quelques composés typiques. Les diagrammes de boîte à moustaches des 53 composés sont présentés en annexe IV.3.

#### **2.1.2. Profil de variation du groupe illustré par le benzène, l'acétylène, le 1-butène et le 2,2-diméthylbutane**

Le groupe de composés illustré par le benzène, l'acétylène, le 1-butène et le 2,2-diméthylbutane est le plus grand groupe. Il regroupe une large majorité des composés mesurés sur le site : acétylène, benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes (BTEX), éthyltoluènes, méthylhexanes, méthylpentanes, méthylheptanes, butanes, pentanes, heptane, octane,

diméthylbutanes, butènes, triméthylbenzènes, éthylène, propène, styrène, trichloroéthylène, 1,3-butadiène, 1-hexène et pentènes.

Comme le montre la figure IV.2, le profil journalier de variation de ces composés se caractérise par une première augmentation des teneurs pour la tranche horaire 8h-9h et une deuxième hausse des teneurs en fin de journée vers 18h-19h.

Cette évolution journalière typique pour un site urbain est largement décrite dans la littérature (Borbon, 2002; Liu, 2000; Christensen, 1999; Derwent, 1994). Les deux hausses des teneurs correspondent aux augmentations d'intensité du trafic puisqu'il s'agit des heures de pointe liées aux activités socio-économiques. La source attribuée à cette évolution journalière est la source "échappements automobiles". Si l'acétylène, l'éthylène, l'isopentane, les BTEX sont les composés majoritaires du profil de la source "échappements automobiles", et appartiennent logiquement à ce groupe, les autres composés, notamment les alcènes, sont présents dans des proportions beaucoup plus faibles dans ce profil. Cependant, si ces derniers n'ont pas d'autres sources significatives, les teneurs ambiantes peuvent alors être contrôlées par les heures de pointe du trafic automobile de la même façon que pour un composé majoritaire dans ce profil "échappements automobiles".

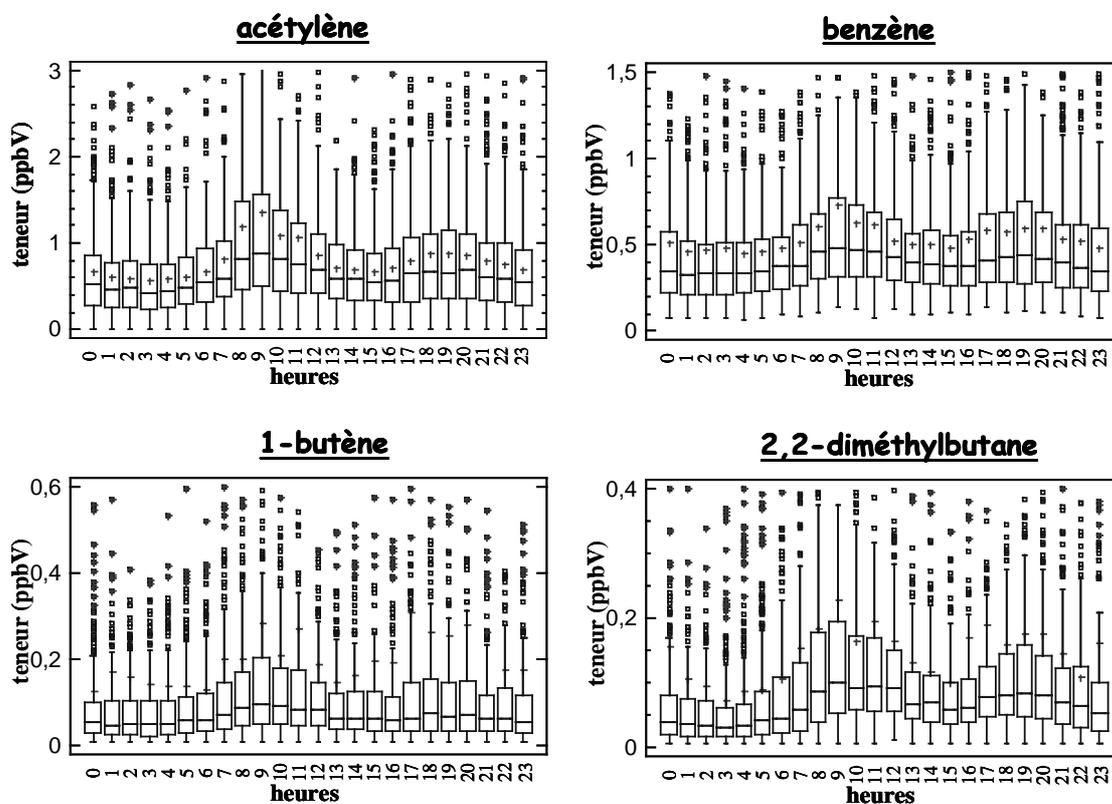


Figure IV.2 : Profil de variation journalier de l'acétylène, du benzène, du 1-butène, du 2,2-diméthylbutane

En dernier lieu, l'observation des diagrammes en boîte à moustaches pour l'ensemble du groupe montre la présence d'outliers lointains (valeurs supérieures à une gamme 3 intercartiles au-dessus du percentile 75 :  $P75+3\times(P75-P25)$ ). Ces valeurs très éloignées de la majorité des valeurs constituant le jeu de données pourraient être attribuées aux émissions industrielles qui peuvent être plus intenses que les émissions "transport routier" et sans cycle de variation journalière.

Un sous-groupe peut ainsi être défini au sein de ce premier groupe : 1-butène, 2,2-diméthylutane, éthylène, propène, pentane et C2-butène. Les profils journaliers de ces composés se caractérisent toujours par deux augmentations des teneurs au cours de la journée au moment des heures de pointe du trafic automobile mais aussi par des moyennes très supérieures aux médianes. Le diagramme en boîte à moustaches permet de faire cette observation facilement : la croix matérialisant la moyenne est supérieure au percentile 75 puisqu'elle se trouve au-dessus la boîte. Le jeu de données de ces composés est donc constitué de teneurs assez faibles et d'un petit nombre de teneurs très élevées ayant pour effet d'augmenter la moyenne sans que la médiane ne soit affectée. Ces teneurs élevées pourraient constituer la marque de l'influence industrielle sur notre site récepteur, c'est-à-dire des pointes fortes mais peu fréquentes et à des heures non régulières. Il est à noter que ce sous-groupe contient trois des quatre composés cités précédemment pour avoir des valeurs maximales supérieures à celles des mesurées sur Lille.

### 2.1.3. Le groupe illustré par l'éthane et le propane

Ce groupe de composés a pour particularité d'avoir un profil de variation journalier très peu marqué, des teneurs pratiquement constantes au cours de la journée avec néanmoins, une légère hausse en début de matinée et une baisse en milieu d'après-midi (figure IV.3). L'éthane, le propane, l'hexane, le cyclohexane, le 2,3,4-triméthylpentane, l'isooctane, le nonane et le décane composent également ce groupe.

Ce profil journalier a déjà été mis en évidence et interprété pour l'éthane et le propane en milieu urbain (Derwent, 2000; Borbon, 2002). Ce comportement urbain pour l'éthane et le propane a été associé aux fuites de gaz naturel. Ces dernières, dans l'hypothèse de sources d'émission constantes et diffuses sur une base de 24 heures, et en considérant la variation de la hauteur de la couche de mélange permettent d'expliquer les variations du profil journalier de ces deux composés. En effet, l'augmentation de la hauteur de la couche de mélange au cours

de la journée, liée à l'accroissement de l'ensoleillement, entraîne une plus grande dilution des polluants, conduisant à cette baisse des teneurs, observée en milieu d'après-midi.

Par ailleurs, aucun profil journalier n'est rapporté dans la littérature pour les autres composés de ce groupe. Cependant il est à noter que les niveaux de concentrations de ces composés sont nettement plus faibles que ceux de l'éthane et du propane. Les médianes pour l'éthane et le propane sont respectivement 3,5 ppbV et 1,7 ppbV, alors que les médianes des autres composés n'excèdent pas 0,1 ppbV sauf pour l'hexane (0,12 ppbV). Dans ces conditions il est difficile de tirer des conclusions.

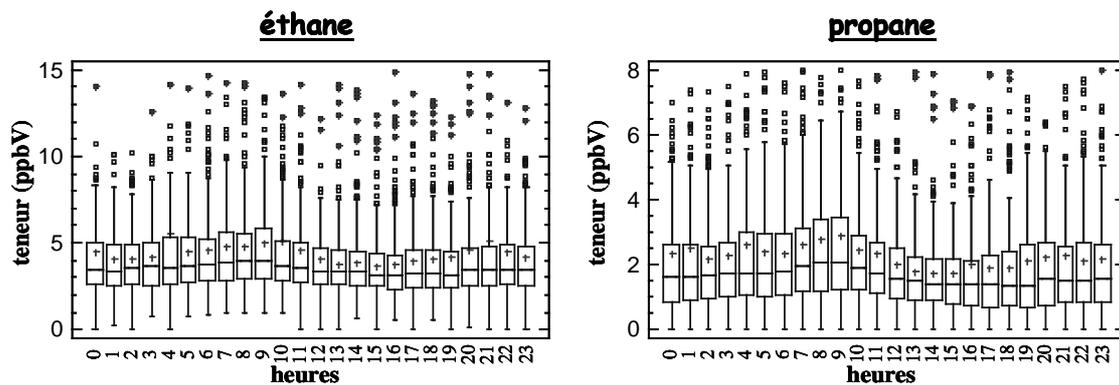


Figure IV.3 : Profil de variation journalier de l'éthane et du propane

#### 2.1.4. Les autres composés

##### 2.1.4.1. L'isoprène

Le profil journalier de l'isoprène présente une première hausse des teneurs vers 8h-9h, tout comme le premier groupe présenté, suivie d'une très légère baisse des teneurs entre 11h et 13h, puis, dès 14h une seconde hausse commence, atteignant son maximum vers 18h (figure IV.4). Ce comportement de l'isoprène en zone urbaine est largement décrit dans la littérature et largement commenté par les travaux de Borbon (2000).

Deux sources peuvent être attribuées à ce composé : les émissions automobiles et la source biogénique. Les variations journalières pour l'isoprène résultent donc des variations journalières de ces deux sources. La source automobile présente deux augmentations des teneurs aux heures de pointes du trafic, ce qui est confirmé par l'observation du profil d'évolution journalière de l'isoprène. Quant à la source biogénique, son intensité est directement liée à la température. Les émissions biogéniques augmentent donc dès l'apparition du soleil pour atteindre un maximum au milieu de l'après-midi (Borbon, 2000) ce qui permet de comprendre la raison pour laquelle les teneurs en isoprène ne diminuent pas entre les deux

périodes d'heures de pointes du trafic. En effet à ce moment de la journée l'intensité de la deuxième source est au maximum et masque la baisse d'intensité de la source "échappements automobiles".

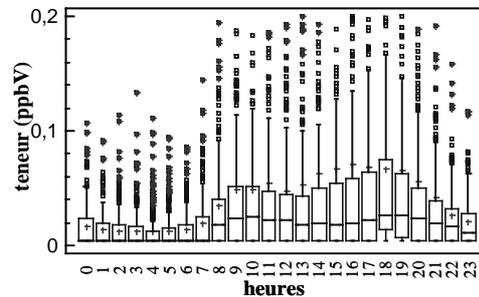


Figure IV.4 : Profil de variation journalier de l'isoprène

#### 2.1.4.2. Le tétrachloroéthylène

Ce composé se caractérise par des teneurs très faibles (60% des valeurs inférieures à LD), et présente seulement une légère hausse des teneurs pour la tranche horaire 8h-9h (annexe IV.3) alors qu'il n'est pas présent dans notre profil de la source "échappements automobiles". Aucune conclusion ne peut donc être tirée de l'observation de ce profil journalier de variation.

## 2.2. Etude des variations saisonnières

### 2.2.1. Méthode graphique

L'étude des variations saisonnières s'appuie sur la représentation graphique des teneurs mesurées en fonction du temps. Afin de faciliter l'interprétation d'un tel graphique, la méthode des moyennes mobiles est souvent appliquée. Cette méthode simple permet de lisser la série en question et de ne garder que la tendance générale (Mc Berthouex et Brown, 1994).

*Le principe de calcul est le suivant :*

*Etant donné l'ensemble des concentrations moyennes journalières calculées pour un composé  $i$   $C_1, C_2, \dots, C_n$  avec  $n$  le nombre de jours de mesures, la moyenne mobile d'ordre 15 centrée sur le 8<sup>ème</sup> jour est obtenue par une suite de moyennes arithmétiques :*

$$\frac{C_1 + C_2 + \dots + C_{15}}{15}, \frac{C_2 + C_3 + \dots + C_{16}}{15}, \dots, \frac{C_{n-15} + C_{n-14} + \dots + C_n}{15}$$

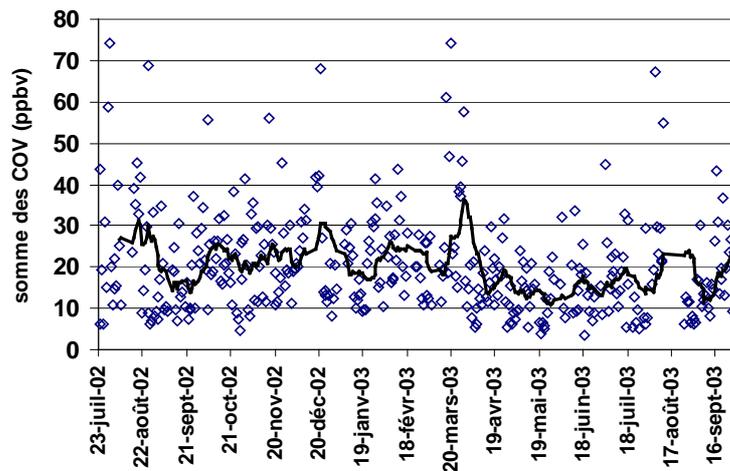
La tendance générale est donc matérialisée par la courbe décrite par la succession de moyennes mobiles (ligne continue), celle-ci se superposant aux moyennes journalières (points).

### 2.2.2. Tendance générale

La tendance générale décrite dans la littérature pour les sites urbains ou de proximité urbaine est une hausse des teneurs pour la période hivernale (Boudries, 1994; Cheng, 1997). En effet, à cette période le phénomène de transport vertical (variation de la hauteur de la couche de mélange) est limité, ce qui favorise l'accumulation des polluants.

Dans le cas de notre étude sur un site urbain sous influence industrielle, cette tendance est légèrement perceptible pour la somme des COV (figure IV.5). Toutefois, une dispersion de la somme des teneurs moyennes journalières est assez forte, ces teneurs variant de 5 ppb à 75 ppb.

La même analyse réalisée composé par composé montre aussi que les mouvements saisonniers sont généralement peu marqués pour une majorité de composés sur Dunkerque (annexe IV.4). Seulement quelques uns se distinguent et vont faire l'objet de l'analyse qui suit.

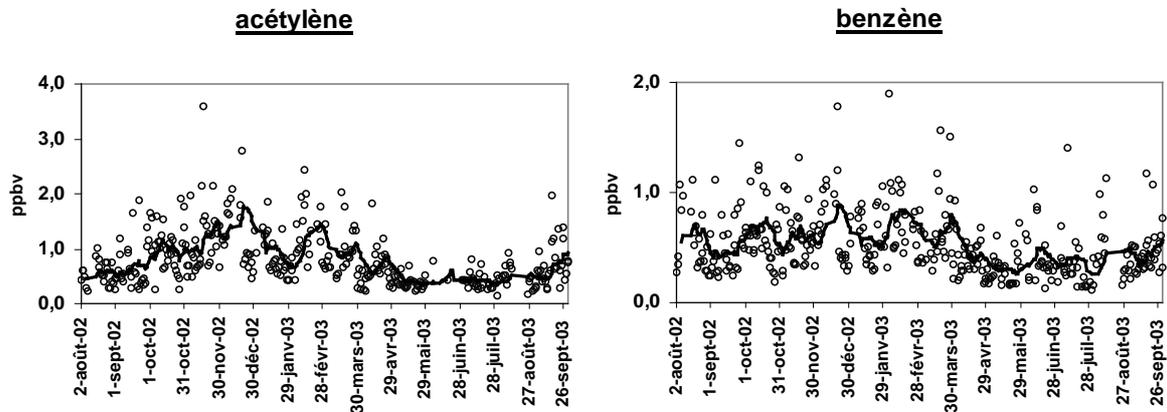


**Figure IV.5 : Evolution saisonnière des teneurs moyennes de la somme des COV**

### 2.2.3. Groupe de composés illustré par le benzène et l'acétylène

Un premier groupe présentant une évolution saisonnière caractérisée par une hausse hivernale des teneurs, est composé du benzène, de l'acétylène, des butanes et de l'isobutène (figure IV.6). Cette évolution correspond aux observations d'autres études (Borbon, 2002; Cheng, 1997; Boudries, 1994) et se justifie par l'accumulation des polluants en hiver du fait de la dégradation des processus de dilution durant cette saison. Cette accumulation peut se

conjuguer à une augmentation de l'intensité des sources, par exemple des sources de combustion pour l'acétylène et le benzène.

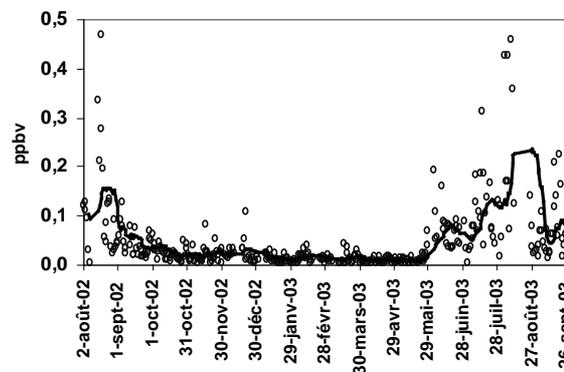


**Figure IV.6 : Evolution saisonnière des teneurs moyennes de l'acétylène et du benzène**

Ce type de profil saisonnier devrait donc se retrouver pour l'ensemble des polluants puisque tous sont soumis aux mêmes conditions de dilution, cependant d'autres facteurs peuvent intervenir et modifier cette évolution saisonnière.

#### 2.2.4. Le cas de l'isoprène

Comme dans le cas des profils journaliers de variation, l'isoprène présente un comportement atypique. Le profil saisonnier de ce composé est très marqué avec une forte hausse estivale des teneurs (figure IV.7). En effet, l'intensité de la source biogénique émettrice d'isoprène dépend de la température et par conséquent augmente en été.



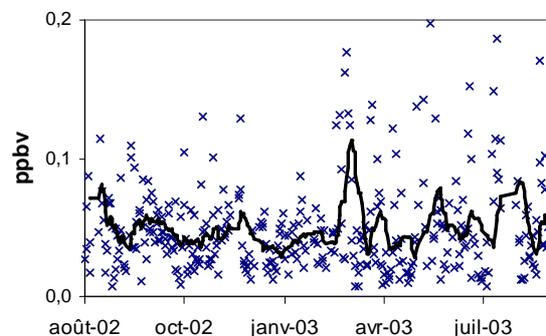
**Figure IV.7 : Evolution saisonnière des teneurs moyennes de l'isoprène**

### 2.2.5. Les composés n'ayant aucune variation saisonnière

La totalité des autres composés ne présente aucune variation saisonnière sensible des teneurs. Un cas similaire est reporté dans la littérature : les mesures de COV réalisées par Cheng *et al.* (1997) sur un site de proximité industrielle à Edmonton n'ont pas mis en évidence d'évolution saisonnière des teneurs, s'expliquant selon l'auteur par la domination de sources proches. Dans le cas de notre étude conduite à Dunkerque, l'absence de variation saisonnière pour les composés de ce groupe pourrait donc être le résultat d'une source industrielle de proximité. Néanmoins certains groupes de composés présentent des augmentations de teneurs pour des durées relativement brèves (1 mois environ) ne semblant pas coïncider avec un contexte saisonnier particulier.

#### ➤ Hausse des teneurs en mars 2003

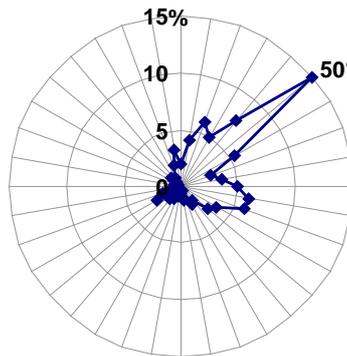
Un groupe de composés présente une augmentation brève des teneurs de mi-mars à mi-avril 2003. Si cette hausse est visible sur presque l'ensemble des composés (annexe IV.4), elle est très marquée pour quelques composés : octane, nonane, décane, heptane, 2-méthylheptane, 2,2-diméthylbutane et méthylhexanes (figure IV.8).



**Figure IV.8 : Evolution saisonnière des teneurs moyennes en octane**

Les travaux de Kalabokas *et al.* (2001) et de Wang *et al.* (2002) ayant montré l'impact de la direction et de la vitesse de vent sur les teneurs ambiantes mesurées, l'interprétation de cette hausse des teneurs en mars 2003 s'est faite sur la base de paramètres météorologiques. La figure IV.8 présente la moyenne mobile des teneurs moyennes journalières en octane. Le pic de hausse des teneurs du mois de mars est très perceptible. Nous nous sommes intéressés à la direction de vent entre mi-mars et mi-avril (figure IV.9). Une direction de vent a largement dominé durant cette période en termes de fréquence : les vents provenant du nord-est (50°).

L'étude de la répartition des émetteurs industriels autour du site récepteur a mis en évidence la présence d'un groupe d'émetteurs de COV situés exactement dans cette direction de vent. Une augmentation de la fréquence de cette direction de vent venant d'une zone émettrice de COV permet d'expliquer la hausse des teneurs enregistrée à cette période. La corrélation entre les composés du profil de sources de ces émetteurs et les composés concernés par ce phénomène sera étudiée ultérieurement.



**Figure IV.9 : Fréquence des directions de vent de mi-mars à mi-avril 2003**

Cette dernière observation a permis de mettre en évidence l'impact du contexte météorologique sur les teneurs observées au site récepteur. De plus, la distribution spatiale des sources de COV autour du site récepteur (II.1 et II.2) montre que les sources industrielles sont concentrées dans une zone allant de l'ouest au nord-est du site récepteur tandis que les sources urbaines occupent les zones au sud et à l'est du site.

Par conséquent, ces constatations nous confortent vers une analyse descriptive des données en fonction de la direction du vent.

### **3. Analyse des teneurs suivant la direction du vent**

Nos observations précédentes accordant un impact important aux conditions de dispersion et en particulier à la direction du vent, ce type d'analyse semble tout à fait approprié pour l'étude de notre jeu de données. Les analyses de jeux de données en fonction de la direction de vent sont relativement rares dans la littérature et souvent liées à un site de proximité industrielle (Cetin, 2003; Roemer, 1999). L'application de cette méthode dans des contextes identiques confirme l'intérêt de ce type d'analyse.

De plus, les travaux réalisés sur les sources (inventaire, localisation et profils) pourront être confrontés aux roses de pollution. Les différents composés montrant une hausse des teneurs pour une direction de vent précise seront comparés à la composition des profils des sources situées dans cette direction. Ainsi nous pourrons comparer les teneurs en COV correspondant à une direction de vent aux profils de sources établis ; et suivant la cohérence, montrer le poids des composés sur les teneurs mesurées au site récepteur, suivant leur fraction massique dans les profils des sources.

### **3.1. Représentation graphique**

Pour chacun des composés une rose de pollution a été établie (annexe IV.5). Pour les trente-six directions de vents  $d$  représentées, la moyenne des teneurs horaires du composé considéré est calculée pour les directions de vents de  $d-5^\circ$  à  $d+4^\circ$ , toutes les concentrations sont exprimées en ppbv .

De la même façon que pour l'étude des séries temporelles, les composés mettant en évidence des comportements analogues seront regroupés pour faciliter l'interprétation. L'analyse de ces roses de pollution a permis de distinguer deux types de comportement : les composés présentant une rose de pollution relativement uniforme avec de légères hausses des teneurs pour certaines directions de vent et les composés dont la rose des vents est plus contrastée avec de fortes hausses des teneurs pour des directions de vent très précises.

### **3.2. Composés caractérisés par une rose de pollution uniforme**

#### **3.2.1. Le groupe de composés illustré par l'acétylène, le o-xylène, et le 1,3,5-triméthylbenzène**

Ce premier groupe de composés présente une rose de pollution relativement uniforme avec des élévations des teneurs pour les directions de vent comprises entre  $120^\circ$  et  $140^\circ$  et pour la direction de  $70^\circ$  (figure IV.10).

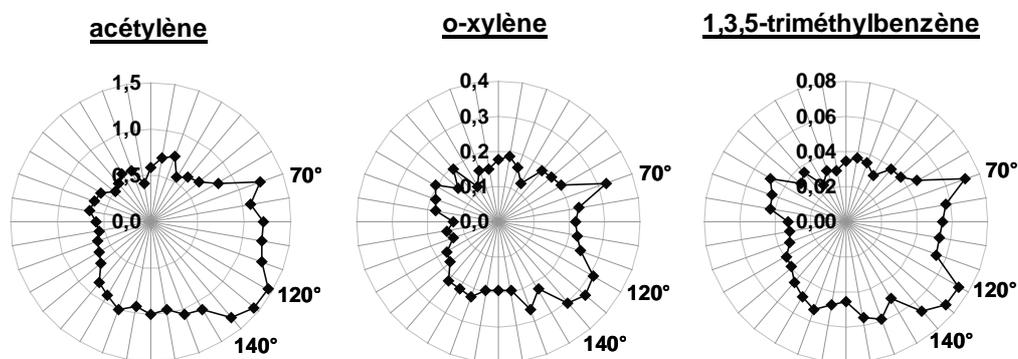
Il est constitué des composés suivants : acétylène, éthylbenzène, xylènes, toluène, 2,3,4-triméthylpentane, éthyltoluènes et triméthylbenzènes.

Etant donné l'inventaire des sources que nous avons réalisé (II.2), ces directions de vent correspondent à des sources urbaines largement dominées par les émissions du transport

routier : la N1 et la ville de Dunkerque (70°), la N225 (120°-140°), et aussi à une source industrielle, l'émetteur 3 spécialisé dans le traitement de surface (130°).

De nombreux composés de ce groupe s'avèrent être des composés largement présents dans les échappements automobiles, en effet certains affichent de fortes fractions massiques dans le profil associé à cette source : le toluène (13,3 %), m+p-xylènes (7,8 %), l'acétylène (5,4 %), 1,2,4-triméthylbenzène (4,4 %), o-xylène (3,1 %), l'éthylbenzène (2,7 %), 1,3-éthyltoluène (2,3 %), 1,4-éthyltoluène (1,0 %), 1,3,5-triméthylbenzène (1,0 %) et 1,2,3-triméthylbenzène (0,8 %). Ceci permet d'expliquer les augmentations des teneurs pour les directions de vent correspondant à des sources "échappements automobiles". Dans la poursuite de l'étude, une attention particulière sera portée aux autres composés présentant de forts pourcentages dans ce profil et n'apparaissant pas dans ce groupe : l'éthylène (13,5 %), l'isopentane (6,7 %), le pentane (1,5 %), le 1,3-butadiène (2,1 %), le 2,2-diméthylbutane (4,3 %) et le benzène (5,7 %).

Ce premier groupe de COV proviendrait donc essentiellement de la source "échappements automobiles". Cependant il est à noter que ces composés présentent aussi une légère hausse des teneurs pour les directions de vent de 290° à 320° et pourraient donc avoir une faible contribution des sources industrielles à leurs teneurs ambiantes.

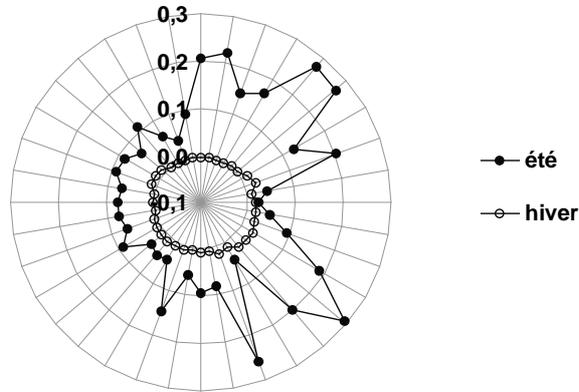


**Figure IV.10 : Rose de pollution de l'acétylène, de l'o-xylène et du 1,3,5-triméthylbenzène**

### 3.2.2. L'isoprène

La comparaison de la rose de pollution de l'isoprène en été et en hiver a permis de montrer que les teneurs sont largement supérieures en été (figure IV.11). Ainsi la source biogénique contrôle les fortes teneurs de l'isoprène et donc l'allure de la rose de pollution. Les pointes de

la rose de pollution de l'isoprène entre le nord et l'est correspondent à des sources biogéniques très locales, dans l'enceinte même du groupe scolaire où le site récepteur est implanté. La hausse des teneurs au sud est coïncide quant à elle avec un espace vert de la commune.



**Figure IV.11 : Rose de pollution de l'isoprène**  
(l'échelle des teneurs va de - 0,1 à 0,3 ppb afin d'apprécier correctement les teneurs hivernales)

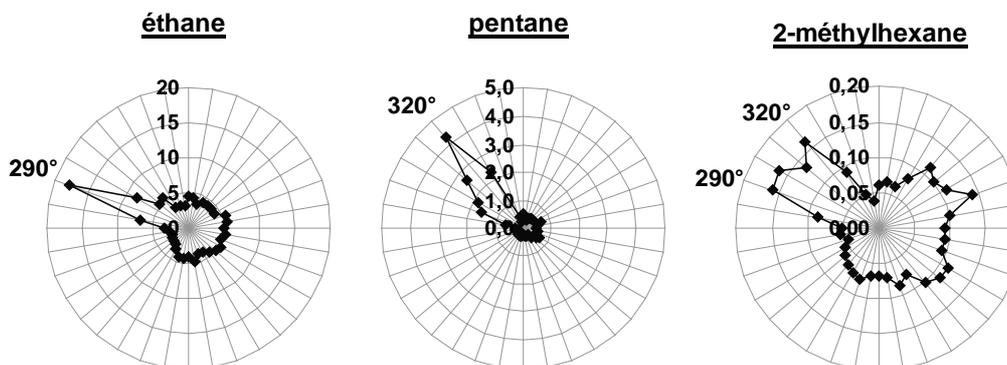
### **3.3. Composés caractérisés par une rose de pollution contrastée**

L'ensemble des autres composés présente une rose de pollution plus contrastée et montre une forte hausse des teneurs dans le secteur de vent 290°-320°. Cette observation concorde avec l'inventaire et la localisation des sources de COV qui ont été préalablement conduits puisqu'ils avaient révélé la présence d'importants émetteurs, en terme de tonnage, dans ce secteur de vent. Néanmoins, plusieurs groupes peuvent être établis compte tenu de la direction de vent dans laquelle les différents composés montrent une augmentation des teneurs.

Il est à noter que dans ce paragraphe une autre démarche, que celle employée lors de l'étude des séries temporelles, sera adoptée pour la classification des composés en groupe. Dans le cas de cette analyse, les composés pourront appartenir à plusieurs groupes, chacun de ces groupes étant défini par une direction de vent pour laquelle le composé montre une hausse des teneurs. L'appartenance à un groupe ne sera donc pas exclusive. En effet, le but de ce chapitre est l'identification des sources, donc chaque groupe de composés sera confronté à l'inventaire et à la localisation des sources déjà établis. Une fois les sources potentielles identifiées, du point de vue géographique, la composition du groupe sera confrontée aux profils de ces sources, apportant ainsi une information complémentaire quant à l'identification des sources.

### 3.3.1. Les composés présentant une hausse des teneurs pour le secteur 290°-320°

A l'exception du groupe de composés présentant une rose de pollution uniforme, déjà cité, de l'isoprène, du styrène et du décane, tous les composés mesurés présentent une forte hausse des teneurs pour le secteur de vent 290°-320° (figure IV.12).



**Figure IV.12 : Roses de pollution de l'éthane, du pentane et du 2-méthylhexane**

L'implantation des sources industrielles montre que les vents provenant de ce secteur amènent au site récepteur les émissions de trois des quatre plus importants émetteurs de COV recensés (émetteurs 1, 2 et 4). La corrélation entre les mesures au site récepteur et l'inventaire des sources semblent donc être prouvée.

Cependant, au sein de ce large groupe de composés quelques distinctions peuvent être remarquées. D'une part du point de vue de la direction de vent pour laquelle est observée la moyenne maximale et d'autre part du point de vue de l'intensité de la hausse des teneurs pour la direction concernée.

#### **3.3.1.1. Distinction du point de vue de la direction de vent de la teneur maximale**

Pour certains composés, la direction de vent montrant la moyenne maximale est très précise. En effet, l'éthane, le propane, le T2-butène, le C2-butène, les méthylbutènes, les pentènes et l'isobutène présentent une pointe dans la variation de leurs teneurs avec la direction de vent à 290°. Ces composés pourraient donc être émis par les émetteurs 1 et/ou 2 (hydrocarbures, pétrole), tous deux localisés sur une zone compatible avec la direction de vent 290°. Le pentane montre quant à lui une moyenne maximale pour la direction 320°. Les autres composés montrent des teneurs supérieures aux teneurs de fond pour toutes les directions de vent entre 290° et 320°. Ces derniers seraient donc émis par les trois émetteurs de cette zone.

Les composés de ce groupe ont donc tous une origine industrielle provenant des émetteurs 1, 2 et 4. Pourtant, tous ne figurent pas parmi les composés majoritaires des profils associés à ces sources et présentent tout de même cette augmentation des teneurs pour les vents provenant de cette zone industrielle. Des hypothèses pour interpréter ces phénomènes seront amenées au paragraphe suivant.

### **3.3.1.2. Distinction du point de vue de l'intensité de la hausse des teneurs**

Alors que certains composés présentent des hausses des teneurs relativement modérées, d'autres montrent des variations beaucoup plus intenses.

L'éthane, avec une teneur habituellement constante d'environ 5 ppb, présente une teneur moyenne pour la direction de vent 290° de plus de 15 ppb, 18 ppb exactement. Dans le cas du pentane, la moyenne maximale pour une direction de vent est de plus de 4 ppb (320°) alors que les teneurs pour les autres directions avoisinent 0,6 ppb. Le 1-butène, avec des teneurs allant de 0,4 ppb à 0,6 ppb, montre une teneur maximale moyenne de 2 ppb pour la direction de vent de 300°.

Les émetteurs 1 (craquage d'hydrocarbures), 2 (raffinage de pétrole) et 4 (stockage d'hydrocarbures) correspondent aux directions de vent 290°-320°. L'examen de nos trois profils de sources montre que les composés largement majoritaires pour l'ensemble de ces trois émetteurs sont : l'éthane, l'éthylène, le propane, le propène, le 1-butène, le butane, le pentane et l'isopentane. Ceci explique les roses de pollution très contrastées observées pour ces composés, largement présents dans les sources industrielles situées au nord-ouest du site.

A l'inverse, des composés comme les méthylhexanes présentent des roses de pollution beaucoup moins contrastées, avec des teneurs de fond de 0,10 ppb contre 0,15 ppb pour les teneurs maximales dans le cas de 2-méthylhexane et respectivement 0,15 ppb contre 0,20 ppb pour le 3-méthylhexane. En ce qui concerne les méthylhexanes, le profil "stockage d'hydrocarbures" présente des pourcentages massiques de 0,6 % et 0,7 % pour le 2-méthylhexane et le 3-méthylhexane respectivement, contre 1,1 % et 1,2 % pour le profil "raffinage de pétrole". Bien que faibles, ces pourcentages associés à des teneurs de fond très basses pourraient suffire à expliquer la légère hausse des teneurs mesurées pour cette direction de vent.

Dans le but de confirmer cette supposition, un calcul sur les teneurs relatives a été conduit. Nous nous sommes placés dans le cas des pointes à 320°, car celles-ci, étant donné la localisation des sources peuvent être majoritairement attribuées au seul émetteur 4 (stockage d'hydrocarbures). Compte tenu de la faible distance entre l'émetteur potentiel et le site

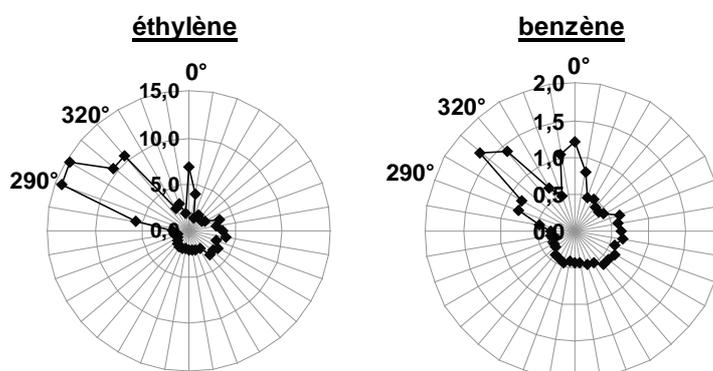
récepteur (environ 3 km), la déplétion des composés liée à leur réactivité photochimique peut être raisonnablement négligée et par conséquent l'ensemble des composés issus d'une même source sera affecté du même facteur de dilution au site récepteur et à la source. Dans le profil associé à cette source, le pentane affiche une fraction massique de 16,8 % et le 2-méthylhexane 0,6 %, soit un rapport de 28. Pour la direction de vent de 320°, la teneur moyenne en pentane est de 4,3 ppb, soit  $12,9 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , donc en respectant le rapport de 28 entre les deux espèces, la source de COV constituée par l'émetteur 4 pourrait expliquer des teneurs de  $0,46 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  en 2-méthylhexane, soit 0,11 ppb. Or, les mesures montrent une teneur moyenne en 2-méthylhexane dans cette direction de 0,16 ppb. Cette estimation approximative et rapide permet de montrer l'impact que peut avoir un composé avec une faible fraction massique sur les teneurs mesurées au site récepteur. En effet, l'intensité de la source est telle que même les composés les plus minoritaires dans le profil enregistrent des hausses des teneurs ambiantes au site récepteur.

Pour conclure, l'ensemble des composés de ce groupe a une origine industrielle, ceci n'excluant en aucun cas un ou plusieurs autres types de sources pour ces composés.

### 3.3.2. Les composés présentant une hausse des teneurs au nord (0°)

Le benzène, l'éthylène, le propène et 1-butène sont les quatre composés d'un groupe présentant une augmentation des teneurs pour le secteur de vent 0° (figure IV.13).

L'émetteur 5, exerçant dans le domaine de la métallurgie, est situé au nord du site récepteur et présente dans son profil d'émission le benzène (15,8 %), l'éthylène (14,9 %) et le propène (3,6 %) parmi ses dix composés majoritaires. Diverses questions peuvent alors se poser.



**Figure IV.13 : Roses de pollution de l'éthylène et du benzène**

Tout d'abord, pour quelles raisons des composés majoritaires de ce profil, tels que l'éthane et le toluène, ne présentent pas de hausse des teneurs dans cette direction de vent ? Le calcul basé sur les teneurs relatives et présenté au paragraphe précédent a donc été conduit à nouveau. Si le benzène est pris comme référence, l'émetteur 5 pourrait être responsable au niveau du site récepteur de teneurs de 3,2 ppb en éthane et de 0,5 ppb en toluène. Or ces deux composés présentent des teneurs de fond supérieures à ces valeurs (respectivement 5 et 1 ppb), ceci peut expliquer que les hausses des teneurs à 0° ne soient pas sensiblement perceptibles.

Ensuite, un second problème peut être posé : la forte hausse des teneurs en 1-butène et en propène en comparaison à leur faible pourcentage massique dans le profil d'émission. En utilisant à nouveau le raisonnement précédent, les émissions de l'émetteur 5 n'expliquent pas ces teneurs mesurées pour la direction de vent 0° : la seule présence de cette source ne peut expliquer que des teneurs de 0,05 ppb en 1-butène et 0,5 ppb en propène, alors que les teneurs ambiantes mesurées sont respectivement de 0,4 et 2 ppb. Par conséquent, soit une source n'a pas été localisée, soit notre profil présente des imperfections pour les composés aux pourcentages massiques plus faibles.

Les composés de ce groupe ont donc une source industrielle située au nord du site récepteur : l'émetteur 5 (métallurgie).

### 3.3.3. Les composés présentant une hausse des teneurs pour la direction de vent 40°-50°

De très nombreux composés, et notamment les alcanes, sont concernés par l'augmentation des teneurs dans ce secteur de vent (40°-50°) : propane, hexane, heptane, octane, nonane, décane, cyclohexane, méthylcyclohexane, méthylhexanes, méthylpentanes, 2-méthylheptane, 1-hexène et trichloroéthylène (figure IV.14). Cette direction de vent correspond à deux émetteurs industriels, les émetteurs 6 et 8, respectivement une zone de stockage d'hydrocarbures et une raffinerie de lubrifiants avec une zone de stockage pour les lubrifiants. Ainsi trois profils de sources sont concernés et il est difficile de conduire dans ce cas le calcul sur les teneurs relatives. Néanmoins la plupart des composés de ce groupe sont présents dans les composés majoritaires de ces trois profils. En ce qui concerne les autres composés, et particulièrement les alcanes linéaires lourds (de C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub>), l'augmentation de leurs teneurs dans cette direction se justifie par le fait que le profil stockage de lubrifiants est celui pour

lequel ils présentent la plus forte fraction massique : heptane (6,6 %), octane (4,6 %), nonane (2,8 %) et décane (1,7 %).

Cependant des composés tels que le butane, le pentane et l'isopentane, présents dans les trois profils ne présentent pas de hausse des teneurs dans cette direction. L'hypothèse suivante peut alors être formulée : l'intensité de la source n'est pas suffisante pour masquer des teneurs de fond, plus élevées que pour des composés comme les alcanes linéaires de C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub>.

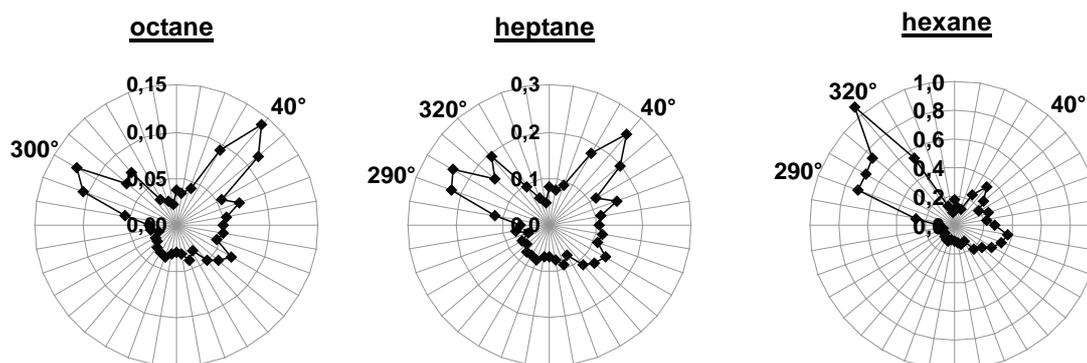


Figure IV.14 : Roses de pollution de l'octane, de l'heptane et de l'hexane

### 3.3.4. Les composés présentant une hausse des teneurs pour la direction de vent 70°

Les hausses des teneurs enregistrées pour cette direction de vent sont plus modérées que dans les cas précédents, mais à l'exception du styrène, de l'éthane et du tétrachloroéthylène, tous les composés présentent, de manière plus ou moins marquée, cette hausse à 70° (figure IV.15). Les composés du tout premier groupe, auquel la source automobile avait été associée présentaient aussi une hausse dans cette direction. De plus l'axe de la route D940, menant de Grande-Synthe à Dunkerque et ensuite la N1, suivent exactement cette direction de 70°.

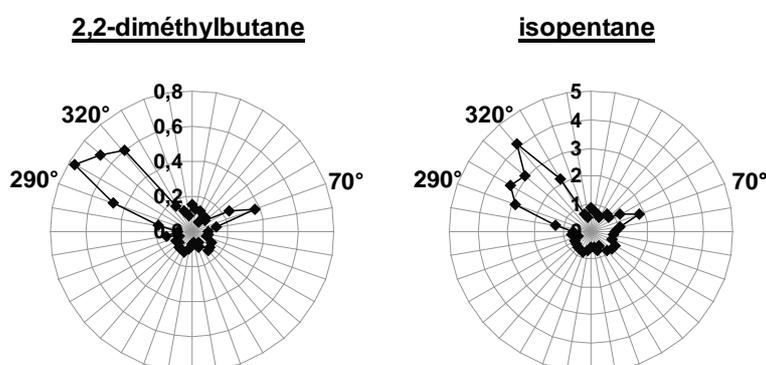


Figure IV.15 : Roses de pollution du 2,2-diméthylbutane et de l'isopentane

Cependant, ce type d'analyse ne nous permet pas de savoir si, pour cette direction précise, la hausse des teneurs observée est imputable uniquement à une augmentation de la source trafic ou si des émissions liées à une source additionnelle ne se superposent pas aux émissions automobiles. D'autres types d'analyse seront mis en œuvre pour permettre de répondre à cette question.

Les analyses de type univarié correspondent à toutes les analyses du jeu de données ne faisant varier qu'un seul paramètre à la fois, c'est-à-dire l'heure de la journée, la saison, ou la direction du vent. Elles ont permis de mettre en évidence la source "échappements automobiles" au travers des profils journaliers de variation ainsi que l'influence des émissions industrielles au site récepteur par les roses de pollution. Par contre, il n'a pas été possible de mettre en évidence des sources urbaines telles que le chauffage ou l'utilisation de solvant.

L'analyse du jeu de données sera poursuivie par des analyses bivariées des données, notamment l'étude des variations de ratios de teneurs ambiantes (I.4.2.1). Ces dernières devront permettre de confirmer les premières observations faites et de mieux caractériser les sources additionnelles autres que la source "échappements automobiles" par l'utilisation d'un traceur de cette source.

#### **4. Etude des ratios de teneurs ambiantes**

Le but d'une étude des ratios de teneurs ambiantes est de mettre en évidence des sources additionnelles aux "échappements automobiles" en les comparant aux ratios à l'émission des gaz d'échappements. De plus, les ratios des teneurs en COV permettent de s'affranchir des phénomènes de dilution, dans l'hypothèse où le temps de transport sources-récepteur est suffisamment court pour rendre les différences de réactivité entre les composés mineures.

D'une part, la vitesse moyenne des vents au site récepteur a été calculée, elle est de  $4,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ . D'autre part, la distance entre les sources les plus importantes (en termes de quantité émise) et le site récepteur est d'environ 6 km. Dans ces conditions, le temps de trajet sources-récepteur à une vitesse de  $4,4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  est d'environ 23 minutes. En considérant le T2-pentène, le composé le plus réactif des composés mesurés (après l'isoprène qui n'a pas de sources industrielles), son temps de vie atmosphérique est d'environ 2,6 heures (tableau I.2) soit plus de 6 fois la

durée nécessaire pour parcourir la distance sources-récepteur définie précédemment à la vitesse moyenne du vent. Par conséquent, l'étude des ratios permettra dans notre cas de s'affranchir des phénomènes de dilution sans que l'influence des réactions photochimiques ne soit sensible.

La littérature rapporte plusieurs études sur l'évolution du ratio COV / acétylène (Roemer, 1999; Na, 2001; Borbon, 2003a). En effet, l'acétylène, très présent dans les émissions des échappements automobiles a une réactivité faible et convient donc bien comme traceur de ce type d'émissions. Nos analyses précédentes confirment qu'aucune autre source d'acétylène n'a pu être mise en évidence dans le cadre de nos mesures à Dunkerque. Ainsi le ratio COV / acétylène pourra être employé pour mettre en évidence la contribution de sources additionnelles aux émissions des gaz d'échappement automobiles.

En s'inspirant des travaux de Borbon *et al.* (2003a), les ratios de teneurs ambiantes seront comparés aux ratios à l'émission des échappements automobiles. Ces ratios à l'émission seront calculés à partir des facteurs d'émissions établis par Fontaine (2002) et présentés en annexe II.1, en tenant compte de la composition du parc automobile, comme dans le cas de l'établissement du profil de la source "échappements automobiles" (II.2.2.2).

*Remarque.* Afin d'être comparable aux données de Fontaine (2002), nos teneurs mesurées en ppbv ont été exprimées en  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ . Cette étude des ratios COV/acétylène s'est logiquement limitée aux composés mesurés par Fontaine.

#### **4.1. Le ratio à l'émission des gaz d'échappements automobiles**

Le calcul de ce ratio à l'échappement des émissions automobiles dépend du facteur d'émission (FE) du COV considéré pour la motorisation  $j$  considérée (en mg/km) et de la contribution (en pourcentage) de cette motorisation  $C_j$  au kilométrage annuel parcouru par l'ensemble des véhicules en 2002 (II.2.2.3 et tableau II.4).

$$\text{ratio} = \frac{\sum_j (FE_{\text{COV},j} \times C_j)}{\sum_j (FE_{\text{acétylène},j} \times C_j)}$$

L'incertitude sur ce ratio dépend des écarts types des FE ( $\sigma$ ) estimés par Fontaine (2002) lors de ces mesures. L'incertitude relative sur ce ratio s'exprime de la manière suivante :

$$\frac{\Delta ratio}{ratio} = \frac{\sum_j (\sigma_{FE_{COV,j}} \times C_j)}{\sum_j (FE_{COV,j} \times C_j)} + \frac{\sum_j (\sigma_{FE_{acétylène,j}} \times C_j)}{\sum_j (FE_{acétylène,j} \times C_j)}$$

Les résultats issus de ces calculs, ratio à l'émission, valeur minimale et maximale de ce ratio déduit de l'incertitude, pour chacun des composés sont exposés en annexe IV.6.

Cette étude comparative du ratio à l'émission des gaz d'échappement automobiles et du ratio des teneurs ambiantes sera conduite de 2 manières, d'abord en fonction de la direction du vent, puis en fonction de la saison.

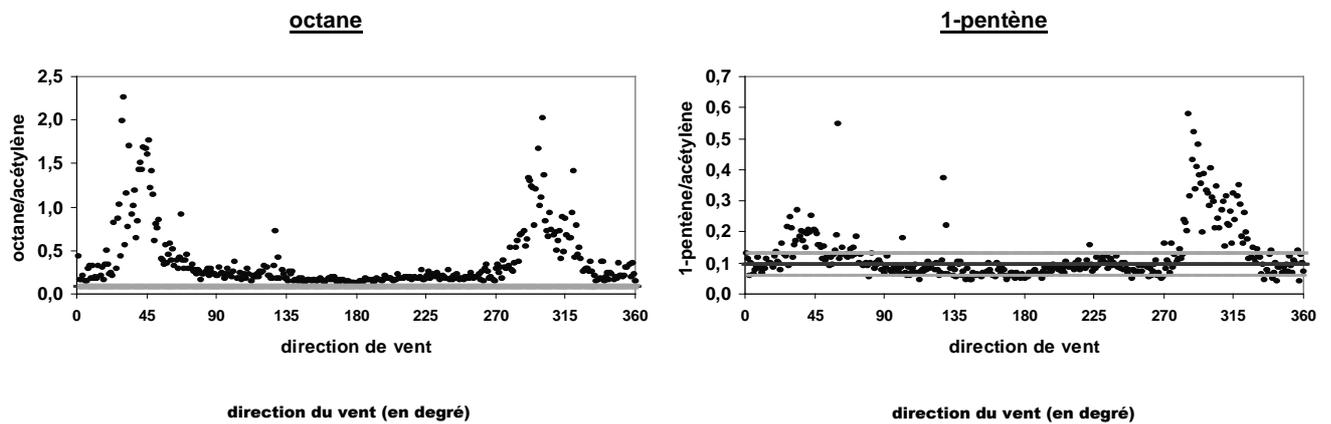
## **4.2. Evolution des ratios COV / acétylène avec la direction du vent**

Les moyennes des ratios COV / acétylène pour chaque direction de vent sont indiquées sur un graphique en fonction de la direction du vent, elles résultent donc de la moyenne de tous les ratios horaires calculés pour la direction de vent considérée, aussi bien estivaux qu'hivernaux. Ils sont comparés aux ratios à l'émission des gaz d'échappement automobiles sur le même graphique (trait horizontal noir pour la valeur du ratio et traits horizontaux gris pour les valeurs minimale et maximale). Les ratios de teneurs ambiantes apparaîtront comme des points sur les graphes. Lorsque ces derniers seront supérieurs aux ratios à l'émission des gaz d'échappement automobiles, alors une source additionnelle sera responsable de l'excès de COV enregistré et qui engendre la hausse du ratio COV / acétylène.

Les profils d'évolution des ratios avec la direction de vent de l'ensemble des composés sont présentés en annexe IV.7.

### **4.2.1. Mise en évidence des sources industrielles**

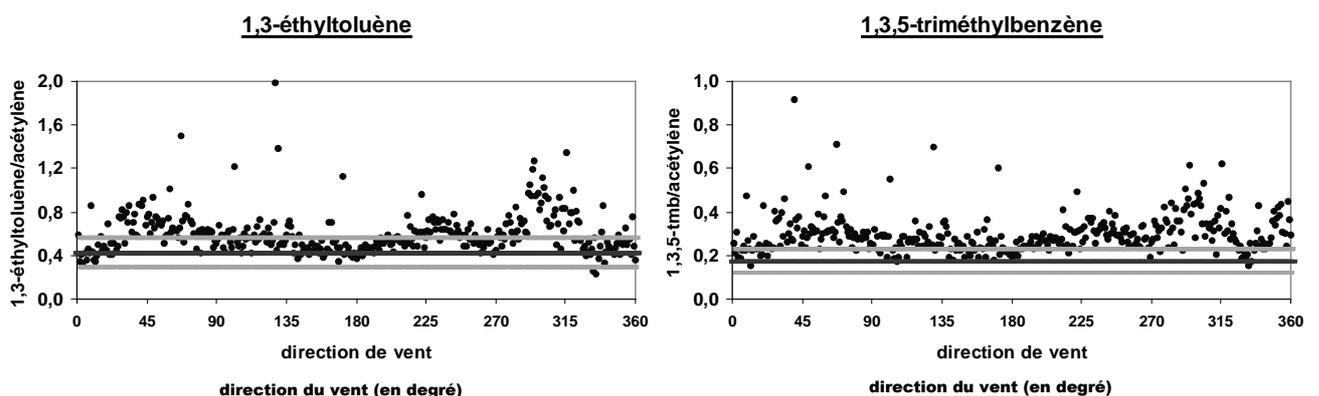
Les résultats de l'analyse des ratios COV / acétylène en fonction de la direction du vent démontrent les mêmes comportements que ceux révélés lors de l'analyse de l'évolution des teneurs avec la direction de vent, avec notamment des sources additionnelles aux échappements automobiles pour les directions 290°-320°, et 40-50° (figure IV.16).



**Figure IV.16 : Evolution avec la direction du vent des ratios octane/ acétylène et 1-pentène / acétylène**

#### 4.2.2. L'absence de sources industrielles pour certains composés

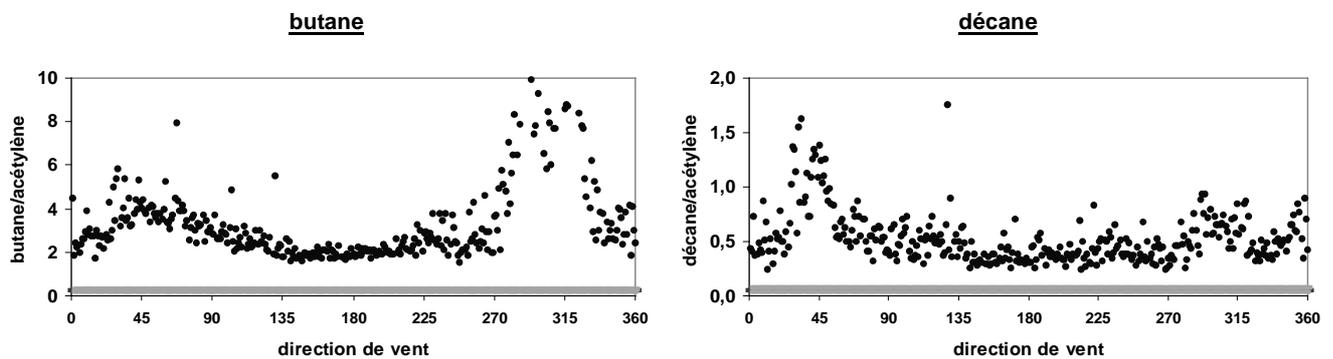
L'étude des roses de pollution n'avait pas révélé la contribution de sources industrielles aux teneurs en : acétylène, toluène, xylènes, éthylbenzène, éthyltoluènes, triméthylbenzènes. Dans le cadre de l'évolution de leur ratio avec la direction du vent, les ratios de teneurs ambiantes sont environ égaux aux ratios à l'émission des "échappements automobiles" (figure IV.17). Néanmoins, pour les directions 270°-315°, la dispersion des points devient plus forte et les ratios des teneurs plus élevés. De plus ces directions de vent concordent avec une très légère hausse des teneurs visible sur les roses de pollution (figure IV.10 et annexe IV.5). Etant donnée la localisation des sources industrielles et la nature des composés cités, cette faible élévation des ratios peut être affectée à une origine industrielle.



**Figure IV.17 : Evolution avec la direction du vent des ratios 1,3-éthyltoluène / acétylène et 1,3,5-triméthylbenzène / acétylène**

### 4.2.3. Les ratios de teneurs ambiantes supérieurs aux ratios à l'émission

Cette analyse montre que certains composés, des alcanes majoritairement, présentent des ratios de teneurs ambiantes très supérieurs au ratio à l'émission des échappements automobiles, quelle que soit la direction du vent (figure IV.18). Sa nature sera identifiée lors de l'analyse suivante qui renseignera son comportement saisonnier. Cette analyse met également en évidence une source additionnelle plus ou moins intense, ici en butane et en décane dans deux directions (40-50° et 280-320°), correspondant à l'influence industrielle.



**Figure IV.18: Evolution avec la direction de vent des ratios butane / acétylène et décane / acétylène**

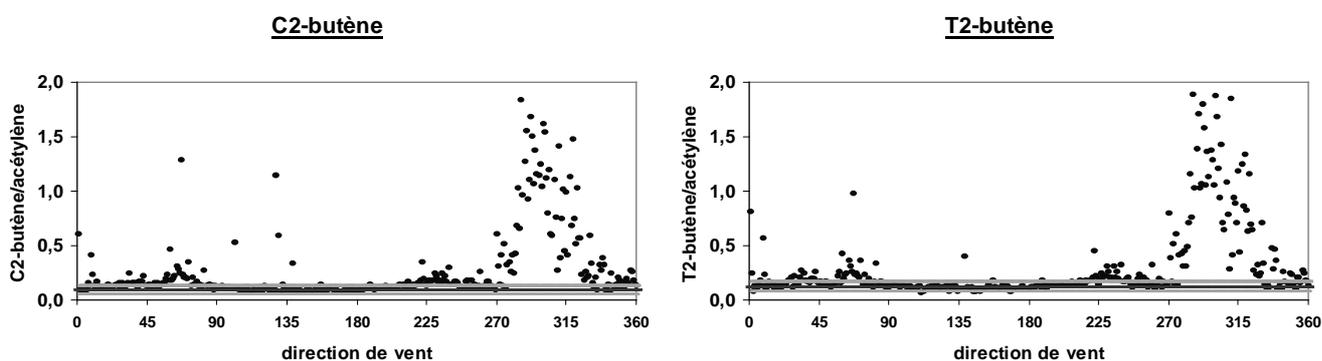
### 4.2.4. Les sources associées aux teneurs mesurées pour la direction de vent 70°

L'analyse des teneurs en fonction de la direction du vent (IV.3.3.4) avait permis d'évoquer une possible source additionnelle aux émissions des gaz d'échappement automobiles dans la direction de vent 70°. L'utilisation du ratio COV / acétylène est un outil approprié pour mettre en évidence une telle source.

Alors que l'examen des roses de pollution de tous les composés avait révélé cette hausse des teneurs pour des vents provenant de la direction 70°, l'examen visuel de tous les profils d'évolution du ratio avec la direction du vent montre que seuls les C2-butène, T2-butène et les pentènes sont concernés (figure IV.19). On peut noter que la rose de pollution de l'acétylène présentait aussi une légère hausse dans cette direction. Par conséquent, deux hypothèses peuvent être avancées. Cette hausse des ratios de teneurs peut donc être attribuée à une hausse des émissions car la direction de vent 70° correspond exactement à l'axe routier de la départementale D941 et de la nationale N 1 sur plus de 5 kilomètres. Mais dans ce cas, comment expliquer la hausse du ratio des butènes et pentènes, et aussi l'absence de hausse

pour la direction 120-140° correspondant elle aussi un axe routier. Une seconde hypothèse serait une source additionnelle aux échappements automobiles contenant une fraction massique en acétylène, en butènes et en pentènes. Cependant, l'inventaire des sources de COV et ensuite l'examen d'une carte au 1/25 000 de la région n'ont révélé la présence d'aucune installation de ce type.

Soulignons tout de même qu'il s'agit de teneurs assez faibles, environ 0,4 ppb à 70° alors que dans les directions de la zone industrielle (300-320°) les teneurs augmentent jusqu'à 2 ppb pour ces composés. L'incidence sur notre étude sera donc faible et par conséquent les investigations concernant ce point ne seront pas poursuivies.



**Figure IV.19 : Evolution avec la direction de vent des ratios C2-butène / acétylène et T2-butène / acétylène**

Cette première partie de l'analyse des ratios de teneurs ambiantes COV/acétylène a permis de corroborer tous les résultats obtenus jusqu'à présent. En ce qui concerne la hausse des ratios de teneurs à 70°, aucune certitude ne peut être avancée.

### **4.3. Evolution saisonnière des ratios COV / acétylène**

#### **4.3.1. Méthode graphique**

Comme dans le cas de l'évolution saisonnière des teneurs ambiantes, les moyennes journalières des ratios COV / acétylène ont été considérées et représentées sur un graphique en fonction du temps. Ensuite le ratio à l'émission COV / acétylène a été tracé sur ce même graphique (trait horizontal noir) ainsi que ses valeurs minimale et maximale (traits horizontaux gris).

L'examen visuel de ces graphiques va alors permettre de regrouper les composés ayant un comportement similaire vis-à-vis de l'évolution saisonnière de leurs ratios. Certains composés

présentent un mouvement saisonnier alors que d'autres présentent des ratios pratiquement constants au cours de l'année. Ensuite une autre distinction peut être faite entre des composés ayant des ratios de teneurs ambiantes tous supérieurs au maximum du ratio à l'émission et les composés ayant une partie de leurs ratios de teneurs ambiantes comprise entre la valeur maximale et minimale du ratio à l'émission.

Les profils d'évolution saisonnière du ratio COV / acétylène pour chacun des composés sont présentés en annexe IV.8.

**Remarque.** Il s'agit des moyennes journalières des ratios horaires calculés à partir des mesures horaires de COV, et non pas de ratios de teneurs moyennes journalières.

#### 4.3.2. Le groupe de composés illustré par le 1,2,4-triméthylbenzène et l'isoprène

Les composés de ce groupe présentent une variation saisonnière avec des ratios de teneurs ambiantes estivaux plus élevés que ceux rencontrés aux autres périodes de l'année. Ce ratio présente des valeurs nettement plus importantes d'avril à septembre (figure IV.20). Les pentènes, l'isopentane, le toluène, l'éthylbenzène, les xylènes, les éthyltoluènes et les triméthylbenzènes composent ce groupe. L'isoprène peut lui aussi être intégré à ce groupe avec un mouvement saisonnier (forts ratios estivaux) bien plus marqué que les autres composés de ce groupe.

Les ratios de teneurs ambiantes en hiver sont compris entre la valeur maximale et la valeur minimale du ratio à l'émission alors que les teneurs estivales sont plus élevées. Les teneurs hivernales en ces composés auraient donc comme source largement prépondérante les gaz d'échappement automobiles. Quant aux augmentations estivales du ratio, elles proviennent d'une source additionnelle estivale.

La source additionnelle estivale peut être générée par des émissions évaporatives largement influencées par l'augmentation de température au cours de l'été. L'évaporation des carburants et des solvants pourrait être la source additionnelle estivale responsable des variations saisonnières du ratio pour ce groupe de composés.

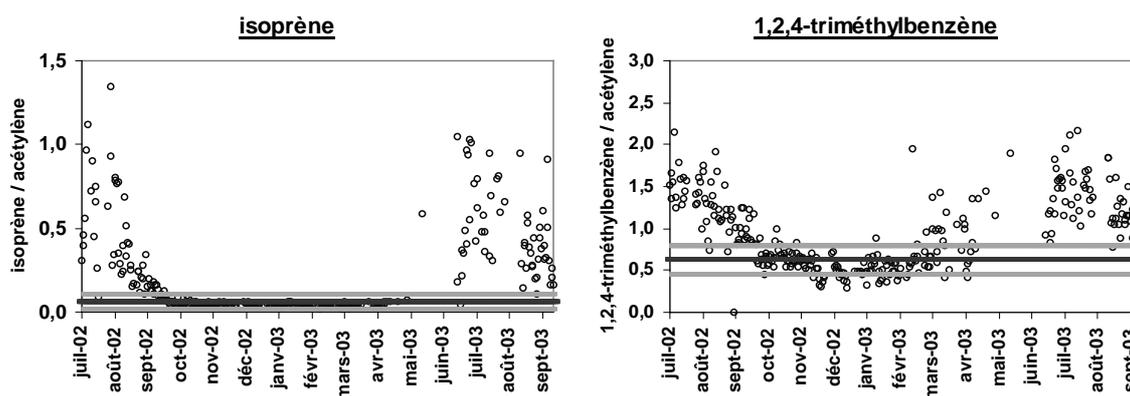
Les données sur les évaporations des carburants (Hellen, 2003; Scheff, 1993 et 1996; Fujita, 1995; Harley, 1992; Duffy, 1999) montrent des fractions massiques assez élevées quelles que soient les études pour les composés tels que le butane, l'isobutane, le pentane et l'isopentane (tableau II.7). Seul l'isopentane appartient à notre groupe de composés et peut donc justifier son profil par les évaporations de carburants. Quant aux trois autres composés cités comme

majoritaires dans les évaporations d'essence, ils devraient dans la suite de l'analyse, même s'ils appartiennent à un autre groupe, apparaître avec un mouvement saisonnier.

Les pentènes, pour lesquels l'ampleur du mouvement saisonnier est plus faible sont présents dans le profil "évaporation carburant" mais avec des fractions massiques faibles : 1,83 % pour le 1-pentène, 1,31 % pour le T2-pentène et 0,74 % pour le C2-pentène.

Les composés aromatiques, quant à eux sont présents dans le profil relatif aux émissions de solvants (Lawrimore, 1997, Fujita, 1995 et 2001; Scheff 1993 et 1996), elles aussi très sensibles aux variations de température et pouvant donc expliquer ce phénomène saisonnier. Dans le profil établi dans cette étude pour caractériser la source "usage de solvants", les fractions massiques attribuées aux composés aromatiques retrouvés dans ce groupe sont : toluène (31,7%), éthylbenzène (2,85%), m+p xylène (6,96%), o-xylène (4,62%), 1,3-éthyltoluène (0%), 1,4-éthyltoluène (2,26%), 1,3,5-triméthylbenzène (1,38%), 1,2,4-triméthylbenzène (3,71) et 1,2,3-triméthylbenzène (0%). De plus, la plupart d'entre eux sont présents dans les dix composés majoritaires retenus pour ce profil (tableau II.10). Quant au 1,3-éthyltoluène et au 1,2,3-triméthylbenzène, leur fraction massique nulle dans le profil usage de solvants pourrait être attribuée au manque de données car peu d'études ont quantifié ces composés.

Dans le cas de l'isoprène, les augmentations estivales sont dues à la prise d'importance de la source biogénique du composé fortement liée aux températures et à l'insolation, et absente tout au long de l'hiver.

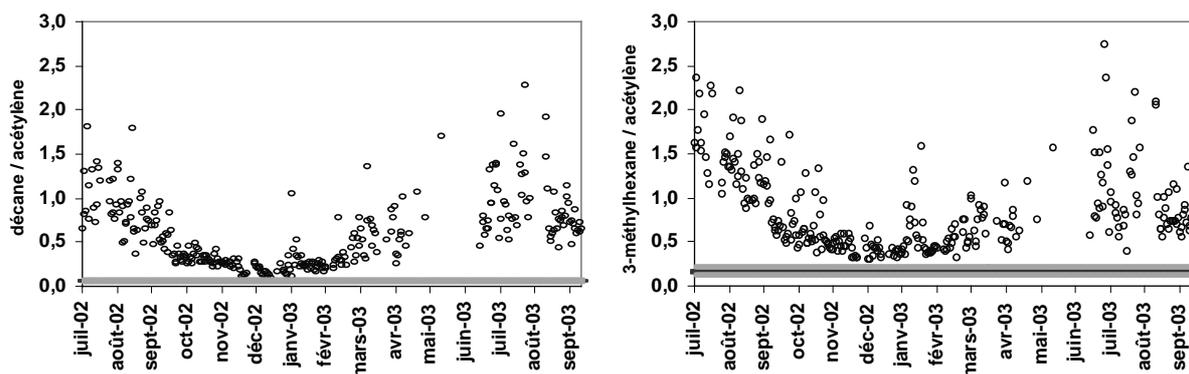


**Figure IV.20 : Evolution temporelle des ratios isoprène / acétylène et 1,2,4-triméthylbenzène / acétylène**

### 4.3.3. Le groupe de composés illustré par le décane et le 3-méthylhexane

Dans ce groupe aussi, les composés présentent une variation saisonnière avec des ratios de teneurs ambiantes au printemps et en été plus élevés que ceux rencontrés en automne et en hiver. Ce ratio présente des valeurs minimales d'environ octobre à mars (figure IV.21). Ce groupe est constitué de plusieurs alcanes : 2,3-diméthylbutane, méthylhexanes, heptane, octane, décane, et un alcène, le 1-hexène.

La distinction avec le groupe précédent se fait sur la base des ratios de teneurs ambiantes hivernaux, qui, dans le cas de ces composés, sont supérieurs (plus ou moins suivant le composé) au ratio à l'émission des échappements automobiles que nous avons précédemment déterminé. De manière comparable, les ratios estivaux sont supérieurs aux ratios hivernaux, ces profils saisonniers démontrent la présence d'autres sources que les "échappements automobiles".



**Figure IV.21 : Evolution temporelle des ratios 3-méthylhexane / acétylène et décane / acétylène**

Deux types de sources additionnelles peuvent donc être pressentis pour participer aux teneurs ambiantes mesurées pour ces composés et justifier l'allure de ces profils de ratios de teneurs ambiantes. Une première source constante tout au long de l'année et une deuxième, de type évaporative prenant de l'importance en été.

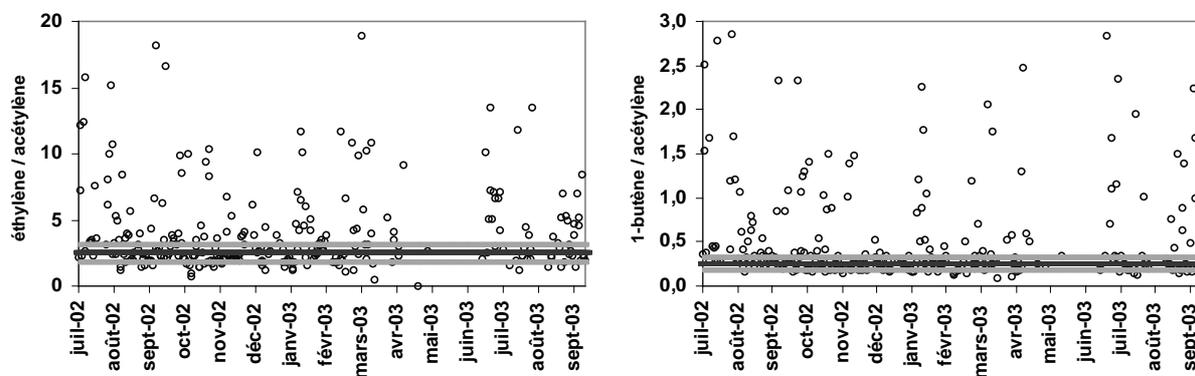
Un groupe de composés (dont l'octane et l'heptane) avaient fait l'objet de ces mêmes observations lors de l'analyse des jeux des données recueillis sur l'agglomération lilloise (Borbon, 2002). Plusieurs hypothèses avaient alors été émises, notamment l'évaporation significative des carburants en hiver, plus particulièrement les pertes en croisière et les pertes moteur à chaud. Ces composés rentrent également dans la fraction dite imbrûlée des émissions de gaz d'échappements. La seconde hypothèse concernait la représentativité du

profil "échappements automobiles", celle-ci pourra être confirmée par d'autres analyses statistiques telles que les régressions linéaires qui nous permettrons d'atteindre, par une autre voie, ce ratio représentatif des émissions automobiles.

#### 4.3.4. Le groupe de composés illustré par le 1-butène et éthylène

A l'inverse des deux groupes précédents les composés de ce groupe ne présentent aucune variation saisonnière du ratio de teneurs ambiantes. Par contre, tout comme le premier groupe, une partie des ratios de teneurs ambiantes est comprise entre le minimum et le maximum du ratio à l'échappement. L'autre partie des mesures conduisant à des ratios de teneurs ambiantes supérieurs au ratio à l'échappement, sans qu'aucun lien avec la saison ne puisse être fait (figure IV.22). Ce groupe est composé de cinq alcènes : éthylène, propène, C2-butène, T2-butène et 1-butène.

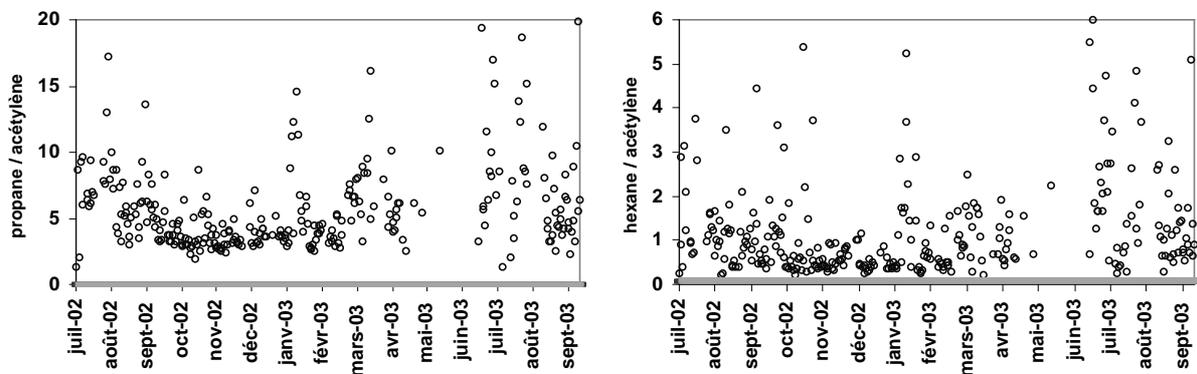
Les ratios supérieurs au ratio à l'échappement sont donc engendrés par une source additionnelle ne présentant aucune variation saisonnière. Une ou plusieurs sources industrielles pourraient permettre d'expliquer un tel profil de variation des ratios de teneurs ambiantes. En effet, ces cinq composés avaient présenté des roses de pollution contrastées révélatrices de sources industrielles. Dans le cadre de cette hypothèse, l'interprétation de l'allure du profil est aisée : lorsque que le vent entraîne les émissions industrielles vers le site récepteur il apparaît une source supplémentaire en éthylène, propène et butènes, d'où l'augmentation du ratio COV / acétylène, dans les autres cas, les ratios des teneurs ambiantes sont compris entre le minimum et le maximum du ratio à l'émission, la seule source semble alors provenir du trafic routier.



**Figure IV.22 : Evolution temporelle des ratios éthylène / acétylène et 1-butène / acétylène**

#### 4.3.5. Le groupe de composés illustré par le propane et l'hexane

Ce groupe contient de nombreux alcanes : éthane, propane, butane, isobutane, pentane, hexane, méthylcyclohexane, méthylpentanes, isooctane et un composé aromatique, le benzène, pour lequel le phénomène est moins sensible. Tout comme le groupe précédent, aucune variation saisonnière du ratio COV/acétylène des teneurs ambiantes n'est observée pour ces composés. La différence entre les deux groupes provient du fait que dans ce groupe, les ratios de teneurs ambiantes sont largement supérieurs au maximum du ratio à l'émission établi (figure IV.23).



**Figure IV.23 : Evolution temporelle des ratios propane / acétylène et hexane / acétylène**

Cette évolution du ratio des teneurs ambiantes, avec des augmentations brusques et intenses non reliées à des phénomènes saisonniers peuvent être attribuées, comme dans le cas précédent, à la contribution d'une ou plusieurs sources industrielles. D'ailleurs, l'ensemble de ces composés avait présenté une rose de pollution contrastée, révélatrice d'une origine industrielle. Dans ce cas aussi les deux types d'analyses se rejoignent.

En ce qui concerne l'écart entre les ratios de teneurs ambiantes les plus faibles et le ratio à l'émission des échappements automobiles, il implique la présence d'une source additionnelle plus ou moins présente tout au long de l'année. Les fuites de gaz naturel ont déjà été évoquées et peuvent facilement expliquer cet écart pour les composés suivants (d'après le profil établi par le NAEI, tableau II.8) : éthane (65,0 %), propane (21,3 %), butane (4,7%), pentane (1,7 %). Ce sont d'ailleurs ces composés qui présentent l'écart entre les ratios de teneurs ambiantes et le ratio à l'émission le plus élevé. Pour les autres composés, à l'exception de l'isooctane et du méthylcyclohexane (les données sont manquantes), ils sont tous présents

dans ce profil avec des fractions massiques plus faibles, qui pourraient permettre d'expliquer cet écart entre les ratios de teneurs ambiantes et la valeur maximale du ratio à l'émission.

Enfin, se retrouvent dans ce groupe les composés très présents dans l'émission par évaporation des carburants (butane, isobutane et pentane) et qui, par conséquent, devraient présenter une variation saisonnière du ratio (§ 4.3.2). L'exploration visuelle des graphiques ne permet pas d'identifier clairement cette variation, certainement présente mais masquée par des ratios élevés du fait de la présence de sources industrielles. Sur ces graphiques, les ratios des teneurs ambiantes élevés sont attribués aux sources industrielles qui s'additionnent aux émissions automobiles et aux fuites de gaz naturel. Leur fréquence est corrélée aux directions de vent provenant du secteur industriel. Quant aux ratios de teneurs ambiantes faibles, ils résultent de l'addition des émissions de gaz d'échappement automobiles aux fuites de gaz naturel. Cependant ces ratios de teneurs ambiantes faibles sont quasiment absents en période estivale, or la direction de vent en été ne se limite pas aux vents provenant de la zone industrielle. Par conséquent en été une autre source urbaine apparaît, et s'additionne aux autres pour engendrer des ratios de teneurs ambiantes élevés même pour des vents provenant de la zone urbaine. Cette source correspondrait donc à l'évaporation d'essence dont nous cherchions à mettre en évidence la présence.

L'analyse des ratios COV / acétylène comparés au ratio à l'émission des échappements automobiles a mis en évidence la présence de sources urbaines de COV autres que les échappements automobiles : les fuites de gaz naturel, l'évaporation d'essence, l'évaporation de solvants. En ce qui concerne la présence ou l'absence de sources industrielles pour un composé donné, les différents types d'analyses se corroborent.

La poursuite de la caractérisation des sources de COV dans le Dunkerquois s'est orientée vers les "diagrammes de dispersion" (traduction française du terme "scatter plot" employé par Derwent (2000)). S'inspirant des travaux de Derwent (2000), ce type d'analyse permet de mettre en évidence les sources communes à deux composés. Ce type d'analyse devrait donc, au travers du tracé d'un diagramme des teneurs en COV en fonction des teneurs en un composé traceur, confirmer la simple ou la double origine (industrielle et urbaine) de paires de composés.

## 5. Les "diagrammes de dispersion"

Le "diagramme de dispersion" consiste en l'établissement du tracé des concentrations simultanées d'un composé en fonction d'un composé traceur. L'acétylène, pour les mêmes raisons que celles évoquées lors de l'étude des ratios (§ 4), sera employé comme traceur des émissions automobiles. Ensuite la forme du nuage de points pourra nous renseigner sur la ou les origines communes de la paire de composés (Derwent, 2000)

Les diagrammes de dispersion de tous les composés sont présentés en annexe IV.9.

### 5.1. Les composés illustrés par le comportement du toluène : nuage de points uniforme

Le tracé des teneurs en toluène en fonction de celles en acétylène (plus de 6 000 données), présente un seul nuage de points uniforme avec un coefficient de corrélation de 0,794 (figure IV.24). La majorité des composés ayant précédemment révélé une rose de pollution uniforme (IV.3.1), montre un comportement similaire à celui du toluène, un seul nuage de points uniforme avec un coefficient de corrélation environ égal à 0,7 ou supérieur (tableau IV.2).

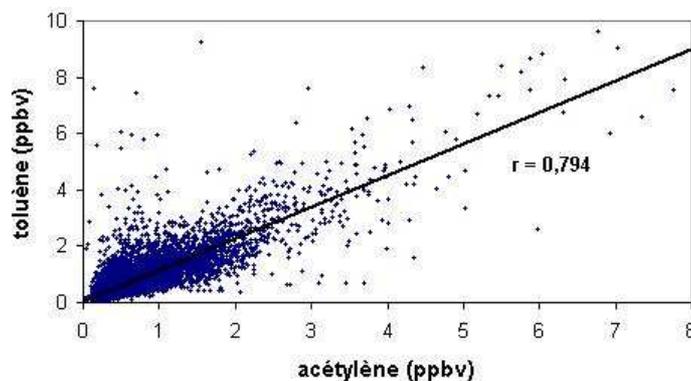


Figure IV.24 : Diagramme de dispersion du toluène en fonction de l'acétylène

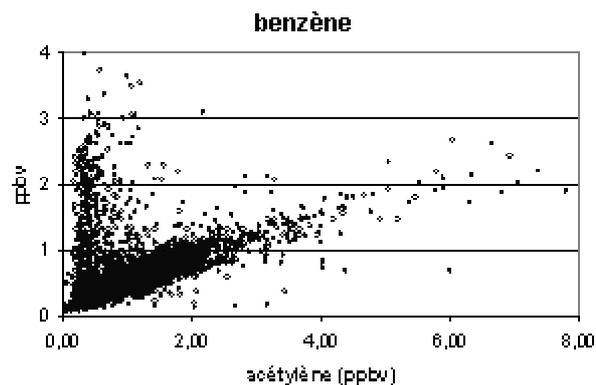
Tableau IV.2 : Coefficients de corrélation pour la série de points COV en fonction de l'acétylène (pour les composés ayant montré une rose de pollution uniforme)

	r coefficient de corrélation
2,3,4-triméthylpentane	0,797
toluène	0,794
éthylbenzène	0,830
m+p xylène	0,810
o-xylène	0,829
1,3-éthyltoluène	0,777
1,4-éthyltoluène	0,520
1,3,5-triméthylbenzène	0,678
1,2,4-triméthylbenzène	0,750
1,2,3-triméthylbenzène	0,445

En s'inspirant des conclusions de Derwent (2000), l'hypothèse suivante peut être avancée : l'éthylbenzène, les xylènes, le 2,3,4-triméthylpentane, le 1,3-éthyltoluène, le 1,3,5-triméthylbenzène et le 1,2,4-triméthylbenzène ont une source principale commune avec l'acétylène : il s'agit des gaz d'échappement automobiles, aucune autre source significative de ces COV n'a pu être mise en évidence. Quant aux 1,4-éthyltoluène et au 1,2,3-triméthylbenzène, la forme du nuage (uniforme avec des points erratiques) 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.

## **5.2. Les composés illustrés par le comportement du benzène : nuages de points non-uniformes**

Dans le cas de teneurs en benzène en fonction des teneurs en acétylène, le graphique montre deux nuages de points bien distincts, l'un d'entre eux fin et l'autre plus diffus (figure IV.25).

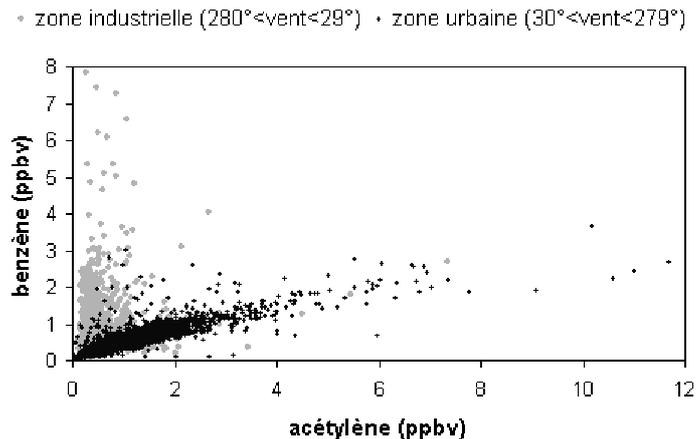


**Figure IV.25 : Diagramme de dispersion du benzène en fonction de l'acétylène**

Puisqu'il a été démontré que le jeu de données est particulièrement sensible à la direction du vent, une analyse du "diagramme de dispersion" du benzène en fonction de l'acétylène intégrant les données de direction du vent a été conduite. Les points correspondant aux mesures faites pour des vents provenant de la zone urbaine (30 à 279°) et de la zone industrielle (280 à 29°) ont été distingués (figure IV.26) : les premiers sont représentés en noir, les seconds en gris. L'analyse du diagramme montre que l'un des nuages est formé des points noirs et le second des points gris. Par conséquent les deux nuages de points correspondent à des directions du vent différentes. Le premier nuage de points, uniforme, coïncide avec les directions du vent provenant de la zone urbaine, par conséquent il a été affecté aux émissions des échappements automobiles. Le second nuage, plus diffus, concorde

avec les vents qui amènent les émissions industrielles au site récepteur. Cette observation permet donc d'attribuer le deuxième nuage de points aux sources industrielles situées au nord du site récepteur. 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.

La sensibilité du jeu de données aux directions du vent est une nouvelle fois prouvée.



**Figure IV.26 : Diagramme de dispersion du benzène en fonction de l'acétylène et influence de la direction de vent**

D'une part, avec une approche différente, l'analyse de notre jeu de données démontre l'existence des deux types de sources (industrielles et trafic) influençant les teneurs mesurées au site récepteur. D'autre part, les "diagrammes de dispersion", contrairement aux autres analyses déjà présentées, auront par la voie des régressions linéaires un prolongement dans l'analyse quantitative des données menée ultérieurement. En effet, si le coefficient de corrélation du nuage est élevé, la pente de la droite d'un nuage de points pourra être assimilée au ratio à l'émission, caractéristique intéressante dans la perspective de la détermination des contributions des sources aux teneurs ambiantes.

## **6. Caractérisation de la pollution en COV dans le Dunkerquois**

### **6.1. Bilan de l'apport de l'analyse descriptive des données**

Les analyses que nous avons conduites ont débuté par des statistiques générales sur le jeu de données et une comparaison de celui-ci aux autres données en COV disponibles dans la

littérature. Ces premières analyses ont montré que les teneurs enregistrées sur le Dunkerquois sont relativement faibles en comparaison avec les autres études citées, avec quelques teneurs horaires maximales fortes.

La poursuite de l'analyse qualitative des données a été effectuée, dans un premier temps, par l'étude des séries temporelles des teneurs. L'étude des variations journalières des teneurs a clairement mis en évidence la source "échappements automobiles" avec des augmentations de teneurs aux heures de pointe du trafic. Les variations saisonnières sur le site ne sont pas très marquées (à l'exception de l'isoprène), ce qui peut être interprété comme la marque d'une influence des sources industrielles proches, c'est-à-dire des émissions brèves et intenses.

Puis, la description du jeu de données suivant la direction du vent a formellement prouvé l'influence des 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 a été démontrée.

Ensuite, dans une seconde approche que l'on peut qualifier de bivariée, l'étude 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 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".

Un dernier type d'approche, bivarié, les "diagrammes de dispersion" ont confirmé cette double influence urbaine et industrielle pour certains composés et laissé entrevoir une poursuite de l'analyse avec la régression linéaire pouvant aboutir à une contribution chiffrée de la source "gaz d'échappement automobiles".

Ce bilan permet de montrer la complémentarité des approches et justifie cette mise en œuvre de multiples types d'analyses. Un tableau récapitulatif a été dressé : tableau IV.3.

Cependant les résultats de certaines analyses pourraient sembler contradictoires. En effet, l'évolution journalière des teneurs est typique d'un site urbain et les roses de pollution démontrent clairement une influence des émissions industrielles avec de fortes teneurs pour certaines directions du vent.

Tableau IV.3 : Récapitulatif des analyses descriptives des données

analyse conduite		observations	principaux COV concernés	sources potentielles	
analyses univariées	évolution journalière des teneurs	pics à 7-9h et 18-21h	acétylène, benzène, toluène, éthylbenzène, xylènes (BTEX), éthyltoluènes, méthylhexanes, méthylpentanes, méthylheptanes, butanes, pentanes, heptane, octane, diméthylbutanes, butènes, triméthylbenzènes, éthylène, propène	gaz d'échappement automobile	
		aucune variation	éthane, propane, hexane	fuites de gaz naturel	
		pics à 7-9h et 18-21h, sans baisse en milieu d'après-midi	isoprène	gaz d'échappement automobile + biogénique	
	évolution saisonnière des teneurs	légère hausse hivernale	benzène, acétylène	variation des processus de dilution + éventuellement source de combustion "chauffage"	
		forte hausse estivale	isoprène	biogénique	
	évolution des teneurs avec la direction du vent	pics à 70° et 120-140°	acétylène, éthylbenzène, xylènes, toluène, 2,3,4-triméthylpentane, éthyltoluènes et triméthylbenzènes	gaz d'échappement automobile	
		pics 290°-320°	éthane, propane, pentane, 1-butène, 2-méthylhexane, T2-butène, C2-butène, méthylbutènes, pentènes, l'isobutène	craquage d'hydrocarbures, raffinerie de pétrole, stockage d'hydrocarbures	
		pic 0°	benzène, éthylène, propène et 1-butène	métallurgie	
		pic à 40-50°	propane, hexane, heptane, octane, nonane, décane, cyclohexane, méthylcyclohexane, méthylhexanes, méthylpentanes	raffinerie de lubrifiants, stockage d'hydrocarbures	
	analyses bivariées	ratios de teneurs ambiantes en fonction de la direction du vent	> au ratio à l'émission des échappements automobiles pour toutes les DV	éthane, propane, butanes, pentanes, hexanes, décane	fuites de gaz naturel
			> au ratio à l'émission des échappements automobiles pour des DV de 290°-320°	éthane, propane, T2-butène, C2-butène, méthylbutènes, pentènes, isobutène, 1-butène	craquage d'hydrocarbures, raffinerie de pétrole, stockage d'hydrocarbures
		ratios de teneurs ambiantes en fonction de la saison	> au ratio à l'émission des échappements automobiles pour les périodes estivales	pentènes, isopentane, toluène, éthylbenzène, xylènes, éthyltoluènes et triméthylbenzènes	augmentation des émissions évaporatives : carburants et usage de solvants
> au ratio à l'émission des échappements automobiles ou égal sans marquage saisonnier			éthylène, propène, C2-butène, T2-butène et 1-butène	industrielles dans leur ensemble	
diagrammes de dispersion		1 nuage de points diffus	toluène, éthylbenzène, xylènes, éthyltoluènes, triméthylbenzènes	gaz d'échappement automobile	
		2 nuages distincts	éthane, propane	1 source fuites de gaz naturel + source(s) industrielles	
		2 nuages distincts	éthylène, propène, butènes, octane, heptane, benzène	1 source gaz d'échappement automobile + source(s) industrielles	
		2 nuages distincts	isoprène	1 source gaz d'échappement automobile + source biogénique	

Afin de comprendre à la fois l'influence des sources industrielles sur le site récepteur, avec des teneurs élevées, et le comportement typiquement urbain du point de vue du profil journalier, ainsi que les faibles teneurs enregistrées, une étude sur la fréquence des vents a été conduite.

## 6.2. Rose des vents et rose de pollution

Pour mieux comprendre le comportement des COV et l'influence des différents types de sources sur les concentrations mesurées au site récepteur, la rose des vents (fréquence de chaque direction de vent) et la rose de pollution (moyenne de la somme des teneurs en COV pour chaque direction de vent) ont été comparées (figure IV.27).

Les directions de vent les plus fréquentes sont celles provenant du sud au sud-ouest (37,2 % pour les vents compris entre 165° et 254°), les vents d'est sont eux aussi assez fréquents (12,5 % pour les vents compris entre 75° et 104°), ainsi que les vents de nord-est (11,7 % pour les vents compris entre 35° et 64°). Les vents de sud à sud-ouest représentent la tendance générale observée en France et n'entraînent au site récepteur aucune source particulière de COV. Les vents d'est sont enregistrés de manière générale pour la période hivernale et amènent au site récepteur les émissions urbaines de la ville de Dunkerque. Les vents de nord-est sont essentiellement relevés pendant la période estivale, ils sont caractéristiques de la brise de mer et entraînent vers le site récepteur les émissions des stockages d'hydrocarbures situés sur le port (annexe IV.10).

La rose de pollution de la somme des COV montre, quant à elle, des valeurs maximales pour les directions provenant de la zone industrielle (290°-320°) regroupant les plus importants émetteurs de COV recensés par la DRIRE. La fréquence des vents provenant de ces directions (275° à 324°) ne représente que 7,5 % du temps, ce qui limite l'impact sanitaire de ces émetteurs industriels sur la population de Grande-Synthe.

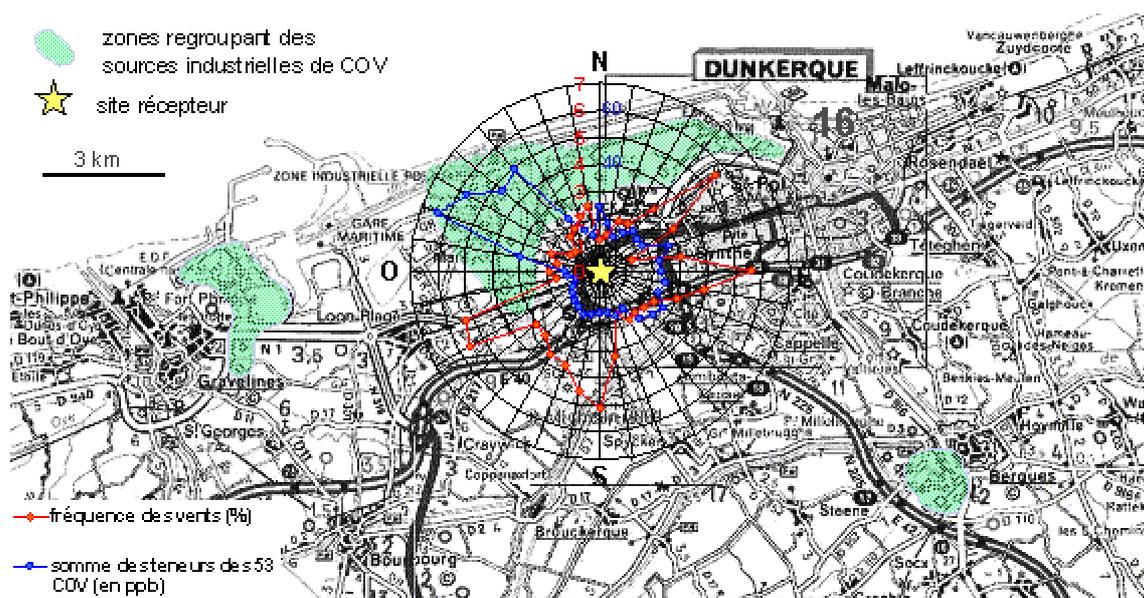


Figure IV.27 : Rose des vents et rose de pollution

Ainsi les fortes teneurs en COV sont enregistrées lorsque le vent souffle du nord-ouest, soit assez rarement, d'où le faible impact observé des émissions industrielles au site récepteur. Ceci explique l'observation antérieure (§ 2.1.2) de profils de variation journalière typiquement urbains. De manière tout à fait qualitative nous pouvons considérer que la contribution des sources industrielles au site récepteur sera assez faible.

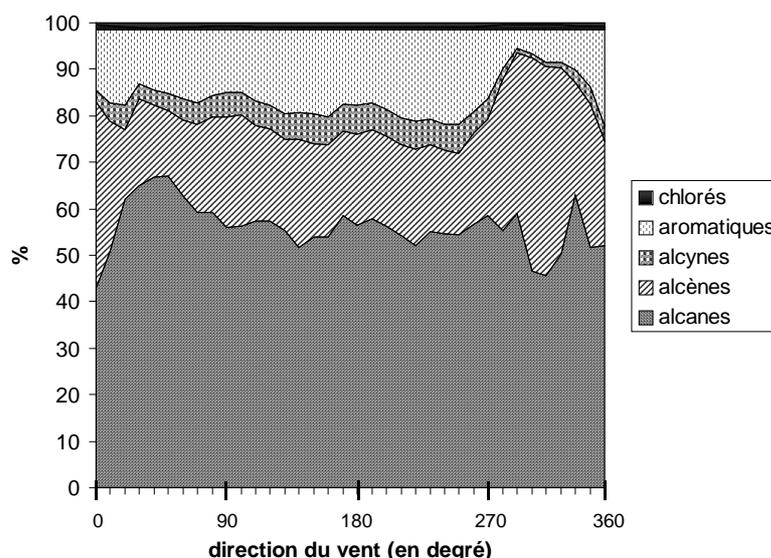
Enfin, en ce qui concerne les brises de mer, leur direction dans le cas de notre site récepteur est d'environ 40°-50°. Qu'il s'agisse d'une cellule de brise ou d'un vent provenant de cette direction, aucune différence n'a été observée (notamment en termes de niveaux des teneurs), les données ont donc été traitées de la même façon, avec bien sûr une augmentation de la fréquence de cette direction de vent en été. En effet, les phénomènes de brise de mer ont été nombreux en été 2003 en raison de la canicule.

### **6.3. Conséquence en termes de formation d'ozone**

Outre leur toxicité, les COV sont aussi nocifs en tant que précurseurs de l'ozone troposphérique, gaz irritant qui induit des maladies respiratoires. Comme cela a déjà été précisé dans le § 1.2, le Maximum Incremental Reactivity (MIR) varie fortement d'un composé à l'autre. Il a notamment été montré que les alcènes et les composés aromatiques ont un MIR plus élevé que les alcanes (Carter, 1994 et 1998).

La part des différentes familles d'hydrocarbures (% alcanes, alcènes, alcynes et aromatiques) a été calculée pour les différentes directions de vent (figure IV.28).

La part d'alcanes est d'environ 55 % et peut augmenter à 65 % pour les directions 40-50°, soit les stockages d'hydrocarbures, la part minimale d'alcanes est atteinte pour 310° avec moins de 50 %. La part des alcènes est d'environ 21 %, mais peut atteindre 45 % dans cette direction du vent. Quant aux alcynes (dont seul l'acétylène est quantifié dans cette étude) leur part est d'environ 6% et peut diminuer jusqu'à 1 %, toujours pour la direction de 310°. La famille des aromatiques représente une part d'environ 17 %, et qui chute à 8 % pour la direction de vent de 310°. La part des composés chlorés est pratiquement constante avec la direction de vent, soit environ 1%.



**Figure IV.28 : Répartition en différentes familles des COV mesurés**

La figure IV.28 permet de montrer que la composition la plus favorable à la production d'ozone correspond à des directions de vent allant de 290° à 330° (direction des principaux émetteurs industriels de COV). Or, ces directions correspondent aussi à celles pour lesquelles les teneurs maximales sont enregistrées. Par conséquent, lorsque les vents proviennent des directions nord-ouest (290-330°) la situation est théoriquement plus propice à une formation importante d'ozone. Par contre la fréquence de ces vents est faible. Il est donc difficile de conclure. De plus, les MIR ne sont qu'un indicateur, d'autres facteurs comme les concentrations en oxydes d'azote, le rayonnement solaire et les concentrations en radicaux OH·interviennent.

Au cours de ce chapitre, différentes approches d'analyses des données ont permis de prouver la double influence du site récepteur, et certaines d'entre tendent à prouver l'effet limité des sources industrielles sur les teneurs ambiantes au site récepteur : faibles teneurs des médianes et comportement journalier typiquement urbain.

Cependant, si les sources ont bien été identifiées et caractérisées, si les échelles de temps (journées, saisons) ainsi que les conditions météorologiques pouvant faire varier leurs intensités ont été mises en évidence, les contributions de chaque type de source restent à chiffrer.

La détermination de la contribution de chaque type de sources constituera le but du cinquième chapitre.

## **CHAPITRE V**

**Analyse quantitative des données :  
Contribution des sources de COV aux  
teneurs ambiantes**



Ce dernier chapitre a pour objectif de renseigner sur la contribution des différentes sources aux teneurs ambiantes en COV mesurées au site récepteur.

Tout d'abord nous présenterons une méthode basée sur la connaissance du ratio à l'émission des gaz d'échappement automobiles (au travers des régressions linéaires). Celle-ci permet par conséquent d'établir la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" pour un composé particulier. Les évolutions temporelles et avec la direction du vent de cette contribution seront étudiées. Quelques composés ayant présentés un intérêt suite aux résultats du chapitre précédent seront étudiés : les aromatiques, très présents dans la source "gaz d'échappement automobiles", les alcanes linéaires de C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub>, le benzène et le 1-butène, composés ayant une source industrielle d'émission, enfin, l'éthane et le propane, peu présents dans la source "gaz d'échappement automobiles" mais présentant de fortes teneurs de fond.

Ensuite, nous mettrons en œuvre 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. De plus, grâce aux profils des sources établis au chapitre II, ce modèle permet d'établir la contribution des différents types de sources. Des comparaisons des deux méthodes seront établies. Pour finir, la pondération des résultats par la fréquence du vent permettra de quantifier le poids de chaque source dans les teneurs ambiantes annuelles.

## **1. Du ratio à l'émission à la contribution des sources**

### **1.1. La méthode générale**

#### **1.1.1. Détermination de la contribution**

La démarche que nous présentons ici s'appuie sur la connaissance du ratio à l'émission des gaz d'échappement automobiles. Le ratio considéré est celui d'un composé vis-à-vis du traceur des échappements automobiles, l'acétylène, déjà utilisé précédemment ( $COV_i / \text{acétylène}$ ). Les écarts entre ce ratio à l'émission et les ratios de teneurs ambiantes avaient permis de mettre en évidence la contribution de sources additionnelles aux échappements automobiles dans les teneurs ambiantes mesurées au site récepteur (IV.4). Afin de quantifier la

contribution de la source "gaz d'échappement automobiles", il suffit de multiplier la teneur ambiante mesurée en acétylène par le ratio  $COV_i / \text{acétylène}$  pour obtenir la concentration en  $COV_i$  due aux gaz d'échappement, c'est à dire la concentration en  $COV_i$  "modélisée". Ensuite la comparaison de cette concentration à la concentration en  $COV_i$  mesurée permet d'estimer la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" dans les teneurs ambiantes (eq. 5.1 et 5.2). Le complément à 100 % constitue la part des sources additionnelles dans les teneurs ambiantes en  $COV_i$ .

$$[\text{acétylène}]_{\text{ambiante}} \times \text{ratio}_{(COV_i / \text{acétylène})} = [COV_{i-\text{échappements}}]_{\text{"mo délisée"}} \quad [\text{eq. 5.1}]$$

$$\frac{[COV_{i-\text{échappements}}]_{\text{"mo délisée"}}}{[COV_i]_{\text{ambiante}}} \times 100 = \text{contribution source "échappements" (\%)} \quad [\text{eq. 5.2}]$$

### 1.1.2. Evaluation du ratio à l'émission des échappements automobiles

La première étape nécessaire à la mise en place de notre méthode est la détermination du ratio à l'émission. Deux approches inspirées des méthodes de caractérisation des sources de COV (chapitre IV) permettent l'évaluation du ratio à l'émission : l'approche dérivée de la connaissance des facteurs d'émission et l'approche par la régression linéaire simple de teneurs ambiantes en COV.

#### **1.1.2.1. L'approche dérivée de la connaissance des facteurs d'émission (FE)**

La connaissance des facteurs d'émission à partir des travaux de Fontaine (2002) permet de déduire les ratios à l'émission des échappements automobiles. Ces derniers ont d'ailleurs déjà été utilisés dans le cadre de la mise en évidence de sources additionnelles (IV.4) et sont exposés en annexe IV.6. Ensuite, le ratio est injecté dans l'équation 5.1, puis, par application de l'équation 5.2, la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" peut être évaluée.

#### **1.1.2.2. L'approche par la régression linéaire simple de teneurs ambiantes en COV**

Lors de l'étape de caractérisation des sources (chapitre IV), l'établissement des diagrammes de dispersion a permis de montrer que le nuage de points représentatif des sources urbaines était assez fin et par conséquent, la régression linéaire associée était caractérisée par un coefficient de détermination ( $R^2$ ) élevé. Ensuite, la sélection de données mesurées pour des conditions où les émissions des échappements sont majoritaires permettra d'améliorer le résultat de la

régression linéaire. Les résultats du chapitre précédent permettront de déterminer ces conditions particulières, en termes de tranche horaire, de saison et de direction de vent.

L'analyse par régression linéaire simple est un outil qui permet d'étudier et de mesurer la relation mathématique existant entre deux variables explicative ou indépendante symbolisées par Y et une variable expliquée ou dépendante symbolisée par X. Dans le cas d'une régression linéaire simple, cette relation est de la forme :

$$Y = \beta_0 + \beta_1 \cdot X + \varepsilon \quad [\text{eq. 5.3}]$$

avec  $\beta_0$  et  $\beta_1$ , constantes, sont les paramètres à estimer,  $\beta_0$  est l'ordonnée à l'origine et  $\beta_1$  la pente de la droite d'ajustement ou de régression,  $\varepsilon$  est un terme d'erreur.

La méthode d'estimation de  $\beta_0$  et  $\beta_1$  est la méthode des moindres carrés (annexe V.1) qui minimise la somme des carrés des erreurs  $\varepsilon$ . Des tests d'hypothèse sur les paramètres  $\beta_0$  et  $\beta_1$  mesurent la fiabilité de ces estimations (annexe V.2). La mesure de l'ajustement est appréciée par le coefficient de détermination  $R^2$ . Enfin, l'exploration visuelle du nuage de points est un dernier indicateur de la précision de l'ajustement.

Connaissant  $\beta_0$  et  $\beta_1$ , on peut alors par extrapolation, prévoir les données futures (ou estimées) de  $\hat{Y}$  à partir de X, étant entendu que les conditions demeurent identiques. Cette relation est de la forme :

$$\hat{Y} = \beta_0 + \beta_1 \cdot X \quad [\text{eq. 5.4}]$$

Autrement dit, dans le cas précis de notre étude, l'analyse par régression entre des teneurs ambiantes en  $COV_i$  judicieusement sélectionnées (variable dépendante Y) et celles du traceur des gaz d'échappement automobiles, l'acétylène (variable explicative X) permet d'estimer le ratio à l'émission représenté par la grandeur  $\beta_1$ , estimateur de la pente de la droite de régression.

Comme lorsqu'il est extrait des FE,  $\beta_1$  est injecté dans l'équation 5.1, puis, par application de l'équation 5.2, la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" peut être déterminée.

#### Conditions d'application

L'estimateur de pente  $\beta_1$  est considéré comme représentatif du ratio à l'émission. Cela suppose qu'il n'y a pas d'autres sources que les émissions à l'échappement automobile participant aux teneurs ambiantes mesurées pour les données utilisées pour la régression linéaire. En effet, les

données à inclure dans la régression linéaire doivent être choisies pour être représentatives de conditions dans lesquelles la source "gaz d'échappement automobiles" est largement majoritaire. Dans le cadre de notre étude, et aux vues des différents résultats obtenus lors de la caractérisation des sources (chapitre IV), les données suivantes seront retenues pour la régression linéaire :

- les données de la tranche horaire 07:00-09:00 des jours de semaine : période de pointes du trafic,
- les données hivernales : à cette saison les phénomènes d'évaporation sont limités, restreignant ainsi les sources évaporatives,
- les données enregistrées pour des vents venant d'une zone industrielle émettrice du composé considéré seront exclues.

Lors d'une analyse par régression linéaire, l'absence de sources additionnelles à la source "gaz d'échappement automobiles" se traduira par une ordonnée à l'origine qui n'est pas statistiquement différente de zéro. Par conséquent, le forçage par zéro de la droite de régression est autorisé, ce qui rend l'estimateur  $\beta_1$  représentatif du ratio à l'émission.

Rappelons que pour cela nous disposons de la statistique  $t$  qui mesure la signification des paramètres  $\beta_1$  et  $\beta_0$ , par comparaison de la valeur calculée à la valeur de  $t$  dans la table de Student (annexe V.2) à un intervalle de confiance de 99,5 % ( $|t| = 2,576$ ) pour un nombre de degrés de liberté supérieur à 120.

### **1.1.2.3. L'approche privilégiée**

La seconde approche par la régression linéaire de teneurs ambiantes sera privilégiée dans la mesure où elle représente une estimation du ratio à l'échappement dans des conditions réelles sur notre aire d'étude. Cependant, une comparaison des ratios issus des FE et de la régression linéaire sera effectuée pour chacun des composés étudiés.

Quant à la première méthode, du ratio dérivé des FE, elle pourrait constituer une alternative intéressante dans le cas de composés ayant une source additionnelle aux gaz d'échappement même en se limitant aux conditions exposées précédemment.

### **1.1.3. Evaluation de l'incertitude sur la contribution**

#### **1.1.3.1. L'approche par la régression linéaire simple de teneurs ambiantes en COV**

En reprenant les équations 5.1 et 5.2 qui permettent la détermination de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles", trois sources d'incertitude apparaissent. La première source d'incertitude, engendrée par la méthode elle-même, est l'incertitude sur la pente de la droite. Elle est donnée par "l'utilitaire d'analyse : régression linéaire" du logiciel

Excel sous la forme "écart pour un seuil de confiance à 0,95". Ensuite l'incertitude sur la mesure de la teneur ambiante en acétylène, définie au chapitre III (§ 7), est de 7 % pour des teneurs de 1 ppb. Pour finir l'incertitude sur la mesure de la teneur ambiante en  $COV_i$ , elle aussi définie au paragraphe III.7 pour certains composés. Pour les composés non ciblés lors de l'évaluation de l'incertitude, l'incertitude sur le composé le plus proche, en termes de propriétés chimiques, sera appliquée.

$$\frac{\Delta Contribution}{Contribution} = \frac{\Delta [COV_{i-échappements}]}{[COV_{i-échappements}]} + \frac{\Delta [COV_i]_{ambiante}}{[COV_i]_{ambiante}} \quad [\text{eq. 5.5}]$$

$$\text{avec } \frac{\Delta [COV_{i-échappements}]}{[COV_{i-échappements}]} = \frac{\Delta pente}{pente} + \frac{\Delta [acétylène]_{ambiante}}{[acétylène]_{ambiante}} \quad [\text{eq. 5.6}]$$

### 1.1.3.2. L'approche dérivée de la connaissance des FE

L'incertitude s'exprime de la même façon que précédemment en remplaçant le facteur d'incertitude sur la pente par le facteur d'incertitude sur le ratio. Ce dernier dépend des incertitudes sur les FE du composé et du traceur déterminés par Fontaine (2002) et présentés en annexe IV.6.

### 1.1.4. Apport de cette étude et composés visés

Cette méthode a déjà été largement exploitée lors des travaux de Borbon sur des jeux de données comparables sur un site trafic et un site urbain (2002, 2003b), le but ici sera donc la quantification de la contribution des sources industrielles car elles représentent l'originalité de cette étude.

Au travers de cette méthode, les travaux de Borbon (2002, 2003b) ont montré, entre autres, les contributions anthropique et biogénique de l'isoprène, les sources de quelques alcènes et se sont intéressés aux sources d'éthane et de propane.

Dans le cadre de cette étude nous nous intéresserons en particulier à des composés ayant montré des singularités lors de la caractérisation des sources. La mise en place de cette méthode de détermination des contributions de sources commencera avec les composés ayant présentés une rose de pollution uniforme (§ 3.2.1 du chapitre IV). En effet, ces derniers ont révélé des concentrations largement influencées par la source "gaz d'échappement automobiles", et la recherche d'une contribution des sources industrielles, non mise en

évidence jusqu'à présent, sera intéressante. Pour poursuivre nous nous intéresserons à la famille des alcanes linéaires de 7 à 10 atomes de carbone, ces derniers ayant mis en évidence la participation de différents types de sources : automobiles, évaporatives et deux sources industrielles dans deux directions de vent différentes. Ensuite, deux composés avec une origine industrielle seront étudiés : le benzène, car il présente une forte toxicité et le 1-butène, car il avait présenté des teneurs très fortes pour la direction de vent entraînant les émissions industrielles au site récepteur (§ 3.3.1 du chapitre IV). Pour finir, l'éthane et le propane, très peu présents dans la source "gaz d'échappement automobiles", respectivement 1,5 et 0,1 % seront étudiés dans le but de mettre en évidence la contribution d'autres sources.

#### 1.1.5. Méthodologie et méthodes graphiques

Pour chacun des composés, la première étape sera l'extraction de la base de données correspondant aux périodes et aux directions du vent pour lesquelles la source "gaz d'échappement automobiles" est majoritaire. Ensuite, une analyse de régression linéaire simple sera conduite. La valeur de la statistique  $t$  nous renseignera sur la représentativité de l'estimateur de la pente. Les équations 5.1 et 5.2 permettront le calcul de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" dans les teneurs ambiantes du composé considéré.

Pour le jeu de données de chaque composé, les moyennes journalières, horaires, et pour chacune des 36 directions de vent seront calculées. Pour chacune de ces valeurs moyennes, le calcul de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" sera effectué. Trois profils d'évolution de la contribution seront donc établis : évolution journalière, évolution saisonnière et évolution avec la direction de vent. Dans le cas de l'évolution saisonnière de la contribution, les moyennes mobiles sur 15 jours seront représentées comme dans le cas de l'évolution saisonnière des teneurs (IV.2.2).

### **1.2. Les sources des composés aromatiques (sauf benzène)**

Les composés concernés par l'analyse faite dans ce paragraphe sont les composés aromatiques ayant présentés une rose de pollution "uniforme" (III.3.2), c'est-à-dire ceux pour lesquels l'analyse des teneurs en fonction de la direction de vent n'a pas permis de mettre en évidence de sources industrielles significatives : toluène, éthylbenzène, xylènes, éthyltoluène et triméthylbenzènes.

### 1.2.1. Analyse de régression linéaire

Le toluène, le 1,2,4-triméthylbenzène et l'o-xylène ont été choisis pour illustrer ce groupe de composés. Pour chacun d'entre eux les données correspondant aux conditions pour lesquelles les émissions des échappements automobiles sont majoritaires (§ 1.1.2.2) ont été extraites de la base de données. Le tableau V.1 présente les paramètres des régressions linéaires conduites pour les 3 composés.

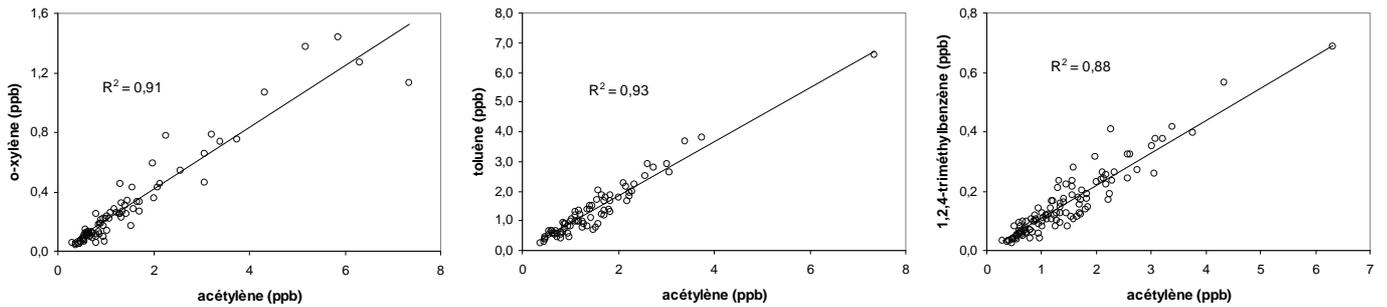
**Tableau V.1 : Paramètres des régressions linéaires entre les différents composés aromatiques et l'acétylène**

<b>toluène (76)*</b>	estimation	statistique t	forçage par zéro
<i>pente</i>	0,9550	32,6321	0,9108
<i>ordonnée à l'origine</i>	-0,09506	-1,81599	
<i>coefficient R<sup>2</sup> (%)</i>	93,50		93,21
<b>o-xylène (83)*</b>	estimation	statistique t	forçage par zéro
<i>pente</i>	0,2156	29,2013	0,2082
<i>ordonnée à l'origine</i>	-0,01987	-1,37175	
<i>coefficient R<sup>2</sup> (%)</i>	91,32		91,12
<b>1,2,4-triméthylbenzène (114)*</b>	estimation	statistique t	forçage par zéro
<i>pente</i>	0,1159	29,2844	0,1096
<i>ordonnée à l'origine</i>	-0,01257	-1,89948	
<i>coefficient R<sup>2</sup> (%)</i>	88,45		88,08

\* : nombre d'observations prises en compte dans la régression

Quel que soit le composé aromatique considéré, les résultats montrent que la pente est significativement différente de zéro. A l'inverse, l'ordonnée à l'origine n'est pas, dans le cas de ces trois composés, significativement différente de zéro ( $|t| < 2,617$ , cf annexe V.2), ce qui autorise un forçage par zéro de la droite de régression. Avec un R<sup>2</sup> proche ou supérieur à 0,90 et la faible dispersion du nuage de points de part et d'autre de la droite d'ajustement (figure V.1), cette analyse montre bien que la source "gaz d'échappement automobiles" est la source majoritaire de ces trois composés aromatiques dans les conditions choisies.

La valeur de la pente de la droite de régression est donc représentative du ratio à l'émission et pourra par conséquent être comparée à celui issu des FE.

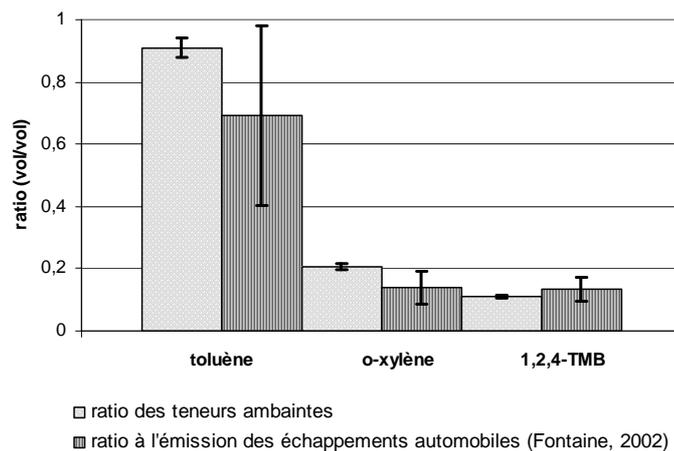


**Figure V.1 : Distribution des nuages de points composés aromatiques/acétylène**

### 1.2.2. Comparaison des ratios obtenus avec les deux méthodes

Bien qu'ayant choisi de privilégier le ratio obtenu à partir de la droite de régression linéaire, puisqu'il reflète des conditions réelles de mesure, une comparaison de ce dernier avec le ratio à l'échappement est apparue utile.

Les résultats de cette comparaison sont présentés sur la figure V.2. Les incertitudes sur le ratio issu de la pente de régression linéaire sont largement plus faibles que celles sur le ratio issu des mesures à l'émission. Cela peut s'expliquer par le fait que pour le ratio issu des mesures de Fontaine l'incertitude découle de mesures expérimentales sur plusieurs véhicules, alors que pour le ratio issu des teneurs ambiantes l'incertitude résulte d'un calcul de régression linéaire. Compte tenu des incertitudes les 2 ratios se chevauchent, ce qui semble indiquer le bien fondé de la méthode.



**Figure V.2 : Comparaison des ratios issus des deux méthodes pour les composés aromatiques**

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer les différences observées. D'abord, elles pourraient provenir d'une différence de formulation des carburants entre l'étude de Fontaine (2002) et les véhicules de l'agglomération Dunkerquoise. Autre hypothèse, les

différences entre les deux ratios issus des deux méthodes peuvent être attribuées à des sources additionnelles qui seraient prises en compte pour la méthode avec la régression linéaire alors que la méthode de mesure à l'émission garantit de ne prendre en compte que la source "gaz d'échappement automobiles".

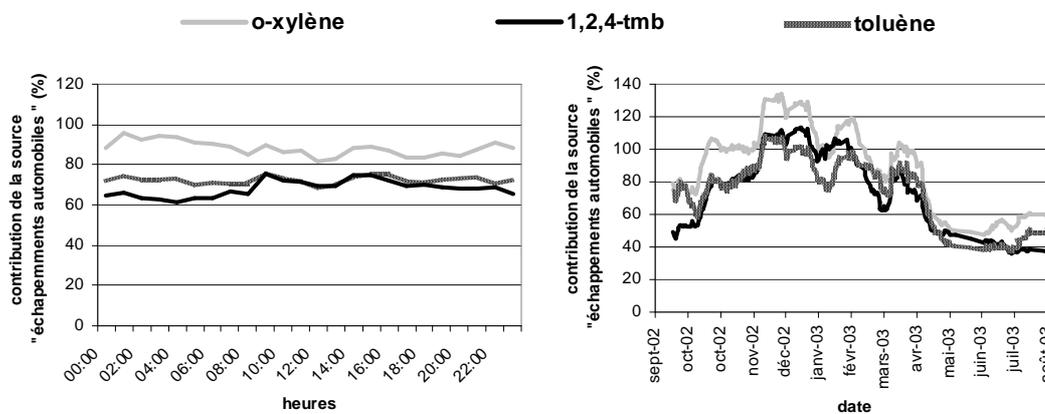
### 1.2.3. Contribution de la source "gaz d'échappement automobile" pour ces composés aromatiques

#### 1.2.3.1. Les profils d'évolution temporelle

Le profil de variation journalière de la contribution automobile aux teneurs ambiantes en toluène, o-xylène et 1,2,4-triméthylbenzène est globalement constant. Cette contribution varie entre 70 à 80 %, confirmant ainsi le poids de cette source dans les teneurs ambiantes en toluène (figure V.3).

Quant au profil de variation saisonnier, s'il confirme que les teneurs ambiantes en ces 3 composés aromatiques sont à 80, voire 100 % dues aux échappements automobiles en hiver, il démontre aussi la présence d'une autre source en période estivale (figure V.3). Cette dernière abaisse la contribution des gaz d'échappement automobiles aux environs de 40 %. Compte tenu des investigations précédentes, et notamment de l'établissement des profils de sources, cette seconde source estivale de composés aromatiques peut être attribuée à l'évaporation de solvants et/ou des carburants.

D'ailleurs le profil journalier résultant de moyennes horaires annuelles, comprenant aussi bien les valeurs hivernales qu'estivales, est logiquement inférieur à 100 % puisqu'il tient compte des valeurs estivales pour lesquelles cette contribution automobile est plus faible.



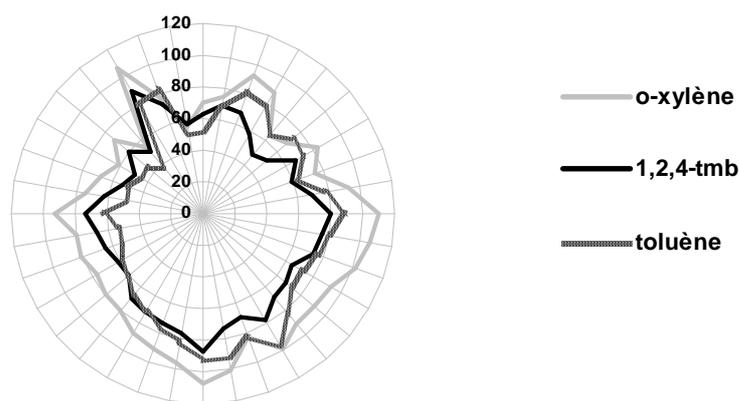
**Figure V.3 : Evolution temporelle de la contribution de la source " gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en toluène, o-xylène et 1,2,4-triméthylbenzène**

### 1.2.3.2. L'évolution de la contribution avec la direction de vent

Pour une large partie du diagramme, la contribution de la source " gaz d'échappement automobiles" est largement majoritaire, et légèrement inférieure à 100 %, due à la participation de la source "évaporation de solvants" et/ou "évaporation de carburants" (figure V.4).

Ensuite, la contribution " gaz d'échappement automobiles" chute à 40 % pour la direction 320° et à 50 % pour la direction 0°. Ces résultats indiquent que, pour ces directions de vent, une source non-échappements automobiles devient significative. Etant donné la concordance entre les 2 directions du vent pour lesquelles ces observations sont établies et la localisation des sources industrielles, nous avons considéré que cette source hors échappements automobile était la source industrielle.

Donc, une source industrielle de toluène, o-xylène et 1,2,4-triméthylbenzène est observée dans certaines conditions météorologiques particulières, alors même que les analyses de données précédentes ne permettaient pas de mettre en évidence une source de type industriel pour ce composé. Cependant il ne s'agit pas d'une contradiction : la rose de pollution ne mettait pas en évidence de teneurs particulièrement élevées pour les directions de vent citées (320° et 50°), cependant une constance des teneurs peut être due à la baisse des émissions de la source "gaz d'échappement automobiles" et à l'augmentation d'une source de type industriel par exemple. Dans ce cas, l'évolution des teneurs est plus ou moins constante alors que l'évolution de la contribution présente une évolution marquée.



**Figure V.4 : Evolution de la contribution de la source " gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en toluène, o-xylène et 1,2,4-triméthylbenzène avec la direction de vent**

Par conséquent pour ces composés aromatiques, lorsque le vent vient de 320°, les teneurs mesurées sont modérées (annexe IV.5), et plus faibles que celles mesurées pour les directions de 70 à 140° (zone urbaine), mais la contribution de la source industrielle à ces teneurs modérées est significative.

### **1.3. Les sources des alcanes linéaires de C<sub>7</sub> à C<sub>10</sub>**

Dans ce paragraphe, les alcanes linéaires comportant une chaîne carbonée de 7 à 10 atomes vont être étudiés : heptane, octane, nonane et décane. Les roses de pollution de ces composés avaient révélé deux sources industrielles émettrices, l'une pour les directions de vent autour de 300° et l'autre vers 40-50°. De plus, la comparaison entre les ratios à l'échappement et les ratios de teneurs ambiantes pour ces composés (§ 4.3.3 du chapitre IV) avait permis la mise en évidence d'une fraction évaporative, sans permettre de quantifier les contributions.

#### **1.3.1. Analyse des régressions linéaires**

Pour chaque composé, les données correspondant aux conditions pour lesquelles les émissions des échappements automobiles sont majoritaires ont été extraites de la base de données. Le tableau V.2 présente les paramètres des quatre régressions linéaires conduites.

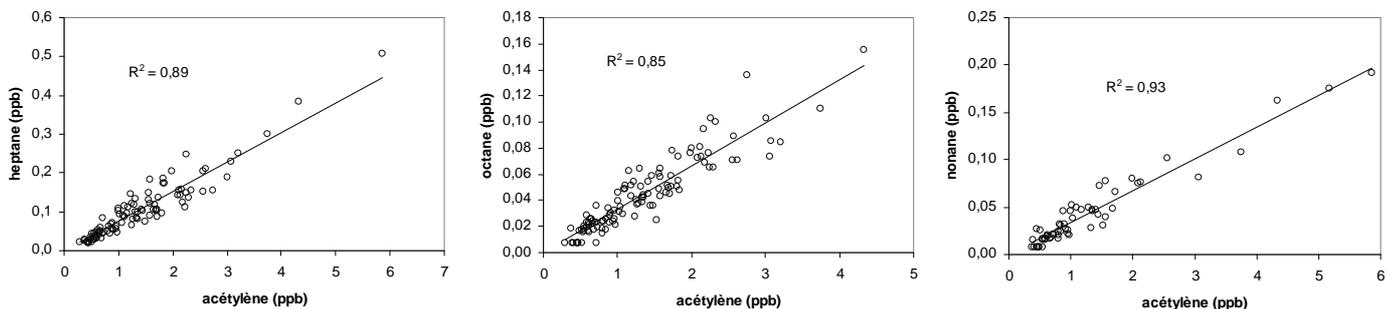
**Tableau V.2 : Paramètres des régressions linéaires entre les différents alcanes linéaires et l'acétylène**

<b>heptane (99)*</b>	estimation	statistique t	forçage par zéro
<i>pente</i>	0,0804	28,6287	0,0759
<i>ordonnée à l'origine</i>	-0,00888	-1,89715	
<i>coefficient R<sup>2</sup> (%)</i>	89,42		89,02
<b>octane (112)*</b>	estimation	statistique t	forçage par zéro
<i>pente</i>	0,0336	24,7762	0,0331
<i>ordonnée à l'origine</i>	-0,00088	-0,42022	
<i>coefficient R<sup>2</sup> (%)</i>	84,80		84,78
<b>nonane (59)*</b>	estimation	statistique t	forçage par zéro
<i>pente</i>	0,0340	28,1212	0,0335
<i>ordonnée à l'origine</i>	-0,00123	-0,59493	
<i>coefficient R<sup>2</sup> (%)</i>	93,28		93,23
<b>décane (59)*</b>	estimation	statistique t	forçage par zéro
<i>pente</i>	0,0485	34,0107	
<i>ordonnée à l'origine</i>	-0,01110	-4,42204	
<i>coefficient R<sup>2</sup> (%)</i>	0,94		

\* : nombre d'observations prises en compte dans la régression

Quel que soit l'alcane linéaire considéré, les résultats montrent que la pente est significativement différente de zéro (cf test de Student, annexe V.2). A l'inverse, l'ordonnée à l'origine n'est pas, dans le cas de l'heptane, de l'octane et du nonane, significativement différente de zéro, ce qui autorise un forçage par zéro de la droite de régression. Avec un  $R^2$  proche ou supérieur à 0,90 et la faible dispersion du nuage de points de part et d'autre de la droite d'ajustement (figure V.5), cette analyse montre bien que la source "gaz d'échappement automobiles" est la source majoritaire de ces trois composés aromatiques dans les conditions suivantes : hiver, heures de pointes de trafic (7h-9h), hors influence industrielle.

Dans le cas du décane, l'ordonnée à l'origine n'est pas nulle et implique donc qu'une autre source participe aux teneurs ambiantes, notre méthode illustrée par les équations 5.1 et 5.2 ne pourra donc pas être utilisée, il s'agit là d'une limite de notre méthode. Les travaux de Borbon (2002, 2003b) ont montré qu'en déterminant les teneurs de fond, responsables d'ordonnées à l'origine significativement différentes de 0, et en appliquant ensuite le ratio issu des mesures à l'échappement, la répartition des sources est possible et pertinente. Ce type d'analyse ne sera pas conduit ici, nous nous focaliserons sur les trois autres alcanes.

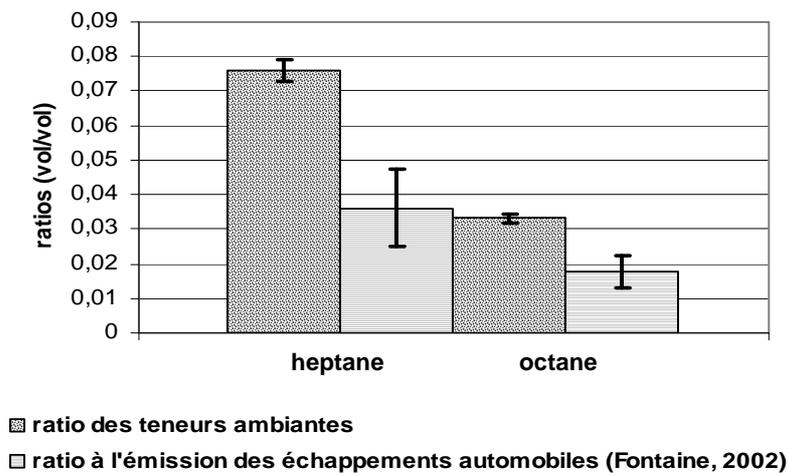


**Figure V.5 : Distribution des nuages de points alcanes linéaires/acétylène**

### 1.3.2. Comparaison des ratios obtenus avec les deux approches

Comme dans le cas des composés aromatiques, et d'après la figure V.6, la méthode de détermination du ratio à l'échappement par la pente de la régression linéaire semble surestimer ce ratio si on le compare à celui issu des mesures effectuées par Fontaine (2002). Si dans le cas des composés aromatiques, les incertitudes se recouvraient, ce n'est pas le cas pour l'heptane et l'octane. Le ratio que nous déterminons englobe probablement une autre source, celle-ci pourrait être des pertes à chaud ou à froid sur véhicule, hors phénomène de combustion. En effet, même si ce type de perte est faible en hiver, sa présence pourrait expliquer cette différence. Une autre hypothèse serait les différences de formulation des

essences (Borbon, 2002). Cependant, même si l'exactitude de ce ratio peut être remise en cause, l'évolution de la contribution relative avec la direction du vent et les évolutions temporelles de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" restent pertinentes. De plus, notre analyse surestime le ratio à l'échappement automobile, donc également la valeur calculée de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" sera surestimée, et par conséquent la part hors échappements automobiles, souvent attribuée aux sources industrielles ne pourra être que sous estimée. Notre méthode calcule donc une contribution minimale de la part hors échappements automobiles.



**Figure V.6 : Comparaison des ratios issus des deux méthodes pour les alcanes linéaires (Rq : le nonane n'avait pas été étudié par Fontaine, 2002)**

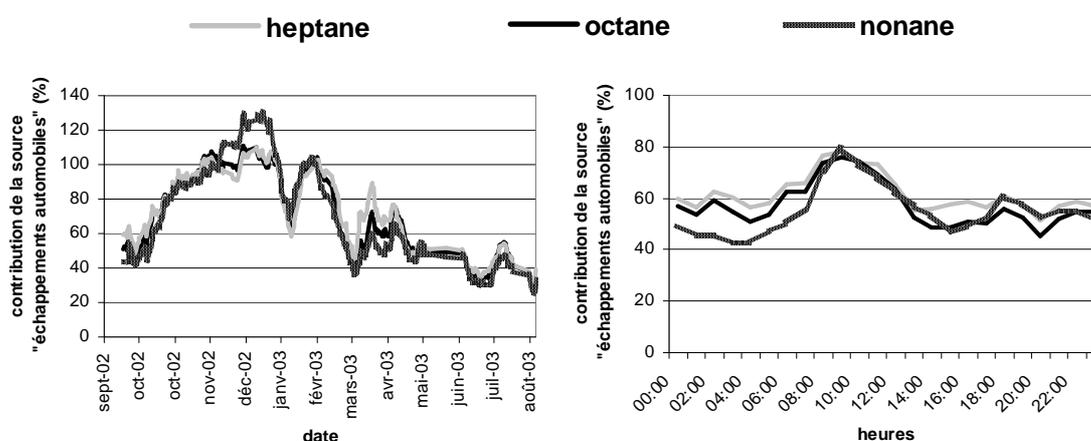
### 1.3.3. Contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" pour les alcanes linéaires de C<sub>7</sub> à C<sub>9</sub>

#### 1.3.3.1. Les profils d'évolution temporelle

Le profil journalier de variation de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" dans les teneurs ambiantes en alcanes linéaires C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> oscille entre 50 et 60 %, avec un maximum à presque 80 % entre 8 et 10 heures le matin (figure V.7). Le calcul des moyennes horaires tient compte de toutes les directions de vent et de toutes les saisons. Cette multitude d'échantillons rassemble donc des échantillons pouvant avoir différents types de sources : l'évaporation de carburants, l'usage de solvants, les sources industrielles. La présence de ces sources fait baisser la contribution relative de la source "gaz d'échappement automobiles". Ceci explique les valeurs de contribution horaire à 50-60 %. Entre 8 et 10

heures, le trafic augmentant les teneurs en alcanes augmentent significativement, et ainsi la part de contribution automobile augmente.

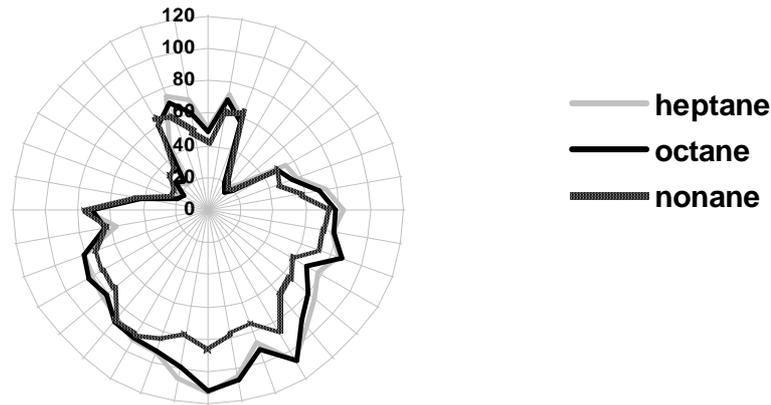
Quant au profil de variation saisonnière, il laisse apparaître une contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" d'environ 100 % en hiver, pouvant diminuer jusqu'à 40 % en été, confirmant ainsi la présence d'une fraction évaporative significative pour ce composé. Les petites et brusques variations dans le profil saisonnier de variation peuvent être attribuées à des contextes météorologiques favorisant plus ou moins l'augmentation de la contribution automobile ou industrielle. Nous avons déjà pu remarquer ce phénomène sur les profils saisonniers de variation des teneurs (§ 2.2 du chapitre IV).



**Figure V.7 : Evolution temporelle de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en alcanes linéaires de C<sub>7</sub> à C<sub>9</sub>**

### 1.3.3.2. L'évolution de la contribution avec la direction de vent

La contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en alcanes linéaires C<sub>7</sub>-C<sub>9</sub> peut varier de 90 à 100 % pour la plupart des directions de vent (70° à 270°) à moins de 20 % pour les directions de vent 300 à 330° et 30 à 50° (figure V.8). Lors de l'inventaire des sources, il a été souligné qu'il s'agit de directions de vent susceptibles d'entraîner au site récepteur les émissions de zones industrielles. Des hausses des teneurs moyennes en alcanes pour ces directions de vent (§ 3.3 du chapitre IV) s'expliquent par la présence d'une raffinerie de pétrole et d'un stockage d'hydrocarbures. Le complément à 100 % de la contribution "gaz d'échappement automobiles" peut donc être attribué aux sources industrielles pour ces directions de vent, la contribution industrielle pouvant donc atteindre 80 %.

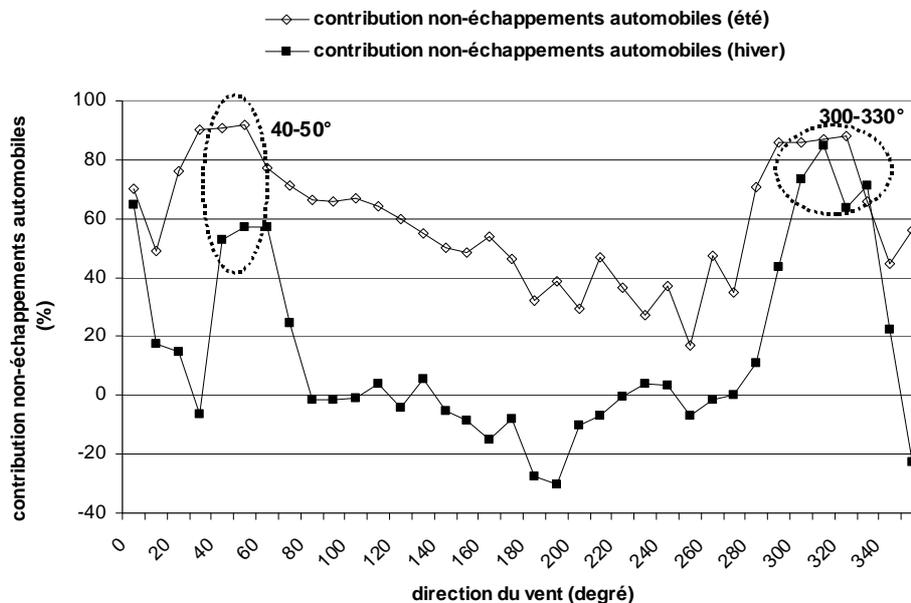


**Figure V.8 : Evolution de la contribution (%) de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en octane avec la direction de vent**

### 1.3.3.3. L'évolution de la contribution avec la direction de vent et la saison pour l'octane

Le même calcul que précédemment a été conduit, d'une part sur les teneurs estivales et d'autre part sur les teneurs hivernales avec l'octane. Ainsi deux courbes ont été obtenues. La contribution des sources hors gaz d'échappement automobiles a été illustrée sur la figure V.9 afin de mettre en évidence les sources industrielles et évaporatives.

Tout d'abord, en ce qui concerne la zone urbaine (80 à 270°), en hiver aucune source significative en dehors des échappements automobiles n'est mise en évidence. A l'inverse en été cette contribution hors échappements automobiles atteint 40 à 60 %. Il s'agit donc d'une



**Figure V.9 : Contributions non-échappements automobiles de l'octane en fonction de la direction de vent pour les périodes hivernale (décembre-février) et estivale (juin-août)**

fraction évaporative, liée aux sources "usage de solvants" et "évaporation de carburants" dont les émissions augmentent avec la température.

Ensuite, pour les directions de vent comprises entre 300 et 330°, les contributions non-échappements automobiles sont fortes (plus de 80 %) et diffèrent peu ou pas du tout entre l'été et l'hiver. Compte tenu de l'inventaire et de la localisation des sources industrielles (§ 2.3.1 du chapitre II), cette augmentation de la part non-échappement automobiles a donc été attribuée à la source industrielle. Pour être plus précis, il peut être ajouté que ces émissions industrielles sont probablement dues à des procédés de fabrication ne mettant pas en jeu de phénomènes évaporatifs puisque les données estivales et hivernales aboutissent à la même contribution.

Par opposition, pour la zone des vents provenant des directions 40-50°, la contribution hors échappements est elle aussi élevée mais présente une différence relativement significative entre les données d'été et d'hiver : 55 % en hiver contre plus de 90 % en été. La caractérisation des sources a révélé une autre source émettrice d'octane dans cette zone. D'après l'inventaire des sources, il s'agit de zones de stockage d'hydrocarbures et d'une raffinerie. Les sources industrielles permettent donc d'expliquer cette forte contribution hors échappements automobiles pour les directions de vent 40-50°. Ensuite la nature de ces sources industrielles, marquée par une forte présence de zones de stockage, explique que la contribution estivale est supérieure à la contribution hivernale du fait de la sensibilité à la température des sources évaporatives que sont les zones de stockage d'hydrocarbures.

#### **1.4. Les sources de benzène et de 1-butène**

Afin de poursuivre l'étude des contributions, 2 composés ayant présenté des roses de pollution contrastées, révélatrices de l'existence de sources industrielles, vont être étudiés. Les composés choisis sont le benzène, intéressant puisqu'il est actuellement le seul COV faisant l'objet d'une réglementation, et ensuite le 1-butène, composé ayant présenté une rose de pollution particulièrement contrastée, et faisant parti des composés légers peu étudiés jusqu'à présent.

##### **1.4.1. Analyse des régressions linéaires**

Comme cela a été expliqué dans la méthode, pour chaque composé, les données correspondant aux conditions pour lesquelles les émissions des échappements automobiles

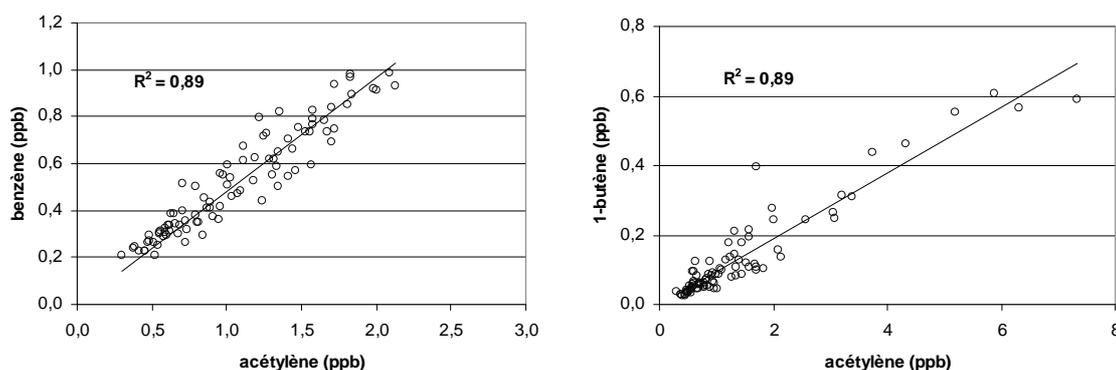
sont majoritaires ont été extraites de la base de données. Le tableau V.3 présente les paramètres de régressions linéaires des analyses conduites sur le benzène et sur le 1-butène, toujours en fonction de l'acétylène.

**Tableau V.3 : Paramètres de régression linéaire entre le benzène et l'acétylène et le 1-butène et l'acétylène**

<b>benzène (92)*</b>	estimation	statistique t	forçage par zéro
<i>pente</i>	0,446	27,918	0,482
<i>ordonnée à l'origine</i>	0,04566	2,45731	
<i>coefficient R<sup>2</sup> (%)</i>	89,65		88,95
<b>1-butène (85)*</b>	estimation	statistique t	forçage par zéro
<i>pente</i>	0,095	26,203	0,094
<i>ordonnée à l'origine</i>	-0,00213	-0,30127	
<i>coefficient R<sup>2</sup> (%)</i>	89,21		89,20

\* : nombre d'observations prises en compte dans la régression

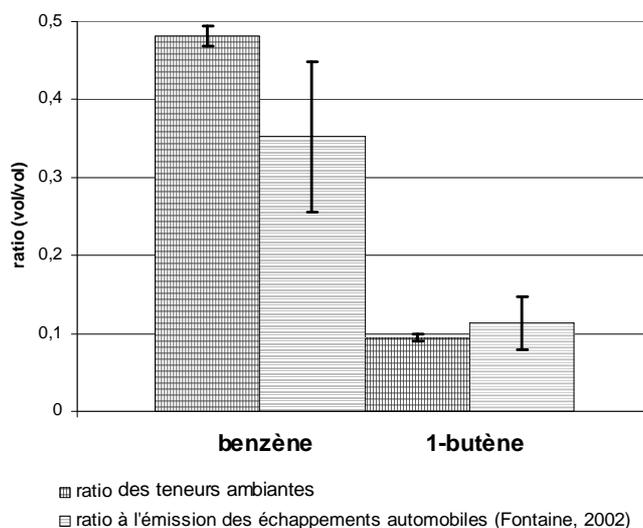
Aussi bien pour le benzène que pour le 1-butène, les résultats montrent que la pente est significativement différente de zéro (ref sur test Student). A l'inverse, l'ordonnée à l'origine n'est pas significativement différente de zéro, ce qui autorise un forçage par zéro de la droite de régression. Avec un R<sup>2</sup> proche de 0,90 et la faible dispersion du nuage de points de part et d'autre de la droite d'ajustement (figure V.10), cette analyse montre bien que la source "gaz d'échappement automobiles" est la source majoritaire de ces deux composés dans les conditions choisies.



**Figure V.10 : Distribution des nuages de points benzène/acétylène et 1-butène/acétylène**

### 1.4.2. Comparaison des ratios obtenus avec les deux approches

Cette comparaison montre que les plages d'incertitudes des ratios définis par les deux approches se superposent plus ou moins (figure V.11). Les résultats sont meilleurs pour le 1-butène, pour lequel nous avons remarqué une faible fraction évaporative. La différence généralement observée entre le ratio issu de la pente de régression linéaire et le ratio mesuré à l'échappement par Fontaine (2002) pourrait donc provenir d'une fraction évaporative hivernale. Cependant les écarts ne sont pas très importants et les variations temporelles et avec la direction de vent restent pertinentes et exploitables.



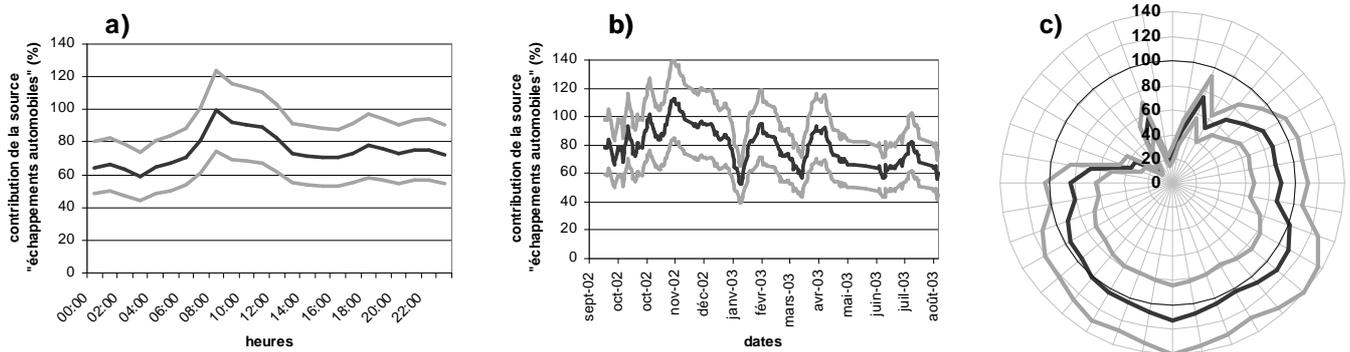
**Figure V.11 : Comparaison des ratios issus des deux méthodes pour le benzène et le 1-butène**

**Remarque.** Dans le cas des contributions de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en benzène et en 1-butène, nous représenterons en plus de la valeur de la contribution (trait noir), l'incertitude qui est associée (traits gris).

### 1.4.3. Profils de variation des contributions de sources pour le benzène

Le profil journalier de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en benzène montre de manière générale une large participation de la source automobile variant de 60 à 80 % avec un maximum à 8 heures proche de 100 % (figure V.12a). Pour les autres heures de la journée le complément à 100 % peut être imputé à d'autres sources : évaporatives et/ou industrielles. L'examen du profil saisonnier de variation de cette contribution met en évidence une légère baisse en été, celle-ci oscillant entre 80 et 100 % l'hiver et affichant 60 % en été (figure V.12b).

En ce qui concerne l'évolution de cette contribution avec la direction de vent, comme pour les composés précédents elle s'accorde avec la localisation des sources industrielles en affichant des contributions de la source "gaz d'échappement automobiles" inférieure à 20 % pour la direction 320° et de l'ordre de 25 % pour la direction 0° (figure V.12c). Ces deux directions coïncident bien avec des zones industrielles émettrices de benzène et par conséquent le complément à 100% a été attribué à la source industrielle. Il apparaît ainsi que la contribution des sources industrielles aux teneurs ambiantes en benzène peut atteindre, pour certaines directions de vent, plus de 70 %.



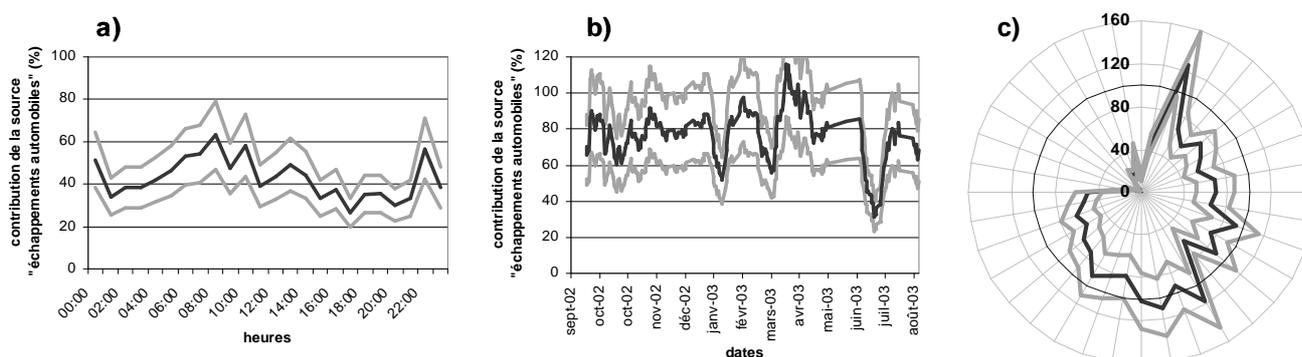
**Figure V.12 : Profils de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en benzène, en fonction : a) de l'heure de la journée; b) de la saison; c) de la direction du vent**

#### 1.4.4. Contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" pour le 1-butène

Comme pour le benzène, les évolutions temporelles et avec la direction de vent de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" ont été tracées (figure V.13). A l'inverse du benzène, le profil journalier de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en 1-butène révèle une participation modérée de cette source. Sa contribution varie de 30 à 50 % avec un maximum de 8 à 10 heures aux environs de 60 % (figure V.13a). Le complément à 100 % au cours de la journée est dû à d'autres sources, probablement évaporatives et/ou industrielles. Toutefois le profil saisonnier de variation de cette contribution ne montre pas de baisse significative pour la période estivale en comparaison aux composés précédemment étudiés (figure V.13b). La fraction évaporative en 1-butène serait donc faible. Par conséquent, le complément à 100 % au cours de la journée serait plutôt dû aux émissions industrielles, la méthode de calcul prenant en compte pour une heure de la journée toutes les données, même les données associées à des vents provenant de

la zone industrielle. Cependant ces dernières ne représentent qu'une part minoritaire des données (15 %, § 6.2 du chapitre IV) étant donné le contexte météorologique global. Donc bien que peu fréquentes, les teneurs enregistrées pour ces directions de vent sont tellement élevées qu'elles influencent de façon significative les moyennes horaires. Nous avons déjà remarqué ce phénomène pour l'évolution journalière des teneurs, le 1-butène avait en effet présenté des moyennes largement supérieures aux médianes (§ 2.1.2 du chapitre IV), pouvant refléter un jeu de données composé d'une large partie de teneurs faibles et de quelques teneurs très fortes.

En ce qui concerne l'évolution de la contribution avec la direction de vent, comme pour les composés précédents elle s'accorde avec la localisation des sources industrielles en affichant des contributions de la source "gaz d'échappement automobiles" inférieure à 20 % pour les directions 320° et 0° (figure V.13c). Ces deux directions coïncident avec des zones industrielles, par conséquent le complément à 100% a été attribué à la source industrielle. La part de celle-ci peut donc, pour certaines directions de vent et dans le cas du 1-butène, dépasser les 80 %.



**Figure V.13 : Profils de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en 1-butène, en fonction : a) de l'heure de la journée; b) de la saison; c) de la direction du vent**

## 1.5. Les sources d'éthane et de propane

### 1.5.1. Analyses des régressions linéaires

Tout comme pour les autres composés, les données en éthane et en propane correspondant aux conditions pour lesquelles les émissions des échappements automobiles sont majoritaires ont été extraites de la base de données. Le tableau V.4 présente les paramètres des régressions linéaires conduites.

**Tableau V.4 : Paramètres de régressions linéaires entre l'acétylène et l'éthane et le propane**

<b>éthane</b> (112)*	estimation	statistique t	forçage par zéro
<i>pente</i>	1,3446	19,6319	
<i>ordonnée à l'origine</i>	0,76521	6,90746	
<i>coefficient R<sup>2</sup> (%)</i>	77,80		
<b>propane</b> (108)*	estimation	statistique t	forçage par zéro
<i>pente</i>	1,6555	15,7258	
<i>ordonnée à l'origine</i>	2,41269	15,58546	
<i>coefficient R<sup>2</sup> (%)</i>	70,00		

\* : nombre d'observations prises en compte dans la régression

Aussi bien pour l'éthane que pour le propane, les résultats montrent que la pente est significativement différente de zéro (ref sur test Student). Contrairement aux composés déjà étudiés, l'ordonnée à l'origine est significativement différente de zéro, ce qui n'autorise pas un forçage par zéro de la droite de régression. Ceci indique qu'une source additionnelle à celle constituée par les gaz d'échappement est présente. Etant donnés les composés considérés et les profils des sources, cette source additionnelle peut être attribuée aux concentrations de fond associées aux fuites de gaz naturel (Borbon, 2002).

Dans un tel cas, notre modèle de régression linéaire ne peut être appliqué. La détermination des concentrations de fond sera donc une étape indispensable dans l'évaluation des contributions d'origines diverses aux teneurs en éthane et propane.

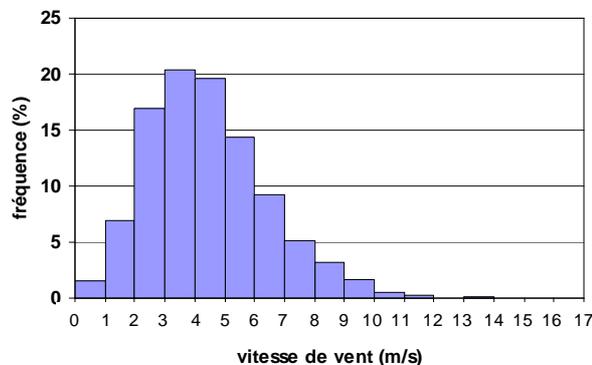
### 1.5.2. Les concentrations de fond en éthane et en propane

La vitesse du vent est un des principaux paramètres météorologiques déterminant l'intensité des processus dynamiques de mélange des polluants. Dans des conditions de faibles vitesses du vent, favorables à l'accumulation des polluants et limitant l'advection des masses d'air extérieures, l'influence des sources locales prédomine (Solberg *et al.*, 1996). A l'inverse des conditions de vitesse de vent élevée augmentent l'influence des flux de masses d'air lointaines. Aussi, avons-nous cherché à déterminer les concentrations en éthane et en propane correspondant à des conditions de vitesse de vent élevée et qui ne sont autres que les niveaux de fond recherchés (Borbon, 2002).

Il s'agit donc dans un premier temps de définir le critère de vitesse de vent élevée, et, dans un deuxième temps, d'extraire de la base de données les concentrations en éthane et propane correspondant à ces critères de vent.

### 1.5.2.1. Critère de vitesse de vent élevée

La figure V.14 présente la distribution des vitesses de vent horaires relevées à Dunkerque (Opal'Air). L'observation de la figure a permis de considérer que les vitesses de vent supérieures à  $8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  étaient des vitesses élevées.



**Figure V.14 : Distribution des vitesses de vent sur Dunkerque (septembre-2002 à août-2003)**

### 1.5.2.2. Calcul des concentrations de fond

Les teneurs en éthane et en propane mesurées pour des vitesses de vent supérieures à  $8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , des directions de vent excluant celles provenant des zones industrielles majeures, et des heures hors heures de pointe du trafic, ont été extraites de la base de données. La moyenne saisonnière de ces teneurs a permis d'accéder aux teneurs de fond de ces composés. Les résultats ainsi que quelques repères bibliographiques sont présentés au tableau V.5 et V.6. Les données des sites MERA sont également utilisées, MERA est le dispositif français de mesure de la pollution de fond.

**Tableau V.5 : Teneurs de fond en éthane (ppbv) calculées à Dunkerque, comparaison avec celles calculées pour Fives et des teneurs relevées en atmosphère non influencée**

	annuel	hiver	printemps	été	automne
Dunkerque (ce travail)	2,53	2,61	2,70	1,19	2,49
Donon, France (MERA)		2,68	2,14	1,52	0,78
Peyrusse Vieille, France (MERA)		2,18	1,75	0,99	1,35
Fives, France (Borbon, 2002)		2,21	1,88	0,74	1,66
Pospoder, France (Boudries et al., 1994)		2,25	2,00	0,97	1,16
Birkenes, Norvège (Hov et al., 1992)		2,78	2,85	1,22	1,55

**Tableau V.6 : Teneurs de fond en propane (ppbv) calculées à Dunkerque, comparaison avec celles calculées pour Fives et des teneurs relevées en atmosphère non influencée**

	annuel	hiver	printemps	été	automne
Dunkerque (ce travail)	0,78	1,03	0,47	0,21	0,79
Donon, France (MERA)		0,66	0,38	0,27	0,39
Peyrusse Vieille, France (MERA)		0,18	0,07	0,08	0,10
Fives, France (Borbon, 2002)		1,12	0,46	0,09	0,71
Pospoder, France (Boudries et al., 1994)		0,97	0,72	0,35	0,45
Birkenes, Norvège (Hov et al., 1992)		2,15	2,12	0,66	1,16

L'évolution des valeurs est cohérente avec les teneurs de fond établis par Borbon (2002) à Fives et les valeurs relevées en atmosphère influencée (Boudries *et al.*, 1994 ; Hov *et al.*, 1992, les sites MERA). Pour l'ensemble des sites, les valeurs sont minimales en été, ce qui traduit l'augmentation des processus de dispersion des polluants et de la photochimie. Les valeurs de concentrations de fond en éthane calculées pour Dunkerque sont plutôt hautes dans l'éventail de valeurs proposé par la littérature, alors que pour le propane les valeurs établies sur le site de Dunkerque sont faibles comparativement aux autres données.

Remarquons que l'ordonnée à l'origine, donnée dans le tableau V.4, pour les relations COV en fonction de l'acétylène, est de 0,77 pour l'éthane et de 2,41 pour le propane et qu'elles correspondent bien aux teneurs de fond calculées, respectivement 0,78 et 2,53 ppb.

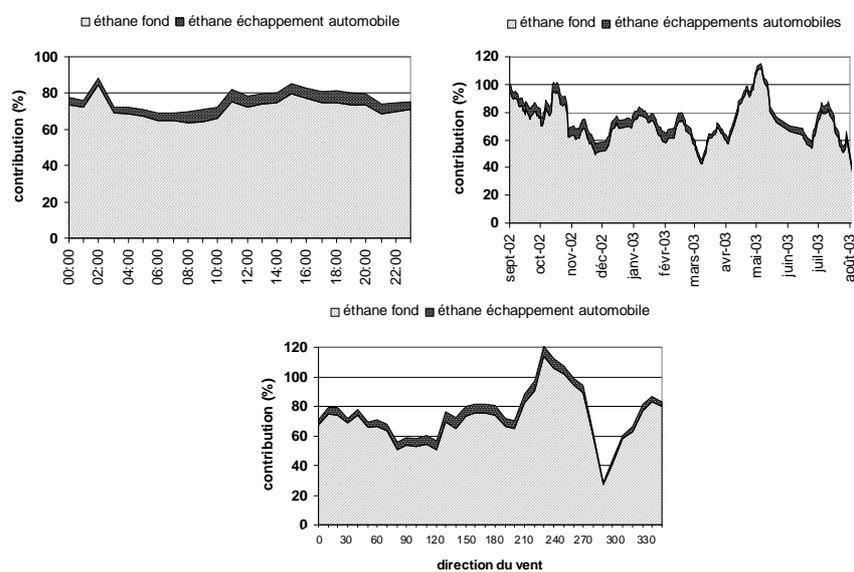
### 1.5.3. Contribution des teneurs de fond et des émissions de gaz d'échappement automobiles pour l'éthane et le propane

La contribution des teneurs de fond aux teneurs ambiantes mesurées sera définie par comparaison des teneurs ambiantes aux teneurs de fond déterminées pour chacune des saisons. La contribution des émissions de gaz d'échappement dépendra de la teneur ambiante en acétylène multipliée par le facteur d'émission déterminé à l'échappement automobile, et de la teneur ambiante en éthane ou en propane.

#### **1.5.3.1. Contributions des sources d'éthane**

Les évolutions des contributions des sources d'éthane en fonction de l'heure, de la saison et de la direction du vent, présentées sur la figure V.15, montrent une très large contribution des niveaux de fond aux teneurs ambiantes en éthane. Cette contribution est élevée et relativement

stable sur la base de la journée, oscillant entre 65 et 85 %. A l'échelle saisonnière, cette contribution présente une évolution plus contrastée, variant de 45 à 100 %, sans montrer de cycle saisonnier. Quant à l'évolution de cette contribution avec la direction de vent, elle est minimale pour 290° révélant l'influence d'une source industrielle sur les teneurs ambiantes, toujours d'après la localisation des sources (§ 2.3.1 du chapitre II). Cette courbe présente un autre minimum entre 70 et 120°, soit la zone la plus urbanisée. Enfin, remarquons que la contribution de la source gaz d'échappement automobiles n'excède jamais les 10 %, corroborant ainsi l'interprétation de l'évolution journalière des teneurs en éthane non marquée par les pointes de trafic.



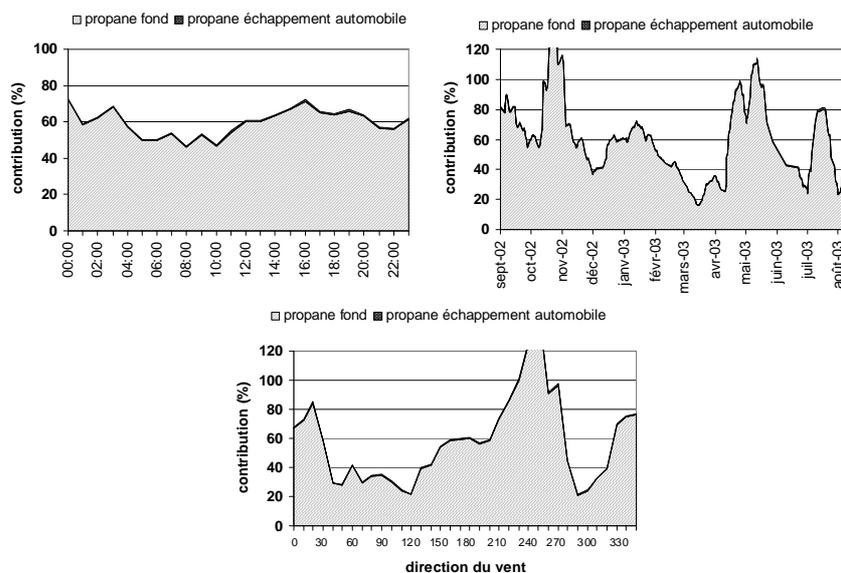
**Figure V.15 : Evolution des contributions des sources d'éthane en fonction de l'heure, de la saison et de la direction du vent**

### 1.5.3.2. Contributions des sources de propane

La première observation est la très faible contribution des gaz d'échappement automobiles aux teneurs ambiantes en propane, n'excédant pas 1,5 % (figure V.16). Cette contribution est encore plus faible que dans le cas de l'éthane. Cette observation s'explique aisément par le fait que le propane ne représente que 0,1 % dans le profil de la source "gaz d'échappement automobiles" alors que l'éthane représente 1,5 %.

Dans le cas des évolutions des différentes contributions, l'évolution journalière de la contribution des teneurs de fond montre des valeurs oscillant entre 50 et 70 %. L'évolution saisonnière de cette contribution est quant à elle beaucoup moins stable, variant de 20 à plus de 100 %. Aucun cycle saisonnier n'est observé. Du point de vue de l'évolution de la

contribution des teneurs de fond avec la direction du vent, elle varie de 30 à plus de 100 % et trois minima sont observés. Le premier vers 290-300° et le second entre 70 et 120°, et correspondent respectivement à la prise d'importance de la source industrielle, de la source "évaporation de carburants" et/ou de la source "fuites de gaz naturel", comme dans le cas de l'éthane. Le troisième minimum pour les directions de vent 40-50° correspond à une zone de stockage d'hydrocarbures, dont le profil contient 2,9 % de propane.



**Figure V.16 : Evolution des contributions des sources de propane en fonction de l'heure, de la saison et de la direction du vent**

## 1.6. Bilan

La méthode que nous venons de présenter a permis de montrer la prise d'importance relative de la source "gaz d'échappement automobiles" par rapport aux autres sources. L'interprétation a été d'autant facilitée que nous avons une bonne connaissance des sources au travers du chapitre précédent. Cette méthode a permis de quantifier le poids de certaines sources alors que précédemment nous n'avions que des données qualitatives. La contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" dépasse les 70 % pour tous les composés étudiés, excepté le 1-butène, sur la plage horaire 8:00-9:00. Quant à l'évolution de la contribution avec la saison, elle diminue pour la période estivale pour tous les composés étudiés (sauf le 1-butène) du fait de la prise d'importance des émissions évaporatives. Le rôle important de la météorologie, plus particulièrement de la direction de vent a été confirmée dans le cas des contributions. En effet, la contribution de la source "industrielle" peut aller de moins de 20 % à plus de 80 % en fonction de la direction de vent pour de nombreux composés : les alcanes

linéaires de C<sub>7</sub> à C<sub>9</sub>, le benzène et le 1-butène. Pour les composés aromatiques comme le toluène, l'o-xylène et le 1,2,4-triméthylbenzène, la plage de variation est plus faible : de presque 0 à 60 %.

Quant à l'éthane et au propane, ce sont les seuls composés, parmi ceux étudiés, pour lesquels la source "gaz d'échappement automobile" n'est pas prépondérante. D'où l'évolution journalière des teneurs atypique, ces deux composés ne présentaient pas une évolution des teneurs analogue aux variations de trafic. Les teneurs de fond prennent une très large part dans les teneurs ambiantes mesurées.

Bien qu'ayant apportée des résultats intéressants, cette méthode ne permet pas d'avoir un résultat global pour l'ensemble des composés qui attribuerait à une source une contribution aux teneurs ambiantes en COV et non pour un composé individuel. Dans ce but, nous avons choisi le modèle Chemical Mass Balance (CMB), dont nous allons étudier au cours du paragraphe suivant, les performances, les limites et les résultats, en les comparant à ceux déjà acquis puisque la connaissance de notre domaine et de ses sources est maintenant assez complète.

## **2. Du profil des sources à leurs contributions : le modèle CMB**

### **2.1. Principe et conditions d'application du modèle CMB**

Le modèle CMB (balance chimique des masses) est basé sur le principe de la conservation de la masse entre les sources et le site considéré comme récepteur, et exprime la concentration d'une espèce  $i$  au site récepteur  $C_i$  (concentration massique en espèce  $i$  au site récepteur exprimée en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) en fonction de :

$F_{ij}$  : 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  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

$J$  : le nombre de sources

$I$  : le nombre d'espèces

Le système d'équations s'écrit :

$$C_i = \sum_{j=1}^J F_{ij} \cdot S_j, \quad i = 1, \dots, I \quad [\text{eq. 5.7}]$$

$S_j$ , la solution du système d'équations 5.7, exprimée en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  permet, en faisant le rapport  $S_j / \sum S_j$  de déterminer le poids de la source  $j$  au site récepteur, c'est-à-dire la contribution de cette source aux teneurs ambiantes mesurées.  $C_i$  et  $F_{ij}$  sont les éléments connus de l'équation.  $C_i$  résulte des mesures faites au site récepteur, et  $F_{ij}$  de la connaissance des profils des sources.

Les données d'entrée du modèle seront donc :

- les profils des sources influençant le site récepteur : ils sont constitués des fractions massiques des différents composés mesurés pour une source considérée ( $F_{ij}$  dans l'équation 5.7),
- les mesures au site récepteur : les teneurs ambiantes en COV mesurées au site récepteur ( $C_i$  dans l'équation 5.7).

Les données de sortie du modèle seront les contributions de chaque source aux teneurs ambiantes mesurées ( $S_j$  dans l'équation 5.7).

Afin de compléter ce rappel ajoutons les conditions d'application du modèle CMB.

L'application du modèle CMB sous-entend quelques hypothèses de travail : 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, 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 mesures sont aléatoires, non-corrélées, et normalement distribuées (Watson *et al.*, 2001).

Ces contraintes sont assez restrictives, heureusement, le modèle CMB peut tolérer des déviations qui engendreront une augmentation de l'incertitude sur les estimations des contributions de sources (Watson; 1998; Watson *et al.*, 2001).

## **2.2. Le modèle CMB 8 : des données d'entrée aux paramètres de performance**

Dans le cadre de cette étude, le modèle CMB 8 est utilisé, il peut être téléchargé sur le site de l'US EPA ([www.epa.gov/scram001/tt23.htm](http://www.epa.gov/scram001/tt23.htm)) ainsi que le manuel de l'utilisateur du CMB 8 (EPA, Watson, 2001).

### 2.2.1. Les données d'entrée du modèle

L'exécution de l'application CMB 8 demande un fichier de type "INxxxxx.IN8", appelé *Control File*. Il contient les noms de 5 fichiers, ces derniers renferment toutes les données d'entrée du modèle, le format et la construction de ces fichiers spéciaux sont détaillés dans le guide de l'utilisateur (EPA, Watson, 2001). Le rôle de chacun des fichiers est brièvement décrit ci-après.

1. *Fichier de sélection des profils de sources* (SOxxxxx.SEL) : contient les noms des profils dont l'utilisateur dispose pour effectuer sa modélisation, pour chaque modélisation il est possible de sélectionner tous ces profils ou seulement certains.
2. *Fichier de sélection des espèces* (POxxxxx.SEL) : contient les noms des espèces mesurées au site récepteur, pour chaque modélisation il est possible de sélectionner toutes ces espèces ou seulement certaines. Les espèces sélectionnées sont désignées par le terme "*fitting species*" et l'ajustement du modèle se fera uniquement sur celles-ci.
3. *Fichier de sélection des échantillons d'air ambiant* (DSxxxxx.SEL) : contient le nom des échantillons d'air ambiant et permet de sélectionner l'échantillon sur lequel l'utilisateur veut travailler.
4. *Fichier de données de teneurs ambiantes* (ADxxxxx.TXT) : contient, pour chaque échantillon, les teneurs ambiantes en chaque espèce ainsi que leurs incertitudes.
5. *Fichier de données des profils de sources* (PRxxxxx.TXT) : contient, pour chaque profil de sources, les fractions massiques de chaque espèce ainsi que leurs incertitudes.

Les incertitudes sur les teneurs ambiantes mesurées et les fractions massiques des profils de sources sont donc des données d'entrée indispensables au modèle. Il sera possible de choisir les espèces sur lesquelles le modèle devra faire l'ajustement, ainsi que les profils des sources qui interviendront dans la modélisation.

### 2.2.2. Les données de sortie du modèle (Watson et al., 1998; Watson et al., 1991)

Les données de sortie du modèle CMB peuvent être séparées en deux groupes, certaines concernent l'ensemble de la modélisation et d'autres sont spécifiques à chacune des espèces mesurées. Dans les deux cas, se retrouvent en sortie de modèle, aussi bien des résultats que des paramètres de performance ayant pour but d'estimer la confiance de ces résultats.

Un fichier de données de sorties du modèle CMB est présenté en annexe V.5.

### 2.2.2.1. Les données globales

#### ✓ Les contributions des sources et leurs incertitudes

La contribution de chacune des sources  $S_j$  (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) est la principale donnée de sortie du modèle. Celle-ci sera le plus souvent convertie en pourcentage dans le but de faciliter les comparaisons. Ces contributions sont accompagnées de leurs incertitudes  $\sigma_{S_j}$ . Si l'estimation de la contribution est satisfaisante, on a :

$$\sigma_{S_j} \ll S_j$$

Plusieurs autres paramètres, apparaissant en tant que données de sortie du modèle, permettent d'évaluer les performances du modèle dans le cas d'une modélisation particulière.

#### ✓ La statistique t

Il s'agit du ratio de l'estimation sur la contribution d'une source sur sa déviation standard. La valeur souhaitée est supérieure à 2.

$$t > 2$$

#### ✓ $R^2$ et $\chi^2$

La statistique  $R^2$  mesure la qualité avec laquelle les concentrations ambiantes mesurées s'expliquent par les concentrations calculées à partir des profils établis et des contributions estimées. Un faible  $R^2$  (coefficient de corrélation) indique que les profils de source sélectionnés n'ont pas expliqué les concentrations au site récepteur pour les espèces sélectionnées ("*fitting species*"). La valeur du  $R^2$  peut varier de 0 à 1. D'après Watson (1998), la modélisation peut être considérée comme satisfaisante quand  $R^2$  est supérieur à 0,8.

$\chi^2$  est la somme des carrés des différences entre les concentrations mesurées et calculées divisée par la variance effective et le degré de liberté. Un fort  $\chi^2$ , au-delà de 4, signifie que une ou plus des concentrations calculées diffèrent de plusieurs intervalles d'incertitude des concentrations mesurées. C'est le cas lorsque : 1) des sources affectant le site récepteur ont été omises dans le calcul CMB, 2) un ou plusieurs profils de source sélectionnés ne représentent pas des sources affectant le site récepteur, 3) les incertitudes sur les teneurs ambiantes et sur les profils de source ont été sous-estimées, et 4) les données d'entrée, profils de source et teneurs ambiantes sont inexactes.

$$\chi^2 < 4 \quad \chi^2_{I-J} = \sum \left[ \frac{(C_i - \sum F_{ij} S_j)^2}{V_{eii}} \right] \quad i = 1, \dots, I \text{ et } j = 1, \dots, J$$

$$R^2 > 0,8 \quad R^2 = 1 - \left[ \frac{(I-J)\chi_{I-J}^2}{\sum C_i/V_{eii}} \right] \quad i = 1, \dots, I$$

avec  $C = (C_1 \dots C_I)^T$ , un vecteur colonne avec  $C_i$  comme  $i^{\text{ème}}$  composant,  
 $S = (S_1 \dots S_J)^T$ , un vecteur colonne avec  $S_j$  comme  $j^{\text{ème}}$  composant,  
 $F$ , une matrice  $I \times J$  des  $F_{ij}$ , la matrices des fractions massiques des sources,  
 $V_e$ , matrice diagonale des variances effectives.

#### ✓ Le pourcentage de masse

Il se définit comme la somme des contributions des sources divisée par la concentration totale en COV mesurés. Une valeur approchant les 100 % est attendue avec une gamme raisonnable allant de 80 à 120.

$$\% \text{ MASS} = 100\% \pm 20\%$$

#### ✓ Le nombre de degrés de liberté

Il est égal au nombre d'espèces moins le nombre de sources dans la modélisation. Les solutions avec un fort degré de liberté sont en général plus stables que celles avec un degré de liberté plus faible.

Les sorties de modèle comprennent en plus des données globales que nous venons d'exposer et de leurs paramètres de performance, des données espèces par espèces.

#### 2.2.2.2. Les données espèce par espèce

Les données concernant les espèces une par une apparaissent dans les données de sortie du modèle sous forme d'un tableau de 7 colonnes.

- les deux premières colonnes rappellent les noms des composés,
- la troisième indique par la présence d'un astérisque s'il s'agit d'une "*fitting specie*" ou non,
- la quatrième et la cinquième colonne donnent respectivement les teneurs mesurées de l'espèce concernée avec l'incertitude et celles calculées pour cette même espèce,
- la sixième colonne donne le **RATIO C/M** : il s'agit du rapport teneur calculée C sur teneur mesurée M et l'erreur standard associée à ce rapport, ce ratio est égal à 1 si le modèle a exactement expliqué les teneurs mesurées.
- la septième colonne donne le **RATIO R/U** : ce dernier est le résultat de la différence entre la teneur calculée et la teneur mesurée (= le résidu R) divisé par l'incertitude U sur ce résidu R

(U = racine carrée de la somme des carrés de l'incertitude des concentrations calculées et mesurées). Le RATIO R/U spécifie le nombre d'intervalles d'incertitude par lequel les teneurs calculée et mesurée diffèrent. Quand la valeur absolue du RATIO R/U dépasse 2, le résidu est significatif. S'il est positif, alors un ou plusieurs des profils contribue trop à l'espèce concernée. S'il est négatif, il y a une contribution insuffisante à cette espèce, et une source peut être manquante. Si la modélisation permet d'expliquer exactement la teneur mesurée alors le RATIO R/U est égal à 0.

### 2.2.3. Méthode de résolution (Hopke, 1991; Watson, 1984)

L'approche CMB obéit à l'analyse factorielle et aux modèles de régression linéaire multiple (Watson, 1984) et s'appuie sur la connaissance des sources et des teneurs ambiantes. Si le nombre de sources J et le profil de chacune d'elle ( $F_{ij}$ ) sont connus, alors les contributions des sources ( $S_j$ ) peuvent être calculées par des techniques d'inversion et de régression de matrices qui sont la base des modèles de balance chimique des masses. La valeur de la contribution des sources peut être extraite en utilisant une variété de méthodes :

- l'utilisation d'une espèce chimique comme traceur (Miller *et al.*, 1972);
- l'utilisation de programmes linéaires (Hougnland, 1983);
- la méthode ordinaire des moindres carrés pondérés;
- une régression linéaire par la méthode des moindres carrés pondérés;
- la variance effective des moindres carrés pondérés.

Le logiciel CMB dans son utilisation courante applique la méthode de la variance effective des moindres carrés pondérés, développée et testée par 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 avec des incertitudes faibles aussi bien pour les sources que pour les teneurs ambiantes.

La solution de la méthode de la variance effective est trouvée en minimisant les sommes pondérées des carrés des différences entre les valeurs mesurées  $C_i$  et calculées  $S_j$ .

Le modèle fonctionne par itérations en faisant converger  $C_i$  et  $S_j \times F_{ij}$  en ne considérant que les *fitting species*. Ensuite il attribue à toutes les espèces le poids des différentes sources  $S_j$  et donne en sortie de modèle la contribution d'une source en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour l'ensemble des espèces.

Le modèle peut parfois donner des valeurs aberrantes (fortement négatives), dans ce cas la résolution mathématique n'a pas de réalité physique, deux ou plusieurs profils sont trop similaires, on parle alors de problème de colinéarité entre les sources.

## **2.3. Les données d'entrée de l'étude sur l'agglomération Dunkerquoise**

### **2.3.1. Les échantillons de teneurs ambiantes**

Les données de teneurs ambiantes consistent en un jeu de données horaires de 53 COV mesurés en continu pendant un an dans l'agglomération Dunkerquoise, soit environ 7000 échantillons. Les possibilités d'études de ce jeu de données avec le modèle CMB sont donc nombreuses, une modélisation sur chaque échantillon n'était pas envisageable. Ainsi, en accord avec les conclusions des analyses précédentes, des regroupements d'échantillons provenant d'un même secteur de vent ont été effectués. Une discrimination saisonnière a été conservée. En conséquence nous avons obtenu 72 échantillons de teneurs ambiantes, représentant les moyennes hivernales et estivales des concentrations pour chacune des 36 directions de vent (définies § 6 du chapitre IV).

Les teneurs initialement enregistrées en ppbV ont été converties en  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (dans les conditions normales de température et de pression), afin de conserver les dimensions, les profils des sources étant caractérisés par des fractions massiques. Quant aux incertitudes attribuées aux teneurs ambiantes, suite aux travaux exposés au paragraphe 7 du chapitre III, elles ont été fixées pour l'ensemble des composés à  $\pm 10\%$ .

### **2.3.2. Les profils des sources**

Comme cela a été exposé au chapitre II lors de l'établissement des profils des sources, ces derniers regroupent les fractions massiques de chacune des espèces présentes dans la source. Cependant, les données sur les 53 composés mesurés à Dunkerque ne sont pas toujours disponibles. Parallèlement des données sur d'autres composés sont, elles, parfois connues. Par conséquent, la somme des fractions n'est pas toujours égale à 1 (§ 2.1 du chapitre II). Cependant, dans le cas de l'application du modèle CMB, cette somme doit impérativement être égale à 1, donc lorsque ce n'est pas le cas, les données seront recalculées, en gardant les proportions, de façon à obtenir la somme des fractions massiques égale à 1.

En ce qui concerne les incertitudes sur ces fractions massiques, les coefficients de variation (CV) ont été évoqués plusieurs fois lors de l'établissement des profils des sources industrielles (§ 2.3.3 du chapitre II). Ils ont notamment été utilisés afin de démontrer la qualité des profils obtenus. Toutefois, ces CV sont le plus souvent inférieurs aux incertitudes sur les teneurs ambiantes. Les techniques de mesure (GC-FID) étant identiques pour l'analyse des échantillons d'air ambiant et pour l'analyse des prélèvements à proximité des sources industrielles, l'incertitude sur la mesure des sources ne peut être inférieure à sur les teneurs ambiantes. Par conséquent, en accord avec les données de la littérature (Fujita, 1994; Vega, 2000; Hellén, 2003), et suite à un échange avec une équipe européenne (Hellén, Finlande) ayant réalisé une modélisation CMB sur des données de COV, nous appliquerons une incertitude de 15 % sur les fractions massiques des profils de source.

$$\sigma_{F_{ij}} = F_{ij} \times 0,15$$

Les données d'entrée du modèle dans le cas des profils de source seront donc :  $F_{ij} \pm \sigma_{F_{ij}}$ .

Lorsque la valeur de  $\sigma_{F_{ij}}$  calculée était inférieure à 0,01, une valeur minimale de 0,01 a été introduite afin de limiter les contraintes apportées par des espèces très faiblement représentées.

Rappelons que nous disposons de 14 profils (6 pour les sources urbaines et trafic, et 8 pour les sources industrielles) dont le codage est le suivant :

- AUTO : "gaz d'échappement automobiles"
- EVAPES : "évaporations de carburants"
- FUITES : "fuites de gaz naturel"
- CHAUFF : "chauffage domestique"
- USSOLV : "utilisation de solvants"
- BIO : "source biogénique"
- METTAL : "industrie métallurgique"
- CRAQU1 : "craquage d'hydrocarbures 1"
- CRAQU2 : "craquage d'hydrocarbures 2"
- RAFFPE : "raffinerie de pétrole"
- STOKHY : "stockage d'hydrocarbures"
- STOKLU : "stockage de lubrifiants"
- RAFFLU : "raffinerie de lubrifiants"
- TRSURF : "traitement de surface"

Les 14 profils intégrés dans le modèle sont présentés en annexe V.3.

## **2.4. Mise en œuvre du modèle CMB**

Ce paragraphe présente les démarches suivies pour la mise en place du modèle. D'abord la méthode de sélection des profils, puis la sélection des espèces seront discutées. Ensuite quelques essais de sensibilité seront effectués sur quelques échantillons afin d'analyser de manière critique ces premiers résultats, avant de commenter et d'interpréter les résultats sur un plus grand nombre d'échantillons.

### **2.4.1. Sélection des profils**

Tous les profils des sources influençant une aire d'étude sont insérés dans la modélisation concernant un échantillon prélevé sur cette aire d'étude. Cette modélisation est ensuite répétée en ôtant les profils des sources donnant des estimations de contribution négatives et des erreurs standard plus grandes que la valeur de la contribution (Fujita, 1995). En effet, bien que présentes sur l'aire d'étude, certaines sources peuvent ne pas contribuer significativement aux teneurs ambiantes.

Cependant, pour certaines sources, de nombreux profils sont disponibles. Donc, le plus souvent, dans les études de répartition des sources par modèle CMB cette étape permet de faire le choix entre plusieurs profils disponibles. Les profils choisis pour être insérés dans la suite de l'étude permettent d'atteindre les meilleurs paramètres de performance. Les sources liées aux émissions automobiles sont plus particulièrement concernées puisqu'elles sont bien renseignées en termes de profils de source. Ce type de test est bien décrit par Fujita (1994). L'auteur dispose de 5 profils d'échappement et de 4 profils liés aux vapeurs de carburants, présentant de larges similitudes entre eux. Les différents profils sont insérés tour à tour dans la modélisation CMB, les profils permettant d'accéder aux meilleurs paramètres de performance ( $R^2$ ,  $\chi^2$  et %MASS) sont choisis pour l'étude.

Ce cas de figure ne se produit pas dans notre étude, bien que l'activité "craquage d'hydrocarbures" présente 2 profils. En effet, dans ce cas les 2 profils ne sont ni colinéaires, ni similaires et pourront donc contribuer tous 2 à des niveaux différents aux teneurs ambiantes mesurées.

Cependant, notre étude peut poser, dans le cadre de l'exploitation par direction de vent, le problème du choix des profils à insérer dans la modélisation suivant la direction de vent considérée. La littérature manque d'études analogues, néanmoins il faut rappeler que le modèle CMB est un modèle de répartition (détermination de contributions) des sources aux

teneurs ambiantes et non d'identification de ces sources. Par conséquent, pour un secteur de vent nous ne mettrons en données d'entrée que les sources concernées par l'aire correspondant au secteur de vent.

### 2.4.2. Sélection des espèces

Le modèle CMB, à partir d'un système d'équations (eq 5.7), fait un ajustement des contributions des sources dans le but d'expliquer au mieux les teneurs mesurées par les contributions et les données des profils des sources. Cet ajustement peut se faire sur l'ensemble des espèces mesurées ou sur une partie d'entre elles, suivant la sélection opérée par l'utilisateur du modèle. Les espèces ainsi sélectionnées sont les "*fitting species*". Ce sera à partir de ces espèces que le modèle fera l'ajustement et calculera les paramètres de performance  $R^2$  et  $\chi^2$ . Les autres espèces participent au calcul de % MASS qui prend en compte l'ensemble des espèces, et des ratios R/U et C/M qui sont calculés pour chacune des espèces.

Cette étape est très importante et souvent reportée dans la littérature.

#### **2.4.2.1. Les données de la littérature**

Ce choix de ces espèces, au travers de tests de sensibilité, bien que souvent évoqué, n'est pas réellement détaillé dans la littérature. Lorsque c'est le cas, les approches des auteurs ne sont pas toutes les mêmes.

- Pour son étude à Mexico City, Vega (2000) a sélectionné les espèces majoritaires dans les échantillons d'air ambiant, et fait remarquer que ces espèces avaient un temps de vie atmosphérique supérieur à celui du toluène.
- Fujita (2001), lors de l'exploitation des données d'une étude conduite sur la frontière entre le Texas et le Mexique a pour seul critère le temps de vie atmosphérique et inclut dans ses calculs les espèces ayant un temps de vie supérieur à celui du toluène. Notre étude pourra probablement intégrer des composés plus réactifs étant donné la faible distance entre les sources principales et le site récepteur.
- Dans une étude de 1995 aux Etats-Unis, Mukund n'utilise pas les espèces peu présentes dans l'air ambiant ou présentant des incertitudes fortes dans les profils des sources. Il ajoute que les temps de vie de ces espèces choisies comme "*fitting species*" sont d'au moins quelques heures puisque le temps de parcours entre les sources et le site récepteur est d'environ 1 heure.

- Dans le cas de la seule étude européenne de répartition des sources de COV avec le modèle CMB, Hellén (2003) a choisi, après avoir conduit des tests de sensibilité d'inclure toutes les espèces ayant des temps de vie supérieur à celui du 1,2,3-triméthylbenzène.
- Toutes ces études s'accordent pour inclure l'isoprène, même s'il est relativement réactif, car il est le plus souvent le seul composé représentant (à 100 %) le profil biogénique.

#### 2.4.2.2. Test de sensibilité

Des tests de sensibilité ont donc été conduits sur 5 jeux différents de "*fitting species*", ils sont détaillés en annexe V.4 :

- Jeu 1 : 23 espèces, les 22 espèces ayant à la fois les moyennes et médianes maximales, et l'isoprène.
- Jeu 2 : tous les composés présents parmi les 5 composés majoritaires d'un des profils des sources, soit 20 espèces.
- Jeu 3 : les composés ayant un temps de vie supérieur à celui du 1,2,3-triméthylbenzène (un peu plus de 5 heures), soit 35 espèces.
- Jeu 4 : les composés ayant un temps de vie supérieur au temps de vie du toluène (plus d'un jour), soit seulement 14 espèces.
- Jeu 5 (« compromis »): il s'agit d'un jeu d'espèces élaboré en tenant compte des spécificités de notre étude. Dans le cas de notre site récepteur les sources sont suffisamment proches pour négliger l'aspect réactivité (§ 4 du chapitre IV). Les espèces appartenant aux jeux 1 et 2 ont été conservées, celles avec un temps de vie inférieur à celui du 1,2,3-triméthylbenzène ont été retirées, à l'exception de l'isoprène (21 espèces).

Quatre échantillons de teneurs ambiantes ont ensuite fait l'objet d'une modélisation, avec tour à tour les 5 jeux d'espèces, les paramètres de performance sont reportés dans le tableau V.7.

L'échantillon de la direction 70° a été choisi car cette direction ne présente aucune source industrielle, et la direction 50° n'en présente qu'une seule (stockage d'hydrocarbures), cela a pour conséquence d'impliquer un nombre de profils limités.

Les cases grisées du tableau V.7 indiquent que le paramètre en question est à l'extérieur des limites fixées dans le protocole d'application du modèle CMB (Watson *et al.*, 1998) et rappelées au § 2.2.3 de ce même chapitre.

**Tableau V.7 : Paramètres de performance de modélisations CMB menées sur 4 échantillons**

$R^2$	jeu 1	jeu 2	jeu 3	jeu 4	jeu 5
direction 70° hiver	0,93	0,93	0,93	0,94	0,93
direction 70° été	0,75	0,83	0,74	0,74	0,84
direction 50° hiver	0,89	0,89	0,88	0,88	0,9
direction 50° été	0,83	0,78	0,76	0,81	0,79
$\chi^2$	jeu 1	jeu 2	jeu 3	jeu 4	jeu 5
direction 70° hiver	1,85	1,61	1,11	2,23	1,62
direction 70° été	6,58	4,24	4,33	9,21	3,98
direction 50° hiver	3,41	3,2	2,12	5,36	3,02
direction 50° été	5,56	8,38	5,69	9,46	7,81
% MASS	jeu 1	jeu 2	jeu 3	jeu 4	jeu 5
direction 70° hiver	98,7	97,6	95,8	98,4	97,4
direction 70° été	88,8	78,1	86,9	92,8	79,2
direction 50° hiver	96,8	96,3	96,3	88,2	96,7
direction 50° été	83,4	76,3	81,2	76,3	78,3

Le paramètre  $R^2$  indique la qualité avec laquelle les concentrations calculées rendent compte des concentrations au site récepteur. Il peut donc paraître important de favoriser ce paramètre. Dans cette logique, le jeu d'espèces 5 ("compromis") semble donner les meilleurs résultats : une seule valeur de  $R^2$  inférieure à la limite fixée à 0,8. De plus avec ce jeu d'espèces,  $\chi^2$  est une seule fois hors des limites (fixées entre 2 et 4) et les valeurs de % MASS sont certes inférieures à la limite fixée à 80, mais relativement proches de celle-ci.

Pour la suite de l'étude nous travaillerons donc avec ce jeu d'espèces. Des tests préliminaires seront effectués sur les échantillons de quelques directions de vent. La cohérence des résultats (cohérence entre deux directions successives, augmentation des sources évaporatives en été, comparaison avec la littérature) pourra ainsi être examinée. Si des incohérences sont relevées, des changements pourront être opérés, aussi bien dans un profil de source que dans le jeu de "fitting species" qui peut encore évoluer afin d'atteindre de meilleurs paramètres de performance tout en gardant une cohérence dans les résultats.

#### 2.4.3. Analyse critique des premiers résultats de modélisation CMB avec des échantillons urbains

Ce paragraphe consiste en quelques essais dont le but est de s'assurer de la cohérence des résultats de modélisation. Pour cela, nous privilégierons, lors de ces premières modélisations, les directions de vent amenant au site récepteur les émissions exclusivement urbaines, c'est-à-

dire les directions 60, 70 et 80°. En effet, ceci permettra des comparaisons avec les données de la littérature, largement plus documentée sur les sources urbaines. Outre ces comparaisons avec la littérature, il nous faudra vérifier la cohérence entre ces 3 directions successives.

### 2.4.3.1. Résultats de ces premières modélisations

Dans ces trois directions, aucune source industrielle n'a été inventoriée. Les modélisations seront donc réalisées avec les profils correspondant aux sources urbaines et trafic.

Le modèle a été appliqué à 6 échantillons : "hiver 60°", "hiver 70°", "hiver 80°", "été 60°", "été 70°", "été 80°". Les résultats obtenus sont des contributions de source exprimées en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de COV mesurés au site récepteur, converties en pourcentage. Ces contributions sont présentées en sur la figure V.17 et les paramètres de performance sont exposés dans le tableau V.8.

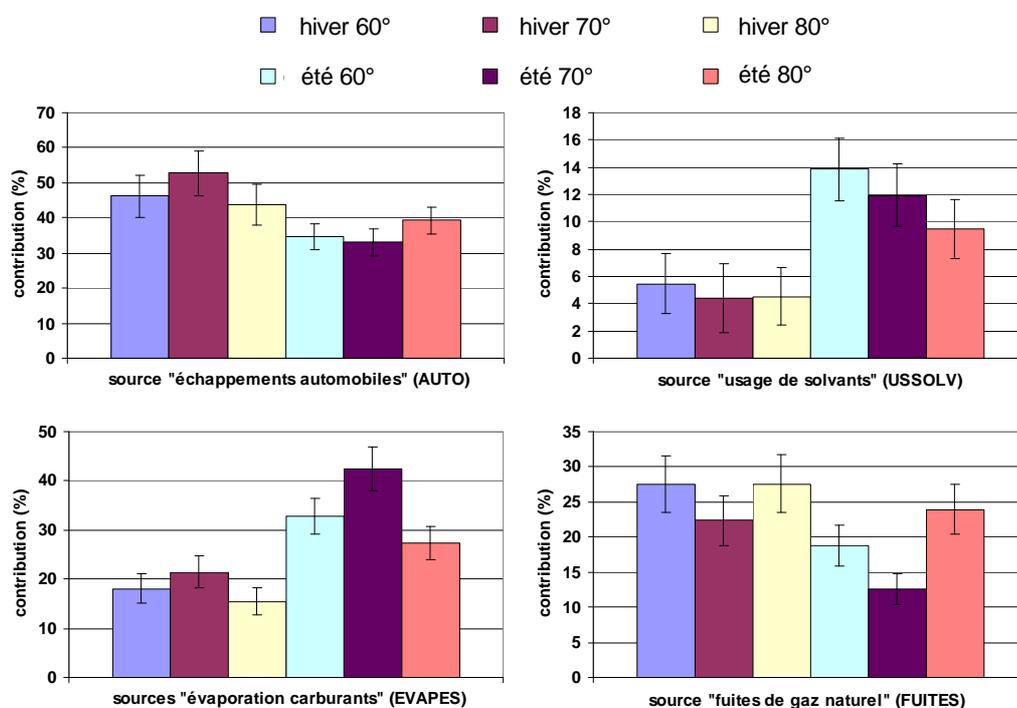


Figure V.17 : Résultats de modélisation CMB sur 6 échantillons urbains

Tableau V.8 : Paramètres de performance pour les 6 modélisations avec les échantillons urbains

	hiver 60°	hiver 70°	hiver 80°	été 60°	été 70°	été 80°
$R^2$	0,92	0,93	0,94	0,81	0,84	0,90
$\chi^2$	2,01	1,62	1,68	5,42	3,98	2,70
% MASS	98,6	97,4	99,6	78,5	79,2	94,0

**Remarque.** De manière générale, la source biogénique a une contribution non significative dans les échantillons estivaux et hivernaux. La source "chauffage" n'a pas été introduite dans les modélisations concernant les échantillons estivaux puisque cette source est absente à cette saison. Les modélisations sur les échantillons hivernaux n'ont pas mis en évidence de contribution significative pour cette source.

L'observation et l'analyse de la figure V.17 et le tableau V.8 conduisent à plusieurs remarques.

❖ Tout d'abord, nous nous intéresserons aux valeurs des paramètres de performance. Pour le paramètre  $R^2$ , il est dans tous les cas supérieur à 0,8 (§ 2.2.3.1), le paramètre  $\chi^2$  est inférieur à 4 sauf dans le cas de l'échantillon "été 60°". Quant au paramètre % MASS, il dépasse le seuil conseillé (§ 2.2.3.1) pour deux échantillons estivaux "été 60°" et "été 70°". Par conséquent, les paramètres de performance pour ces 6 modélisations sont satisfaisants, cependant le modèle semble moins bien expliqué les teneurs ambiantes mesurées pour les échantillons estivaux.

❖ Une certaine convergence est observée sur les 3 directions pour les échantillons d'une même saison. En effet, pour les 3 échantillons hivernaux et les 4 sources présentées, les écarts observés entre les contributions des 3 directions sont inférieurs aux incertitudes de ces contributions. Quant aux échantillons estivaux, des écarts plus importants sont observés entre résultats des 3 directions, notamment pour les sources "fuites de gaz naturel" et "évaporation de carburants". Ces écarts ne peuvent pas s'expliquer uniquement par les incertitudes.

❖ Les 2 types de sources "usage de solvants" et "évaporation de carburants" présentent une évolution saisonnière significative des contributions. Pour la source "évaporation de carburants" les contributions hivernales varient de 15 à 21 %, alors qu'en été la contribution de cette source peut atteindre 42 %, la contribution de la source "usage de solvants" passe de 5 % en hiver à plus de 10 % en été. Ces deux types de sources étant particulièrement sensibles aux phénomènes évaporatifs, ce comportement est cohérent.

#### **2.4.3.2. Comparaison avec les résultats de la littérature**

Les premiers résultats de modélisation obtenus pour l'étude de Dunkerque concernant des échantillons urbains ont pu être comparés à ceux de la littérature. Le tableau V.9 permet de visualiser les résultats des études les plus complètes.

Avec des contributions allant de 44 à 53 % en hiver, et de 33 à 39 % en été, la source "gaz d'échappement automobile" est la source majoritaire. Elle est suivie de la source "évaporation de carburants" dont la contribution varie de 15 à 21 % en hiver et oscille autour de 30 % en été. Ensuite vient la source "fuites de gaz naturel" avec des contributions variant de 13 à 28 %, puis la source "usage de solvants" pouvant représenter de 5 à 14 % des teneurs ambiantes.

**Tableau V.9 : Résultats de modélisations CMB**

exprimées en % de la quantité totale de COVNM	ce travail		Hellén, 2003		Mukund, 1995	Fujita, 1994	
	Dunkerque (hiver)	Dunkerque (été)	Helsinki, Finlande (juin)	Helsinki, Finlande (novembre)	Ohio, USA	Californie, USA (été)	Californie, USA (hiver)
<b>échappements automobiles</b>	47,5	35,6	31,3	28,3	30,0	50,0	62,6
<b>évaporation carburants</b>	18,3	34,2	9,5	6,9	19,0	11,5	9,5
<b>GPL (gaz de pétrole liquéfié)</b>						6,4	4,2
<b>carburant liquide</b>			13,0	16,0		13,0	15,4
<b>échappements diesel</b>			0,0	0,0			
<b>fuites gaz naturel</b>	25,8	18,5	5,9	0,4	22,0	8,5	6,3
<b>sources distantes</b>			29,8	46,0			
<b>usage de solvants</b>	4,8	11,7	2,7	1,6			
<b>source biogénique</b>			1,7	0,4		0,2	0,1
<b>nettoyage, dégraissage, eaux usées</b>					17,5	2,5	2,4
<b>revêtement architecturaux</b>							
<b>solvants industriels</b>					11,5		

#### La source "gaz d'échappement automobiles"

Dans la littérature, sur des sites urbains, les "gaz d'échappement automobiles" représentent la source principale de COV, leurs contributions varient : de la moitié au 2/3 pour l'étude de Fujita (2001) au Mexique, entre 52 et 60 % pour l'étude de Vega (2000) conduite à Mexico, 30 % dans l'Ohio (USA) lors de l'étude Mukund (1995), de 37 à 40 % pour Scheff (1996) pour une étude dans le sud-est du Michigan et de 28 à 31 % pour l'étude finlandaise de Hellén (2003) conduite à Helsinki. Nos résultats sont donc en accord avec ceux de la littérature dans le cas d'atmosphères urbaines pour la source majoritaire : "gaz d'échappement automobiles".

En ce qui concerne les autres sources, les comparaisons ne sont pas toujours aisées compte tenu du fait que les études ne présentent pas les mêmes sources.

#### La source "évaporation de carburants"

Si l'on s'intéresse maintenant à la source "évaporation de carburants", dans le cas de notre étude à Dunkerque la contribution de cette source varie de 18,3 % en hiver à 34,2 % en été. Dans l'étude de Mukund, la contribution de cette source est de 19 %, soit une valeur relativement cohérente avec nos résultats. Deux autres études (Hellén, Fujita) présentent des contributions plus faibles pour cette source, mais proposent également un profil "carburant

liquide". Ce que nous appelons "évaporation de carburants" dans notre étude, et dans celle de Mukund (1995), semble être, dans le cas des études de Fujita (1994) et Hellén (2003), séparé en deux sources : "évaporation de carburants" et "carburant liquide". La somme des contributions de ces 2 sources donne 22,5 % et 22,9 % pour l'étude d'Hellén et 24,5 % et 24,9 % pour l'étude Fujita. Ces valeurs deviennent alors tout à fait cohérentes avec les nôtres. Cependant les contributions de ces sources ne montrent pas de variations saisonnières, alors que c'est le cas pour Dunkerque.

#### La source "usage de solvants"

En ce qui concerne la source "usage de solvants", sa contribution aux teneurs ambiantes à Dunkerque varie de 4,8 % en hiver à 11,7 % en été. Des sources telles que "nettoyage, dégraissage, eaux usées" et "revêtements architecturaux" peuvent être assimilées, entièrement ou en partie, à notre source "usage de solvants". Les comparatifs avec des études menées ultérieurement sont difficiles. En effet, la proximité de sources ponctuelles très spécifiques à l'aire d'étude, telles que les officines de nettoyage à sec ou de garages utilisant de la peinture, peut largement influencer les contributions de ces sources.

#### La source "fuites de gaz naturel"

Quant aux "fuites de gaz naturel" nos valeurs de contributions sont élevées : 25,8 % en hiver et 18,5 % en été. Les études de Hellén (2003) et Fujita (1994) attribuent aux fuites de gaz naturel une contribution allant de 0,4 à 8,5 %, soit bien inférieure à ce que nous avons déterminé pour Dunkerque. Cependant, l'étude d'Hellén présente une source dénommée "source lointaine", largement dominée par l'éthane et le propane, qui se trouvent également être les principaux composants de la source "fuites de gaz naturel". Il est donc difficile de tirer des conclusions à partir des résultats de l'étude finlandaise (Hellén, 2003). De plus, même si les contributions que nous avons trouvées pour cette source nous paraissent élevés, les résultats de Mukund (1995) sont assez proches des nôtres.

#### La source "chauffage"

Pour finir, la contribution de la source "chauffage" va être étudiée. Bien que cette source apparaisse le plus souvent dans les inventaires (CITEPA), elle est complètement absente des études de répartition des sources par modèle CMB que nous avons inventoriées. Le profil "chauffage domestique" n'a été introduit dans les modélisations CMB que pour les échantillons hivernaux. Les contributions de cette source que nous avons obtenu

respectivement pour les directions 60 et 80 sont de 2,8 et 8,9 %. Pour la direction 70°, le modèle donne une contribution légèrement négative.

A la suite de ces deux remarques : faible contribution de la source "chauffage" et forte contribution de la source "fuites de gaz naturel", nous avons décidé d'examiner les résultats plus en détail.

#### 2.4.3.3. Les sources "chauffage" et "fuites de gaz naturel"

Les principaux composés du profil de la source "chauffage domestique" sont l'éthylène (37,3 %), l'éthane (18,9 %), le benzène (13,2 %), l'acétylène (9,7 %) et le propane (7,6 %). L'éthane (68,0 %), et le propane (17,0 %) sont les constituants majoritaires du profil "fuites de gaz naturel".

Dans le cadre de cette étude sur les contributions de ces 2 sources particulières, nous nous sommes attachés à étudier avec précision les tests de performance spécifiques aux composés de ces 2 sources. Pour les 6 modélisations sur les échantillons urbains (directions 60, 70 et 80°, en hiver et en été), nous avons remarqué pour certains composés de fortes valeurs de R/U (§ 2.2.3.2), un des paramètres de performance que nous n'avons pas encore exploité. Si la teneur modélisée est exactement la teneur ambiante mesurée alors le ratio R/U est égal à 0. Les résultats sont présentés au tableau V.10. Avec des valeurs de R/U souvent supérieures à 2 en valeur absolue, l'éthane et le propane sont les plus mal estimés par le modèle. Les teneurs modélisées ne rendent pas bien compte des teneurs ambiantes mesurées. L'éthane est sur estimé par le modèle de manière systématique, alors que le propane est quant à lui sous estimé.

**Tableau V.10 : Valeurs du paramètre R/U lors de différentes modélisations CMB**

R/U	hiver 60°	hiver 70°	hiver 80°	été 60°	été 70°	été 80°
<b>éthane</b>	2,6	2,0	2,4	1,6	1,2	2,2
<b>propane</b>	-3,3	-3,0	-2,8	-3,6	-3,2	-4,4
<b>éthylène</b>	0,5	0,6	0,3	2,8	11,5	0,8
<b>benzène</b>	-1,0	-1,1	-0,8	-0,6	0,1	-0,7
<b>acétylène</b>	0,3	0,0	0,6	1,1	1,1	1,5

Aucun des profils urbains et trafic de notre étude ne présente une fraction massique en éthane inférieure à celle du propane, ce qui ne permet pas au modèle d'effectuer une meilleure simulation. Nous avons donc mené quelques investigations pour essayer d'améliorer ces résultats de R/U.

Modification du jeu de "fitting species"

Nous avons d'abord essayé de modifier le jeu de *fitting species*, en excluant tour à tour l'éthane, le propane, puis ces deux espèces. L'effet sur les estimations des contributions de différentes sources et les paramètres de performance sont les mêmes pour les 3 directions, le tableau V.11 présente les résultats pour la direction 70°.

**Tableau V.11 : Influence de l'éthane et du propane dans le jeu de *fitting species***

direction 70°		jeu 5	jeu 5 sans éthane	jeu 5 sans propane	jeu 5 sans éthane propane
contributions des sources (µg/m <sup>3</sup> )	échappements automobiles	27,81	30,60	28,86	32,06
	évaporation de carburants	11,28	7,99	11,22	5,74
	fuites de gaz naturel	11,80	25,87	8,43	39,74
	chauffage	0,45	-2,22	-1,16	-2,97
	usage de solvants	2,34	2,14	2,25	2,00
paramètres de performance	<b>R<sup>2</sup></b>	0,93	0,98	0,96	0,98
	<b>χ<sup>2</sup></b>	1,62	0,41	0,93	0,24
	<b>% MASS</b>	97,4	118,8	91,5	141,3
	R/U éthane	2,0	4,4	0,3	5,2
	R/U propane	-3,0	0,4	-4,3	2,2

La présence et l'absence de propane et/ou d'éthane dans le jeu 5 de "*fitting species*" n'a que très peu d'influence sur la contribution de la source "évaporation de carburants" qui varie entre 27,8 et 32,1 µg/m<sup>3</sup>. Il en est de même pour la source "usage de solvants" dont la contribution oscille entre 2,0 et 2,3 µg/m<sup>3</sup>.

Le retrait de l'éthane de la liste des "*fitting species*" du jeu 5 (accompagné ou non du retrait du propane) engendre une diminution de la source "fuites de gaz naturel", de 11,3 à moins de 8 µg/m<sup>3</sup>. En parallèle de cette diminution, les fuites de gaz naturel voient leurs contributions largement augmenter : de 11,8 à plus de 25 µg/m<sup>3</sup>. La répartition des sources n'est plus limitée par la surestimation de l'éthane, donc le propane est mieux estimé (R/U = 0,4), par conséquent l'éthane est très largement surestimé (R/U = 4,4).

Le retrait du propane de la liste des "*fitting species*" fait aussi varier les contributions des sources. Le ratio R/U de l'éthane devient bon : 0,3 alors que le propane est largement sous estimé (R/U = -4,3).

Dans tous les cas (retrait de l'éthane, du propane ou des deux), le paramètre R<sup>2</sup> est largement meilleur, variant entre 0,96 et 0,98. En effet, celui-ci n'est calculé qu'à partir des résultats obtenus avec les "*fitting species*", donc le retrait du propane fortement sous estimé ou de l'éthane, surestimé, induit une large amélioration de ce paramètre de performance. En

revanche, comme ces 2 espèces sont très représentées dans l'air ambiant avec des teneurs moyennes de 4,4 ppb pour l'éthane et 2,3 ppb pour le propane (tableau IV.1), les mauvais R/U dus aux mauvaises estimations engendrent des % MASS éloignés de 100, pouvant atteindre 141 lorsque les 2 composés sont retirés de la liste des "*fitting species*".

En ce qui concerne notre source de chauffage, sa contribution devient légèrement négative lorsque l'éthane et/ou le propane sont exclus de la liste des "*fitting species*".

#### Prise en compte des teneurs de fond en éthane et propane

Comme nous venons de le faire remarquer, l'éthane et le propane sont très présents en atmosphère urbaine, de plus leur temps de vie atmosphérique est relativement long comparativement aux autres COV. Par conséquent ces 2 composés présentent des teneurs de fond assez élevées, dont la présence a été mise en évidence précédemment (§ 1.5 du chapitre V). Le jeu de données de l'échantillon hivernal de la direction 70° a donc été modifié : les teneurs de fond en éthane et en propane ont été soustraites aux teneurs ambiantes mesurées. L'excès en éthane et en propane, par rapport aux autres composés, pourrait exagérer le poids attribué à la source "fuites de gaz naturel", elle aussi largement constituée de ces deux seuls composés, et ainsi diminuer le poids de la source "chauffage". Les résultats des 2 modélisations sont présentés dans le tableau V.12.

Seule la contribution de la source "fuites de gaz naturel" varie significativement de 11,8 à 5,4  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Les contributions des autres sources restent stables, et en particulier la contribution négligeable de la source "chauffage". Par conséquent, lors des modélisations ultérieures, nous ferons le choix de conserver les teneurs ambiantes mesurées comme entrée du modèle pour l'éthane et le propane.

**Tableau V.12 : Influence de la soustraction des teneurs de fond sur les contributions estimées par le modèle**

SOURCES	contribution des sources ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	
	échantillon des teneurs ambiantes mesurées	échantillon des teneurs ambiantes mesurées - teneur de fond
AUTO	27,8	26,7
EVAPES	11,3	13
FUITES	11,8	5,4
CHAUFF	-0,5	0,3
USSOLV	2,3	2,4

#### 2.4.3.4. Moyennes de contributions ou contributions d'échantillons moyens

Compte tenu du grand nombre d'échantillons dont nous disposons, et comme nous l'avons déjà mentionné (§ 2.3.1), les échantillons de teneurs ambiantes sur lesquels nous effectuons des modélisations sont en fait des moyennes de plusieurs échantillons. Jusqu'à présent nous avons utilisé les moyennes saisonnières des teneurs pour une direction de vent donnée afin d'obtenir des échantillons moyens à modéliser. L'utilisation de ces moyennes permet de largement diminuer le nombre d'échantillons et de s'affranchir des valeurs extrêmes. Cependant, toujours dans le cas des regroupements par direction de vent, pour des directions de vent successives et présentant les mêmes sources, un regroupement plus large peut être envisagé.

Dans le cas de nos trois directions de vent ( $60^\circ$ ,  $70^\circ$  et  $80^\circ$ ), typiquement urbaines, trois modélisations ont été effectuées. La moyenne des contributions des sources issues de 3 modélisations va donc être comparée à la contribution des sources modélisées à partir d'un échantillon moyen issu des trois directions de vent. Les résultats de cette comparaison, pour les échantillons hivernaux et estivaux, sont présentés sur la figure V.18.

Les écarts entre les deux résultats sont faibles. La moyenne des contributions pour les 3 échantillons est comprise dans l'intervalle d'incertitude de la contribution modélisée pour l'échantillon moyen, pour l'ensemble des sources à l'exception de la source "évaporation de carburants" en été. Par conséquent, pour la suite de l'étude des modélisations sur des échantillons moyens plus larges pourront être envisagées.

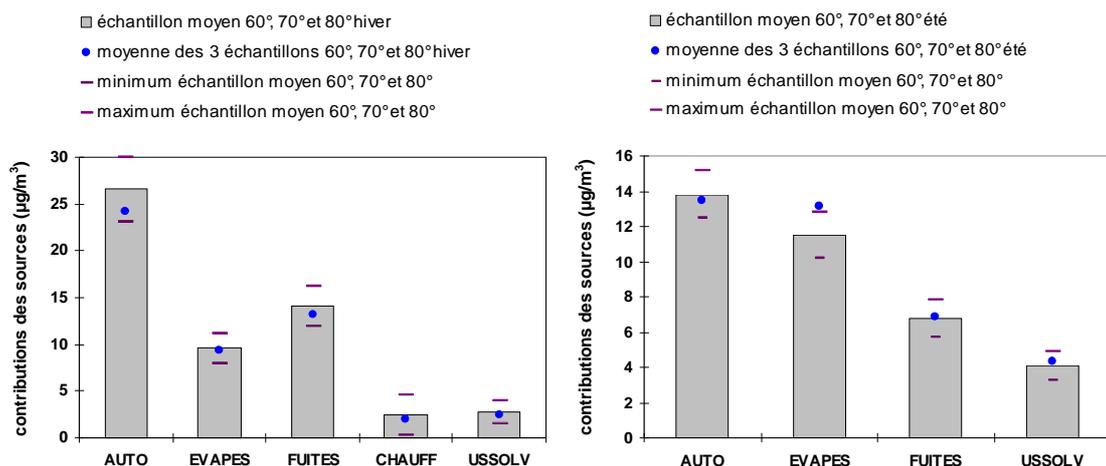


Figure V.18 : Comparaison de moyennes de contributions avec les contributions d'un échantillon moyen

S'agissant de faire l'analyse critique des résultats des premières modélisations, les échantillons urbains avaient été privilégiés car ils offraient une possible comparaison avec la littérature. Avant de débiter la phase de présentation des résultats et de leur interprétation, cette analyse critique sera conduite sur quelques résultats concernant des échantillons industriels.

#### 2.4.4. Analyse critique des premiers résultats avec des échantillons industriels

##### **2.4.4.1. Présentation des résultats obtenus pour la direction 310°**

La direction 310°, au nord-ouest du site a été choisie, car elle est représentative des sources industrielles sur le site récepteur. En effet, elle présente plusieurs types de sources industrielles et permet d'illustrer les problèmes pouvant survenir dans ce cas de figure. Trois sources industrielles peuvent lui être affectées, certaines de manière univoque et d'autre de façon plus discutable, d'où la difficulté de sélectionner les sources à introduire dans la modélisation. La source "stockage d'hydrocarbures" est incontestablement incluse dans l'aire d'étude liée à la direction 310°. La source "craquage d'hydrocarbures" est très proche de l'aire correspondant à cette direction, quant à la raffinerie d'hydrocarbures, une partie de son périmètre est également à proximité de l'aire d'étude de la direction 310°.

Toujours dans cette direction, 310°, trois sources urbaines et trafic ont été retenues, les sources "gaz d'échappement automobiles", "évaporation de carburants" et "fuites de gaz naturel". Les autres sources ("chauffage", "utilisation de solvants") n'ont pas donné de contributions significatives. Dans le cas de la direction 310°, l'urbanisation et donc la densité de population sont faibles (figure II.9), ce qui pourrait expliquer ce fait.

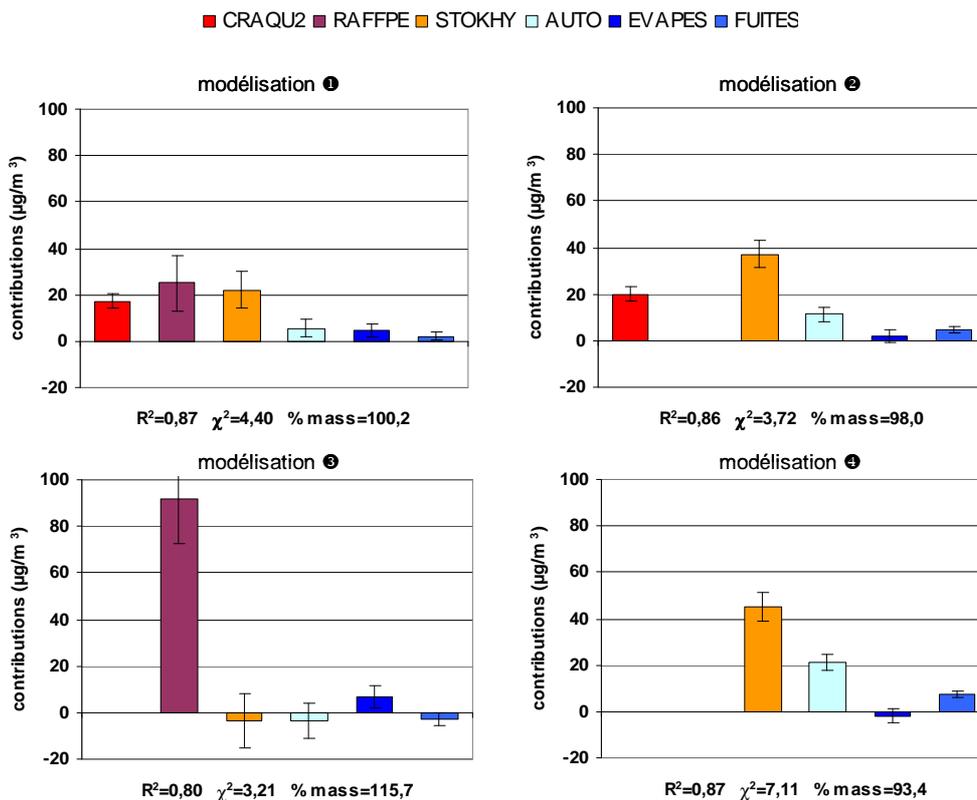
Quatre modélisations ont été réalisées avec différentes sélections de sources industrielles sur l'échantillon hivernal 310° (figure V.19). Les 4 modélisations s'accordent sur une contribution des sources industrielles (plus de 60 %) supérieure à la contribution des sources urbaines et trafic.

Les tests de performance  $R^2$  sont satisfaisants, au sens défini au § 2.2.3.1, pour les quatre modélisations. Cependant les résultats sont globalement meilleurs pour la modélisation ❶ avec les 3 sources industrielles, avec un  $\chi^2$  légèrement supérieur à 4, le meilleur  $R^2$  et un excellent % MASS de 100,2. Pourtant cela ne doit pas forcément être interprété comme "le meilleur inventaire" des sources présentes dans l'aire d'étude liée à la direction 310°. En effet, ce résultat peut s'expliquer de façon mathématique : dans la première modélisation, il y a un plus grand nombre de sources, l'ajustement des concentrations calculées aux teneurs mesurées est donc plus aisé avec 6 profils.

L'étape de l'inventaire sera donc importante pour garantir les meilleurs résultats.

La figure V.19 permet également de montrer la grande dispersion des résultats en termes de contribution de sources pour ces 4 inventaires de sources. En présence des 3 sources industrielles, modélisation ①, la part des émissions industrielles se distribue environ en trois tiers égaux pour les 3 sources, en considérant les incertitudes. Lorsque la source "raffinerie de pétrole" n'intervient pas, modélisation ②,  $\frac{1}{3}$  sont attribués au craquage d'hydrocarbures et  $\frac{2}{3}$  au stockage d'hydrocarbures. En l'absence la source "craquage d'hydrocarbures" dans l'inventaire, modélisation ③, la totalité des émissions industrielles est attribuée à la raffinerie de pétrole, les autres sources affichant des contributions non significatives, voire légèrement négatives. Enfin, pour la modélisation ④, une seule source industrielle est présente, et la source "gaz d'échappement automobiles" montre une contribution plus forte que lors des autres modélisations.

Nous pouvons en conclure que la sélection des données d'entrée est très importante dans la modélisation CMB.



**Figure V.19 : Modélisation CMB sur l'échantillon hivernal 310° avec 4 inventaires de sources**

#### 2.4.4.2. Résolution du problème lié à la direction 310°

D'abord, les mêmes modélisations menées sur l'échantillon estival montre de bien meilleurs résultats pour la modélisation avec les 3 sources industrielles. Pour les autres, et notamment la modélisation ⑤, des colinéarités apparaissent, le modèle ne parvient pas à faire l'ajustement et des contributions sont nettement négatives ( $-39 \mu\text{g}/\text{m}^3$  pour le "stockage d'hydrocarbures" dans la modélisation ③). Nous avons donc choisi, dans le cas de l'étude de l'évolution de la contribution des sources avec la direction de vent, de travailler avec des échantillons moyens annuels pour chacune des 36 directions de vent.

Ensuite, dans le but d'éviter les ambiguïtés sur l'inventaire des sources de l'aire d'étude liée à une direction de vent, des regroupements judicieux peuvent être effectués. Par exemple dans le cas de la direction 310°, si elle est regroupée avec les directions 300° et 290°, alors le problème d'inventaire des sources ne se pose plus. En effet, les 3 sources industrielles sont désormais présentes sur cette nouvelle aire d'étude sans équivoque. La figure V.20 présente les résultats obtenus avec cette nouvelle aire d'étude (de 290° à 310°), les paramètres de performance sont très bons, avec notamment un  $R^2$  de 0,97. Pour cette direction, entraînant au site récepteur les émissions de la zone industrielle du nord-ouest, la contribution des sources industrielles atteint presque 70 %.

Il conviendra donc dans la suite de l'étude d'être vigilant dans le choix du jeu de données d'entrée en termes de concentrations ambiantes. Les aires d'études devront être définies au mieux afin de limiter ce type d'ambiguïté sur l'inventaire des sources.

Enfin, des bons tests de performance ne sont pas garants d'une modélisation représentative de la réalité mais seulement révélateurs d'un bon ajustement mathématique, certes nécessaire mais pas suffisant.

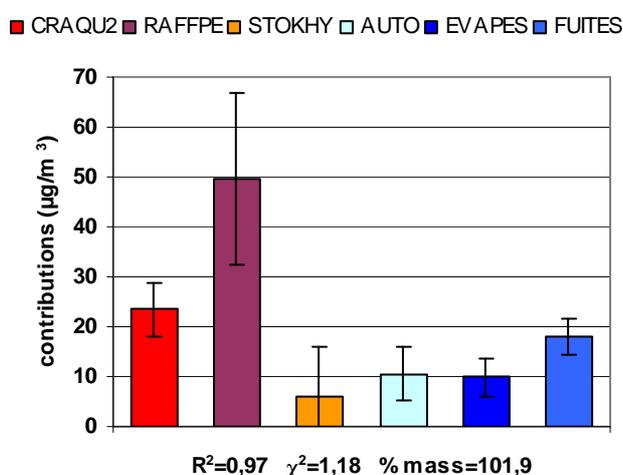


Figure V.20 : Modélisation CMB sur l'échantillon annuel moyen pour le secteur 290 à 310°

Le fonctionnement du modèle étant désormais bien connu, des modélisations en plus grand nombre vont être effectuées. Ainsi ces résultats et leurs interprétations apporteront de nouvelles précisions à notre étude, notamment en termes de contributions aux teneurs ambiantes en COV de manière globale, mais aussi en ce qui concerne les autres sources. Notre modèle de régression linéaire ne permettait d'accéder qu'à la source "gaz d'échappement automobiles".

## **2.5. Résultats de modélisation**

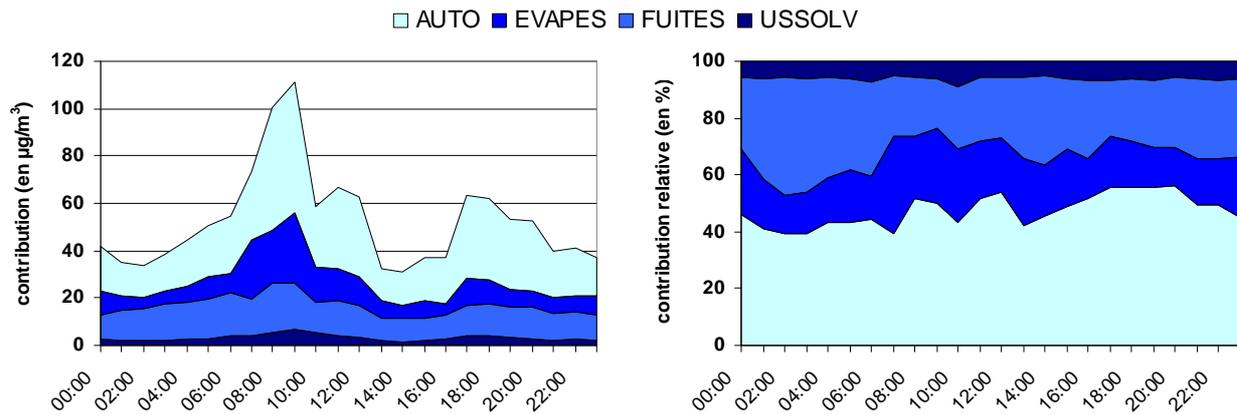
### **2.5.1. Evolution temporelle journalière des contributions des sources**

#### **2.5.1.1. Contributions aux teneurs ambiantes en COV**

De la même manière que l'évolution journalière des teneurs ambiantes a été étudiée, l'évolution journalière des contributions sera également étudiée.

Pour cela, 24 échantillons moyens caractérisant les heures de la journée ont dû être calculés. Etant donné que le modèle CMB, pour des raisons de colinéarités des sources, ne pourra pas intégrer l'ensemble des sources, les moyennes n'ont pu être calculées sur l'ensemble des directions. Il a donc fallu cibler les données à prendre en compte dans la moyenne horaire pour résoudre ce problème. De plus, certaines zones, où les émissions de type trafic étaient concentrées, semblaient plus intéressantes pour mettre en évidence les variations de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" au cours de la journée. Par conséquent, les moyennes se sont faites sur les directions urbaines 60, 70 et 80°. Un échantillon moyen pour ces 3 directions et pour chaque heure de la journée a été calculé, les 24 échantillons ainsi obtenus ont fait l'objet d'une modélisation CMB. Les résultats obtenus sont présentés sous forme de graphiques à la figure V.21. Les contributions de la source "chauffage" ont été, dans la majeure partie des cas, légèrement négatives, et sinon non significatives.

La figure V.21 illustre une augmentation des teneurs aux heures de pointe du trafic, déjà montrée par l'évolution journalière des teneurs en composés. L'évolution des contributions relatives des sources au cours de la journée présente une globale constance, avec pour la source "gaz d'échappement automobiles" 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 %.



**Figure V.21 : Evolution journalière des contributions des sources aux teneurs ambiantes en COV pour la zone urbaine (60 à 80°)**

### 2.5.1.2. Contributions aux teneurs ambiantes en benzène

A partir des résultats des modélisations précédentes, un calcul a été conduit afin de déterminer le poids de chacune des sources dans les teneurs ambiantes en un composé particulier, le benzène. Ce composé, cancérigène, est présent dans les gaz d'échappement automobiles.

Dans le cas de notre modélisation avec les 4 sources urbaines et trafic, la teneur ambiante en benzène calculée par le modèle s'écrit comme le présente l'équation 5.8 :

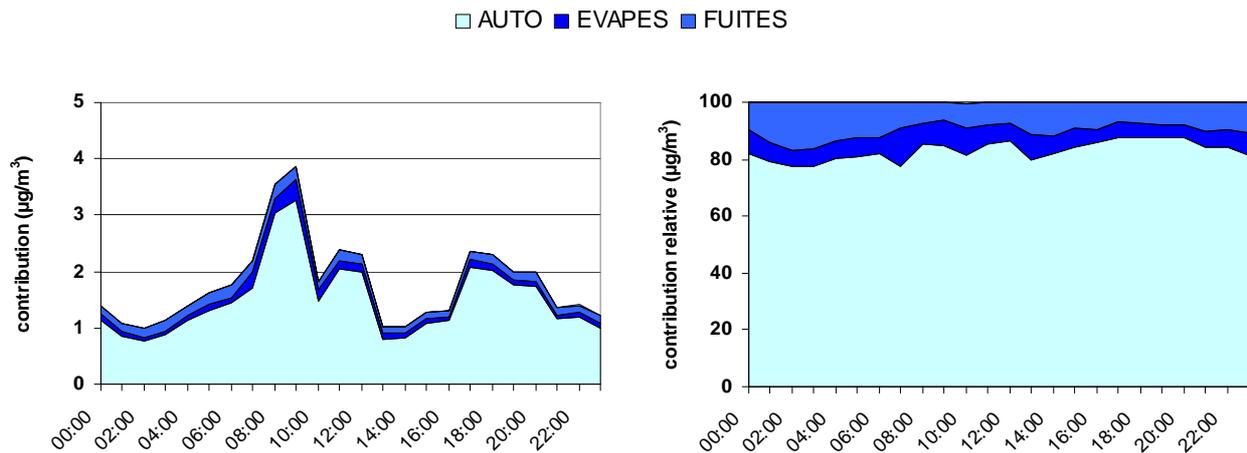
$$\text{benzène}_{CMB} = F_{b,AUTO} \cdot S_{AUTO} + F_{b,EVAPES} \cdot S_{EVAPES} + F_{b,FUITES} \cdot S_{FUITES} + F_{b,USSOLV} \cdot S_{USSOLV}$$

avec  $F_{b,J}$  : fraction massique en benzène dans le profil de la source J (profil de source);

$S_J$  : contribution de la source J au site récepteur (sortie de modèle)

Donc  $F_{b,AUTO} \cdot S_{AUTO}$  est la concentration massique en benzène présente au site récepteur et provenant de la source "gaz d'échappement automobiles". La figure V.22 présente les évolutions journalières des contributions des différentes sources aux teneurs ambiantes en benzène.

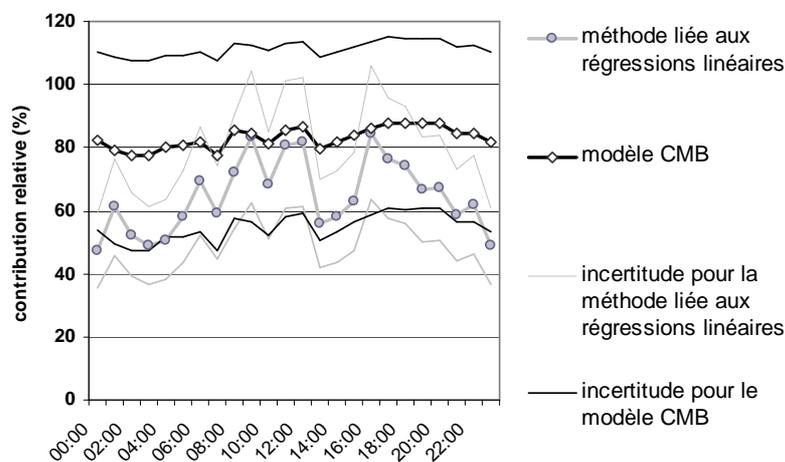
La part des "gaz d'échappement automobiles" dans les teneurs ambiantes en benzène oscille entre 77 et 87 % au cours de la journée. Le modèle ne permet pas de mettre en évidence une variation de la contribution relative de la source "gaz d'échappement automobiles" au cours de la journée. La méthode liée aux régressions linéaires présentée dans la première partie du chapitre V montrait une évolution plus marquée (§ 1.4.2). Il a donc semblé pertinent de confronter les résultats issus des deux méthodes, en conservant précisément les mêmes données d'entrée.



**Figure V.22 : Evolution journalière des contributions des sources aux teneurs ambiantes en benzène pour la zone urbaine (60 à 80°)**

### 2.5.1.3. Comparaison aux résultats obtenus avec la régression linéaire (benzène)

Un jeu de données de teneurs ambiantes en benzène et acétylène, identique à celui utilisé lors de la modélisation précédente, a permis de calculer la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" à partir de la méthode liée aux régressions linéaires développée dans le paragraphe 1 de ce chapitre. La figure V.23 présente ces résultats avec ceux issus de la modélisation CMB.



**Figure V.23 : Evolution journalière de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en benzène par les deux méthodes**

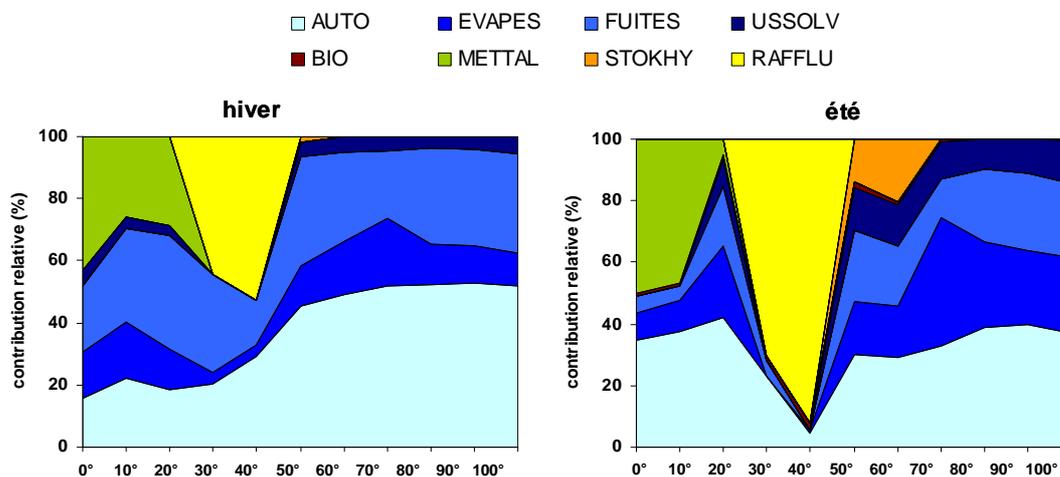
Dans le cas de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" déterminée par le modèle CMB, aucune variation journalière significative ne peut être observée, alors que c'est le cas pour la méthode liée aux régressions linéaires. Cependant l'incertitude sur la contribution issue du modèle CMB est assez élevée. En effet, l'incertitude sur la contribution

de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes s'ajoute à l'incertitude sur la fraction massique de benzène dans le profil de cette source, d'après l'équation 5.8 (§ 2.5.1.2). En tenant compte des incertitudes pour les deux méthodes, les résultats concordent.

### 2.5.2. Evolution temporelle saisonnière des contributions des sources

#### 2.5.2.1. Comparaison de contributions hivernales et estivales pour un secteur de vent

Une zone géographique présentant une majorité de sources de type urbain et trafic, ainsi que quelques sources industrielles, ne présentant pas de colinéarités, a été spécialement étudiée. Il s'agit de la zone allant de 0° à 100°, soit 11 directions de vent. Les 11 échantillons estivaux et les 11 échantillons hivernaux ont fait l'objet de modélisations CMB. Les résultats apparaissent sur la figure V.24.



**Figure V.24 : Comparaison des contributions des sources en hiver et en été pour la zone de 0 à 100°**

La contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" pour la zone urbaine (de 60 à 100°) est d'environ 50 % en hiver et 30 à 40 % en période estivale. Ces valeurs sont en bon accord avec celles issues de la littérature (cf § 2.4.3.2), et avec le fait que cette source soit majoritaire en zone urbaine. Des commentaires sur les valeurs des contributions ayant été réalisés au paragraphe 2.4.3.2 de ce même chapitre, nous nous sommes donc focalisés sur les différences entre le profil estival et le profil hivernal.

D'abord, en considérant la zone urbaine, les sources "usage de solvants" et "évaporation de carburants" voient leurs contributions augmenter respectivement entre l'hiver et l'été : d'environ 5 % à plus de 10 %, et de 15 à 30 %. Les contributions relatives de ces sources, sensibles aux phénomènes évaporatifs, augmentent donc en période estivale avec

l'augmentation des températures. Les contributions relatives des sources "gaz d'échappement automobiles" et "fuites de gaz naturel" diminuent, quant à elles, sensiblement.

Ensuite, dans le cas de la zone incluant des sources industrielles (de 0° à 60°), la comparaison avec la littérature n'est plus possible du fait d'un manque de données dans ce domaine. En hiver, la part des 3 sources industrielles : "métallurgie", "stockage d'hydrocarbures" et "raffinerie de lubrifiants" varie de 25 à 50 % selon les secteurs de vent. La source "raffinerie de lubrifiants" augmente particulièrement pour la direction 40°, de 50 % en hiver à plus de 90 % en été, impliquant une probable sensibilité des composés émis aux phénomènes d'évaporation. La source "stockage d'hydrocarbures" avec une contribution hivernale de 1 %, dépasse les 15 % en été. La même explication peut être avancée puisque les émissions de ce type d'activité sont sensibles aux températures.

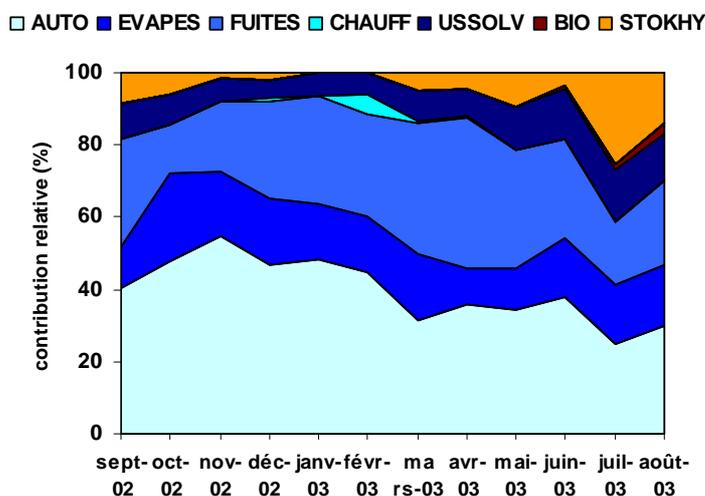
### **2.5.2.2. Evolution saisonnière des contributions aux teneurs ambiantes en COV**

Afin de représenter cette évolution saisonnière sans avoir à traiter une trop grande quantité d'échantillons, des échantillons moyens mensuels ont été créés. Cependant, pour un échantillon mensuel donné, les profils des 14 sources ne peuvent être insérés comme données d'entrée, à cause des problèmes de colinéarité.

Les échantillons mensuels ont donc ciblé une direction de vent particulière, pour laquelle aucun problème de colinéarité ou d'inventaire de sources n'était avéré. De plus, cette direction devait regrouper le panel des sources urbaines et trafic, mais aussi une source industrielle sensible aux phénomènes d'évaporation. Cette analyse n'a pas pu être conduite pour les directions 30 et 40°, présentant pourtant une source industrielle plus intense, la fréquence de ces directions de vent est si faible que de nombreux mois sont mal représentés (une dizaine d'heures), voire pas représentés. Ainsi 12 échantillons résultant de moyennes mensuelles des échantillons recueillis pour les directions de vent comprises entre 50 et 60° ont été créés. Les résultats sont présentés à la figure V.25.

Cette figure permet de mettre en évidence une diminution estivale de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles", variant de 55 % en hiver à 30 % en été. Ensuite la source "évaporation de carburants" représente entre 10 et 20 % des teneurs ambiantes en COV, sans évolution saisonnière marquée. Les "fuites de gaz naturel" ont une part assez élevée pouvant atteindre 40 %, mais ne présentant également aucune variation saisonnière marquée.

La baisse de la contribution relative de la source "gaz d'échappement automobiles" en été est due à l'augmentation de la contribution de la source "stockage d'hydrocarbures", prenant de l'importance en été, avec l'augmentation des températures.



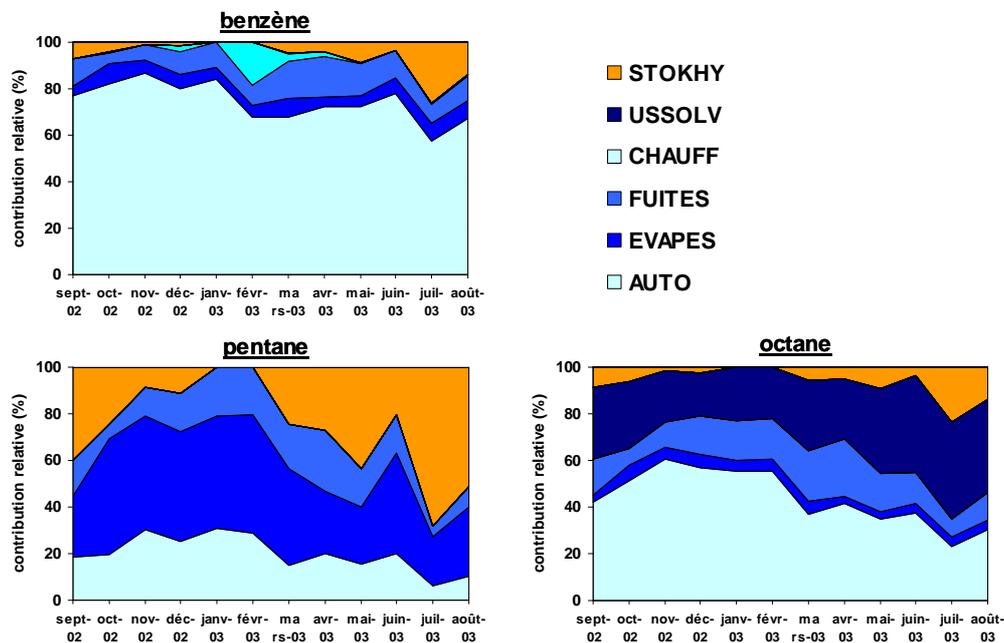
**Figure V.25 : Evolution saisonnière des contributions des sources aux concentrations ambiantes en COV enregistrées pour les directions de vent de 50-60°**

### 2.5.2.3. Evolution saisonnière des contributions aux teneurs ambiantes en quelques COV particuliers

A partir des résultats de modélisation obtenus au paragraphe précédent et de l'équation 5.8, la même évolution des contributions des sources pour la direction 50-60° a été calculée pour quelques composés particuliers. Les composés choisis sont le benzène, car il est le seul COV à faire l'objet d'une surveillance réglementaire, puis le pentane et l'octane car ils sont présents dans le profil "stockage d'hydrocarbures". Le pentane est très présent, 16,9 %; et l'octane, n'est présent qu'à 0,4 % mais il n'apparaît que dans très peu de profils et l'évolution de ses teneurs ambiantes avec la direction du vent montrait une hausse pour la direction des stockages d'hydrocarbures. Les résultats sont présentés sur la figure V.26.

La figure V.26 permet d'illustrer la grande différence de répartition des sources qu'il est possible de constater d'un composé à l'autre. Le pentane est le composé le plus sensible à la variation de température avec une augmentation de la contribution de la source "stockage d'hydrocarbures" en période estivale : elle varie de 0 à 20 % entre novembre et mars et peut atteindre presque 70 % en juillet. L'augmentation de la contribution de la source "stockage d'hydrocarbures" aux teneurs en octane est moins marquée, mais démontre néanmoins une sensibilité de ce composé à la variation de la température. Le phénomène est un plus perceptible sur la source "usage de solvants" avec une contribution hivernale d'environ 20 à

30 % et une contribution de 40 % en été. De ce fait, pour l'octane et le pentane, sensibles au phénomène d'évaporation, la contribution relative de la source "gaz d'échappement automobiles" diminue en été puisque les contributions relatives des sources évaporatives augmentent. Pour le benzène la sensibilité aux phénomènes d'évaporation est également visible au travers de la contribution de la source "stockage d'hydrocarbures". Cette évolution saisonnière de la répartition des sources de benzène prouve une nouvelle fois l'importance de sa source majoritaire, la source "gaz d'échappement automobiles" avec une contribution variant de 60 à 80 %.



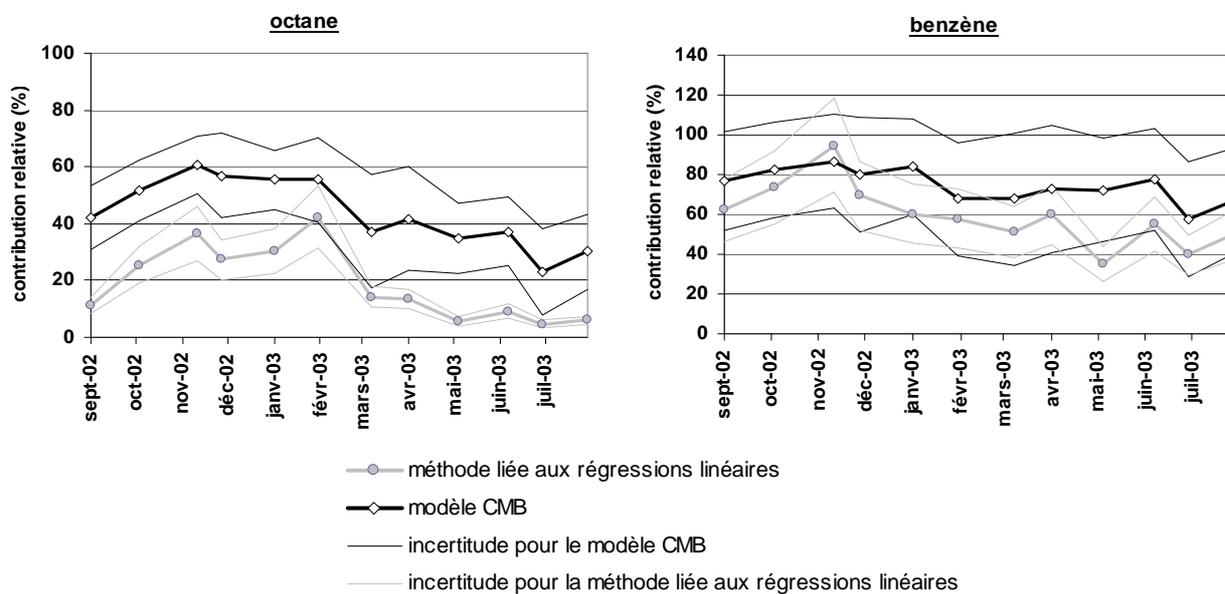
**Figure V.26 : Evolution saisonnière des contributions des sources aux concentrations ambiantes en benzène, pentane et octane enregistrées pour les directions de vent de 50-60°**

#### 2.5.2.4. Comparaison aux résultats obtenus avec la régression linéaire (benzène et octane)

En utilisant la méthode des régressions linéaires décrite au paragraphe 1 de ce chapitre, la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" a été recalculée, en considérant les directions 50 et 60° et des moyennes mensuelles, de façon à être comparables aux résultats issus du modèle CMB. La figure V.27 permet d'apprécier cette comparaison.

Les deux méthodes décrivent la même évolution, une légère baisse estivale de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" pour l'octane et une constance de cette contribution pour le benzène. La part de la source "gaz d'échappement automobiles" dans les

teneurs ambiantes est plus élevée avec le modèle CMB. De manière générale, les incertitudes permettent d'expliquer les différences de résultats obtenus avec les deux méthodes dans le cas du benzène, mais elles sont insuffisantes pour les expliquer dans le cas de l'octane.



**Figure V.27 : Evolution saisonnière de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en benzène et en octane par les deux méthodes**

### 2.5.3. Evolution des contributions des sources avec la direction de vent

#### **2.5.3.1. Contributions des sources aux teneurs ambiantes en COV**

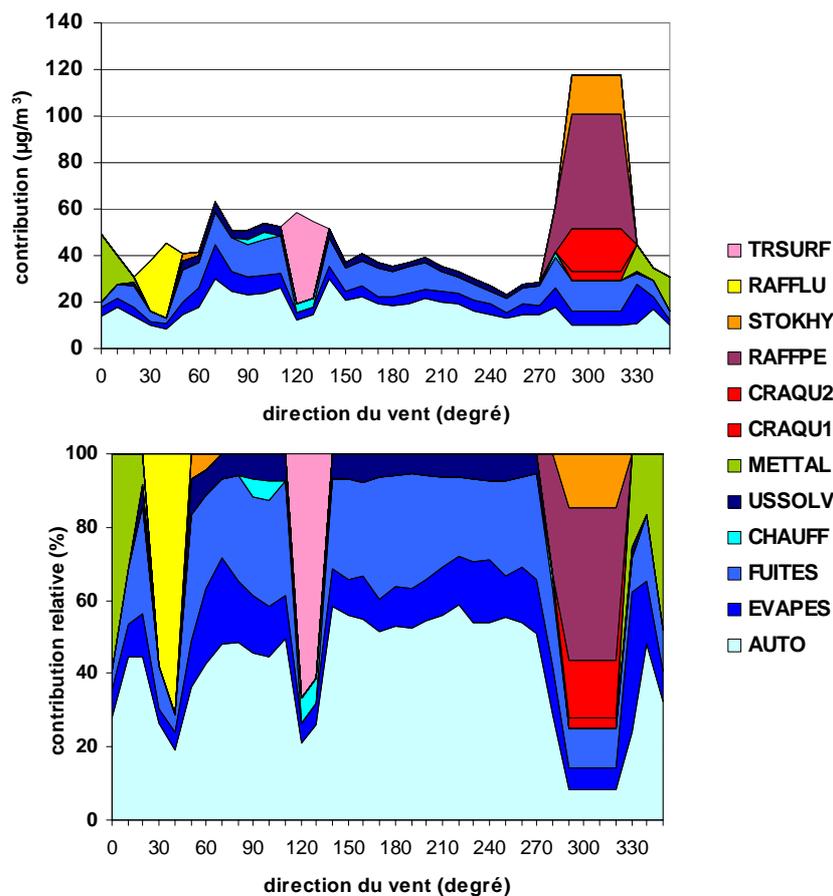
Dans le cadre de cette étude, 36 échantillons moyens correspondant aux 36 directions de vent ont fait l'objet d'une modélisation CMB. Pour les échantillons provenant du nord-ouest du site récepteur certaines directions de vent ont été regroupées, de façon à former un secteur plus large pour lequel aucune ambiguïté d'inventaire n'était constatée (cf § 2.4.4.2). Les résultats sont présentés sur la figure V.28.

Deux zones sont exclusivement composées de sources urbaines et trafic, entre 60 et 110° et entre 140 et 270°. La source "gaz d'échappement automobiles" est majoritaire dans ces 2 secteurs avec une contribution aux teneurs ambiantes de 45 à 55 %, ensuite vient la source "fuites de gaz naturel" avec 20 à 30 %, puis les "évaporations de carburants" avec une moyenne de 17 %. Ces contributions ne montrent pas de variations sensibles sur ces deux secteurs. Les plus fortes teneurs enregistrées pour le premier secteur et la légère baisse

observée entre 140 et 270° dans le second secteur peuvent être imputées aux variations de densité urbaine qui influencent la quantité des émissions.

Ensuite plusieurs secteurs présentent une contribution de sources industrielles : 0°, 30-40°, 280-310° et 120-130°. A l'exception du dernier, tous avaient été mis en évidence par l'étude de l'évolution des teneurs en fonction de la direction du vent. Les émissions les plus importantes étant enregistrées pour le secteur 280-310° atteignant près de  $120\mu\text{g}/\text{m}^3$  alors qu'elles n'excèdent pas les  $60\mu\text{g}/\text{m}^3$  pour les autres directions.

Pour l'ensemble de ces secteurs industriels la part des contributions relatives urbaines baisse logiquement, en conséquence de l'augmentation des contributions industrielles. Cependant, pour les secteurs 30-40° et 120-130° une baisse des teneurs attribuées à ces sources urbaines et trafic est également observée, alors qu'aucune modification de la densité urbaine n'a été mise en évidence. Une part des teneurs attribuées aux sources industrielles pourrait être due aux sources urbaines et trafic.



**Figure V.28 : Evolution de la contribution des sources aux teneurs ambiantes en COV avec la direction du vent**

### 2.5.3.2. Contributions des sources aux teneurs ambiantes en benzène

Comme dans le cas de l'évolution saisonnière des contributions des sources, le benzène a fait l'objet d'une étude particulière (figure V.29). Quelques différences entre le profil d'évolution des contributions des sources aux teneurs en COV et ce même profil pour les teneurs en benzène peuvent être soulignées.

D'abord, du point de vue des sources urbaines et trafic, dans le cas du benzène, la part de la source "gaz d'échappement automobiles" est plus importante que lorsqu'on considère l'ensemble des COV, dépassant les 80 % pour le secteur 130-270°. La contribution de cette source aux teneurs ambiantes en COV était légèrement inférieure à 60 %.

En ce qui concerne les sources industrielles, la source "métallurgie", située à 0° est responsable des plus fortes teneurs en benzène (plus de 5 ppb en moyenne) avec une contribution supérieure à 80 %, laissant moins de 20 % aux sources urbaines et trafic. Le benzène provient des fours à coke employés dans le process de cet industriel. Comme dans le cas des teneurs ambiantes en COV, une augmentation des teneurs est enregistrée pour le secteur 270-320°. Dans le cas du benzène, celle-ci est également due à la présence des sources industrielles, avec une contribution d'environ 60 %.

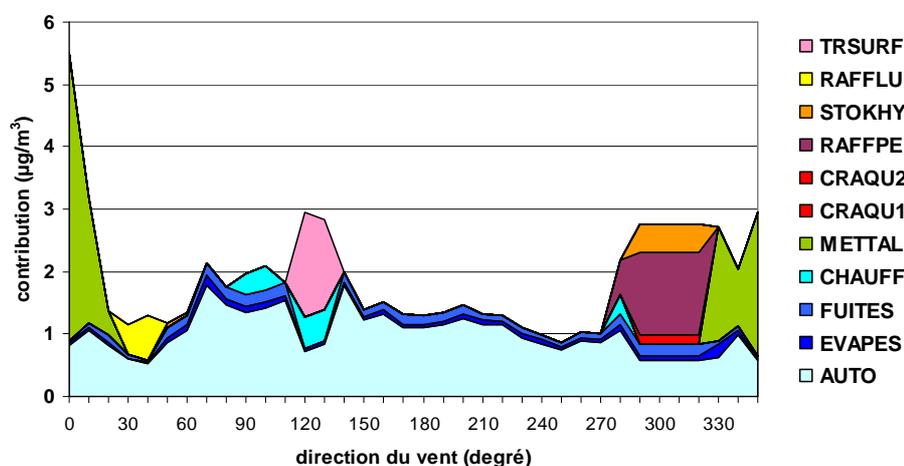


Figure V.29 : Evolution avec la direction du vent de la contribution des sources aux teneurs ambiantes en benzène

### 2.5.3.3. Comparaison aux résultats obtenus avec la régression linéaire (benzène)

L'évolution de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en benzène par le modèle CMB a été comparée aux résultats obtenus avec la méthode liée aux régressions linéaires (figure V.30). Excepté pour la direction 120-130°, qui fera l'objet d'un commentaire ultérieurement, les deux méthodes permettent d'observer une

évolution comparable de la contribution de cette source. Les deux courbes présentent des minima pour les directions de vent  $0^\circ$ ,  $30-40^\circ$  et  $300-320^\circ$ . Ces contributions minimales de la source "gaz d'échappement automobiles" impliquent une augmentation relative de la contribution d'autres sources, notamment les sources industrielles, d'après les investigations déjà menées. Les deux méthodes présentent une bonne cohérence entre elles et avec les résultats précédents. Les incertitudes suffisent à expliquer les écarts qui peuvent être constatés entre les résultats issus des 2 méthodes.

Néanmoins, une forte divergence des deux méthodes apparaît pour la direction  $120-130^\circ$ . En fait, la méthode liée aux régressions linéaires ne permet pas de détecter la présence de la source industrielle mise en évidence par le modèle CMB et repérée lors de l'inventaire des sources. En effet, cette dernière est la seule des sources industrielles à présenter une teneur en acétylène non négligeable (3,6 %, les autres étant inférieures à 1,1 %). Notre méthode d'estimation de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" par les régressions linéaires est basée sur le fait que l'acétylène est un traceur des émissions automobiles, n'ayant aucune autre source. Dans le cas de la direction  $120-130^\circ$ , l'acétylène ambiant a été multiplié par la pente de régression linéaire. Puis la teneur en benzène d'origine automobile ainsi obtenue a été comparée à la teneur en benzène ambiant mesurée afin de définir la contribution. Or, la pente de régression linéaire (1,05) et le ratio benzène/acétylène dans le profil de la source "traitement de surface" (1,2) sont tout à fait comparables. Par conséquent la méthode utilisée au § 1 ne pouvait pas faire cette distinction et la source industrielle n'avait pas été mise en évidence. A l'opposé, le modèle CMB faisant appel à des régressions linéaires sur l'ensemble des COV présents dans le profil a pu identifier cette source.

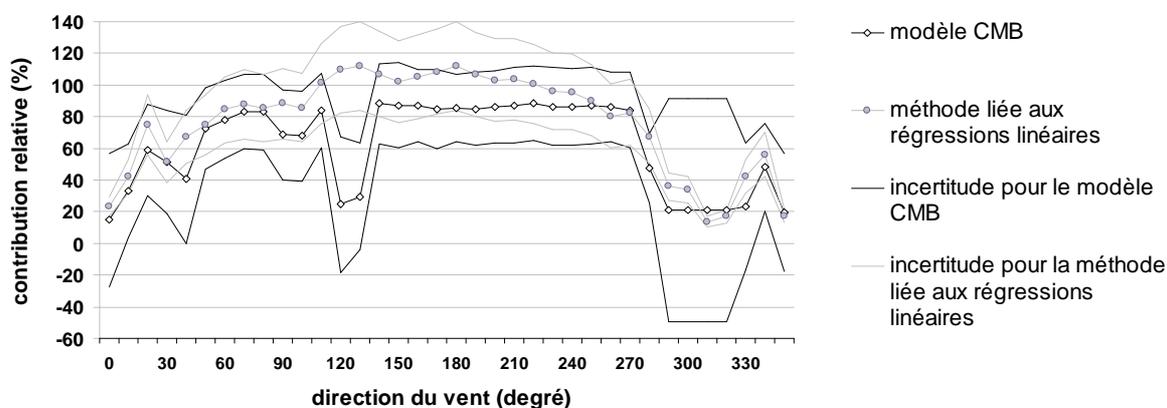


Figure V.30 : Evolution de la contribution (en %) de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en benzène par les deux méthodes

#### 2.5.4. Caractérisation de la pollution dans le Dunkerquois

Lors de la caractérisation de la pollution dans le Dunkerquois en termes de COV, il est apparu que le facteur primordial pour les teneurs mesurées était la direction du vent. Par conséquent, les fréquences des différentes directions du vent doivent aussi être prises en compte pour répartir le poids des sources de manière globale.

Les calculs ont été conduits pour évaluer la répartition des sources dans les teneurs ambiantes en COV. Le poids de chaque source dans les différentes directions de vent est multiplié par la fréquence du vent. La somme, pour une même source des poids pondérés par la fréquence de vent a été faite. Par comparaison à la somme totale le poids de la source dans les teneurs ambiantes moyennes pour l'année de mesure a été déterminée (figure V.31). Le même calcul a été conduit pour le benzène et l'octane.

Si la contribution des sources industrielles aux teneurs ambiantes en COV peut atteindre jusqu'à 90 % 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 %.

Comparativement à la répartition faite pour les teneurs en COV, dans le cas du benzène et de l'octane la part des sources industrielles aux teneurs ambiantes dans ces 2 composés n'excède pas 20%. En ce qui concerne le benzène, la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" est plus importante que dans le cas des COV dans leur ensemble, 68 % contre 43 %, celle de l'activité "métallurgie" passe de 3,3 % pour les COV à 6,6 % dans le cas du benzène, les sources "fuites de gaz naturel" et "évaporation de carburants" ont des contributions plus faibles dans le cas du benzène. Dans le cas de l'octane, la contribution de la source "usage de solvants" est plus importante, elle atteint 17 % alors que pour les COV elle n'était que de 5 %. Pour la source "raffinerie de pétrole", la contribution passe de 3 % dans le cas des COV à 6 % pour l'octane.

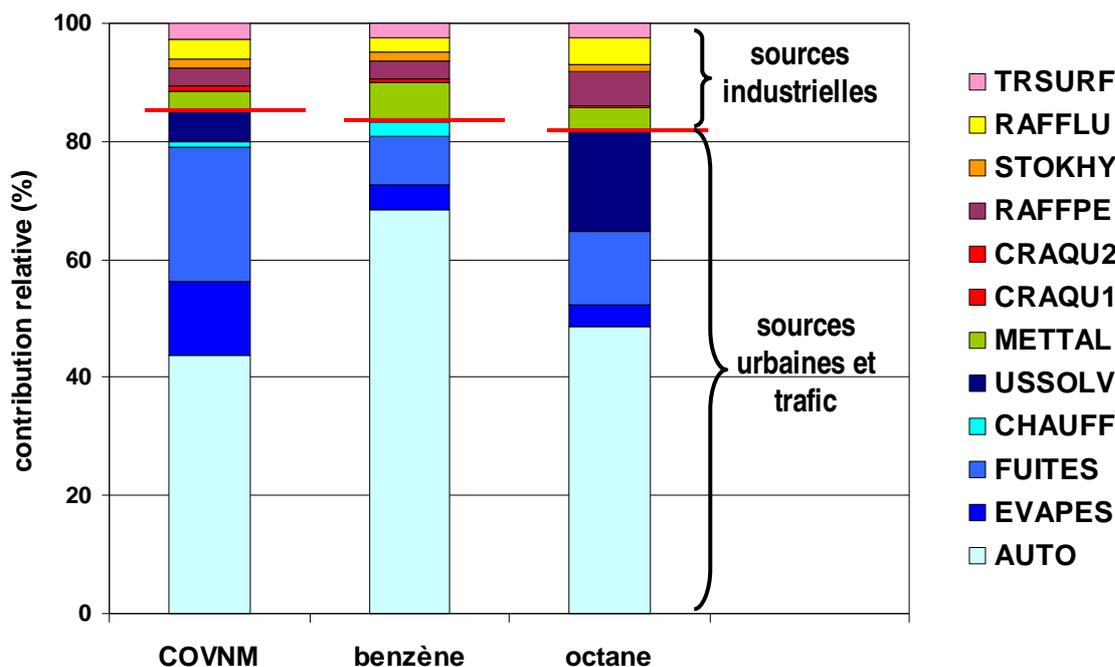


Figure V.31 : Répartition des sources dans les teneurs ambiantes en COV et en benzène tenant compte de la fréquence des directions du vent

### 3. Conclusion

L'apport de ce chapitre par rapport au précédent est une quantification des sources, et non plus une simple mise en évidence.

L'analyse par régression linéaire qui est la première méthode mise en œuvre, est simple mais efficace au vu des résultats. Elle a permis de quantifier la contribution de la source gaz d'échappement automobiles aux teneurs ambiantes. Quant à la source responsable d'une contribution complémentaire aux teneurs ambiantes, seule la connaissance de l'aire d'étude pourra permettre de l'identifier. La contribution de la source gaz d'échappement automobiles n'est pas très marquée en ce qui concerne les évolutions temporelles, en revanche, l'évolution de cette contribution avec la direction de vent a présenté de larges variations. Ainsi nous avons montré que la part de la source gaz d'échappement automobiles pouvait s'abaisser jusqu'à 20 % dans certaines directions du vent. Ces directions correspondent aux vents entraînant les émissions industrielles au site récepteur, et nous ont permis d'estimer la contribution de la source industrielle aux teneurs ambiantes en benzène à 80 % pour la direction de 320°. Pour les alcanes linéaires C<sub>7</sub> à C<sub>9</sub>, la contribution de la source industrielle atteint elle aussi les 80% pour deux directions : 300-320° et 40-50°. Dans le cas de l'octane, la

simple analyse par régression linéaire, accompagnée d'une discrimination avec la saison a permis de distinguer les sources industrielles évaporatives et non-évaporatives.

Ensuite l'apport du modèle CMB, par rapport à notre méthode reliée aux régressions linéaires de teneurs ambiantes, est de pouvoir quantifier toutes les sources et non plus seulement celles qui ont un traceur bien identifié, comme les échappements automobiles. Cependant les données d'entrée de ce modèle sont plus difficiles à rassembler. Les difficultés de mise en œuvre du modèle ainsi que l'interprétation pouvant être faite des données ont été largement commentées.

Il est à noter que dans le cas de la source "gaz d'échappements automobiles", les résultats sur la contribution de cette source aux teneurs ambiantes venant du modèle CMB et de la méthode des régressions linéaires sont relativement cohérents.

Les contributions des sources industrielles, échappements automobiles, évaporation de carburant, fuites de gaz naturel, usage de solvants ont pu être quantifiées, mais la source chauffage n'a pas pu être mise en évidence, la source biogénique est très peu présente.

Les analyses en fonction de la direction de vent confirment bien la large prise d'importance des sources industrielles aux directions de vent de 300° à 50°. L'analyse CMB permet d'attribuer la contribution de chaque type d'activité (figure V.30) et de voir comment la part relative des gaz d'échappement automobiles baisse lorsque la part des émissions industrielles augmente, alors qu'en valeur absolue les émissions d'origine automobile restent pratiquement constantes. De plus, une source industrielle dans la direction 120-130° a été mise en évidence, celle-ci contenant de l'acétylène, elle n'avait pu être identifié par la méthode des régressions linéaires.

Enfin, puisque les teneurs ambiantes sur le site récepteur sont très sensibles aux directions du vent, une pondération de nos résultats par les fréquences de vent a permis d'évaluer la contribution moyenne annuelle (sur la période de mesure) de chacune des sources. Trois cas ont été étudiés, l'ensemble des COV visés, le benzène et l'octane, et dans tous les cas la somme des contributions des sources industrielles n'excède pas 20 %, laissant aux sources urbaines et trafic une contribution aux teneurs ambiantes de plus de 80 %.

**CONCLUSION  
GENERALE**



Le but de nos travaux a été de caractériser la pollution par les COV d'une atmosphère urbaine sous influence industrielle. Le cadre de l'étude s'est porté sur l'agglomération Dunkerquoise où un site récepteur a été équipé d'une chaîne de mesure en continu des COV.

\* La description de l'aire d'étude a constitué la première partie de ce travail. L'inventaire et la localisation des sources de COV situées dans cette aire d'étude ont été effectués. Cela a permis de choisir un site récepteur pour les mesures répondant aux critères de double influence : urbaine et industrielle. Ce site se trouve à Grande-Synthe, dans l'agglomération de Dunkerque. La situation météorologique locale favorise la dispersion des polluants. Les sources industrielles sont situées entre l'ouest et le nord-est du site, les sources urbaines et trafic sont regroupées à l'est et au sud de ce site récepteur.

Dans la perspective de l'application du modèle CMB, ainsi que pour faciliter la future interprétation des données de COV, les profils d'émission de ces sources ont été établis. D'une part grâce aux données de la bibliographie les profils des sources suivantes ont été établis : "échappements automobiles" et "évaporation de carburants" pour le trafic routier, "fuites de gaz naturel", "chauffage", "usage de solvants" et "émissions biogéniques". Et d'autre part, suite au manque de données de la littérature, des prélèvements à proximité des sources industrielles ont été effectués pour établir les profils d'émission des émetteurs suivants : "métallurgie", "craquage d'hydrocarbures", "raffinerie de pétrole", "stockage d'hydrocarbures", "stockage de lubrifiants", "raffinage de lubrifiants" et "traitement de surface"

L'aire d'étude comprend donc, des sources urbaines « classiques » auxquelles s'ajoutent des sources industrielles plus atypiques : 12 émetteurs dans le domaine « chimie-parachimie-pétrole », 6 émetteurs dans le domaine « sidérurgie-métallurgie-fonderie », 3 émetteurs dans le domaine « traitement de surface », 1 émetteur « énergie » et 1 émetteur « verre-matériaux ».

\* Le dispositif analytique permettant le prélèvement d'un échantillon d'air, l'analyse, la quantification des COV de 2 à 10 atomes de carbone contenus dans l'échantillon, de façon automatique et en continu a été le deuxième point de l'étude. La chaîne analytique comprend une unité de prélèvement et de préconcentration des COV, un désorbeur thermique, un chromatographe équipé de 2 colonnes, d'un système de commutation et de 2 détecteurs FID.

Les paramètres analytiques de cette chaîne de mesure (composition du piège, volume échantillonné, débit de split, température de désorption) ont été optimisés. La méthode d'étalonnage repose sur un étalon de travail facilement utilisable sur le terrain, étalonné grâce

à une procédure mettant en œuvre un étalon certifié COFRAC, et sur la théorie du nombre d'atomes de carbone effectifs. Les performances du système analytique ont ensuite illustré la qualité de notre méthode au travers des bons résultats obtenus pour la linéarité, la répétabilité, la reproductibilité, ainsi que les limites de détection (inférieurs à 25 ppt pour les trois quarts des composés visés).

Notre méthode analytique a permis de quantifier 53 COV, comportant entre 2 et 10 atomes de carbone, en continu avec une fréquence d'une mesure par heure, soit plus de 300 000 données de COV qui couvrent 72 % de la période allant de septembre 2002 à août 2003. Suite à une procédure qualité incluant la validation des données, l'ensemble des données a été stocké dans une base ACCESS développée pour l'étude.

Une méthode d'évaluation de l'incertitude sur la mesure des teneurs ambiantes en quelques COV avec notre configuration analytique a également 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.

\* L'analyse qualitative des données a constitué la suite de l'étude. Tout d'abord, au regard des moyennes et médianes et de quelques études comparatives, les teneurs relevées à Dunkerque peuvent être qualifiées de relativement faibles, malgré de forts, mais assez rares maxima horaires. Ensuite diverses approches ont permis d'apporter différentes informations complémentaires en termes d'identification des sources.

**Les analyses univariées.** L'analyse de l'évolution journalière des teneurs a mis en évidence pour une majorité de composés un comportement typiquement urbain avec deux hausses des teneurs aux heures de pointe du trafic (7-9h et 18-20h), et ainsi de mettre en évidence la source "gaz d'échappement automobiles". Pour l'éthane et le propane, aucune variation journalière n'a été mise en évidence, la source « fuite de gaz naturel » leur a été attribuée.

L'évolution saisonnière des teneurs est très peu marquée à Dunkerque, sauf pour l'isoprène, dont la fraction biogénique estivale implique un profil saisonnier très marqué.

C'est l'analyse des teneurs en fonction de la direction du vent qui a permis d'impliquer les sources industrielles. De fortes pointes sont enregistrées pour les directions du vent entraînant

les émissions industrielles au site récepteur. Les composés majoritaires identifiés pour chaque émetteur ont présenté des hausses de teneurs dans les directions du vent concernées.

**Les analyses bivariées.** Dans cette deuxième approche le ratio des teneurs ambiantes COV/acétylène (traceur des gaz d'échappements automobiles) a été comparé au facteur d'émission COV/acétylène mesuré par Fontaine (2002) à l'émission des pots d'échappement. Cette approche permet de s'affranchir des phénomènes de dilution, des mouvements horaires et saisonniers des teneurs grâce à l'utilisation du traceur. L'évolution du ratio de teneurs ambiantes avec la direction du vent a confirmé, d'une part l'influence des grandes sources industrielles et, d'autre part l'influence de la source « fuite de gaz naturel ». L'analyse de ce même ratio en fonction de la saison a permis de mettre en relief l'importance des émissions évaporatives en été, telles que « usage de solvants » et « évaporation de carburants ». Ensuite les diagrammes de dispersion ont été un autre moyen de mettre en évidence cette double origine des COV sur le site récepteur. Cette méthode trouvera, dans la suite de l'étude, un aboutissement à une contribution chiffrée de la source « gaz d'échappement automobiles ».

★ L'apport du chapitre V par rapport au précédent est une quantification des sources, et non plus une simple mise en évidence. Cependant le travail en amont (chapitre IV) est fort utile pour les interprétations, les choix des traceurs, l'orientation vers les paramètres météorologiques.

**Méthode de régression linéaire et ratio à l'émission.** Cette méthode a permis de quantifier la contribution de la source gaz d'échappement automobiles aux teneurs ambiantes composé par composé. Si celle-ci n'est pas très marquée en ce qui concerne les évolutions temporelles, l'évolution de cette contribution avec la direction de vent a présenté de larges variations. Par exemple, la contribution de la source "métallurgie" aux teneurs ambiantes en benzène est de 80 %, alors qu'elle est presque nulle pour les vents provenant de la zone urbaine. Pour les alcanes linéaires C<sub>7</sub> à C<sub>9</sub>, la contribution des sources "stockage et raffinage de pétrole", et "raffinage de lubrifiants" atteint elle aussi les 80% pour deux directions de vent. Dans le cas de l'octane, cette même méthode, accompagnée d'une discrimination avec la saison a permis de distinguer les sources industrielles évaporatives et non-évaporatives.

**Modèle CMB.** En dernier lieu, l'apport du modèle CMB, par rapport à notre méthode reliée aux régressions linéaires de teneurs ambiantes, est de pouvoir quantifier toutes les sources et non plus seulement celles qui ont un traceur bien identifié, comme les échappements automobiles. Cependant la mise en place d'un tel modèle nécessite la connaissance des profils d'émissions des différentes sources. L'établissement des profils (chapitre II, § 2) et notamment ceux liés aux activités industrielles ne sont pas aisés. La détermination des incertitudes n'est pas une étape à négliger non plus. Enfin, les résultats ne sont pertinents que si les données d'entrée sont bien choisies et que l'aire d'étude est bien décrite. En conclusion, si les résultats du § 2 du chapitre V semblent les plus complets et intéressants, les étapes précédentes y ont largement contribué.

Les analyses CMB en fonction de la direction de vent confirment bien la part importante des sources industrielles pour les vents provenant du secteur ouest-nord-est. L'analyse CMB permet d'attribuer la contribution de chaque type d'activité et de voir comment la part relative des gaz d'échappement automobiles diminue lorsque la part des émissions industrielles augmente, alors qu'en valeur absolue les émissions d'origine automobile restent pratiquement constantes. Enfin, puisque les teneurs ambiantes sur le site récepteur sont très sensibles aux directions du vent, une pondération de nos résultats par les fréquences de vent a permis d'évaluer la contribution moyenne annuelle (sur la période de mesure) de chacune des sources. Trois cas ont été étudiés, l'ensemble des COV visés, le benzène et l'octane, et dans tous les cas la somme des contributions des sources industrielles n'excède pas 20 %, laissant aux sources urbaines et trafic une contribution aux teneurs ambiantes de plus de 80 %.

Ce travail a donc permis de caractériser la pollution en COV d'une atmosphère urbaine sous influence industrielle, au travers d'une étude menée à Dunkerque. Une méthode analytique mesurant en continu 53 COV sur une année a permis de fournir un jeu de plus 300 000 données, accompagné de paramètres météorologiques. Les principales sources de COV ont été identifiées et caractérisées en termes de variation journalière, saisonnière et avec la direction du vent. Une méthode simple, basée sur les régressions linéaires a permis de quantifier la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" dans les teneurs ambiantes en un COV donnée. Puis, le modèle CMB a permis de quantifier la contribution de chaque type de sources aux teneurs ambiantes en COV. Il s'agissait d'une première application française du modèle CMB à des données de COV.

**\* Perspectives.**

D'une part, sur le plan analytique, l'évaluation de l'incertitude pourra être étendue à une plus large gamme de composés, et éventuellement déboucher sur une amélioration du dispositif de mesure.

D'autre part, les analyses d'un tel jeu de données sont diverses et variées. D'abord, la base de données peut être complétée par des mesures en autres polluants. Ces derniers peuvent être traceurs d'une source et confirmer nos résultats ou mettre en évidence de nouvelles sources. Ensuite en ce qui concerne l'analyse des données, de nombreuses modélisations CMB peuvent encore être conduites, puisque nous n'avons utilisé que quelques échantillons moyens. Pour finir, d'autres types d'analyses de ce jeu de données, à l'aide des modèles UNMIX et PMF pourront être menés.

# Références bibliographiques

*Académie des Sciences* (1993). Ozone et propriétés oxydantes de la troposphère. Rapport n°30, Paris.

*ADEME*, Agence de l'Environnement et de la maîtrise de l'Energie, [www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)

*Apel, E. C., Calvert, J. G., Gilpin, T. M., Fehsenfeld, F. C., Parrish, D. D. et Lonneman, W. A.* (1999). "The non-methane hydrocarbons intercomparison experiment (NOMHICE): task 3" *Journal of Geophysical Research* **104** (D21), 26.069-26.086.

*Atkinson, R.* (1994). Gaz phase tropospheric chemistry of organic compounds. *Monographie n°2, American Chemical Society and the American Institute of Physics*, 216p.

*Barletta, B., Meinardi, S., Simpson, I. J., Khwaja, H. A., Blake, D. R. et Rowlan, F. S.* (2002). "Mixing ratios of volatile organic compounds (VOCs) in the atmosphere of Karachi, Pakistan" *Atmospheric Environment* **36**, 3429-3443.

*Borbon, A., Locoge, N., Veillerot, M., Gallo, J. C. et Guillermo, R.* (2000). The Contribution of Biogenic and Anthropogenic Sources to NMHC at Urban Scale. *9th International Conference on Modeling, Monitoring and Management of Air Pollution, AIR POLLUTION IX*.

*Borbon, A.* (2002). Le Comportement des hydrocarbures non-méthaniques en zone urbaine: identification et contribution des sources. *Thèse, 243p, Ecole des Mines de Douai, Département Chimie et Environnement, Université de Lille*.

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

*Borbon, A., Fontaine, H., Locoge, N., Veillerot, M. et Galloo, J. C.* (2003b). "Developing receptor-oriented methods for non-methane hydrocarbon characterisation in urban air - Part II: source apportionment", *Atmospheric Environment* **37**, 4065-4076.

*Borbon, A., Coddeville, P., Locoge, N. et Galloo, J. C.* (2004). "Characterising sources and sinks of rural VOC in Eastern France", *Chemosphere* **57**, 931-942.

**Boudries, H., Toupance, G. et Dutot, A. L. (1994).** "Seasonal variations of atmospheric non-methane hydrocarbons on the western coast of Brittany, France", *Atmospheric Environment* **28**(6), 1095-1112.

**Bourdeau, B. (1998).** Evolution du parc automobile français entre 1970 et 2020. Thèse, 323p. INRETS, Université de Savoie, Chambéry.

**Bouroche, J. M. et Sapora, G. (1998).** L'analyse des données. "Que sais-je?" PUF.

**Bouscaren (1998).** Nature et sources de COV, dans Les composés organiques dans l'environnement. Ed. Lavoisier Tec&Doc, p59-85.

**Carter, W. P. L. (1994).** "Development of ozone reactivity scales for volatile organic compounds", *Journal of Air and Waste Management Association* **44**, 881-899.

**Carter, W. P. L. (1998).** Updated Maximum Incremental Reactivity scale for regulatory applications. Center for Environmental research and technology, University of California, *preliminary report*, contract n° 95-308.

**CCFA, Comité français des constructeurs automobiles,** [www.ccfa.fr](http://www.ccfa.fr)

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

**Cheng, L., Fu, L., Angle, R. P. et Sandhu, H. S. (1997).** "Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta", *Atmospheric Environment* **31**(2), 239-246.

**Christensen, C. S., Skov, H. et Palmgren, F. (1999).** "C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> non-methane hydrocarbon measurements in Copenhagen: concentrations, sources, and emission estimates", *The Science of Total Environment* **236**, 163-171.

**CITEPA Centre Interprofessionnel Technique d'Etudes de la Pollution Atmosphérique,** [www.citepa.org](http://www.citepa.org)

**CUD, Communauté urbaine de Dunkerque,** [www.dunkerquegrandlittoral.org](http://www.dunkerquegrandlittoral.org)

**Derwent, R. G., Middleton D.R., Field, R. A., Goldstone, M. E., Lester, J. N. et Perry, R. (1994).** "Analysis and interpretation of air quality data from urban roadside location in central London over the period from July 1991 to July 1992", *Atmospheric Environment* **29** (8), 923-946.

**Derwent, R. G.** (1995). Sources, distributions, and fates of VOCs in the atmosphere, dans *Volatile organic compound in the atmosphere*, Ed RE Hester & RM Harrison. Cambridge, UK, The royal society of chemistry, 1-15.

**Derwent, R. G., Davies, T. J., Delaney, M., Dollard, G. J., Field, R. A., Dumitrean, P., Nason, P. D., Jones, B. M. R. et Pepler, S. A.** (2000). "Analysis and Interpretation of the Continuous Hourly Monitoring Data for 26 C2-C8 Hydrocarbons at 12 UK Sites during 1996.", *Atmospheric Environment* **34**, 297-312.

**Dewulf, J. et Van Lagenhove, H.** (1999). "Anthropogenic volatile organic compounds in ambient air and natural waters: a review on recent developments of analytical methodology, performance and interpretation of fields measurements", *Journal of Chromatography A* **843**, 163-177.

**Directive 2002/3/CE du parlement européen et du conseil du 12 février 2002 relative à l'ozone dans l'air ambiant.** Journal Officiel des Communautés européennes (2002), L 67/14-L 67/30.

**Dollard, G. J., Davies, T. J., Jones, B. M. R., Nason, P. D., Chandler, J., Dumitrean, P., Delaney, M., Watkins, D. et Field, R. A.** (1995). "The UK hydrocarbon monitoring network", *Environmental Science and Technology* (4), 37-50.

**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.

**DRIRE, Direction Régionale de l'Industrie, de la Recherche et de l'Environnement Nord-Pas-De-Calais, Division Environnement Industriel Sol-Sous-Sol** (2001). L'Industrie au regard de l'Environnement en 2000, 2001, 2002. *Région Nord-Pas-de-Calais*.

**DRIRE PACA, projet d'arrêté préfectoral du 29/06/2001 relatif aux émissions des COVNM dans les industries chimiques, pétrochimiques et du raffinage**, (2001).

**Duffy, B. L., Nelson, P. F., Ye, Y. et Weeks, I. A.** (1999). "Speciated hydrocarbon profiles and calculated reactivities of exhaust and evaporative emissions from 82 in-use light-duty Australian vehicles", *Atmospheric Environment* **33**, 291-307.

**EURACHEM/CITAC**, "Guide pour quantifier l'incertitude dans les mesures analytiques", traduit du GUM, 2<sup>ème</sup> édition, téléchargeable sur [www.lne.fr](http://www.lne.fr)

**Fernandez-Martínez, G., Lopez-Mahía, P., Muniategui-Lorenzo, S., Prada-Rodríguez, D. et Fernandez-Fernandez, E.** (2001). "Distribution of volatile organic compounds during the combustion process in coal-fired power stations", *Atmospheric Environment* **35**, 5823-5831.

**Field, R.A., Goldstone M.E., Lester J.N.,** (1994). "The variation of volatile organic compound concentrations in Central London during the period of July 1991 to September 1992", *Environmental Technology* **15**, 931-944.

**Finlayson-Pitts, B. J. et Pitts, J. N. J.** (1986). Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques. Ed. Finlayson-Pitts B J et Pitts, John Wilhey et Sons, New York, 1098p.

**Finlayson-Pitts, B. J. et Pitts, J. N. J.** (1997). "Tropospheric air pollution: ozone, airborne toxics, polycyclic aromatics hydrocarbons, and particles.", *Science* **276**, 1045-1052.

**Flandrin, Y.** (2002). Mesure des émissions automobiles de composés organiques volatils et de dérivés carbonylés, application à la modélisation eulérienne de la pollution atmosphérique. Thèse, 203p., Université de Lille.

**Fontaine, H.** (2000). Les composés organiques volatiles dans les échappements automobiles: établissements de profils d'émissions représentatifs des différentes conditions de conduite. Thèse, 261p, Ecole des Mines de Douai, Université de Compiègne.

**Fontaine, H. et Galloo, J. C.** (2002). Facteurs d'émission des composés organiques volatils à l'échappement des véhicules légers: incertitudes, influence des formulations essence et nouvelles données. Ecole des Mines de Douai, Département Chimie Environnement, Rapport convention MATE/ARMINES n°46/99.

**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 Francisco bay area", *Atmospheric Environment* **29** (21), 3019-3035.

**Fujita, E. M.** (2001). "Hydrocarbon source apportionment for the 1996 Paso del Norte Ozone Study", *The Science of the Total Environment* **276**, 171-184.

**GENEMIS**, (1994). Base de données, *Institute for Energy Economics and Rational Use of Energy, Université de Stuttgart*.

**Gilbert, R. O.** (1987). Statistical methods for environmental pollution monitoring. Ed Van Nostrand Reinhold Company Inc., New York, USA. 320p.

**Grosjean, E., Grosjean, D., Gunawardena, R. et Rasmussen, R. A.** (1998). "Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil", *Atmospheric Environment* **32** (20), 3371-3379.

**Harley, R. A., Hannigan, M. P. et Cass, G. R.** (1992). "Respeciation of organic gas emissions and the detection of excess unburned gasoline in the atmosphere", *Environ. Sci. Technol.* **26**, 2395-2408.

**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.

**Hopke, P. K.** (1991). Chemical Mass Balance, dans Receptor modeling for air quality management, Ed P. Hopke, Amsterdam, Elsevier Science Publishers BV, p83-116.

**Hougland, E. S.** (1983). Chemical element balance by linear programming. 76th annual meeting of air pollution control association, Atlanta, USA.

**Hov, O. et Schmidbauer N.** (1992). "Atmospheric concentrations of non-methane hydrocarbons at the north european coastal site", *Journal of Atmospheric Chemistry* **14**, 515-526.

**INSEE (Institut National de la statistique et des études économiques)**, (2001), "Recensement général de la population de 1999".

**ISO 13752**, "Evaluation de l'incertitude sur d'une méthode de mesurage en utilisant une seconde méthode comme référence", norme européenne.

**ISO 17025**, "Prescriptions générales concernant la compétence générale des laboratoires d'étalonnage et d'essais", norme européenne.

**Jemma, C. A., Lance, D. L. et Shore, P.** (1992). Speciation of hydrocarbon emissions from European vehicles. Report SAE transactions n° 922376.

**Kalabokas, P.D., Hatzianestis J., Bartzis J.G., et Papagiannakopoulos P** (2001). "Atmospheric concentrations of saturated and aromatic hydrocarbons around a Greek oil refinery", *Atmospheric Environment* **35**, 2545-2555.

**Knobloch, T., Asperger, A. et Engewald, W. (1997).** "Volatile Organic Compounds in urban atmospheres: long-term measurements of ambient air concentrations in differently loaded regions of Leipzig", *Journal Anal Chem* **359**, 189-197.

**Kotzias, D., Duane, M. et Munari, F. (1995).** Sampling and analysis of volatile organic compounds relevant for the formation of photochemical oxidants. *3rd International conference on Air Pollution, Porto Carras, Greece.*

**Kozo (1982).** "An observational study of sea breezes along the Alaskan Beaufort sea coast", *J. Appl. Met.* **21**, 891-905.

**Lalas, D. P., Asimakopoulos, D. N. et Deligiorgi, D. G. (1983).** "Sea-breeze circulation and photochemical pollution in Athens, Greece", *Atmos. Environ.* **17** (9), 1621-1632.

**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.

**Le Cloirec, P. (1998).** Les Composés Organiques Volatils dans l'environnement. *Ecole des mines de Nantes, Ed Lavoisier Tec & Doc.*

**Liu, C., Xu, Z., Du, Y. et Guo, H. (2000).** "Analyses of volatile organic compounds concentrations and variations trends in the air of Changchun, the northeast of China", *Atmospheric Environment* **34**, 4459-4466.

**Locoge, N., Veillerot, M. et Galloo, J.C (1999).** Short term and long term trends in atmospheric concentrations of non-methane hydrocarbons in an urban area of northern FRANCE. *8th International Symposium on transport and Air Pollution, Graz, Autriche.*

**Lu, R. et Turco R.P. (1994).** "Air pollutant transport in a coastal environment. Part I: two-dimensional simulations of sea-breeze and mountains effects", *Journal of Atmospheric Sciences* **51** (15), 2285-2308.

**Martinet, Y. (2004).** Conception, validation et exploitation d'un cadastre des émissions de polluants atmosphériques sur la région Nord- Pas de Calais. *Thèse, 123p., Ecole des Mines de Douai, Département Chimie Environnement, Université de Lille.*

**Mc Berthouex, P. et Brown, L. (1994).** Statistics for environmental engineers. *Ed CRC Press Inc., Boca Raton, USA, Lewis publishers.,. 335p.*

**Mc Laren, R., Singleton, D. L., Lai, J. Y. K., Khouw, B., Singer, E., Wu, Z. et Niki, H. (1996).** "Analysis of motor vehicle sources and their contribution to ambient hydrocarbon distributions at urban sites in Toronto during the southern Ontario oxidants study", *Atmospheric Environment* **30** (12), 2219-2232.

**Mc Lenny, W. A. et Colon, M. (1998).** "Measurements of volatile organic compounds by the US Environmental Protection Agency Compendium Method TO-17, Evaluation of performance criteria", *Journal of Chromatography A* **813**, 101-111.

**Miller, M. S., Friedlander, S. K. et Hydi, G.M. (1972).** "A chemical element balance for Pasadena aerosol", *J. Colloid Interface Sci.* **39**, 165-176.

**Ministère de l'écologie et du développement durable**, [www.environnement.gouv.fr](http://www.environnement.gouv.fr)

**Mohan Rao, A. M., Pandit, G. G., Sain, P., Sharma, S., Krishnamoorthy, T. M. et Nambi, K. S. V. (1996).** "Non-methane hydrocarbons in industrial locations of Bombay", *Atmospheric Environment* **31** (7), 1077-1085.

**Moschonas, N. et Glavas, S. (1995).** "C<sub>3</sub>-C<sub>10</sub> hydrocarbons in the atmosphere of Athens, Greece", *Atmospheric Environment* **30** (15), 2769-2772.

**Muezzinoglu, A., Odabasi, M. et Onat, L. (2001).** "Volatile organic compounds in the air of Izmir, Turkey", *Atmospheric Environment* **35**, 753-760.

**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.

**Na, K. et Kim, Y. P. (2001).** "Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea", *Atmospheric Environment* **35**, 2603-2614.

**Na, K., Kim, Y. P., Moon, K. C., Moon, I. et Fung, K. (2001).** "Concentrations of volatile organic compounds in the industrial area of Korea", *Atmospheric Environment* **35**, 2747-2756.

**Na, K., Kim, Y. P. et Moon, K. C. (2003).** "Diurnal characteristics of volatile organic compounds in the Seoul atmosphere", *Atmospheric Environment* **37**, 733-742.

**NAEI, National Emission Inventory**, "Speciation of the UK emissions of non-methane volatile organic compounds", *Passant, R., (2002)*, [www.aeat.co.uk/netcen/airqual](http://www.aeat.co.uk/netcen/airqual)

**Nelson, P. F. et Quigley, S. M.** (1982). "Non-methane hydrocarbons in the atmosphere of Sydney, Australia", *Environmental Science and Technology* **16**, 650-655.

**Nester, K.** (1995). "Influence of sea breeze flows on air pollution over the Attica Peninsula", *Atmos. Environ.* **29** (24), 3655-3670.

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

**Oliver, K. D., Adams, J. R., Daughtrey, E. H. J., Mc Lenny, W. A., Yoong, M. J. et Pardee, M. A.** (1996). "Technique for monitoring ozone precursor hydrocarbons in air at photochemical assessment monitoring stations: sorbent preconcentration, clodes-cycle cooler cryofocusing, and GC-FID analysis", *Atmospheric Environment* **30** (15), 2751-2757.

**Opal'Air, Réseau de surveillance de la qualité de l'air sur la Côte d'Opale**, "Rapport d'activités 2000, 2001, 2002"

**Pacyna, J. M. et Graedel, T. E.** (1995). "Atmospheric emissions inventories: status and prospects", *Annual review Energy Environment* **20**, 262-300.

**Pedelaborde, P.** (1985). "Les brises de mer et les brises de terre", *Géographie et Recherche* **55**.

**Pedelaborde, P.** (1985). "Les brises de mer et les brises de terre", *Géographie et Recherche* **54**.

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

**Rappenglück, B., Fabian, P., Kalabokas, P., Viras, L. G. et Ziomas, I. C.** (1998). "Quasi-continuous measurements of non-methane hydrocarbons (NMHC) in the Greater Athens area during MEDCAPHOT-TRACE", *Atmospheric Environment* **32** (12), 2103-2121.

**Rappenglück, B. et Fabian, P.** (1999). "Non-methane hydrocarbons (NMHC) in the Greater Munich Area, Germany", *Atmospheric Environment* **33**, 3843-3857.

**Rijkeboer, R. C. et Hendrisken, P.** (1993). Regulated and un regulated exhaust gaz components from LD vehicles on petrol, diesel, LPG and CNG. Rapport 93.OR.029/1/Phe/RR, Delft, Netherlands.

**Roemer, M., Bultjes, P., Esser, P., Guicherit, R. et Thijssse, T.** (1999). "C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbon measurements in the Nederland 1981-1991", *Atmospheric Environment* **33**, 3579-3595.

**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.

**Schmitz, T., Hassel, D. et Weber, F. J. (1999).** Determination of VOC in exhaust of gasoline and diesel passenger cars. *8th International Symposium on transport and air pollution, Graz, Austria.*

**Seila, R. L., Lonneman, W. A. et Meeks, S. A. (1989).** Determination of C2-C12 ambient air hydrocarbons in 39 US cities from 1984 through 1986. *Atmospheric Research and Exposure Triangle Assessment Laboratory, USA, Contract n°68-017365, EPA/600/3-89/058.*

**Seila, R. L., Main, H. H., Arriaga, J. L., Martinez, G. et Ramadam, A. B. (2001).** "Atmospheric volatile organic compound measurements during the 1996 Paso del Norte Ozone Study", *the Science of the Total Environment* **276**, 153-169.

**Seinfeld, J. H. (1986).** Atmospheric chemistry and physics of air pollution. *Ed J. W. Sons. Pasadena, USA, 738p.*

**Simon, V., Riba, M. L., Waldhart, A. et Torres, L. (1995).** "Breakthrough volume of monoterpenes on Tenax TA: influence of temperature and concentration for  $\alpha$ -pinene", *Journal of Chromatography A* **704**, 465-471.

**Simpson, D. (1995).** "Hydrocarbon reactivity and ozone formation in Europe." *Journal of Atmospheric Chemistry* **20**, 163-177.

**Solberg, S., Dye, C. et Schmidbauer, N. (1996).** "Carbonyls and non-methane hydrocarbons at rural European sites from the Mediterranean to the Arctic", *Journal of Atmospheric Chemistry* **25**, 33-66.

**Tanaka, T. et Samukawa, T. (1996).** "The source characterization of C<sub>8</sub> aromatic hydrocarbons in urban air", *Chemosphere* **33**(1), 131-145.

**Touaty, M. et Bonsang, B. (2000).** "Hydrocarbon emissions in a highway tunnel in the Paris area", *Atmospheric Environment* **34**, 985-996.

**Tranchant, J., Gardais, J. F., Gorin, P., Prévôt, A., Serpinet, J. et Untz, G. (1982).** Manuel Pratique de Chromatographie en Phase Gazeuse, *Ed Masson, Paris.*

**Triplet, J. P. et Roche, G.** (1986). Météorologie générale. Ed Ecole Nationale de la Météorologie, Toulouse, France, 317p.

**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.

**Veillerot, M., Locoge, N., Galloo, J. C. et Guillermo, R.** (1998). "Multidimensional capillary gas chromatography for monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air". *Analisis Magazine* **26**: M38-M43.

**Wang, J. L., Chen, W. L., Her, G. R. et Chan, C. C.** (2002). "Validation of ozone precursor measurements through inter-comparison with NO<sub>x</sub> and CO measurements", *Atmospheric Environment* **36**, 3041-3047.

**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.

**Watson, J. G., Chow, J. C. et T.G., P.** (1991). Chemical Mass Balance, dans Receptor modeling for air quality management, Ed P. K. Hopke. 7<sup>ème</sup> 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.

**Zou, S. C., Lee, S. C., Chan, Y. C. et Ho, K. F.** (2003). "Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China", *Chemosphere* **51** (9), 1015-1022.

# Liste des illustrations

## Liste des figures

Figure I.1 : Schéma des brises de terre et de mer.....	43
Figure II.1 : L'aire d'étude.....	60
Figure II.2 : La région Nord-Pas de Calais.....	60
Figure II.3 : Rose des vents des années 2000 et 2002 sur le littoral de Dunkerque .....	61
Figure II.4 : Rose des vents de mars 2003 .....	62
Figure II.5 : Rose des vents d'août 2002.....	62
Figure II.6: Zones retenues pour l'implantation du site récepteur.....	63
Figure II.7: Groupe scolaire "Hugo" et Figure II.8: Groupe scolaire "Hugo" .....	65
Figure II.9: Vue du "site atelier" de l'extérieur .....	65
Figure II.10 : Densité de population sur la CUD.....	67
Figure II.11 : Le site récepteur et les sources urbaines à Grande-Synthe .....	70
Figure II.12 : Les émetteurs industriels de COV dans le Dunkerquois .....	85
Figure III.1. Schéma fluide du préconcentrateur Turbo Matrix.....	100
Figure III.2a : Système de commutation de colonnes, les colonnes sont en série .....	103
Figure III.2b : Système de commutation de colonnes, les colonnes sont en parallèle .....	103
Figure III.3 : Chromatogrammes d'un échantillon d'air ambiant prélevé sur le site récepteur de Grande-Synthe .....	105
Figure III.4 : Diagramme de la méthode analytique .....	106
Figure III.5: Influence de la composition du piège sur le volume de perçage de l'acétylène.....	108
Figure III.6: Détermination du volume de perçage .....	109
Figure III.7 : Influence du débit d'outlet split sur la résolution des premiers pics d'un échantillon d'air ambiant .....	111
Figure III.8: Influence de la température de désorption sur quelques composés .....	112
Figure III.9: Contrôles Chart de la réponse de l'analyseur à quelques composés.....	119
Figure III.10: Principe de repérage des erreurs d'identification à partir de l'observation des temps de rétention .....	121
Figure III.11 : Roses des vents d'août 2002 à mars 2003.....	123
Figure III.12 : Roses des vents de juin 2003.....	123
Figure III.13 : Diagramme des causes et des effets des différentes sources d'incertitude de notre système analytique .....	127
Figure III.14 : Répartition de l'incertitude entre les différents facteurs.....	138

Figure IV.1 : Distribution de teneurs urbaines en COV en différents lieux .....	147
Figure IV.2 : Profil de variation journalier de l'acétylène, du benzène, du 1-butène, du 2,2-diméthylbutane .....	149
Figure IV.3 : Profil de variation journalier de l'éthane et du propane .....	151
Figure IV.4 : Profil de variation journalier de l'isoprène.....	152
Figure IV.5 : Evolution saisonnière des teneurs moyennes de la somme des COV .....	153
Figure IV.6 : Evolution saisonnière des teneurs moyennes de l'acétylène et du benzène .....	154
Figure IV.7 : Evolution saisonnière des teneurs moyennes de l'isoprène .....	154
Figure IV.8 : Evolution saisonnière des teneurs moyennes en octane .....	155
Figure IV.9 : Fréquence des directions de vent de mi-mars à mi-avril 2003 .....	156
Figure IV.10 : Rose de pollution de l'acétylène, de l'o-xylène et du 1,3,5-triméthylbenzène.....	158
Figure IV.11 : Rose de pollution de l'isoprène .....	159
Figure IV.12 : Roses de pollution de l'éthane, du pentane et du 2-méthylhexane.....	160
Figure IV.13 : Roses de pollution de l'éthylène et du benzène .....	162
Figure IV.14 : Roses de pollution de l'octane, de l'heptane et de l'hexane.....	164
Figure IV.15 : Roses de pollution du 2,2-diméthylbutane et de l'isopentane .....	164
Figure IV.16 : Evolution avec la direction du vent des ratios octane/ acétylène et 1-pentène / acétylène .....	168
Figure IV.17 : Evolution avec la direction du vent des ratios 1,3-éthyltoluène / acétylène et 1,3,5-triméthylbenzène / acétylène.....	168
Figure IV.18 : Evolution avec la direction de vent des ratios butane / acétylène et décane / acétylène.....	169
Figure IV.19 : Evolution avec la direction de vent des ratios C2-butène / acétylène et T2-butène / acétylène .....	170
Figure IV.20 : Evolution temporelle des ratios isoprène / acétylène et 1,2,4-triméthylbenzène / acétylène.....	172
Figure IV.21 : Evolution temporelle des ratios 3-méthylhexane / acétylène et décane / acétylène.....	173
Figure IV.22 : Evolution temporelle des ratios éthylène / acétylène et 1-butène / acétylène .....	174
Figure IV.23 : Evolution temporelle des ratios propane / acétylène et hexane / acétylène .....	175
Figure IV.24 : Diagramme de dispersion du toluène en fonction de l'acétylène .....	177
Figure IV.25 : Diagramme de dispersion du benzène en fonction de l'acétylène.....	178
Figure IV.26 : Diagramme de dispersion du benzène en fonction de l'acétylène et influence de la direction de vent .....	179
Figure IV.27 : Rose des vents et rose de pollution .....	182
Figure IV.28 : Répartition en différentes familles des COV mesurés.....	184
Figure V.1 : Distribution des nuages de points composés aromatiques/acétylène .....	194
Figure V.2 : Comparaison des ratios issus des deux méthodes pour les composés aromatiques .....	194
Figure V.3 : Evolution temporelle de la contribution de la source " gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en toluène, o-xylène et 1,2,4-triméthylbenzène.....	195

Figure V.4 : Evolution de la contribution de la source " gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en toluène, o-xylène et 1,2,4-triméthylbenzène avec la direction de vent .....	196
Figure V.5 : Distribution des nuages de points alcanes linéaires/acétylène .....	198
Figure V.6 : Comparaison des ratios issus des deux méthodes pour les alcanes linéaires .....	199
Figure V.7 : Evolution temporelle de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en alcanes linéaires de C <sub>7</sub> à C <sub>9</sub> .....	200
Figure V.8 : Evolution de la contribution (%) de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en octane avec la direction de vent .....	201
Figure V.9 : Contributions non-échappements automobiles de l'octane en fonction de la direction de vent pour les périodes hivernale (décembre-février) et estivale (juin-août) ....	201
Figure V.10 : Distribution des nuages de points benzène/acétylène et 1-butène/acétylène .....	203
Figure V.11 : Comparaison des ratios issus des deux méthodes pour le benzène et le 1-butène	204
Figure V.12 : Profils de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en benzène, en fonction : a) de l'heure de la journée; b) de la saison; c) de la direction du vent.....	205
Figure V.13 : Profils de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en 1-butène, en fonction : a) de l'heure de la journée; b) de la saison; c) de la direction du vent.....	206
Figure V.14 : Distribution des vitesses de vent sur Dunkerque (septembre-2002 à août-2003) ...	208
Figure V.15 : Evolution des contributions des sources d'éthane en fonction de l'heure, de la saison et de la direction du vent.....	210
Figure V.16 : Evolution des contributions des sources de propane en fonction de l'heure, de la saison et de la direction du vent .....	211
Figure V.17 : Résultats de modélisation CMB sur 6 échantillons urbains .....	224
Figure V.18 : Comparaison de moyennes de contributions avec les contributions d'un échantillon moyen .....	231
Figure V.19 : Modélisation CMB sur l'échantillon hivernal 310° avec 4 inventaires de sources....	233
Figure V.20 : Modélisation CMB sur l'échantillon annuel moyen pour le secteur 290 à 310° .....	234
Figure V.21 : Evolution journalière des contributions des sources aux teneurs ambiantes en COV pour la zone urbaine (60 à 80°) .....	236
Figure V.22 : Evolution journalière des contributions des sources aux teneurs ambiantes en benzène pour la zone urbaine (60 à 80°) .....	237
Figure V.23 : Evolution journalière de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en benzène par les deux méthodes .....	237
Figure V.24 : Comparaison des contributions des sources en hiver et en été pour la zone de 0 à 100°.....	238
Figure V.25 : Evolution saisonnière des contributions des sources aux concentrations ambiantes en COV enregistrées pour les directions de vent de 50-60°.....	240

Figure V.26 : Evolution saisonnière des contributions des sources aux concentrations ambiantes en benzène, pentane et octane enregistrées pour les directions de vent de 50-60° .....	241
Figure V.27 : Evolution saisonnière de la contribution de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en benzène et en octane par les deux méthodes .....	242
Figure V.28 : Evolution de la contribution des sources aux teneurs ambiantes en COV avec la direction du vent .....	243
Figure V.29 : Evolution avec la direction du vent de la contribution des sources aux teneurs ambiantes en benzène .....	244
Figure V.30 : Evolution de la contribution (en %) de la source "gaz d'échappement automobiles" aux teneurs ambiantes en benzène par les deux méthodes .....	245
Figure V.31 : Répartition des sources dans les teneurs ambiantes en COV et en benzène tenant compte de la fréquence des directions du vent .....	247

## **Liste des tableaux**

Tableau I.1 : Toxicité de certains COV ( <a href="http://www.citepa.org">www.citepa.org</a> ) .....	24
Tableau I.2 : Temps de vie atmosphérique et capacité à produire de l'ozone de certains COV .....	26
Tableau I.3 : Mesure des COV dans le monde .....	28
Tableau I.4 : Niveaux d'émission des COV en 1994 pour la France d'après Bouscaren (1998) ....	32
Tableau I.5 : Emissions dans l'air de COV en France métropolitaine.....	33
Tableau I.6 : Composition relative en COV des émissions du transport routier .....	35
Tableau I.7 : Profils de quelques sources du secteur résidentiel/tertiaire .....	38
Tableau I.8 : Profils de sources du secteur industriel .....	40
Tableau I.9 : Contribution des différentes sources aux teneurs ambiantes en COV (en %) .....	52
Tableau II.1: Répartition des types de chauffage à Grande-Synthe (INSEE).....	69
Tableau II.2 : Nombre de profils de sources intervenant dans les études CMB.....	72
Tableau II.3 : Estimation du parc roulant en France au 31/12/2001, comparaison avec Flandrin (2002).....	74
Tableau II.4 : Estimation du parc roulant au 01/01/2003 à partir des données du CCFA .....	75
Tableau II.5 : Estimation du parc roulant suivant la norme, la motorisation et le type de véhicules	75
Tableau II.6 : Profil des émissions automobiles pour le parc roulant.....	77
Tableau II.7 : Les 10 composés majoritaires du profil "évaporation carburants" .....	78
Tableau II.8 : Les 10 composés majoritaires du profil "fuites de gaz naturel" (NAEI, 2002) .....	79
Tableau II.9 : Les composés majoritaires du profil d'émission du "chauffage ", d'après Genemis..	80
Tableau II.10 : Les composés majoritaires du profil d'émission "usage de solvants" .....	81
Tableau II.11: Rejets en COV des industries du Dunkerquois (DRIRE) .....	83

Tableau II.12 : Profil d'émission de l'activité "métallurgie" .....	88
Tableau II.13 : Profil d'émission de l'activité "craquage d'hydrocarbures" .....	89
Tableau II.14 : Profil d'émission de l'activité "raffinerie de pétrole" .....	90
Tableau II.15 : Profil d'émission de l'activité "stockage d'hydrocarbures" .....	92
Tableau II.16 : Profil d'émission de l'activité "stockage de lubrifiants" .....	93
Tableau II.17 : Profil d'émission de l'activité "raffinage de lubrifiants" .....	93
Tableau II.18 : Profil d'émission de l'activité "traitement de surface" .....	94
Tableau III.1: Influence du débit d'outlet split sur la résolution des premiers pics.....	110
Tableau III.2: Paramètres analytiques .....	113
Tableau III.3 : Gamme de linéarité du système analytique.....	117
Tableau III.4: Teneurs des blancs et limites de détection pour les composés présents sur les blancs.....	120
Tableau III.5 : Incertitude globale de la mesure au niveau de 1 ppb .....	137
Tableau IV.1 : Teneurs horaires en COV (ppb) à Dunkerque, Lille-Liberté et Lille-Fives.....	145
Tableau IV.2 : Coefficients de corrélation pour la série de points COV en fonction de l'acétylène.....	177
Tableau IV.3 : Récapitulatif des analyses descriptives des données .....	181
Tableau V.1 : Paramètres des régressions linéaires entre les différents composés aromatiques et l'acétylène .....	193
Tableau V.2 : Paramètres des régressions linéaires entre les différents alcanes linéaires et l'acétylène .....	197
Tableau V.3 : Paramètres de régression linéaire entre le benzène et l'acétylène et le 1-butène et l'acétylène .....	203
Tableau V.4 : Paramètres de régressions linéaires entre l'acétylène et l'éthane et le propane ....	207
Tableau V.5 : Teneurs de fond en éthane (ppbv) calculées à Dunkerque, comparaison avec celles calculées pour Fives et des teneurs relevées en atmosphère non influencée.....	208
Tableau V.6 : Teneurs de fond en propane (ppbv) calculées à Dunkerque, comparaison avec celles calculées pour Fives et des teneurs relevées en atmosphère non influencée.....	209
Tableau V.7 : Paramètres de performance de modélisations CMB menées sur 4 échantillons....	223
Tableau V.8 : Paramètres de performance pour les 6 modélisations avec les échantillons urbains .....	224
Tableau V.9 : Résultats de modélisations CMB.....	226
Tableau V.10 : Valeurs du paramètre R/U lors de différentes modélisations CMB .....	228
Tableau V.11 : Influence de l'éthane et du propane dans le jeu de fitting species .....	229
Tableau V.12 : Influence de la soustraction des teneurs de fond sur les contributions estimées par le modèle .....	230

# **ANNEXES**



## Liste des annexes

<b><u>ANNEXE II.1</u></b> Facteurs d'émissions des véhicules en fonction de leur motorisation et de la norme (Fontaine, 2002).....	A-5
<b><u>ANNEXE II.2</u></b> .Profils d'émissions automobiles de la littérature .....	A-6
<b><u>ANNEXE II.3</u></b> Profils relatifs aux évaporations de carburants.....	A-7
<b><u>ANNEXE II.4</u></b> Profils relatifs aux fuites de gaz naturel de la littérature.....	A-8
<b><u>ANNEXE II.5</u></b> Profils relatifs aux émissions du chauffage domestique .....	A-9
<b><u>ANNEXE II.6</u></b> Profils relatifs aux émissions de solvants.....	A-10
<b><u>ANNEXE II.7</u></b> Profils d'émissions industrielles résultant de nos prélèvements.....	A-11
<b><u>ANNEXE III.1</u></b> Liste des composés mesurés.....	A-19
<b><u>ANNEXE III.2</u></b> Composition des mélanges « étalons » utilisés.....	A-20
<b><u>ANNEXE III.3</u></b> Répétabilité de la chaîne de mesure .....	A-21
<b><u>ANNEXE III.4</u></b> Valeurs des blancs et limites de détection.....	A-22
<b><u>ANNEXE III.5</u></b> Architecture de la base de données ACCESS.....	A-23
<b><u>ANNEXE III.6</u></b> Calcul de l'incertitude sur la détermination du facteur k .....	A-24
<b><u>ANNEXE III.7</u></b> Calcul des différents terme d'incertitude sur l'aire de pic chromatographique .....	A-30
<b><u>ANNEXE III.8</u></b> Publication dans "Analytical and Bioanalytical Chemistry" .....	A-35
<b><u>ANNEXE IV .1</u></b> Données extraites des travaux de Borbon (2002) sur deux sites de l'agglomération lilloise .....	A-49
<b><u>ANNEXE IV .2</u></b> Diagrammes en boîtes à moustaches .....	A-50
<b><u>ANNEXE IV .3</u></b> Evolution journalière des teneurs en COV.....	A-51
<b><u>ANNEXE IV .4</u></b> Evolution saisonnière des teneurs en COV .....	A-58
<b><u>ANNEXE IV .5</u></b> Evolution des teneurs des COV avec la direction de vent.....	A-65
<b><u>ANNEXE IV .6</u></b> Ratios COV/acétylène à l'émission, Fontaine (2002) .....	A-73
<b><u>ANNEXE IV .7</u></b> Evolution avec la direction de vent du ratio COV/acétylène.....	A-74
<b><u>ANNEXE IV .8</u></b> Evolution saisonnière du ratio COV/acétylène .....	A-79
<b><u>ANNEXE IV .9</u></b> Diagrammes de dispersion COV en fonction de l'acétylène.....	A-85
<b><u>ANNEXE IV .10</u></b> Roses des vents saison par saison.....	A-92
<b><u>ANNEXE IV .11</u></b> Conférence « AIR POLLUTION XII » .....	A-93
<b><u>ANNEXE V.1</u></b> Formules d'obtention des estimateurs des paramètres de régression par la méthode des moindres carrés.....	A-100
<b><u>ANNEXE V.2</u></b> Test de signification des coefficients de régression $\beta_0$ et $\beta_1$ .....	A-101

<b><u>ANNEXE V.3</u> Les profils des sources utilisés pour la modélisation CMB : les sources urbaines et trafic.....</b>	<b>A-102</b>
<b><u>ANNEXE V.3 (suite)</u> Les profils des sources utilisés pour la modélisation CMB : les sources industrielles.....</b>	<b>103</b>
<b><u>ANNEXE V.4</u> Jeux d'espèces ayant fait l'objet des test de sensibilité pour la modélisation CMB .....</b>	<b>A-104</b>
<b><u>ANNEXE V.5</u> Fichier de données de sortie de modèle CMB.....</b>	<b>A-105</b>

# ANNEXE II.1

## Facteurs d'émissions des véhicules en fonction de leur motorisation et de la norme (Fontaine, 2002)

Composé	FE moyen (mg/km)					
	Parc VP essence non catalysé	Parc VP essence catalysé	Parc VP diesel non catalysé	Parc VP diesel catalysé	Parc VUL diesel non catalysé	Parc VUL diesel catalysé
éthane	16,96	2,57	0,01	0,24	0,66	0,76
propane	1,23	0,11	<0,03	<0,03	0,11	0,08
isobutane	7,75	0,00	<0,03	<0,03	0,08	-
n-butane	20,05	0,89	<0,03	<0,03	0,00	-
n-pentane	19,64	1,31	<0,03	<0,03	0,13	-
isopentane	77,67	12,20	<0,03	<0,03	0,08	-
n-hexane	5,96	0,38			0,02	0,05
isooctane	1,29	4,08	<0,03	<0,03	0,10	-
2,3-diméthylbutane	8,26	0,63	<0,03	<0,03		
2-méthylpentane	20,14	1,24	<0,03	0,02		
3-méthylpentane	5,42	0,64	<0,03	<0,03		
2-méthylhexane	11,76	0,43	<0,03	0,07	0,14	0,04
3-méthylhexane	12,04	0,49	0,10	0,19		
méthylcyclohexane	2,72	0,51	<0,03	0,06	0,31	0,15
3-méthylheptane	6,02	0,23	<0,03	<0,03		
n-heptane	9,84	0,57	<0,03	<0,03	0,14	0,07
2,3,4-triméthylpentane	1,54	0,95	<0,03	<0,03	<0,03	<0,03
n-octane	4,49	0,65	<0,03	0,10	0,52	0,27
nonane	1,63	0,10	0,09	0,12	1,00	0,34
décane	1,22	0,15	0,12	0,16	2,16	2,16
éthylène	119,79	7,38	9,59	14,32	28,45	21,60
propène	57,03	3,71	2,52	4,50	8,77	5,37
1-butène	12,64	0,70	0,68	1,24	2,50	1,94
isobutène	25,7	4,16	0,26	0,49	0,82	0,81
2-méthyl-1-butène	9,23	0,55	0,08	0,13	0,06	0,15
trans-2-butène	7,70	0,56	0,07	0,18	0,30	0,60
cis-2-butène	6,05	0,54	0,04	0,08	0,24	0,37
1-pentène	4,33	0,24	0,36	0,61	1,23	0,90
trans-2-pentène	8,55	0,48	0,03	0,05	0,20	0,36
cis-2-pentène	4,82	0,28	<0,03	0,07	0,10	0,17
1-hexène					1,16	0,70
isoprène	3,60	0,29	0,04	0,31	0,25	0,53
acétylène	64,09	1,60	1,82	2,15	6,64	2,97
benzène	66,82	4,63	1,48	1,39	4,38	3,01
éthylbenzène	35,48	1,58	0,12	0,15	0,33	0,26
toluène	161,92	18,24	0,06	0,23	1,16	0,80
m + p-xylènes	104,58	3,94	0,31	0,43	1,15	0,70
styrène	15,52	0,36	0,21	0,28	0,72	0,30
o-xylène	40,94	1,60	0,16	0,19	0,54	0,32
1,3,5-triméthylbenzène	11,40	1,16	0,09	0,06	0,40	0,14
1,2,4-triméthylbenzène	40,14	4,17	0,22	0,30	1,63	0,77
1,2,3-triméthylbenzène	9,57	0,99	0,06	<0,03	0,97	0,48
3-éthyltoluène	29,32	1,94	0,09	0,19	0,53	0,29
4-éthyltoluène	12,62	0,97	<0,03	0,07	0,27	0,09
propylbenzène	8,16	0,48	0,01	0,07	0,36	0,20

# ANNEXE II.2

## Profils d'émissions automobiles de la littérature

<b>type d'émission</b>	échappements, émissions dans un tunnel	émissions dans un tunnel	échappements, émissions dans un tunnel	échappements véhicules (tunnel, pertes en marche, pot d'échappement)	échappements
<b>auteur</b>	Vega	Touaty	Duffy	Scheff	cette étude à
<b>lieu de l'étude</b>	Mexico city	Ile de France	Australie	Michigan	partir des FE
<b>année de publication</b>	2000	2000	1999	1996	de Fontaine
<b>unité</b>	% massique	% massique	% massique	% massique	(2002)
éthane	0,64	2,42	2	1,49	1,53
éthylène	4,06	21,38	6,3	6,17	13,54
propane	1,97	0,8	4,4	1,03	0,10
propène		9,48	5,2		5,63
acétylène	7,22	11,15	6,7		5,41
isobutane	0,88	2,41	2,7	1,11	0,54
butane	2,4	9,43	3,9	5,4	1,48
T2-butène		1,1	0,7	0,42	0,65
1-butène		1,55			1,32
isobutène					2,36
C2-butène		0,94	0,6	0,52	0,51
isopentane	5,69	25	6,4	7	6,68
propyne			0,5		
pentane	4,53	2,54	2,5	2,88	1,50
1,3-butadiène			1,1		2,06
3-méthyl-1-butène	0,33			0	0,00
T2-pentène		0,84		0,8	0,67
2-méthyl-1-butène	0,34				0,73
1-pentène	0,28	0,42		0,7	0,51
C2-pentène		0,44		0,44	0,38
2,2-diméthylbutane	0,29			0,74	4,25
dichlorométhane					
isoprène	0,17			0	0,34
cyclopentène	0,16		0,2	0,18	0,00
2,3-diméthylbutane				0,98	0,64
2-méthylpentane	2,73	2,57	2,6	2,51	1,53
3-méthylpentane	1,7	1,25	1,7	1,51	0,44
1-hexène					0,08
hexane	3,03	0,78	1,6	1,24	0,45
méthylcyclopentène					0,00
benzène	2,57		5,2	3,38	5,72
cyclohexane	0,33		0,4	0,94	0,00
2-méthylhexane	1,01				0,87
3-méthylhexane	1,11			1,11	0,91
trichloroéthylène					0,00
isooctane					0,53
heptane	1,25		0,7	0,7	0,75
méthylcyclohexane	0,46		0,5	0,65	0,27
2,3,4-triméthylpentane	0,64			0,71	0,21
toluène	5,42		9,3	7,91	13,26
2-méthylheptane				0,41	0,00
octane	0,87		0,3	0,41	0,42
tetrachloroéthylène					0,00
éthylbenzène	1,41		1,3	1,14	2,67
m+p-xylène	5,04		4,9	3,62	7,80
styrène	0,32			0	1,20
o-xylène	1,8		1,8	1,69	3,07
nonane	0,78			0,24	0,20
propylbenzène	0,45			0	
1,3-éthyltoluène					2,30
1,4-éthyltoluène					1,00
1,3,5-triméthylbenzène	0,97			0,67	0,95
1,2,4-triméthylbenzène	2,35		1,1	1,43	3,38
décane					0,31
1,2,3-triméthylbenzène					0,84

# ANNEXE II.3

## Profils relatifs aux évaporations de carburants

type d'émission	évaporation essence en été	évaporation essence en hiver	pertes par évaporation sur véhicules	évaporation essence été	émissions dans une station service	évaporation (essence sans plomb)	évaporation essence	perte à l'arrêt moteur froid	perte à l'arrêt moteur chaud	
auteur	Hellen	Hellen	Scheff	Fujita	SPECIATE	Scheff	Harley	Duffy	Duffy	
lieu de l'étude	Helsinki, Finlande	Helsinki, Finlande	Michigan, USA	San Fransico, USA	USA	Chicago, USA	Californie, USA	Australie	Australie	
année de publication	2003	2003	1996	1995		1993	1992	1999	1999	
unité	% massique	% massique	% massique	% massique	% massique	% massique	% massique	% massique	% massique	moyenne
éthane	0,00	1,08	0,00	0,00		0,00	0,20	0,30	0,20	<b>0,22</b>
éthylène	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00		0,10	0,20	<b>0,04</b>
propane	3,16	5,38	0,96	0,56		0,39	2,10	10,00	4,90	<b>3,43</b>
propène	0,00	0,00		0,01				0,10	0,10	<b>0,04</b>
acétylène	0,00	0,00		0,00		0,00		0,00	0,10	<b>0,02</b>
isobutane	8,42	8,60	5,43	2,55	15,21	13,40	11,40	18,90	9,40	<b>10,37</b>
butane	46,32	62,37	23,70	11,19	30,85	30,20	30,00	27,40	15,80	<b>30,87</b>
T2-butène	2,11	2,15	1,74	0,91			1,10	1,10	0,80	<b>1,42</b>
1-butène	1,05	1,08		0,34			1,30	1,00	0,70	<b>0,91</b>
isobutène	1,05	0,00		0,30						<b>0,45</b>
C2-butène			1,30	0,91	2,91		1,40			<b>1,09</b>
isopentane	14,74	11,83	26,80	27,37	19,17	31,40	22,30	21,30	18,60	<b>21,50</b>
pentane	8,42	3,23	9,20	9,10		13,20	6,30	7,30	8,20	<b>8,12</b>
1,3-butadiène	0,00	0,00		0,01				0,20	0,10	<b>0,06</b>
3-méthyl-1-butène			0,53	0,57						<b>0,28</b>
T2-pentène	1,05	0,00	2,43	3,04	0,05					<b>1,31</b>
2-méthyl-1-butène				2,48	0,10					<b>0,65</b>
1-pentène			2,13	1,53						<b>0,92</b>
C2-pentène	0,00	0,00	1,33	1,63						<b>0,74</b>
2,2-diméthylbutane			0,72	1,13			0,30			<b>0,43</b>
isoprène	0,00	0,00	0,00	0,18				0,10	0,10	<b>0,06</b>
cyclopentène			0,37	0,50			0,30	0,10	0,10	<b>0,20</b>
2,3-diméthylbutane			1,22	1,53				0,40	0,40	<b>0,59</b>
2-méthylpentane	4,21	1,08	3,16	4,48		4,90	2,80	1,70	3,30	<b>3,20</b>
3-méthylpentane	2,11	1,08	1,81	2,38		2,50	1,60	1,00	2,10	<b>1,82</b>
1-hexène				0,05						<b>0,02</b>
hexane	2,11	0,00	1,76	1,76	1,68	2,00	1,10	0,80	2,00	<b>1,47</b>
méthylcyclopentène										<b>0,00</b>
benzène	1,05	0,00	0,78	1,01	0,92	0,50	0,70	0,90	5,00	<b>1,21</b>
cyclohexane			0,13	0,17			0,30	0,10	0,10	<b>0,11</b>
2-méthylhexane				0,71				0,50	0,90	<b>0,42</b>
3-méthylhexane			0,50	0,57	0,57			0,50	0,90	<b>0,43</b>
trichloroéthylène						0,00				<b>0,00</b>
isooctane										<b>0,00</b>
heptane			0,22	0,38			0,20	0,10	0,40	<b>0,19</b>
méthylcyclohexane			0,14	0,14			0,10	0,10	0,20	<b>0,10</b>
2,3,4-triméthylpentane			0,15	0,40						<b>0,14</b>
toluène	3,16	1,08	1,32	2,26		0,90	0,70	1,40	11,00	<b>2,73</b>
2-méthylheptane			0,07	1,41						<b>0,37</b>
octane			0,04	0,08			0,00	0,00	0,20	<b>0,05</b>
tétrachloroéthylène										<b>0,00</b>
éthylbenzène	0,00	0,00	0,10	0,24	0,09	0,04	0,00	0,10	1,10	<b>0,19</b>
m+p-xylène	1,05	1,08	0,31	0,76		0,04	0,10	0,50	4,90	<b>1,09</b>
styrène	0,00	0,00	0,00	0,00				0,10	0,90	<b>0,17</b>
o-xylène	0,00	0,00	0,10	0,29		0,04	0,00	0,20	1,60	<b>0,28</b>
nonane			0,00	0,02				0,00	0,00	<b>0,00</b>
1,3-éthyltoluène	0,00	0,00		0,24						<b>0,08</b>
1,4-éthyltoluène	0,00	0,00		0,11						<b>0,04</b>
1,3,5-triméthylbenzène	0,00	0,00	0,02	0,13			0,00	0,00	0,40	<b>0,08</b>
1,2,4-triméthylbenzène	0,00	0,00	0,06	0,40			0,30	0,10	1,60	<b>0,35</b>
décane				0,02				0,00	0,00	<b>0,00</b>
1,2,3-triméthylbenzène	0,00	0,00		0,09			0,10			<b>0,05</b>

# ANNEXE II.4

## Profils relatifs aux fuites de gaz naturel de la littérature

type d'émission	fuite de gaz	combustible non brûlé : gaz naturel	gaz naturel commercial
auteur	Passant (NAEI)	Doskey	Fujita
lieu de l'étude	Royaume-Uni	Egypte	Californie
année de publication	2002	1999	1995
unité	%masse	%masse	%masse
ethane	65,02	61,98	69,4
ethylene			0
propane	16,25	26,15	21,3
propene			0
acetylene			0
isobutane			2,1
butane	4,68	3,29	3,1
T2-butene			0
1-butene			0
isobutene			0
C2-butene			0
isopentane			0,7
pentane	1,69	1,26	0,7
1,3-butadiène			0
3methyl1butene			0
T2-pentene			0
2methyl1butene			0
1-pentene			0
C2-pentene			0
22dimethylbutane		0,06	0
isoprène		0,06	0
cyclopentene			0
23dimethylbutane	0,18		
2methylpentane	0,55		0,3
3methylpentane	0,34	0,16	0,1
1-hexene			0
hexane	0,82		0,4
methylcyclopentene			
benzene	1,11	0,08	0
cyclohexane		0,09	0
2methylhexane	0,2		0
3methylhexane			0,2
trichloroethylene			
isooctane			
heptane	0,43	0,07	0,2
methylcyclohexane			0,1
234trimethylpentane			0
toluene	0,03		0
2methylheptane	0,07		0,4
octane	0,2		0
tetrachloroethylene			
ethylbenzene			0
m+p-xylene	0,06		0
styrene			0
o-xylene	0,03		0
nonane	0,13		0
13ethyltoluene			0
14ethyltoluene			0
135-trimethylbenzene			0
124-trimethylbenzene	0,01		0
decane	0,05		0
123-trimethylbenzene			0

# ANNEXE II.5

## Profils relatifs aux émissions du chauffage domestique

type d'émission	combustion domestique de fioul	combustion domestique de bois	combustion domestique de gaz	combustion domestique de charbon		combustion non-industrielle
auteur	NAEI	NAEI	NAEI	NAEI		EUROTRAC/ GENEMIS
lieu de l'étude	Royaume-Uni	Royaume-Uni	Royaume-Uni	Royaume-Uni		Allemagne
année de publication	2002	2002	2002	2002		
unité	% massique	% massique	% massique	% massique	moyenne pondérée	% massique
éthane	9,87	8,13		23,9	1,16	10,99
éthylène	5,67	25,6		8,86	1,07	21,69
propane		2,14	9,00	9,47	7,12	4,39
propène	2,65				0,10	4,08
acétylène						5,63
isobutane	0,70	0,14		6,20	0,18	0,04
butane	0,70		20,0	8,70	15,4	0,17
T2-butène						
1-butène	3,86	0,70		0,61	0,17	
isobutène	2,32			0,36	0,09	
C2-butène						
isopentane						
pentane	4,70		14,0	0,48	10,8	
1,3-butadiène						
3-méthyl-1-butène	0,41			0,44	0,03	
T2-pentène						
2-méthyl-1-butène	0,32			0,34	0,02	
1-pentène	0,75			0,81	0,05	
C2-pentène						
2,2-diméthylbutane						
isoprène						
cyclopentène						
2,3-diméthylbutane						
2-méthylpentane						
3-méthylpentane						
1-hexène						
hexane			2,00	0,58	1,53	
méthylcyclopentène						
benzène	4,44	29,5	9,00	4,40	7,84	7,68
cyclohexane	2,35		2,00	1,09	1,63	
2-méthylhexane						
3-méthylhexane						
trichloroéthylène						
isooctane						
heptane	16,1			0,57	0,59	
méthylcyclohexane				0,20	0,01	
2,3,4-triméthylpentane						
toluène	21,3		5,00	2,79	4,63	2,36
2-méthylheptane						
octane				0,42	0,01	
tétrachloroéthylène						
éthylbenzène				0,54	0,01	
m+p-xylène	0,69			2,61	0,09	0,79
styrène						
o-xylène	0,22			0,83	0,03	
nonane				0,36	0,01	0,32
1,3-éthyltoluène						
1,4-éthyltoluène						
1,3,5-triméthylbenzène						
1,2,4-triméthylbenzène						
décane				0,24	0,01	
1,2,3-triméthylbenzène						

# ANNEXE II.6

## Profils relatifs aux émissions de solvants

type d'émission	profils non pris en compte					profils pris en compte					moyenne
	prend en compte les activités liées à l'imprimerie	peintures pour voitures	peintures acryliques	verniss utilisés pour les meubles	activités liées à l'imprimerie	enduits toutes surfaces	enduits architecturaux	enduits architecturaux (différentes formulations)	enduits architecturaux plusieurs types de solvants	enduits architecturaux (plusieurs types de solvants)	
auteur	Scheff	Vega	Vega	Vega	Vega	Lawrimore	Fujita	Fujita	Scheff	Scheff	
lieu de l'étude	Chicago, USA	Mexico city	Mexico city	Mexico city	Mexico city	North Carolina, USA	Californie, USA	Texas, USA et Mexico	Michigan, USA	Chicago, USA	
année de publication	1993	2000	2000	2000	2000	1997	1995	2001	1996	1993	
unité	%masse	% massique	% massique	% massique	% massique	% massique	% massique	% massique	% massique	% massique	
éthane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
éthylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
propane	0,00	0,24	0,39	0,03	0,09	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
propène							0,00	0,00			0,00
acétylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00
isobutane	0,00	0,11	0,28	0,01	0,30	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
butane	0,00	0,80	2,18	0,00	2,17	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
T2-butène							0,00	0,00	0,00		0,00
1-butène							0,00	0,00			0,00
isobutène							0,00				0,00
C2-butène							0,00	0,00	0,00		0,00
isopentane	0,00	5,42	2,85	2,36	1,85	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
pentane	0,00	0,38	2,10	0,09	2,51	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,3-butadiène							0,00				0,00
3-méthyl-1-butène		0,76	10,12	0,47	0,05		0,00		0,00		0,00
T2-pentène							0,00	0,00	0,00		0,00
2-méthyl-1-butène		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00				0,00
1-pentène		0,00	0,00	0,00	0,12			0,00	0,00		0,00
C2-pentène							0,00	0,00	0,00		0,00
2,2-diméthylbutane		0,27	0,65	0,29	0,42		0,00	0,00	0,00		0,00
isoprène		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00		0,00
cyclopentène		0,00	0,00	0,20	0,07		0,00		0,00		0,00
2,3-diméthylbutane								0,00			0,00
2-méthylpentane	0,00	3,86	5,02	4,59	3,94	0,00	0,00	0,01		0,00	0,00
3-méthylpentane	0,00	4,17	2,93	4,85	3,26	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00
1-hexène							0,00				0,00
hexane	0,00	5,21	3,05	5,44	3,83	0,00	38,7	0,00	0,00	0,00	7,74
méthylcyclopentène											
benzène	0,00	0,94	8,47	3,00	0,80	0,00	0,00	0,00	0,09	0,27	0,07
cyclohexane							38,7		0,00		19,4
2-méthylhexane							0,00	0,28			0,14
3-méthylhexane		0,09	0,00	0,31	0,76		0,00	0,34	0,00		0,11
trichloroéthylène	0,00									0,00	0,00
isooctane											
heptane		0,05	0,00	0,30	0,71		0,00	1,57	2,22		1,26
méthylcyclohexane		0,00	0,00	0,08	0,50		0,00	2,61	0,00		0,87
2,3,4-triméthylpentane		0,05	0,00	0,00	1,41		0,00	0,05	0,00		0,02
toluène	93,1	51,7	25,2	44,7	32,5	37,9	9,67	6,91	25,9	78,3	31,7
2-méthylheptane							0,00	1,36	0,00		0,45
octane		0,20	0,00	0,07	0,38	0,00	0,00	3,44			1,15
tétrachloroéthylène											
éthylbenzène	0,00	2,42	0,83	2,98	0,73	0,54	8,04	3,82	0,45	1,40	2,85
m+p-xylène	6,90	8,76	4,26	10,6	2,73	3,75	4,86	15,4	2,67	8,10	6,96
styrène		0,61	2,22	0,06	0,27		0,00	0,01	0,00		0,00
o-xylène	0,00	2,97	1,25	3,74	1,00	4,47	0,00	7,18	2,86	8,60	4,62
nonane		0,03	1,47	0,05	0,30		0,00	4,54	0,00		1,51
1,3-éthyltoluène							0,00	0,00			0,00
1,4-éthyltoluène							0,00	4,51			2,26
1,3,5-triméthylbenzène		0,00	0,00	0,07	0,49		0,00	4,14	0,00		1,38
1,2,4-triméthylbenzène		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	11,1	0,00		3,71
décane		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	18,1			9,06
1,2,3-triméthylbenzène							0,00	0,00			0,00

## ANNEXE II.7

Profils d'émissions industrielles résultant de nos prélèvements

## Craquage d'hydrocarbures

date de prélèvement remarques, interférents éventuels	10/03/2003	16/09/2003	profil 1		20/05/2003	04/02/2003	05/08/2003	profil 2	
	RAS 245,70	RAS 171,30			RAS, froid, vent fort 378,70	RAS 101,3	RAS, chaud, peu de vent 153,1		
HCNM totaux (ppbV)	%massique	%massique	moyenne	CV	%massique	%massique	%massique	moyenne	CV
éthane	1,04	2,00	1,52	0,67	5,20	7,39	12,81	8,47	3,92
éthylène	34,36	0,60	17,48	23,87	27,70	20,79	36,26	28,25	7,75
propane	2,14	1,24	1,69	0,63	5,74	4,27	2,84	4,28	1,45
propène	9,43	0,22	4,82	6,51	52,77	61,13	31,67	48,52	15,18
acétylène	0,14	0,17	0,16	0,02	0,00	0,43	0,30	0,24	0,22
isobutane	0,11	0,31	0,21	0,14	0,00	0,39	1,13	0,51	0,57
butane	1,12	2,98	2,05	1,32	0,53	0,78	1,56	0,96	0,53
trans-2-butène	1,42	0,00	0,71	1,01	0,05	0,04	0,10	0,06	0,03
1-butène	34,75	78,77	56,76	31,13	0,43	0,21	1,20	0,61	0,52
isobutène	0,18	0,32	0,25	0,10	0,34	0,17	0,14	0,22	0,11
cis-2-butène	2,00	2,92	2,46	0,65	0,05	0,03	0,14	0,07	0,06
isopentane	0,08	0,34	0,21	0,18	0,42	0,43	1,55	0,80	0,65
pentane	0,07	0,20	0,13	0,09	1,08	0,29	1,05	0,81	0,45
propyne	0,01	0,00	0,01	0,01	0,29	0,03	0,02	0,11	0,16
1,3-butadiène	0,02	0,00	0,01	0,01	0,50	0,19	0,05	0,25	0,23
3-méthyl-1-butène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00
cyclopentène	3,11	0,00	1,56	2,20	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
trans-2-pentène	0,01	0,01	0,01	0,00	0,03	0,00	0,01	0,02	0,02
1-pentène	0,03	0,00	0,01	0,02	0,00	0,00	0,07	0,02	0,04
2-méthyl-1-butène	0,01	0,03	0,02	0,01	0,04	0,00	0,06	0,03	0,03
cis-2-pentène	0,00	0,01	0,00	0,01	0,01	0,00	0,00	0,00	0,01
2,2-diméthylbutane	0,00	0,06	0,03	0,04	0,05	0,06	0,16	0,09	0,06
dichlorométhane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,09	0,00	0,03	0,05
isoprène	0,01	0,01	0,01	0,00	0,08	0,02	0,09	0,06	0,04
2,3-diméthylbutane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,17	0,09	0,00	0,09	0,09
2-méthylpentane	0,09	0,12	0,11	0,02	0,27	0,65	0,49	0,47	0,19
3-méthylpentane	0,52	1,21	0,87	0,49	0,14	0,10	0,37	0,20	0,14
1-hexène	0,41	0,91	0,66	0,35	0,01	0,02	0,23	0,09	0,12
hexane	1,97	4,67	3,32	1,91	0,31	0,23	1,66	0,74	0,80
méthylcyclopentène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
benzène	0,30	0,27	0,28	0,02	1,38	0,37	0,71	0,82	0,51
cyclohexane	0,02	0,09	0,05	0,05	0,10	0,03	0,43	0,19	0,21
3-méthylhexane	0,52	0,00	0,26	0,37	0,05	0,00	0,18	0,08	0,09
2-méthylhexane	0,09	0,04	0,07	0,03	0,03	0,03	0,12	0,06	0,05
trichloroéthylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isooctane	0,07	0,22	0,15	0,10	0,02	0,03	0,53	0,19	0,29
heptane	0,12	0,08	0,10	0,03	0,05	0,05	0,24	0,12	0,11
méthylcyclohexane	0,12	0,00	0,06	0,08	0,04	0,04	0,14	0,08	0,06
234 triméthylpentane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
toluène	2,84	0,98	1,91	1,32	0,93	0,38	1,27	0,86	0,45
2 méthylheptane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
octane	0,00	0,35	0,17	0,25	0,01	0,03	0,16	0,07	0,08
tétrachloroéthylène	0,18	0,00	0,09	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
éthylbenzène	1,05	0,09	0,57	0,68	0,24	0,07	0,34	0,22	0,14
para + méta xylène	0,56	0,19	0,38	0,26	0,19	0,72	0,63	0,51	0,29
styrène	0,18	0,10	0,14	0,05	0,14	0,05	0,05	0,08	0,05
ortho xylène	0,24	0,08	0,16	0,11	0,12	0,08	0,29	0,16	0,11
nonane	0,02	0,04	0,03	0,01	0,01	0,03	0,11	0,05	0,05
1,3-éthyltoluène	0,11	0,00	0,06	0,08	0,04	0,03	0,22	0,10	0,10
1,4-éthyltoluène	0,28	0,00	0,14	0,20	0,02	0,00	0,20	0,07	0,11
1,3,5 triméthyl benzène	0,04	0,06	0,05	0,01	0,01	0,00	0,05	0,02	0,03
1,2,4 triméthyl benzène	0,13	0,08	0,11	0,04	0,03	0,05	0,25	0,11	0,12
décane	nd	0,00	0,00	nd	0,35	0,11	nd	0,23	0,17
1,2,3 triméthyl benzène	0,09	0,25	0,17	0,12	0,02	0,05	0,13	0,07	0,06

nd : non déterminé

## Métallurgie

date de prélèvement	03/06/2003	16/09/2003	10/03/2003	12/12/2001	profil	
remarques, interférents éventuels	<i>digue, cokerie</i>	<i>sud de l'usine</i>	<i>RAS (digue)</i>	<i>proche sidérurgie</i>		
HCNM totaux (ppbV)	<b>21,3</b>	<b>28,05</b>	<b>27,3</b>	<b>19,6</b>		
unité	%massique	%massique	%massique	%massique	moyenne	CV
éthane	17,70	20,47	15,44	11,94	16,39	3,61
éthylène	21,02	19,44	13,00	6,40	14,96	6,68
propane	4,45	5,10	6,17	10,42	6,53	2,69
propène	4,34	4,97	3,37	1,51	3,55	1,51
acétylène	1,65	1,28	1,52	0,00	1,11	0,76
isobutane	0,84	0,83	2,44	0,00	1,03	1,02
butane	1,81	1,95	3,86	5,44	3,26	1,73
trans-2-butène	0,20	0,00	0,49	0,23	0,23	0,20
1-butène	0,46	0,43	0,62	0,43	0,49	0,09
isobutène	0,94	0,52	0,56	0,93	0,74	0,23
cis-2-butène	0,14	0,00	0,40	0,29	0,21	0,17
isopentane	1,66	0,71	6,07	6,50	3,74	2,97
pentane	0,78	0,57	3,60	2,44	1,85	1,44
propyne	0,13	0,09	0,06	0,12	0,10	0,03
1,3-butadiène	0,61	0,29	0,38	0,29	0,39	0,15
3-méthyl-1-butène	0,00	0,00	0,09	0,10	0,05	0,05
cyclopentène	0,00	0,00	0,00	0,29	0,07	0,15
trans-2-pentène	0,08	0,00	0,19	0,31	0,14	0,14
1-pentène	0,18	0,13	0,20	0,28	0,20	0,06
2-méthyl-1-butène	0,12	0,00	0,18	0,30	0,15	0,12
cis-2-pentène	0,00	0,00	0,09	0,17	0,07	0,08
2,2-diméthylbutane	0,52	0,14	2,01	1,34	1,00	0,84
dichlorométhane	0,70	0,00	0,00	5,23	1,48	2,52
isoprène	0,64	0,22	0,13	0,24	0,31	0,22
2,3-diméthylbutane	0,23	0,19	0,79	0,00	0,30	0,34
2-méthylpentane	0,34	0,29	1,38	1,53	0,88	0,66
3-méthylpentane	0,19	1,29	2,00	0,64	1,03	0,79
1-hexène	0,23	0,14	0,20	0,16	0,18	0,04
hexane	0,31	0,38	1,86	0,88	0,86	0,72
méthylcyclopentène	0,00	0,00	0,30	0,12	0,10	0,14
benzène	22,43	19,65	12,88	8,40	15,84	6,38
cyclohexane	0,18	0,16	1,26	4,16	1,44	1,89
3-méthylhexane	0,39	0,00	1,06	0,61	0,51	0,44
2-méthylhexane	0,14	0,00	0,41	0,51	0,26	0,23
trichloroéthylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isooctane	0,00	0,18	0,22	0,25	0,16	0,11
heptane	0,34	0,35	0,85	0,75	0,57	0,27
méthylcyclohexane	0,19	0,47	1,29	0,61	0,64	0,46
234 triméthylpentane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
toluène	7,46	11,23	5,39	10,22	8,58	2,65
2 méthylheptane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
octane	0,19	0,29	0,71	0,58	0,44	0,24
tétrachloroéthylène	0,19	0,00	0,00	0,31	0,12	0,15
éthylbenzène	0,74	1,47	1,18	1,78	1,29	0,44
para + méta xylène	3,24	3,96	3,28	5,89	4,09	1,25
styrène	0,50	0,99	0,00	0,71	0,55	0,42
ortho xylène	0,90	0,74	1,29	2,17	1,27	0,64
nonane	0,28	0,19	0,61	0,59	0,42	0,21
1,3-éthyltoluène	0,36	0,00	0,47	0,82	0,41	0,34
1,4-éthyltoluène	0,27	0,00	0,18	0,32	0,19	0,14
1,3,5 triméthyl benzène	0,43	0,22	0,36	0,47	0,37	0,11
1,2,4 triméthyl benzène	0,75	0,42	0,84	0,98	0,75	0,24
décane	0,58	nd	nd	0,72	0,32	0,09
1,2,3 triméthyl benzène	0,17	0,25	0,31	0,60	0,33	0,19

nd : non déterminé

## Raffinerie de pétrole

date de prélèvement	20/05/2003	17/06/2003	04/02/2003	05/08/2003	profil	
remarques, interférents éventuels	RAS, froid vent fort	chaud, peu de vent	RAS	chaud, peu de vent		
HCNM totaux (ppbV)	437,60	140,90	254,30	80,20		
unité	% massique	% massique	% massique	% massique	moyenne	CV
éthane	12,45	15,61	1,58	2,81	8,11	6,97
éthylène	14,78	15,32	0,36	3,37	8,46	7,71
propane	3,17	8,40	1,93	2,54	4,01	2,97
propène	6,28	16,07	4,46	1,16	6,99	6,41
acétylène	0,00	0,90	0,06	0,42	0,35	0,41
isobutane	0,99	2,96	0,79	1,57	1,58	0,98
butane	1,36	3,43	1,64	3,51	2,49	1,14
trans-2-butène	0,61	0,21	0,43	0,33	0,39	0,17
1-butène	0,32	0,97	1,58	0,26	0,78	0,62
isobutène	0,40	0,97	0,19	0,30	0,46	0,35
cis-2-butène	0,71	0,45	0,47	0,32	0,49	0,16
isopentane	4,57	9,40	13,41	12,29	9,92	3,95
pentane	2,44	3,01	14,02	8,75	7,05	5,45
propyne	0,00	0,12	0,00	0,03	0,04	0,06
1,3-butadiène	0,01	0,19	0,01	0,11	0,08	0,09
3-méthyl-1-butène	0,27	0,66	0,22	0,12	0,32	0,24
cyclopentène	0,09	0,00	0,00	0,12	0,05	0,06
trans-2-pentène	0,75	0,28	1,88	0,41	0,83	0,73
1-pentène	0,47	1,04	1,15	0,89	0,88	0,30
2-méthyl-1-butène	0,00	1,13	1,19	0,41	0,69	0,58
cis-2-pentène	0,40	0,21	1,02	0,23	0,47	0,38
2,2-diméthylbutane	0,50	0,97	5,00	1,78	2,06	2,03
dichlorométhane	0,00	0,11	0,07	0,00	0,05	0,05
isoprène	0,06	0,10	0,06	0,11	0,08	0,03
2,3-diméthylbutane	0,79	0,57	4,22	0,82	1,60	1,75
2-méthylpentane	1,63	2,58	10,22	4,40	4,71	3,85
3-méthylpentane	0,95	1,54	5,37	2,67	2,63	1,96
1-hexène	0,19	0,22	0,90	0,00	0,33	0,39
hexane	1,75	1,90	7,49	5,26	4,10	2,78
méthylcyclopentène	0,00	0,00	0,94	0,00	0,24	0,47
benzène	0,95	1,78	2,73	5,44	2,73	1,95
cyclohexane	1,67	1,22	3,14	3,48	2,38	1,10
3-méthylhexane	0,82	0,65	1,22	1,91	1,15	0,56
2-méthylhexane	0,68	0,56	1,41	1,66	1,08	0,54
trichloroéthylène	0,00	0,00	0,00	2,52	0,63	1,26
isooctane	0,60	0,00	0,61	0,38	0,40	0,29
heptane	1,80	0,02	1,47	3,31	1,65	1,35
méthylcyclohexane	4,48	1,28	2,04	4,92	3,18	1,79
234 triméthylpentane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
toluène	6,98	1,87	2,52	5,79	4,29	2,48
2 méthylheptane	1,19	0,00	0,44	0,00	0,41	0,56
octane	2,44	0,45	0,44	2,06	1,35	1,05
tétrachloroéthylène	1,33	0,00	0,41	0,41	0,54	0,56
éthylbenzène	1,98	0,34	0,29	1,13	0,94	0,79
para + méta xylène	6,56	0,84	1,03	3,34	2,94	2,66
styrène	0,14	0,06	0,00	0,30	0,13	0,13
ortho xylène	2,90	0,33	0,39	1,38	1,25	1,20
nonane	3,51	0,29	0,17	1,52	1,37	1,55
1,3-éthyltoluène	1,63	0,17	0,16	0,75	0,68	0,69
1,4-éthyltoluène	0,67	0,12	0,06	0,58	0,36	0,31
1,3,5 triméthyl benzène	1,04	0,06	0,08	0,52	0,42	0,46
1,2,4 triméthyl benzène	1,68	0,28	0,21	1,55	0,93	0,79
décane	nd	0,28	0,46	1,61	0,78	0,72
1,2,3 triméthyl benzène	1,03	0,09	0,06	0,46	0,41	0,45

nd : non déterminé

## Stockage de lubrifiants

date de prélèvement	08/10/2003	16/09/2003	08/02/2002	profil	
remarques, interférents éventuels		+ Sollac	RAS		
HCNM totaux (ppbV)	47,80	129,46	21,20	moyenne	CV
unité	%massique	%massique	%massique		
éthane	3,81	1,95	6,06	3,94	2,06
éthylène	1,57	0,36	2,19	1,37	0,93
propane	5,97	5,77	6,70	6,15	0,49
propène	1,04	0,39	1,74	1,05	0,67
acétylène	0,41	0,13	0,00	0,18	0,21
isobutane	2,67	2,77	2,57	2,67	0,10
butane	9,51	10,81	7,54	9,29	1,65
trans-2-butène	0,21	0,00	0,51	0,24	0,25
1-butène	0,33	0,18	0,88	0,46	0,37
isobutène	0,35	0,13	0,81	0,43	0,35
cis-2-butène	0,13	0,04	0,29	0,16	0,13
isopentane	6,55	7,53	5,27	6,45	1,13
pentane	9,44	10,97	7,26	9,23	1,86
propyne	0,00	0,00	0,04	0,01	0,03
1,3-butadiène	0,06	0,00	0,09	0,05	0,04
3-méthyl-1-butène	0,06	0,02	0,13	0,07	0,06
cyclopentène	0,26	0,00	0,53	0,26	0,27
trans-2-pentène	0,20	0,02	0,35	0,19	0,17
1-pentène	0,25	0,13	0,63	0,34	0,26
2-méthyl-1-butène	0,18	0,07	0,35	0,20	0,14
cis-2-pentène	0,05	0,01	0,14	0,07	0,07
2,2-diméthylbutane	0,11	0,14	0,46	0,24	0,20
dichlorométhane	0,00	0,00	0,25	0,08	0,14
isoprène	0,06	0,08	0,12	0,09	0,03
2,3-diméthylbutane	1,42	1,51	1,07	1,33	0,23
2-méthylpentane	0,42	5,24	3,68	3,11	2,46
3-méthylpentane	2,58	3,86	2,12	2,85	0,90
1-hexène	0,32	0,17	0,65	0,38	0,25
hexane	7,64	9,73	6,59	7,99	1,60
méthylcyclopentène	0,00	0,00	0,25	0,08	0,14
benzène	1,05	0,95	1,47	1,16	0,28
cyclohexane	2,16	1,63	1,83	1,87	0,26
3-méthylhexane	2,67	3,55	0,00	2,07	1,85
2-méthylhexane	1,90	2,76	1,82	2,16	0,52
trichloroéthylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isooctane	1,68	1,23	1,46	1,46	0,22
heptane	6,42	7,25	6,05	6,57	0,62
méthylcyclohexane	4,39	3,43	3,63	3,82	0,51
234 triméthylpentane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
toluène	2,85	2,31	3,61	2,92	0,66
2 méthylheptane	2,42	2,40	2,01	2,28	0,23
octane	4,90	4,21	4,68	4,60	0,35
tétrachloroéthylène	0,83	0,00	0,91	0,58	0,50
éthylbenzène	0,77	0,51	0,86	0,71	0,19
para + méta xylène	2,70	2,17	2,88	2,58	0,37
styrène	0,18	0,06	0,24	0,16	0,09
ortho xylène	1,31	0,86	1,72	1,30	0,43
nonane	3,10	2,04	3,21	2,78	0,65
1,3-éthyltoluène	0,70	0,00	0,77	0,49	0,43
1,4-éthyltoluène	0,34	0,00	0,39	0,25	0,21
1,3,5 triméthyl benzène	0,46	0,40	0,55	0,47	0,08
1,2,4 triméthyl benzène	0,68	0,49	0,76	0,64	0,14
décane	2,20	1,30	1,59	1,70	0,46
1,2,3 triméthyl benzène	0,70	0,45	0,26	0,47	0,22

## Raffinage de lubrifiants

date de prélèvement	08/02/2002	08/10/2003	16/09/2003	profil	
remarques, interférents éventuels	RAS			moyenne	CV
HCNM totaux (ppbV)	8,00	30,20	17,70		
unité	% massique	% massique	% massique		
éthane	12,00	10,96	7,52	10,16	2,34
éthylène	3,64	6,50	1,43	3,85	2,54
propane	7,45	18,40	33,85	19,90	13,26
propène	0,00	3,53	1,17	1,57	1,80
acétylène	0,00	1,09	1,00	0,70	0,61
isobutane	7,11	4,31	1,65	4,36	2,73
butane	4,22	6,72	2,70	4,55	2,03
trans-2-butène	0,40	0,26	0,00	0,22	0,20
1-butène	0,68	0,76	0,42	0,62	0,18
isobutène	0,93	0,44	0,60	0,66	0,25
cis-2-butène	0,34	0,30	0,00	0,21	0,19
isopentane	5,81	8,33	1,42	5,19	3,50
pentane	4,98	5,09	1,69	3,92	1,94
propyne	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1,3-butadiène	0,30	0,09	0,00	0,13	0,16
3-méthyl-1-butène	0,00	0,05	0,00	0,02	0,03
cyclopentène	0,49	0,00	0,00	0,16	0,28
trans-2-pentène	0,27	0,21	0,00	0,16	0,14
1-pentène	0,41	0,18	0,20	0,26	0,13
2-méthyl-1-butène	0,26	0,20	0,11	0,19	0,08
cis-2-pentène	0,00	0,10	0,00	0,03	0,06
2,2-diméthylbutane	0,90	0,48	0,37	0,58	0,28
dichlorométhane	0,79	0,00	0,00	0,26	0,46
isoprène	0,27	0,12	0,17	0,19	0,08
2,3-diméthylbutane	0,96	1,34	1,25	1,18	0,20
2-méthylpentane	2,84	2,97	3,29	3,03	0,24
3-méthylpentane	1,68	1,76	1,38	1,61	0,20
1-hexène	0,32	0,17	0,29	0,26	0,08
hexane	4,10	3,03	1,44	2,86	1,34
méthylcyclopentène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
benzène	2,70	2,21	1,67	2,19	0,51
cyclohexane	0,99	1,75	1,61	1,45	0,40
3-méthylhexane	1,62	0,99	0,00	0,87	0,82
2-méthylhexane	1,19	0,72	1,53	1,14	0,41
trichloroéthylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isooctane	0,67	0,43	6,83	2,64	3,63
heptane	3,58	1,43	4,42	3,14	1,55
méthylcyclohexane	1,98	1,87	0,00	1,28	1,11
234 triméthylpentane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
toluène	5,67	4,04	6,07	5,26	1,07
2 méthylheptane	1,18	0,42	0,00	0,53	0,60
octane	2,62	0,92	0,90	1,48	0,99
tétrachloroéthylène	0,00	0,36	4,73	1,70	2,63
éthylbenzène	1,25	0,86	0,57	0,89	0,34
para + méta xylène	4,43	2,26	3,12	3,27	1,09
styrène	0,97	0,18	0,51	0,55	0,40
ortho xylène	2,17	0,91	1,18	1,42	0,66
nonane	2,52	0,68	1,29	1,50	0,94
1,3-éthyltoluène	0,97	0,45	0,00	0,47	0,48
1,4-éthyltoluène	0,44	0,13	0,00	0,19	0,23
1,3,5 triméthyl benzène	0,55	0,21	0,35	0,37	0,17
1,2,4 triméthyl benzène	1,26	0,49	0,69	0,81	0,40
décane	1,58	0,79	1,68	1,35	0,49
1,2,3 triméthyl benzène	0,49	0,50	0,89	0,63	0,23

## Stockage d'hydrocarbures

date de prélèvement	08/02/2002	20/05/2003	05/08/2003	08/10/2003	profil	
remarques, interférents éventuels	RAS	froid, vent fort	chaud peu de vent	RAS		
HCNM totaux (ppbV)	119,40	507,90	75,20	657,80		
unité	%massique	% massique	%massique	%massique	moyenne	CV
éthane	2,11	0,19	1,87	0,54	1,18	0,96
éthylène	1,53	0,04	2,37	4,15	2,02	1,71
propane	7,03	0,31	3,14	1,09	2,89	3,00
propène	13,30	0,04	1,40	2,39	4,28	6,09
acétylène	0,00	0,03	0,33	1,30	0,42	0,61
isobutane	15,33	0,80	6,05	0,06	5,56	7,04
butane	10,43	6,78	7,13	6,49	7,71	1,83
trans-2-butène	4,16	0,03	1,38	0,14	1,43	1,92
1-butène	5,49	0,05	1,85	0,45	1,96	2,48
isobutène	1,28	0,05	0,48	0,11	0,48	0,56
cis-2-butène	3,14	0,00	1,11	0,19	1,11	1,44
isopentane	14,38	15,75	36,53	19,31	21,49	10,24
pentane	2,72	25,76	8,47	30,58	16,88	13,39
propyne	0,01	0,00	0,02	0,00	0,01	0,01
1,3-butadiène	0,17	0,02	0,08	0,06	0,08	0,07
3-méthyl-1-butène	0,33	0,03	0,17	0,04	0,14	0,14
cyclopentène	0,29	0,00	0,00	0,10	0,10	0,14
trans-2-pentène	0,89	0,13	0,40	0,23	0,41	0,34
1-pentène	0,47	0,13	0,51	0,14	0,31	0,21
2-méthyl-1-butène	0,91	0,17	0,48	0,23	0,45	0,33
cis-2-pentène	0,47	0,08	0,23	0,12	0,23	0,17
2,2-diméthylbutane	2,65	2,21	9,63	1,97	4,11	3,69
dichlorométhane	0,12	0,00	0,11	0,00	0,06	0,07
isoprène	0,05	0,11	0,05	0,10	0,08	0,03
2,3-diméthylbutane	0,81	3,03	1,33	3,51	2,17	1,30
2-méthylpentane	1,40	6,18	2,37	6,82	4,19	2,70
3-méthylpentane	0,50	3,38	0,71	3,76	2,09	1,72
1-hexène	0,18	0,33	0,00	0,14	0,16	0,14
hexane	0,56	6,29	0,95	6,11	3,48	3,15
méthylcyclopentène	0,15	0,00	0,00	0,00	0,04	0,07
benzène	0,63	5,04	1,01	3,79	2,62	2,14
cyclohexane	0,35	3,62	1,10	1,43	1,63	1,40
3-méthylhexane	0,32	1,31	0,46	0,57	0,67	0,44
2-méthylhexane	0,34	1,21	0,34	0,49	0,59	0,42
trichloroéthylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isooctane	0,07	0,48	0,20	0,19	0,24	0,17
heptane	0,32	1,76	0,37	0,52	0,74	0,68
méthylcyclohexane	0,42	2,09	0,23	0,42	0,79	0,87
234 triméthylpentane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
toluène	2,52	4,70	2,71	1,16	2,78	1,46
2 méthylheptane	0,14	0,59	0,00	0,09	0,21	0,26
octane	0,27	0,83	0,14	0,17	0,35	0,32
tétrachloroéthylène	0,09	0,40	0,00	0,00	0,12	0,19
éthylbenzène	0,42	0,64	0,60	0,25	0,48	0,18
para + méta xylène	1,48	2,00	1,62	0,27	1,34	0,75
styrène	0,10	0,03	0,00	0,01	0,04	0,04
ortho xylène	0,52	0,81	0,74	0,11	0,54	0,31
nonane	0,20	0,58	0,15	0,05	0,25	0,23
1,3-éthyltoluène	0,20	0,41	0,24	0,05	0,22	0,14
1,4-éthyltoluène	0,08	0,19	0,17	0,03	0,12	0,08
1,3,5 triméthyl benzène	0,09	0,23	0,07	0,03	0,10	0,09
1,2,4 triméthyl benzène	0,27	0,44	0,29	0,06	0,27	0,16
décane	0,23	0,46	0,29	0,13	0,28	0,14
1,2,3 triméthyl benzène	0,07	0,28	0,10	0,02	0,12	0,11

### Traitement de surface

date de prélèvement	08/10/2003	16/09/2003	17/06/2003	10/03/2003	profil	
remarques, interférents éventuels		RAS	chaud, peu de vent			
HCNM totaux (ppbV)	4,1	15,8	9,7	6,7		
unité	% massique	% massique	% massique	% massique	moyenne	CV
éthane	25,35	8,48	14,04	29,84	19,43	9,87
éthylène	8,05	6,12	7,53	5,99	6,92	1,03
propane	15,45	13,78	20,22	19,01	17,12	3,01
propène	2,87	3,03	1,50	1,56	2,24	0,82
acétylène	3,77	2,13	3,12	5,41	3,61	1,38
isobutane	3,42	2,87	4,99	3,44	3,68	0,91
butane	5,75	4,08	9,71	5,57	6,28	2,41
trans-2-butène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-butène	0,49	0,78	0,17	0,57	0,50	0,25
isobutène	0,76	0,47	0,42	0,55	0,55	0,15
cis-2-butène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isopentane	3,43	6,48	5,93	2,64	4,62	1,87
pentane	1,41	3,05	4,81	1,64	2,73	1,57
propyne	0,00	0,05	0,16	0,16	0,09	0,08
1,3-butadiène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
3-méthyl-1-butène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
cyclopentène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
trans-2-pentène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1-pentène	0,00	0,10	0,00	0,00	0,03	0,05
2-méthyl-1-butène	0,00	0,10	0,00	0,00	0,02	0,05
cis-2-pentène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
2,2-diméthylbutane	0,00	1,47	1,23	0,00	0,68	0,79
dichlorométhane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isoprène	1,39	1,07	0,00	0,28	0,69	0,65
2,3-diméthylbutane	0,00	1,02	0,42	0,47	0,48	0,42
2-méthylpentane	1,70	1,91	1,97	0,61	1,55	0,64
3-méthylpentane	0,00	0,96	1,37	0,87	0,80	0,58
1-hexène	0,00	0,09	0,00	0,00	0,02	0,05
hexane	1,02	0,82	2,28	0,51	1,16	0,78
méthylcyclopentène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
benzène	5,34	2,96	3,21	5,76	4,32	1,44
cyclohexane	0,00	0,67	0,65	0,00	0,33	0,38
3-méthylhexane	0,00	0,00	0,82	1,74	0,64	0,83
2-méthylhexane	0,00	0,39	0,53	0,00	0,23	0,27
trichloroéthylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
isooctane	0,00	0,35	0,00	0,00	0,09	0,17
heptane	0,00	0,59	0,92	0,00	0,38	0,46
méthylcyclohexane	0,00	0,58	0,40	0,61	0,40	0,28
234 triméthylpentane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
toluène	6,82	19,23	5,95	2,56	8,64	7,30
2 méthylheptane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
octane	0,00	0,33	0,39	0,00	0,18	0,21
tétrachloroéthylène	0,00	0,00	0,50	0,00	0,13	0,25
éthylbenzène	1,11	1,88	1,21	0,86	1,26	0,44
para + méta xylène	4,17	3,07	1,34	1,63	2,55	1,32
styrène	1,28	0,36	0,00	1,59	0,81	0,75
ortho xylène	1,80	1,20	2,82	0,68	1,62	0,92
nonane	0,00	0,82	0,33	0,00	0,29	0,39
1,3-éthyltoluène	0,00	1,47	0,00	0,82	0,57	0,71
1,4-éthyltoluène	1,07	0,81	0,00	0,00	0,47	0,55
1,3,5 triméthyl benzène	0,00	0,69	0,00	0,00	0,17	0,35
1,2,4 triméthyl benzène	1,36	2,72	0,26	2,27	1,65	1,09
décane	1,01	1,51	0,78	nd	1,10	0,37
1,2,3 triméthyl benzène	1,18	1,51	0,00	2,36	1,26	0,98

## Industrie pharmaceutique

date de prélèvement <i>remarques, interférents éventuels</i>	31/05/2002 <i>autoroute</i>	17/06/2003 <i>chaud, peu de vent</i>
HCNM totaux (ppbV)	56,40	7,20
unité	% massique	% massique
éthane	5,63	13,82
éthylène	5,72	6,50
propane	17,29	10,07
propène	52,79	1,95
acétylène	0,00	3,66
isobutane	2,97	2,69
butane	1,29	5,17
trans-2-butène	0,15	0,00
1-butène	0,53	0,43
isobutène	0,86	0,35
cis-2-butène	0,17	0,00
isopentane	2,39	9,68
pentane	0,92	5,50
propyne	0,03	0,00
1,3-butadiène	0,08	0,00
3-méthyl-1-butène	0,05	0,00
cyclopentène	0,00	0,00
trans-2-pentène	0,08	0,00
1-pentène	0,18	0,22
2-méthyl-1-butène	0,76	0,00
cis-2-pentène	0,04	0,00
2,2-diméthylbutane	0,35	2,97
dichlorométhane	0,24	0,00
isoprène	0,05	0,00
2,3-diméthylbutane	0,22	0,61
2-méthylpentane	0,55	1,54
3-méthylpentane	0,27	0,81
1-hexène	0,11	1,21
hexane	0,38	0,54
méthylcyclopentène	0,00	0,00
benzène	0,51	3,59
cyclohexane	0,27	0,29
3-méthylhexane	0,11	1,12
2-méthylhexane	0,09	0,55
trichloroéthylène	0,00	0,00
isooctane	0,18	0,63
heptane	0,26	0,72
méthylcyclohexane	0,24	0,00
234 triméthylpentane	0,00	0,00
toluène	1,80	10,63
2 méthylheptane	0,00	0,00
octane	0,21	0,29
tétrachloroéthylène	0,08	0,68
éthylbenzène	0,23	2,27
para + méta xylène	0,71	4,65
styrène	0,17	0,00
ortho xylène	0,32	2,09
nonane	0,13	0,63
1,3-éthyltoluène	0,17	0,68
1,4-éthyltoluène	0,07	0,63
1,3,5 triméthyl benzène	0,07	0,00
1,2,4 triméthyl benzène	0,00	1,04
décane	0,14	1,36
1,2,3 triméthyl benzène	0,10	0,40

# ANNEXE III.1

## Liste des composés mesurés

composés	raison de leur intégration à la liste des composés mesurés
éthane	directive européenne EC 2002/3/CE
éthylène	directive européenne EC 2002/3/CE
propane	directive européenne EC 2002/3/CE
propène	directive européenne EC 2002/3/CE
isobutane	directive européenne EC 2002/3/CE
butane	directive européenne EC 2002/3/CE
acétylène	directive européenne EC 2002/3/CE
T2-butène	directive européenne EC 2002/3/CE
1-butène	directive européenne EC 2002/3/CE
isobutène	identifié dans les prélèvements (faible fraction massique)
C2-butène	directive européenne EC 2002/3/CE
isopentane	directive européenne EC 2002/3/CE
pentane	directive européenne EC 2002/3/CE
1,3-butadiène	directive européenne EC 2002/3/CE
3-méthyl-1-butène	identifié dans les prélèvements (faible fraction massique)
T2-pentène	directive européenne EC 2002/3/CE
2-méthyl-1-butène	identifié dans les prélèvements (faible fraction massique)
1-pentène	directive européenne EC 2002/3/CE
C2-pentène	directive européenne EC 2002/3/CE
2,2-diméthylbutane	stockage d'hydrocarbures (4,1%)
isoprène	directive européenne EC 2002/3/CE
cyclopentène	craquage d'hydrocarbures (1,6%)
2,3-diméthylbutane	raffinerie de pétrole (1,6%); stockage de lubrifiants (1,2%); stockage d'hydrocarbures (2,2%)
2-méthylpentane	raffinerie de pétrole (4,7%); stockage d'hydrocarbures (4,2%)
3-méthylpentane	raffinerie de pétrole (2,6%); stockage de lubrifiants (2,9%); stockage d'hydrocarbures (2,1%)
1-hexène	directive européenne EC 2002/3/CE
hexane	directive européenne EC 2002/3/CE
méthylcyclopentène	identifié dans les prélèvements (faible fraction massique)
benzène	directive européenne EC 2002/3/CE
cyclohexane	métallurgie (1,4%); raffinerie de pétrole (2,4%); stockage de lubrifiants (1,8%); stockage d'hydrocarbures (1,6%)
2-méthylhexane	raffinerie de pétrole (1,1%); stockage de lubrifiants (2,2%)
3-méthylhexane	raffinerie de pétrole (1,2%); stockage de lubrifiants (2,1%)
trichloroéthylène	identifié dans les prélèvements (faible fraction massique)
isooctane	directive européenne EC 2002/3/CE
heptane	directive européenne EC 2002/3/CE
méthylcyclohexane	raffinerie de pétrole (3,2%); stockage de lubrifiants (3,8%)
2,3,4-triméthylpentane	non détectés dans les émissions industrielles, présent dans le profil "échappements automobiles" (0,2%)
toluène	directive européenne EC 2002/3/CE
2-méthylheptane	stockage de lubrifiants (2,3%)
octane	directive européenne EC 2002/3/CE
tétrachloroéthylène	identifié dans les prélèvements (faible fraction massique)
éthylbenzène	directive européenne EC 2002/3/CE
m+p xylène	directive européenne EC 2002/3/CE
styrène	identifié dans les prélèvements (faible fraction massique)
o-xylène	directive européenne EC 2002/3/CE
nonane	stockage de lubrifiants (2,8%)
3-éthyltoluène	identifié dans les prélèvements (faible fraction massique)
4-éthyltoluène	identifié dans les prélèvements (faible fraction massique)
1,3,5-triméthylbenzène	directive européenne EC 2002/3/CE
1,2,4-triméthylbenzène	directive européenne EC 2002/3/CE
décane	stockage de lubrifiants (1,7%); raffinage de lubrifiants (1,4%)
1,2,3-triméthylbenzène	directive européenne EC 2002/3/CE

# ANNEXE III.2

## Composition des mélanges « étalons » utilisés

Etalon Air Liquide "ppb" ref: 14557		Etalon Air Liquide "ppm"	
Composé	teneur nominale ppb	Composé	teneur nominale ppm
éthane	10,00	éthane	5,70
éthylène	10,10	éthylène	5,85
propane	10,00	propane	6,26
propène	5,00	propène	5,99
acétylène	10,10	acétylène	5,72
isobutane	10,00	isobutane	6,45
n-butane	10,00	n-butane	6,98
trans-but-2-ène	1,00	trans-but-2-ène	6,55
but-1-ène	5,00	but-1-ène	6,51
cis-but-2-ène	1,00	cis-but-2-ène	7,00
isopentane	10,20	isopentane	4,47
n-pentane	10,20	n-pentane	4,84
1,3-butadiène	1,00	3-méthylpentane	4,76
trans-pent-2-ène	1,00	1,3-butadiène	6,70
1-pentène	1,00	trans-pent-2-ène	4,57
cis-pent-2-ène	1,00	1-pentène	4,84
isoprène	1,00	cis-pent-2-ène	4,64
		isoprène	5,35
hex-1-ène	1,00	hex-1-ène	5,08
n-hexane	5,10	n-hexane	4,47
benzène	5,10	2-méthylpentane	4,87
isooctane	1,00	benzène	5,23
n-heptane	5,10	isooctane	5,51
toluène	5,10	n-heptane	5,93
n-octane	1,00	toluène	5,23
éthylbenzène	1,00	n-octane	5,19
m,p-xylène	2,00	éthylbenzène	5,00
o-xylène	1,00	m+p-xylène	5,14
1,3,5-triméthylbenzène	1,00	o-xylène	5,25
1,2,4-triméthylbenzène	1,00	1,3,5-triméthylbenzène	0,97
1,2,3-triméthylbenzène	0,90	1,2,4-triméthylbenzène	0,95
		1,2,3-triméthylbenzène	0,97
		nonane	0,97
		décane	0,95

# ANNEXE III.3

## Répétabilité de la chaîne de mesure

	teneur dans "l'étalon ppb"	coefficient de variation pour 10 injections successives (en %)
ethane	1	4,16
ethylene	1	8,41
propane	1	2,04
propene	1	0,98
isobutane	1	0,80
butane	1	1,21
acetylene	1	1,07
T2-butene	1	0,80
1-butene	1	0,57
C2-butene	1	0,69
isopentane	1	0,78
pentane	1	0,56
1,3-butadiène	1	0,59
T2-pentene	1	0,52
1-pentene	1	0,60
C2-pentene	1	0,47
isoprène	1	0,68
1-hexene	1	2,90
hexane	1	1,23
benzene	1	1,03
isooctane	1	1,61
heptane	1	1,62
toluene	1	0,92
octane	1	0,69
ethylbenzène	1	0,78
m+p-xylene	1	0,80
o-xylene	1	1,16
135-tmb	0,5	3,11
124-tmb	0,5	1,78
123-tmb	0,5	2,97

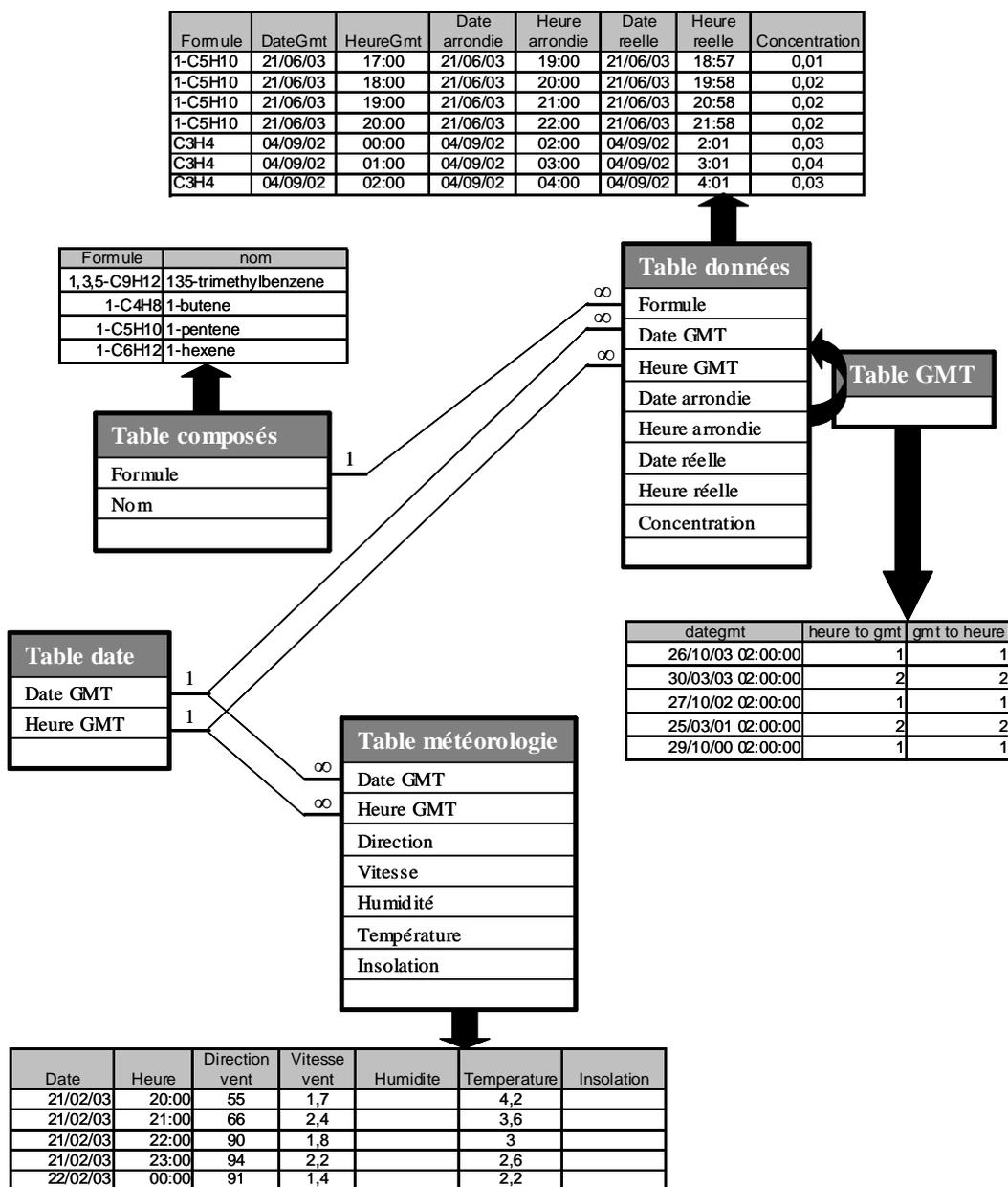
# ANNEXE III.4

## Valeurs des blancs et limites de détection

	<u>LD (ppt)</u>	<u>blanc (ppt)</u>	<u>LD retenue (ppt)</u>
éthane	100		100
éthylène	100		100
propane	60		60
propène	25		25
acétylène	25		25
isobutane	15		15
butane	15		15
trans-2-butène	20		20
1-butène	20		20
isobutène	20	50	50
cis-2-butène	20		20
isopentane	15		15
propyne	20		20
pentane	15		15
1,3-butadiène	20		20
3-méthyl-1-butène	10		10
trans-2-pentène	10		10
2-méthyl-1-butène	10		10
1-pentène	10		10
cis-2-pentène	10		10
2,2-diméthylbutane	10		10
isoprène	10		10
cyclopentène	25		25
2,3-diméthylbutane	20		20
2-méthylpentane	20		20
3-méthylpentane	20		20
1-hexène	20		20
hexane	20		20
méthylcyclopentène	25		25
benzène	25	50	50
cyclohexane	25		25
2-méthylhexane	20		20
3-méthylhexane	20	30	30
trichloroéthylène	50		50
isooctane	15		15
heptane	15		15
méthylcyclohexane	15		15
2,3,4-triméthylpentane	15		15
toluène	20	12	12
2-méthylheptane	15		15
octane	15		15
tétrachloroéthylène	50		50
éthylbenzène	15		15
m+p xylènes	15		15
styrène	15		15
ortho xylène	15		15
nonane	15		15
1,3-éthyltoluène	15		15
1,4-éthyltoluène	15		15
1,3,5 triméthyl benzène	15		15
1,2,4 triméthyl benzène	15		15
décane	10		10
1,2,3 triméthyl benzène	15		15

# ANNEXE III.5

## Architecture de la base de données ACCESS



- *Table\_composés permet d'associer une formule chimique au nom du composé*
- *Table\_données rassemble toutes les teneurs mesurées (COV et autres polluants)*
- *Table\_météorologie regroupe les données de météorologie en heure GMT*
- *Table\_date assure l'harmonisation les différents formats de date des autres tables*
- *Table\_GMT sert au calcul de la date GMT à partir de la date réelle pour les données qui ne sont pas dans le format GMT lors de l'incorporation dans la base (cas des données COV)*

# ANNEXE III.6

## Calcul de l'incertitude sur la détermination du facteur de réponse k

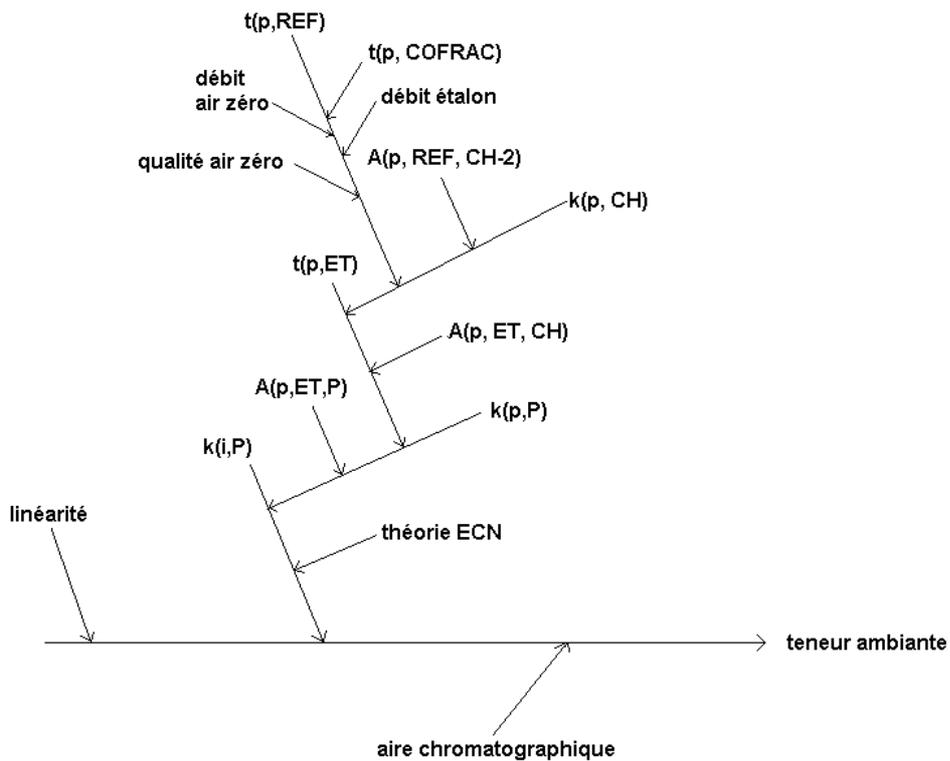
### Schéma des différentes sources d'incertitudes

La nomenclature :

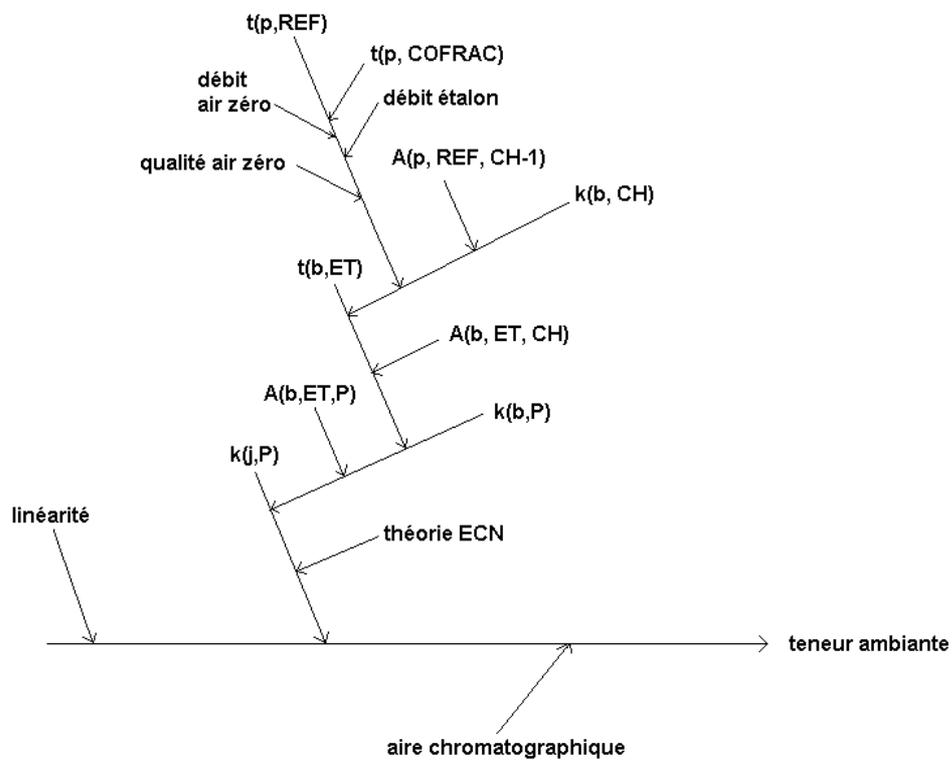
- Analyseur Perkin Elmer : **P**
- Analyseur Chrompack : **CH** (affecté de la mention du détecteur concerné pour l'analyse de l'étalon de référence REF)
- Etalon propane COFRAC : **COFRAC**
- Etalon propane COFRAC dilué : **REF** (pour étalon de référence)
- Etalon de travail 31 COV : **ET**
- Aire chromatographique : **A (ua)**
- Coefficient de réponse : **k (ua/ppb)**
- Concentration : **C (ppb)**
- Les composés propane et benzène sont respectivement désigné par **p** et **b**.
- **i** et **j** désignent respectivement les composés légers (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>, détectés sur le FID2) et les composés lourds (C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, détectés sur le FID1).

Les schémas suivants proposent une illustration des sources d'incertitudes affectant la détermination du coefficient de réponse, à la fois dans le cas des composés légers et des composés lourds.

Dans le cas des composés légers :



Dans le cas des composés lourds :



**Cas du propane :**

D'après la méthodologie de détermination du coefficient de réponse décrite dans le §.3.1 du chapitre III, on peut écrire les équations suivantes :

$$k_{p,CH-2} = \frac{A_{p,REF,CH-2}}{C_{p,REF}} \quad [A.1]$$

$$C_{p,ET} = \frac{A_{p,ET,CH}}{k_{p,CH-2}} \quad [A.2]$$

$$k_{p,P} = \frac{A_{p,ET,P}}{C_{p,ET}} \quad [A.3]$$

En injectant l'équation A.2 dans la A.3, puis la A.1 dans cette dernière, on obtient :

$$k_{p,P} = \frac{A_{p,ET,P} \times A_{p,REF,CH-2}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}}$$

En appliquant l'équation donnée par le guide de l'expression de l'incertitude de mesures :

$$u^2(y) = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f}{\partial x_i} \right)^2 \times u^2(x_i), \text{ on obtient :}$$

$$u(k_{p,P}) = \sqrt{\left( \frac{A_{p,REF,CH-2}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}} \right)^2 u_{A_{p,ET,P}}^2 + \left( \frac{A_{p,ET,P}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}} \right)^2 u_{A_{p,REF,CH-2}}^2 + \left( \frac{A_{p,ET,P} \times A_{p,REF,CH-2}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}^2} \right)^2 u_{C_{REF}}^2 + \left( \frac{A_{p,ET,P} \times A_{p,REF,CH-2}}{C_{REF} \times A_{p,ET,CH}^2} \right)^2 u_{A_{p,ET,CH}}^2}$$

L'étalon propane de référence étant à une concentration de l'ordre de la ppm, il est nécessaire de réaliser une dilution. La teneur de l'étalon dilué  $C_{REF}$  dépend de la teneur nominale de la bouteille ( $C_{COFRAC}$ ), des débits en étalon ( $D_1$ ) et en air zéro ( $D_2$ ) mais aussi de la qualité de l'air zéro utilisé pour la dilution.

$$C_{REF} = \frac{C_{COFRAC} \times D_1}{D_1 + D_2}$$

L'incertitude sur la teneur en étalon COFRAC dilué (=étalon de référence) s'écrit :

$$u(C_{REF}) = \sqrt{\left(\frac{D_1}{D_1 + D_2}\right)^2 u_{C_{COFRAC}}^2 + C_{COFRAC}^2 \left(\frac{1}{D_1^2 \left(1 + \frac{D_2}{D_1}\right)^2}\right)^2 u_{D_1}^2 + C_{COFRAC}^2 D_1^2 \left(\frac{1}{(D_1 + D_2)^2}\right)^2 u_{D_2}^2}$$

**Remarque.** En toute rigueur, on pourrait ajouter une incertitude liée à la qualité de l'air zéro. On considèrera que tout a été fait pour que la qualité de l'air zéro n'amène aucune incertitude supplémentaire :  $u_{\text{qualité air zéro}}^2 = 0$

#### APPLICATION NUMERIQUE :

1. La teneur en propane  $C_{COFRAC}$  dans l'étalon COFRAC :

Cette bouteille étalon propane est certifiée par le COFRAC à 1,0118 ppm  $\pm$  0,0085, comme nous travaillons en ppb, nous l'exprimerons de la manière suivante :

$$C_{COFRAC} = 1011,8 \text{ ppb} \pm 8,5 \text{ ppb}$$

$$U = K u_{C_{COFRAC}} = 8,5 \text{ avec } K=2$$

$$u_{C_{COFRAC}} = 4,25 \text{ ppb}$$

2. Le débit d'air zéro  $D_2$  durant la dilution :

On utilise un débitmètre "Dry Cal" dans une gamme d'environ 1500 mL/min, ce qui d'après son certificat d'étalonnage entraîne une incertitude de  $\pm$  6,0 mL/min. A cette incertitude d'utilisation dans des conditions standard s'ajoute une incertitude de répétabilité prenant en compte notre utilisation dans des conditions expérimentales. Donc :

$$u_{D_2}^2 = u_{\text{standard}}^2 + u_{\text{répétabilité}}^2$$

L'incertitude de  $\pm$  6,0 mL/min est une incertitude élargie :

$$U_{\text{standard}} = K u_{\text{standard}} \text{ avec } K = 2, \text{ d'où } u_{\text{standard}} = 3,0 \text{ mL} / \text{min.}$$

L'incertitude de répétabilité a été déterminée par l'écart type de 10 mesures dans les conditions expérimentales :

$$U_{\text{répétabilité}} = 0, 10 \text{ mesures identiques}$$

$$\text{Donc } u_{D_2}^2 = u_{\text{standard}}^2 + u_{\text{répétabilité}}^2 = 3^2 + 0^2 = 9 \text{ et } u_{D_2} = 3.$$

$$\text{Avec } U = 2u_{D_2} = 6, \text{ on obtient : } D_2 = 1537,6 \text{ mL / min } \pm 6 \text{ mL / min}$$

### 3. Le débit de gaz étalon $D_1$ COFRAC durant la dilution

Pour mesurer le débit du gaz étalon, on utilise un débitmètre OPTIFLOW 520, le constructeur donne une incertitude de  $\pm 3\%$ . Comme dans le cas précédent, il faut ajouter à cette incertitude une incertitude de répétabilité prenant en compte notre utilisation dans des conditions expérimentales.

$$u_{D_1}^2 = u_{\text{standard}}^2 + u_{\text{répétabilité}}^2$$

$$D_1 = 8,383 \text{ mL / min } \pm 3 \% \text{ soit } D_1 = 8,383 \text{ mL / min } \pm 0,25 \text{ mL / min}$$

où 0,25 représente une incertitude élargie avec  $k = 2$ , donc :

$$u_{\text{standard}} = 0,125 \text{ mL / min..}$$

L'incertitude de répétabilité a été déterminée par l'écart type de 10 mesures dans les conditions expérimentales :

$$U_{\text{répétabilité}} = 0,0235 \text{ mL / min, donc } u_{\text{répétabilité}} = 0,012 \text{ mL / min}$$

$$\text{Donc } u_{D_1}^2 = u_{\text{standard}}^2 + u_{\text{répétabilité}}^2 = 0,125^2 + 0,012^2 = 0,0158$$

$$\text{et } u_{D_1} = 0,127 \text{ mL / min.}$$

$$\text{Avec } U = 2u_{D_1} = 0,253, \text{ on obtient : } D_1 = 8,383 \text{ mL / min } \pm 0,253 \text{ mL / min}$$

$$\text{AN : } C_{REF} = \frac{1011,8 \times 8,383}{8,383 + 1537,6} = 5,486 \text{ ppb}$$

$$u(C_{REF}) = \sqrt{\left( \frac{8,383}{8,383+1537,6} \right)^2 \times 4,25^2 + 1011,8^2 \times \left( \frac{1}{8,383^2 \times \left( 1 + \frac{1537,6}{8,383} \right)^2} \right)^2 \times 0,127^2 + 1011,8^2 \times 8,383^2 \left( \frac{1}{(8,383+1537,6)^2} \right)^2 \times 3^2}$$

$$u(C_{REF}) = 0,025 \text{ ppb}$$

Ensuite, il faut recueillir toutes les données pour le calcul de l'équation 4.5 :

$$u(k_{p,p}) = \sqrt{\left( \frac{A_{p,REF,CH-2}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}} \right)^2 u_{A_{p,ET,P}}^2 + \left( \frac{A_{p,ET,P}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}} \right)^2 u_{A_{p,REF,CH-2}}^2 + \left( \frac{A_{p,ET,P} \times A_{p,REF,CH-2}}{A_{p,ET,CH} \times C_{REF}^2} \right)^2 u_{C_{REF}}^2 + \left( \frac{A_{p,ET,P} \times A_{p,REF,CH-2}}{C_{REF} \times A_{p,ET,CH}^2} \right)^2 u_{A_{p,ET,CH}}^2}$$

Suite à des essais de répétabilité avec les différents étalons sur les 2 analyseurs, on dispose des données suivantes :

	Aire moyenne (ua)	Ecart-type (ua)	Nombre d'injections n	$u = \frac{\text{écart-type}}{\sqrt{n}}$
$A_{p,ET,P}$	220458,4	2398,9	7	906,7
$A_{p,REF,C-FID2}$	67457	366,0	4	183,0
$A_{p,ET,C}$	132618	694,6	4	347,3

Avec  $C_{REF} = 5,486 \pm 0,025$  ppb défini précédemment.

#### APPLICATION NUMERIQUE

$$u(k_{p,p}) = \sqrt{\left( \frac{67457}{132618 \times 5,486} \right)^2 \times 906,7^2 + \left( \frac{220458,4}{132618 \times 5,486} \right)^2 \times 183,0^2 + \left( \frac{220458,4 \times 67457}{132618 \times 5,486^2} \right)^2 \times 0,025^2 + \left( \frac{220458,4 \times 67457}{5,486 \times 132618^2} \right)^2 \times 347,3^2} = 148,1 \text{ ua/ppb}$$

# ANNEXE III.7

## Calcul des différents terme d'incertitude sur

### l'aire de pic chromatographique $U_{Ai}$

#### incertitude $u$ *répétabilité*

	benzene	toluene	m+p-xylene	124-trimethylbenzene	ethane	propane	1-butene	1,3-butadiène
injections	aire de pic	aire de pic	aire de pic	aire de pic	aire de pic	aire de pic	aire de pic	aire de pic
1	155409	187423	81315	37148	105913	144544	87683	15196
2	159036	190577	83174	38530	105213	143794	87317	15291
3	160503	193531	83615	40830	105796	143199	88114	15420
4	159850	194413	83512	37576	107201	144927	88947	15455
5	160047	194493	83731	37238	106997	145823	88607	15464
6	161411	195903	84748	37501	107503	143605	89935	15860
7	163506	189382	83084	37656	106303	144835	90790	15865
8	164288	197945	83438	37427	106870	146355	89795	15655
9	164559	190835	85249	38904	107811	146873	90767	15848
10	163277	197029	84817	37003	106830	146274	90765	15687
11	164063	197536	84661	38907	106673	143947	90515	15976
12	164395	197349	84073	40306	106947	144510	90895	16124
13	165269	198359	83060	37001	107162	147056	90402	15714
14	164278	199167	83569	39912	107798	144882	91618	16003
15	167916	192749	83736	40320	108095	147016	91931	15735
16	166931	193037	83661	36989	107806	145732	91681	15798
17	166874	200047	85240	37041				
18	166957	199160	83493	39772				
<b>moyenne</b>	<b>163254</b>	<b>194941</b>	<b>83788</b>	<b>38337</b>	<b>106932</b>	<b>145211</b>	<b>89985</b>	<b>15693</b>
<b>CV (%)</b>	<b>2,0</b>	<b>1,9</b>	<b>1,1</b>	<b>3,5</b>	<b>0,73</b>	<b>0,84</b>	<b>1,56</b>	<b>1,63</b>
k	40748,2	47539,6	54330,9	61122,3	13722,9	20584,3	26759,6	26073,5
incertitude $u$ en ua pour 1 ppb	798,3	880,2	591,4	2109,1	100,7	173,6	416,7	425,7

#### incertitude $U_{split}$

composé	débit de split		écart maximal	écart maximal $/2 \cdot \text{racine } 3$	incertitude $u$ ramenée en %	k	incertitude $u$ en ua pour 1 ppb
	2,46 mL/min	2,67 mL/min					
éthane	121063	111036	10027	2894,55	2,49	13722,9	342,28
propane	176307	166389	9918	2863,08	1,67	20584,3	343,95
1-butène	103310	99093	4217	1217,34	1,20	26759,6	321,89
1,3-butadiène	16626	15982	644	185,91	1,14	26073,5	297,30
benzène	167405	162227	5178	1494,76	0,91	40748,2	369,56
toluène	199591	193242	6349	1832,80	0,93	47539,6	443,60
m+p xylène	84335	82628	1707	492,77	0,59	54330,9	320,70
124 tmb	35697	35101	596	172,05	0,49	61122,3	297,07

incertitude  $U$  humidité

injection	humidité (%)	benzène	toluène	m+p xylène	1,2,4-tmb	éthane	propane	1-butène	1,3-butadiène
		aire de pic							
1	75	213788	245461	274994	50892	82197	132466	163758	163132
2	75	215352	248977	275946	51082	79785	134484	163332	165139
3	75	214795	244034	276334	51897	84423	135468	163904	164839
4	75	217697	246280	279673	51815	83565	137063	165029	165208
5	75	214230	245883	282146	52158	85320	135516	162415	163178
6	75	212977	244823	281171	51991	84563	137214	163369	163466
7	75	213452	244201	280964	52229	85841	135224	161793	162727
1	95	211607	244172	282679	65201	89391	135642	162091	163174
2	95	215679	252969	284695	64734	85910	139571	166228	166472
3	95	217205	245247	287130	60537	85136	137232	164265	165641
4	95	214065	246731	288770	58485	89254	136874	165013	166104
5	95	215360	252039	283470	54154	87975	142373	165206	166182
6	95	214345	244585	283866	54339	88010	136760	164349	164859
7	95	213411	243130	276249	51260	85861	135319	162292	163500
	écart maximal (ua)	88	1316	5090	6663	3692	2334	835	1178
	écart max / (2*racine3)	25,46	379,97	1469,40	1923,58	1065,78	673,75	240,97	339,93
	ramené en %	0,01	0,15	0,52	3,49	1,25	0,49	0,15	0,21
	k	40748,2	47539,6	54330,9	61122,3	13722,9	20584,3	26759,6	26073,5
	incertitude u pour 1 ppb	4,83	73,33	283,81	2135,56	171,03	101,59	39,37	53,87

incertitude  $U$  mémoire

7 injections à 10 ppb puis air zéro sec

	coef réponse	10 ppb		air zéro sec		écart max / (2*racine3)	incertitude $u$ en ua pour 1 ppb
		aire 1	%	aire 2	% de l'aire 1		
éthane	13723	183149	100%	nq	0,00%	0,000	0,00
propane	20584	293496	100%	nq	0,00%	0,000	0,00
1-butène	26760	364092	100%	371	0,10%	0,000	7,87
1,3-butadiène	26074	367139	100%	581	0,16%	0,000	11,9
benzène	40748	489463	100%	3737	0,76%	0,002	89,8
toluène	47540	558380	100%	3242	0,58%	0,002	79,7
m+p xylène	54331	618983	100%	6429	1,04%	0,003	162,9
1,2,4-tmb	61122	111571	100%	2305	2,07%	0,006	364,5

nq : non quantifiable

### Incertitude U linéarité

Des injections successives d'un gaz étalon contenant 31 COV sont injectées à différents teneurs grâce à un système de dilution. Les aires de pics sont relevées et ainsi, pour chaque composé nous disposons des teneurs générées et des aires correspondantes.

Cela nous permet de faire le calcul suivant :

<i>Teneur générée</i>	<i>Aire de pic</i>					
$C_2$	$A_1$	$C_2 - \bar{C}_2$	$(C_2 - \bar{C}_2)^2$	$A_1 - \bar{A}_1$	$(A_1 - \bar{A}_1)^2$	$(C_2 - \bar{C}_2) \times (A_1 - \bar{A}_1)$
$\bar{C}_2$	$\bar{A}_1$		$\sum (C_2 - \bar{C}_2)^2$		$\sum (A_1 - \bar{A}_1)^2$	$\sum (C_2 - \bar{C}_2) \times (A_1 - \bar{A}_1)$

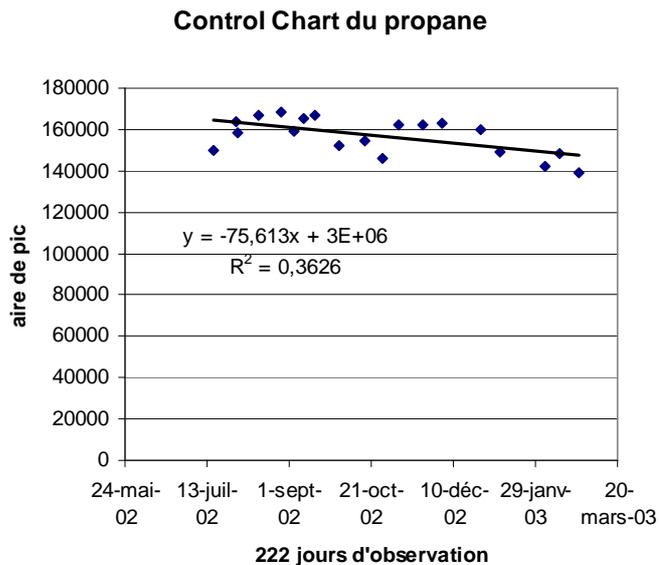
$$b = \frac{\sum (C_2 - \bar{C}_2) (A_1 - \bar{A}_1)}{\sum (C_2 - \bar{C}_2)^2}$$

$$a = \bar{A}_1 - b \times \bar{C}_2$$

$$u^2 = \frac{\left( \sum (A_1 - \bar{A}_1)^2 - b^2 \sum (C_2 - \bar{C}_2)^2 \right)}{N-2} \text{ avec } N = \text{nombre de points}$$

## Incertitude $U$ dérive

Lors de l'établissement du Control Chart, plusieurs injections (2 ou 3) de l'étalon de travail étaient effectuées. 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. Nous proposons l'exemple du propane.



pente  $\times$  nombre de jours = dérive maximale potentielle

$$AN : 75,61 \times 222 = 16785,4$$

$$D'où \text{ l'incertitude aux teneurs considérée de : } \frac{1678,4/2}{\sqrt{3}} = 4845,5 \text{ ua}$$

On se ramène en pourcentage, en considérant la moyenne de toutes les injections

$$(156764,9 \text{ ua}) \text{ et on obtient : } \frac{4845,5}{156764,9} \times 100 = 3,09$$

$$\text{Pour l'exprimer en ua pour un ppb, on multiplie par k : } \frac{3,09 \times 20548}{100} = 636,1 \text{ ua}$$

## Incertitude $U_{\text{aire}}$

composé	k = aire pour 1ppb	débit de split	effet mémoire	humidité	dérive temps	répétabilité aire	linéarité	$U_{\text{aire}}^c$ (eq 3.21)	$U_{\text{aire}}$
		en ua pour 1ppb	en ua pour 1ppb						
éthane	13722,9	342,28	0,00	171,03	548,916	100,7	0	457856,12	676,65
propane	20584,3	343,95	0,00	101,59	636,05487	173,6	0	563324,89	750,55
1-butène	26759,6	321,89	7,87	39,37	192,66912	416,7	0	315985,39	562,13
1,3-butadiène	26073,5	297,30	11,90	53,87	351,99225	425,7	0	396549,91	629,72
benzène	40748,2	369,56	89,00	4,83	484,90358	798,3	0	1016933,29	1008,43
toluène	47539,6	443,60	79,70	73,30	598,99896	880,2	0	1342057,73	1158,47
p+m xylène	54330,9	320,70	162,90	283,80	483,54501	591,4	0	793497,08	890,78
1,2,4 tmb	61122,3	297,07	364,50	2135,56	2395,99416	2109,1	0	14970818,17	3869,21

# ANNEXE III.8

Publication dans "Analytical and Bioanalytical Chemistry",

avril 2004

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 development, 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 quantification (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<sup>1</sup>. Volatile Organic Compounds (VOCs) play an important role in this degradation due to their participation in the cycle leading to the formation 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<sub>3</sub> control strategies,
- tracking VOC emission reductions (the 2002-213 European decree of February, 15<sup>th</sup> fixes the benzene limit value to protect human health to 5µg·m<sup>-3</sup> in 2010),
- characterising human exposure to VOCs and O<sub>3</sub>,
- establishing VOC source-receptor relationships.

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<sup>2,3</sup>. A recent study of

Durana<sup>4</sup> underlines that an automatic chromatograph is able to provide frequent (hourly) analyses for long periods. But, intercomparison exercises<sup>5-7</sup> 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 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<sup>8</sup> 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<sup>9</sup> 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  $-30^{\circ}\text{C}$  by a Peltier cooling system. The

exemption of liquid nitrogen provided by such a cooling system is cheaper and suitable for field campaigns. The combination of two carbon-based sorbents allows to focus on a wide range of hydrocarbons<sup>3,10,11</sup>. Carboxpack B (granulometry of 60-80 mesh) was chosen as the first sorbent to capture the heaviest fraction ( $\text{C}_6\text{-C}_9$ ). Carboxieve S III (granulometry of 60-80 mesh) was chosen to capture the lighter compounds ( $\text{C}_2\text{-C}_5$ ). Finally the trap is quickly heated up to  $300^{\circ}\text{C}$  ( $40^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ ). 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  $\mu\text{m}$ ) for  $\text{C}_6\text{-C}_9$  range and the second one is a Plot  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  (50 m x 0.32 mm x 5  $\mu\text{m}$ ) for the  $\text{C}_2\text{-C}_5$  range. The use of bidimensional gas chromatography 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 preconcentrator 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 ( $-30^{\circ}\text{C}$  against  $-180^{\circ}\text{C}$  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<sup>12</sup>. 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 desorption and the presence of artefacts could be checked thanks to QC procedures. So the best sorbent

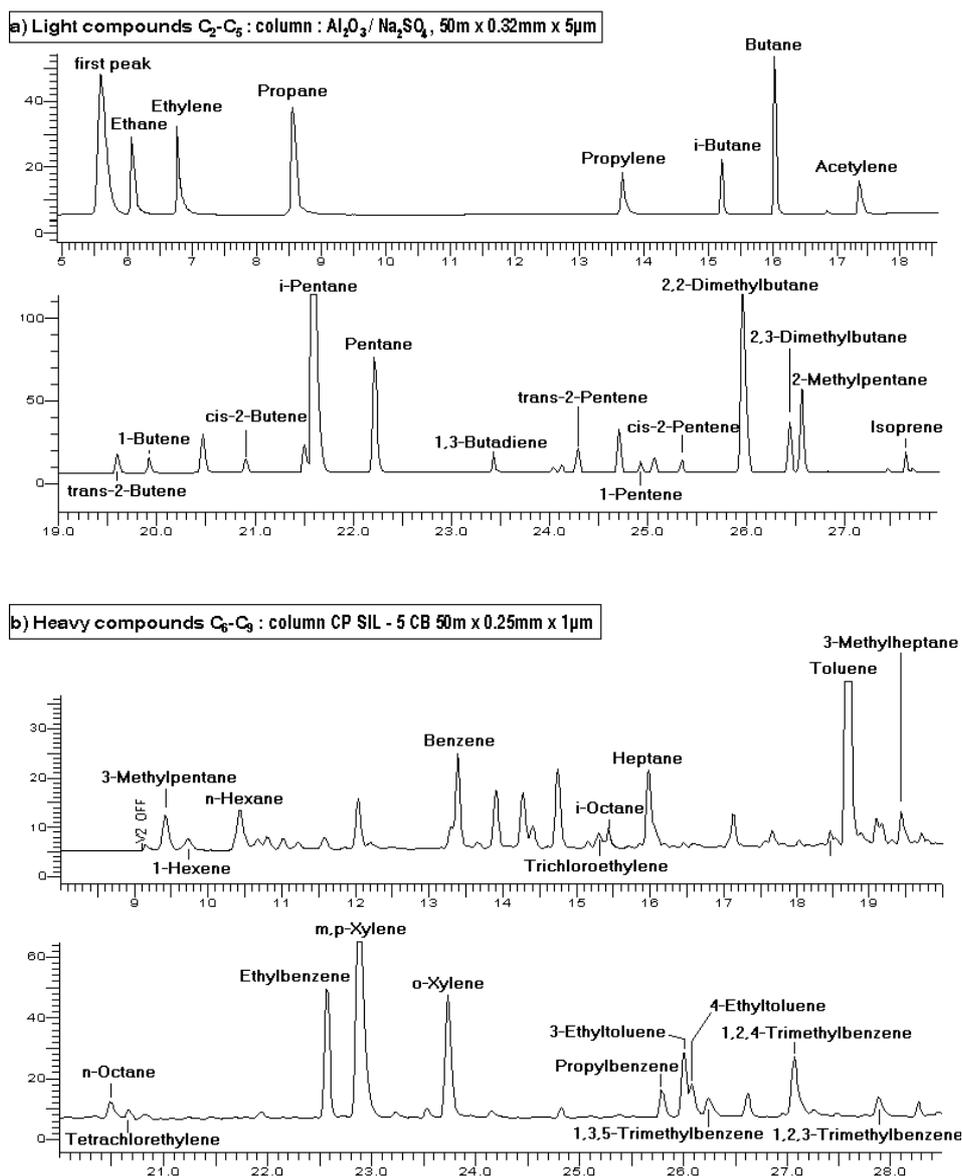


Figure 1 : Ambient air chromatograms

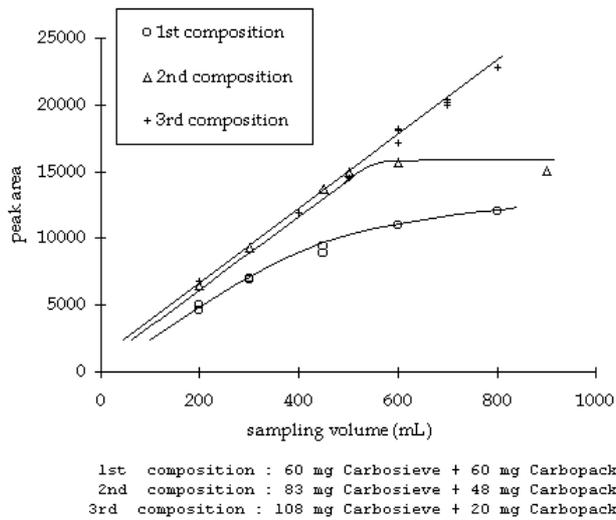
composition is the one that corresponds to the highest BTV, which implies a larger amount of trapped compounds and better detection limits. Naturally the lightest compounds are the first to leak out and experiments show that ethylene and acetylene leak out just before ethane. Consequently BTV determination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

Three different quantitative combinations of Carboxack B and Carboxieve 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<sup>-1</sup>). This ppb calibration standard blend contains the 31 priority NMHC. It is prepared and certified at  $\pm 20\%$  by Air Liquid. Its concentration range lies between 1ppb (for trimethylbenzenes) and 10 ppb (for C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> 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<sup>13</sup>. For composition n°1 (60 mg Carboxieve + 60 mg Carboxack) and n°2 (83 mg Carboxieve + 48 mg Carboxack), the BTV of acetylene does not exceed 500 mL. The third composition (108 mg Carboxieve + 20 mg Carboxack) enriched with Carboxieve 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



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

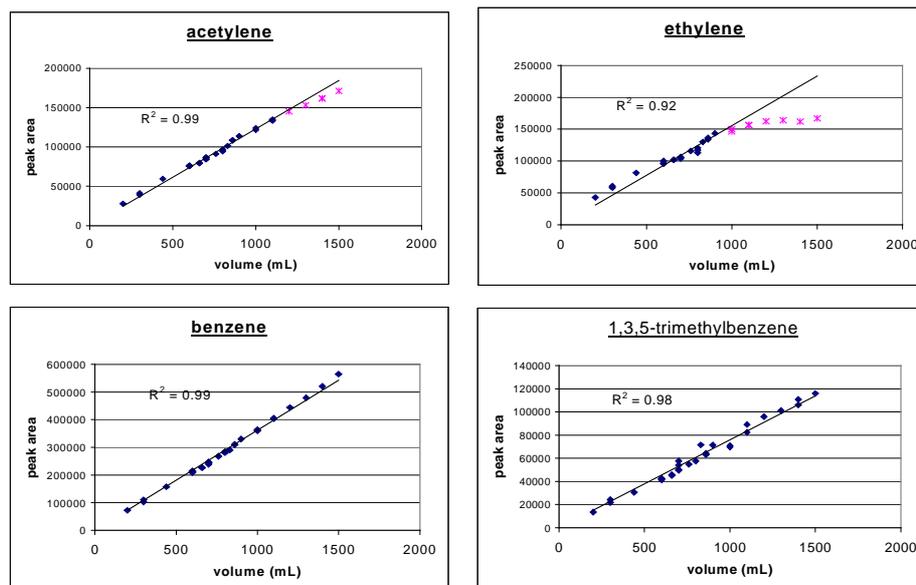
the sampling duration at a constant sampling rate ( $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Indeed, some experiments have shown that the increase of the sampling rate implied the decrease of the trap retention capacity. Results are given on Figure 3. Black rhombuses represent the linear part of the plot. 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  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 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  $\text{C}_2$  organic fraction, and acetylene in particular, was strongly improved. Consequently, the new traps have always been pre-conditioned in a laboratory oven (heating at  $250^\circ\text{C}$ ) with a  $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ -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**

### 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<sup>14</sup>. 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 (1<sup>st</sup> peak i.e. injection peak, probably CO<sub>2</sub> 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:

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

where Tr is the retention time and  $\omega$  the baseline-width of the peak.

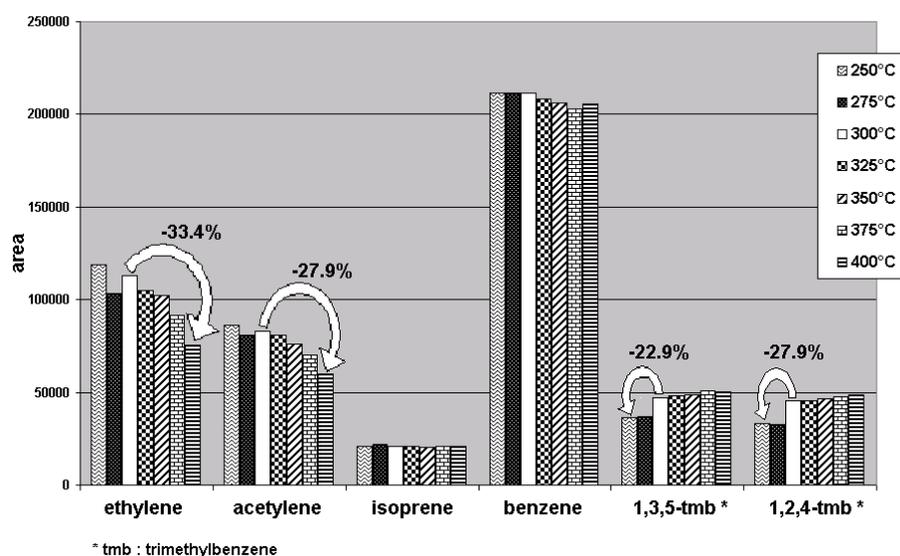
In the objective of a quantitative analysis, Tranchant<sup>14</sup> recommends to obtain an R value at least equal to 1. Resolution values are reported in Table 1. Regarding these results and the observations of ambient air chromatograms, it appears that the optimum outlet split is nearly 1.9 mL.min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

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

	Outlet split (mL.min <sup>-1</sup> )						
	0	0.4	0.8	1.5	1.9	2.5	2.9
R <sub>1<sup>st</sup> peak/ethane</sub>	0.61	1.25	1.42	1.76	1.85	1.73	2.13
R <sub>ethane/ethylene</sub>	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<sub>2</sub> to C<sub>9</sub>. 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<sub>9</sub>-C<sub>10</sub> compounds) to 5 ppm (for C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> compounds).



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

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<sub>10</sub>) at 200°C. At 350°C this phenomenon is limited. Such improvement can not be appreciated in this study interested in the C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 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

<b>Sampling and Preconcentrating step</b>		
<b>Sampling volume</b>	600mL (30 minutes at a rate of 20mL min <sup>-1</sup> )	
<b>Drying system</b>	Nafion membrane (MD-125-48 S)	
<b>Trap composition</b>	20 mg Carbopack B + 108 mg Carbosieve SIII	
<b>Trap temperature</b>	-30°C	
<b>Desorption temperature</b>	300°C	
<b>Chromatographic Conditions</b>		
<b>Parameters</b>	C <sub>6</sub> -C <sub>9</sub>	C <sub>2</sub> -C <sub>5</sub>
<b>Outlet split</b>	1.9 mL min <sup>-1</sup>	
<b>Columns</b>	CP Sil 5 CB 50 m x 0.25 mm x 1.0 µm	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 m x 0.32 mm x 5 µm
<b>Temperature programming of the columns</b>	45°C (10 min), 7.5°C min <sup>-1</sup> → 170°C, 15°C min <sup>-1</sup> → 200°C, 200°C (10 min)	
<b>Vector gas (nature and pressure)</b>	Helium	
	45.2 psi	22.4 psi
<b>Column switching time</b>	11 minutes	
<b>Detectors</b>	FID 1	FID 2
<b>Temperatures</b>	250°C	250°C

## SYSTEM CALIBRATION

One of the conclusions of intercomparison exercises is that the instrument calibration is a critical step of volatile hydrocarbon analyses<sup>5,6</sup>. Apel's study<sup>6</sup> 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):

$$C = A / k \quad (1) ,$$

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  $\pm$  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 A<sub>1</sub> and A<sub>2</sub> 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<sup>14</sup>. 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<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>) 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<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) detected on FID2 is :

$$k_{i,2} = [A_2 / (C \times n_r)] \times n_{i,2},$$

where n<sub>r</sub> and n<sub>i</sub> 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<sup>15</sup>, 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, trimethylbenzenes) are quite not stable in commercial standard blends and their concentrations are certified with poor uncertainty ( $\pm$  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<sup>2</sup> 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 <sup>2</sup>
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 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**

Compounds	Performances				Concentration (ppbv)			
	Liberté		Fives		Liberté (April-97 to May-99)		Fives (July-99 to June-00)	
	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
tetrachloroethylene*	-	-	6,2	51,0	-	-	0,12	21

\* additional compounds monitored at Fives

## 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 assignment 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<sup>9</sup>.

*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 2<sup>nd</sup> and 4<sup>th</sup> 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, 3<sup>rd</sup> and 5<sup>th</sup> 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.

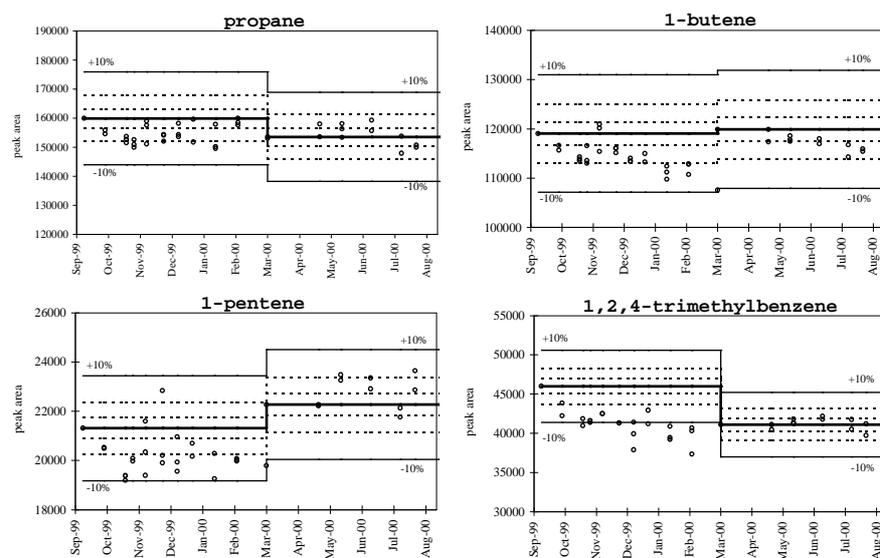
First, propane and benzene concentrations of the transfer blend are certified in the laboratory using a reference GC-FID analyser (VOC-AIR Chrompack system) calibrated with the diluted propane COFRAC blend according to the method described in section 2.3.1. As for propane (detected by FID 2), benzene (detected by FID 1) is generally suggested as a second standard to calibrate switching dual-column systems<sup>15</sup>. 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<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> fraction and  $k_{i,1}$  for the C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub> fraction.

*QC procedure.* Concentration reproducibility QC is based on mean control charts for outliers detection<sup>16</sup>. 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  $\pm 10\%$  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  $\pm 10\%$ .

### *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  $DL/2$ <sup>16</sup>.



The upper and lower lines correspond to  $\pm 10\%$  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 : (1) the optimisation step (pre-measurement sampling and analysis verification), (2) the sampling and analysis step, (3) the data acquisition step with Quality Control (QC) and data validation, (4) the data storage step, (5) the data processing step.

### An example of VOC data analysis

At the end of step (3), hourly validated data are stored in a data base created on ACCESS, whose exploitation, in combination with additional information (meteorological parameters, traffic counting, emission inventory) has allowed to draw very accurate pictures of the spatial and temporal variations of individual VOC in air<sup>17,18</sup> (step 5).

### 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<sup>19-21</sup>. 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<sup>22,23</sup> 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<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> 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 9<sup>th</sup> 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 (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.

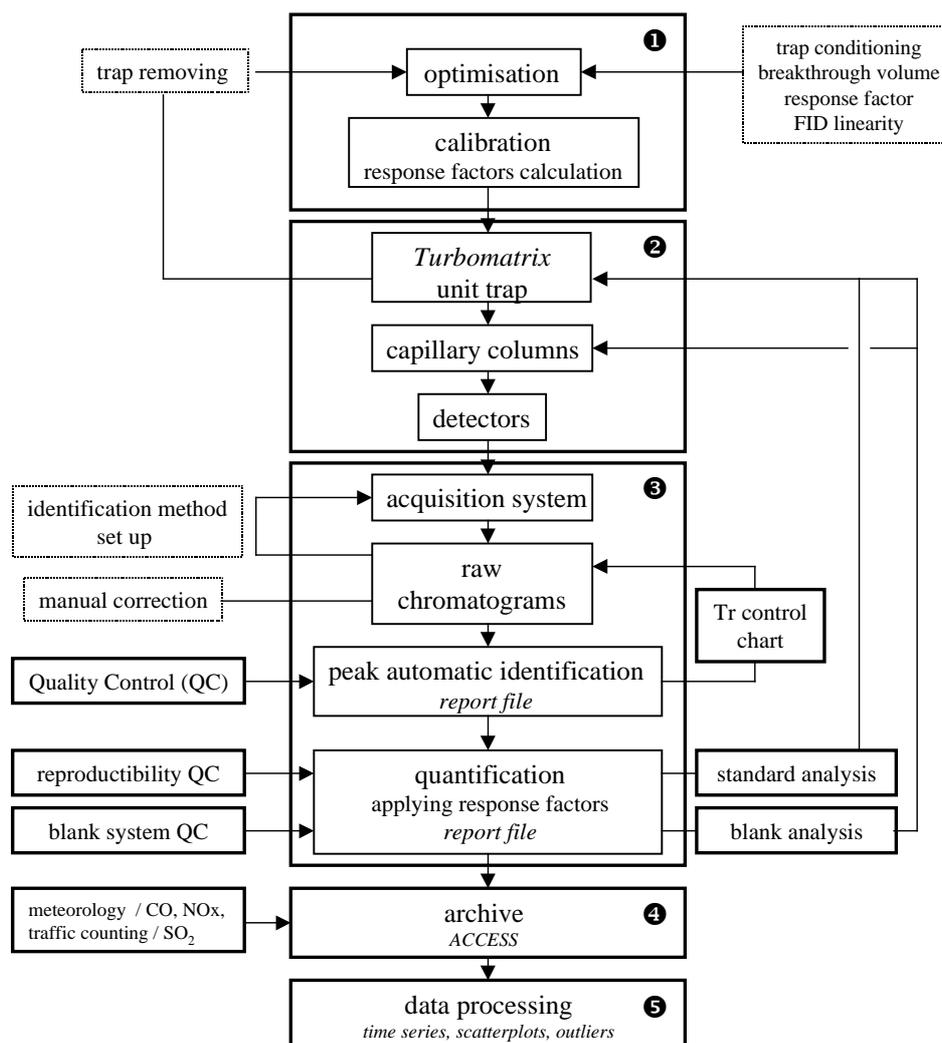


Figure 6 :The different steps of the VOC monitoring system

## 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<sup>19</sup>. 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<sup>24</sup>. 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<sup>19</sup> 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 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**

compounds	LIBERTE						FIVES					
	Winter			Summer			Winter			Summer		
	slope	R <sup>2</sup>	descriptor	slope	R <sup>2</sup>	descriptor	slope	R <sup>2</sup>	descriptor	slope	R <sup>2</sup>	descriptor
ethane	0.452	0.49	diffuse <sup>a</sup>	0.357	0.67	diffuse	1.875	0.75	diffuse	2.951	0.53	satellite
ethylene	1.519	0.98	uniform <sup>b</sup>	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 <sup>c</sup>	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

<sup>a</sup>diffuse refers to the very large number of data which are well removed from the main family of points

<sup>b</sup>uniform indicates a narrow distribution of the family of points and an excellent correlation

<sup>c</sup>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<sup>17</sup> 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<sup>25</sup>. 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<sup>26</sup> corroborates Derwent's conclusions<sup>19</sup>.

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<sub>4</sub>-C<sub>9</sub> 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<sup>23</sup>, 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<sup>2</sup> 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

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<sub>2</sub> to C<sub>9</sub> 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<sup>27</sup>. Clearly, vehicle exhaust emissions and evaporative emissions through petrol or solvent use largely dominate the C<sub>2</sub>-C<sub>9</sub> 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, Gronskel 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 3<sup>rd</sup> International Conference on Air Pollution, Porto Carras, Greece, 217-226*
9. Veillerot M, Locoge N, Galloo J-C and Guillermo R (1998) *Analisis* 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 8<sup>th</sup> International Symposium on Transport and Air Pollution, Graz, Austria, Ed Sturm PJ, 549-559*
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

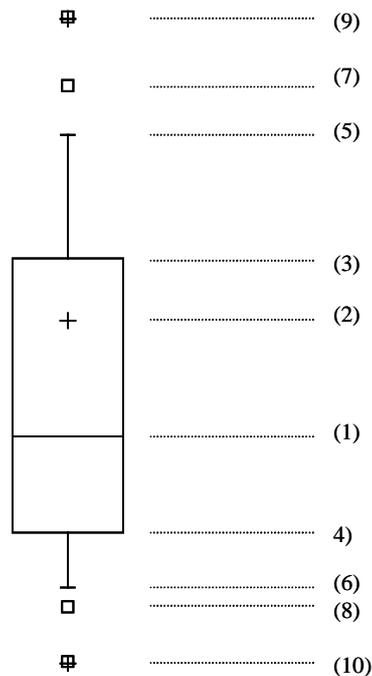
# ANNEXE IV.1

## Données extraites des travaux de Borbon (2002) sur deux sites de l'agglomération lilloise

Composé	Lille				Fives			
	Mai 97 à avril 99			minimum horaire	Juillet 99 à juin 00			minimum horaire
	maximum horaire	médiane	moyenne		maximum horaire	médiane	moyenne	
éthylène	94	4,76	7,83	0,08	45	1,9	2,72	0,1
éthane	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
acétylène	114	2,91	5,13	0,11	30	1,11	1,54	0,09
toluène	198	2,75	5,12	0,07	153	1,19	2,32	0,14
butane	71	2,13	3,07	0,1	23	1,2	1,61	0,15
propane	1582	1,75	2,48	0,07	20	1,37	1,8	0,04
benzène	44,2	1,46	2,43	0,03	13	0,61	0,78	0,05
m+p xylène	67	1,4	2,56	0,02	15	0,5	0,71	0,03
propène	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	7,14	0,39	0,54	0,05
o-xylène	16	0,55	0,99	0,01	5,45	0,18	0,25	0,01
éthylbenzène	13	0,47	0,81	0,02	5,31	0,19	0,26	0,02
1,2,4-triméthylbenzène	10	0,43	0,78	0,01	4,88	0,14	0,2	0,01
1-butène	9,61	0,35	0,61	0,01	3,12	0,14	0,19	0,02
T2-butène	10	0,33	0,59	0,02	2,88	0,34	0,37	0,09
hexane	51	0,32	0,5	0,01	2,75	0,15	0,23	0,01
C2-butène	7,33	0,24	0,43	0,01	1,97	0,13	0,16	0,03
heptane	8,04	0,22	0,4	0,01	3,21	0,09	0,14	0,01
1,3-butadiène	5,77	0,21	0,4	0,01	2,51	0,07	0,11	0,01
1,2,3-triméthylbenzène	5,95	0,16	0,24	0,01	1,75	0,06	0,09	0,01
T2-pentène	14	0,15	0,32	0,01	1,26	0,03	0,05	0,01
1,3,5-triméthylbenzène	7,11	0,15	0,27	0,01	1,49	0,05	0,07	0,01
isoprène	4,36	0,1	0,19	0,01	1,11	0,03	0,05	0,01
isooctane	3,59	0,08	0,13	0,01	1,33	0,05	0,06	0,01
C2-pentène	7,63	0,08	0,16	0,01	0,66	0,02	0,03	0,01
octane	2,09	0,07	0,13	0,01	0,8	0,04	0,05	0,01
1-pentène	5,98	0,07	0,15	0,01	0,68	0,02	0,03	0,01
1-hexène	4,25	0,07	0,11	0,01	0,82	0,12	0,12	0,01
2,2-diméthylbutane					8,48	0,25	0,37	0,02
2,3-diméthylbutane					1,55	0,06	0,09	0,01
2-méthylpentane					3,91	0,18	0,24	0,02
3-méthylpentane					1,77	0,12	0,15	0,01
3-éthyltoluène					2,74	0,09	0,12	0,01
4-éthyltoluène					1,34	0,05	0,08	0,01
propylbenzène					0,91	0,04	0,05	0,01

## ANNEXE IV.2

### Diagrammes en boîtes à moustaches



(1) : la médiane est représentée par le segment tracé à l'intérieur de la boîte.

(2) : la moyenne arithmétique est représentée par la croix, le plus souvent à l'intérieur de la boîte.

(3) et (4) : les extrémités inférieures et supérieures de la boîte représentent respectivement les 25<sup>ème</sup> et 75<sup>ème</sup> percentile (P25 et P75).

(5) : la moustache supérieure, elle part du percentile 75 va jusqu'à la valeur la plus faible contenue dans une gamme de 1,5 interquartile ( $P75+1,5\times(P75-P25)$ )

(6) : la moustache inférieure, elle part du percentile 25 va jusqu'à la valeur la plus élevée contenue dans une gamme de 1,5 interquartile ( $P25-1,5\times(P75-P25)$ )

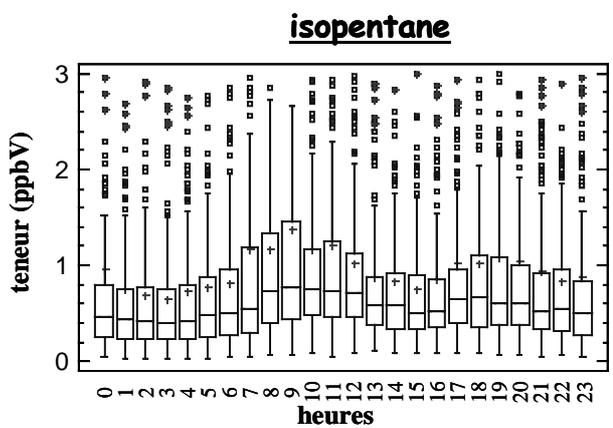
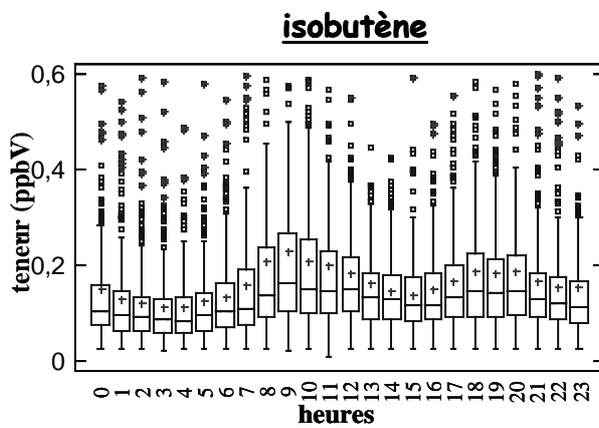
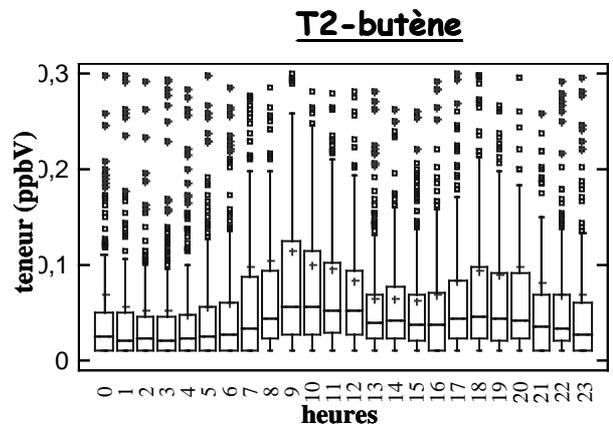
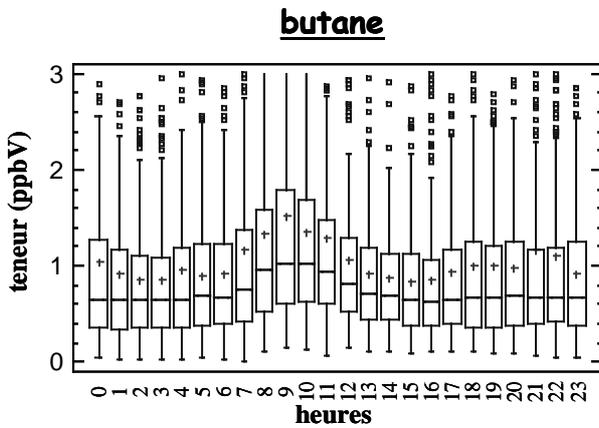
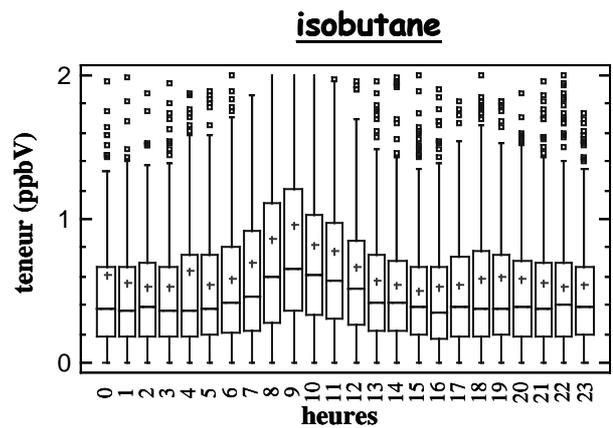
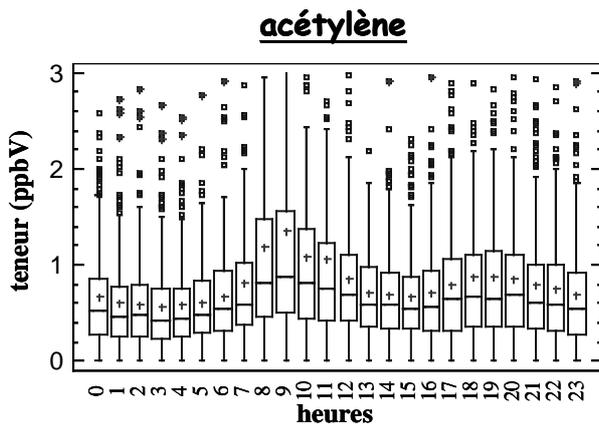
(7) et (8) : "outliers" représentés par des carrés vides, ce sont respectivement les valeurs supérieures à  $P75+1,5\times(P75-P25)$  et inférieures à  $P25-1,5\times(P75-P25)$ .

(9) et (10) : "outliers lointains", représentés par un carré avec une croix à l'intérieur, ce sont respectivement les valeurs supérieures à  $P75+3\times(P75-P25)$  et inférieures à  $P25-3\times(P75-P25)$ .

# ANNEXE IV.3

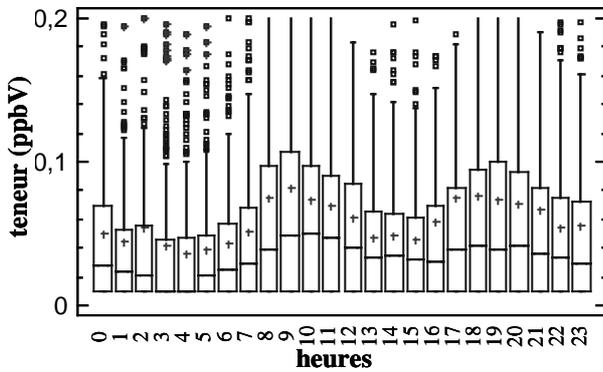
## Evolution journalière des teneurs en COV

Groupe illustré par le benzène et l'acétylène : hausse des teneurs entre 8h-9h et 18-20h

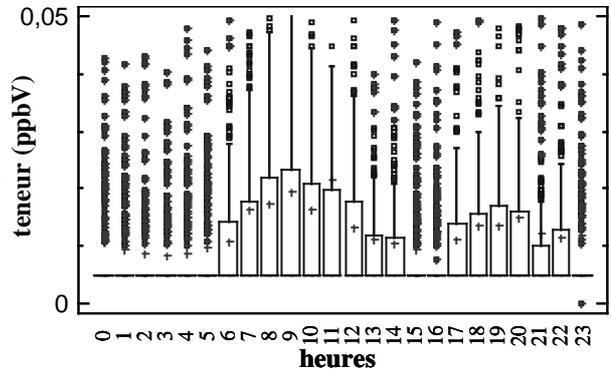


**Groupe illustré par le benzène et l'acétylène : hausse des teneurs entre 8h-9h et 18-20h (suite)**

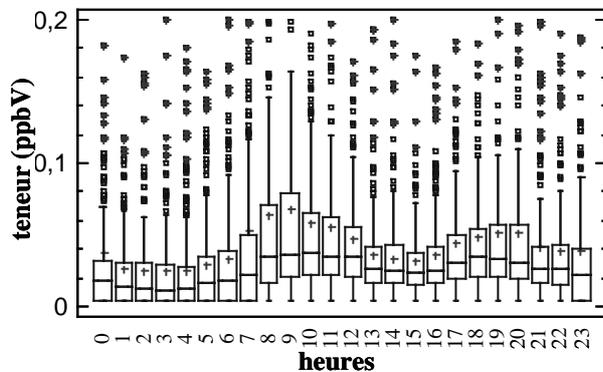
**1,3-butadiène**



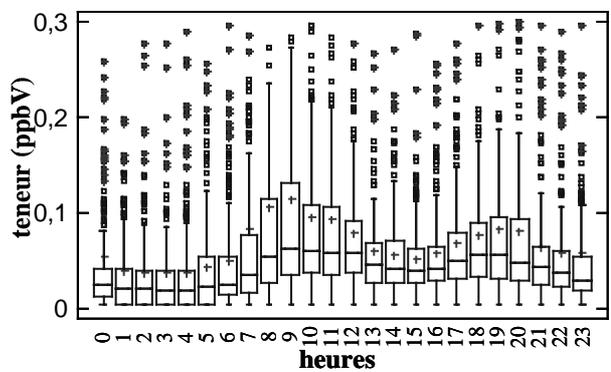
**3-méthyl-1-butène**



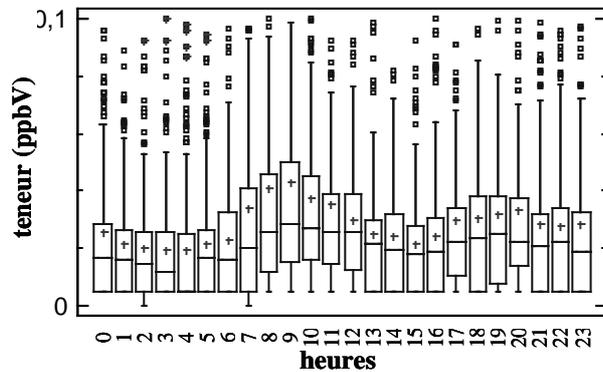
**T2-pentène**



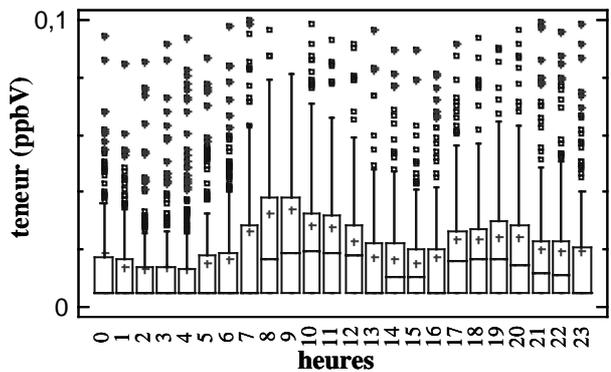
**2-méthyl-1-butène**



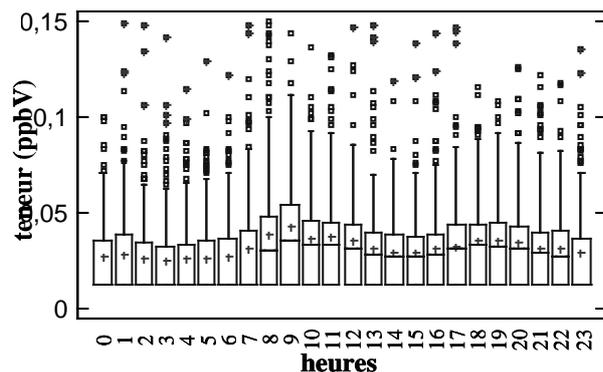
**1-pentène**



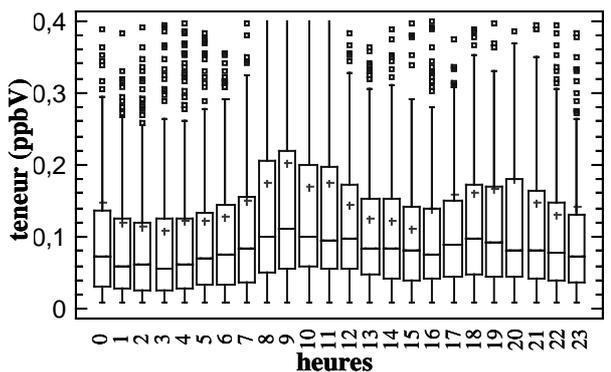
**C2-pentène**



**cyclopentène**

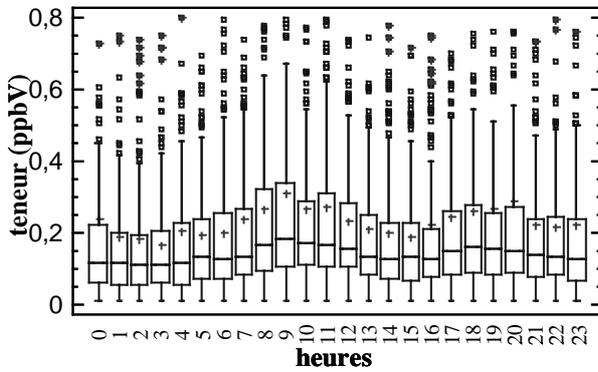


**2,3-diméthylbutane**

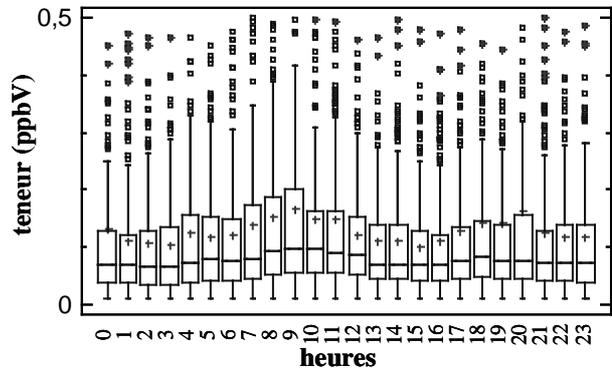


**Groupe illustré par le benzène et l'acétylène : hausse des teneurs entre 8h-9h et 18-20h (suite)**

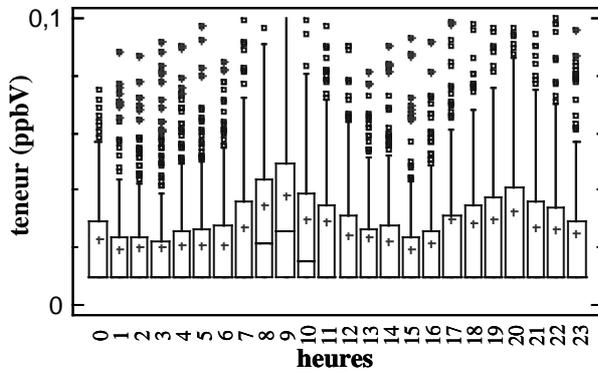
**2-méthyl-pentane**



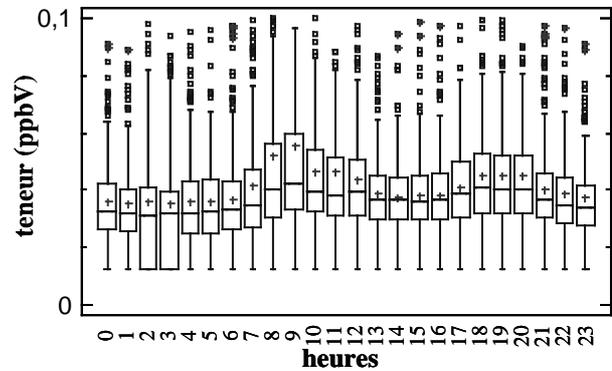
**3-méthylpentane**



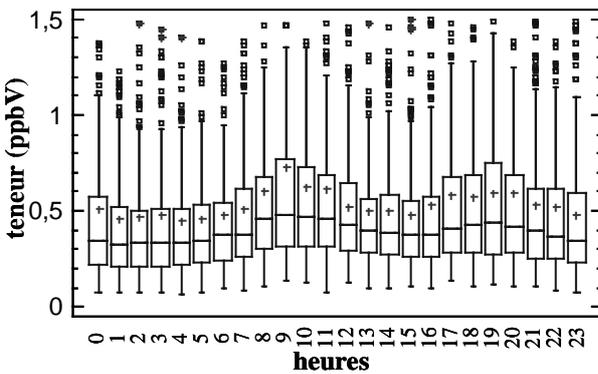
**1-hexène**



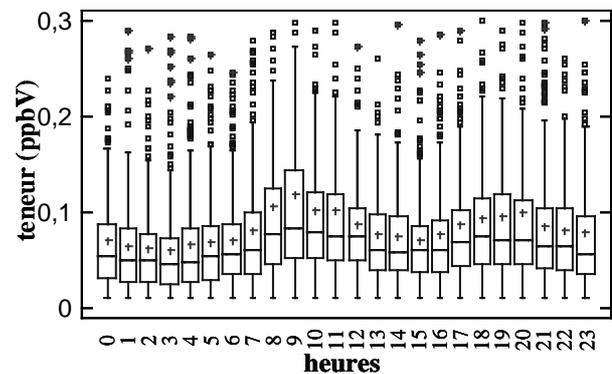
**méthylcyclopentène**



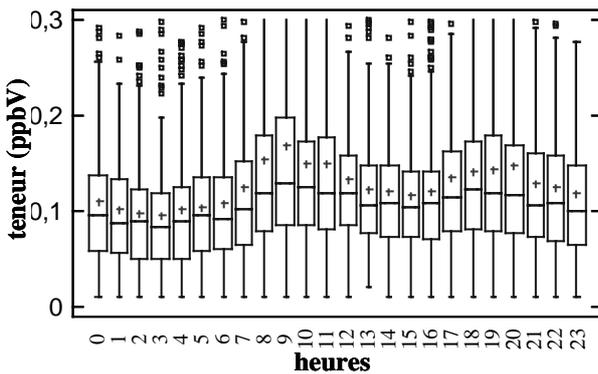
**benzène**



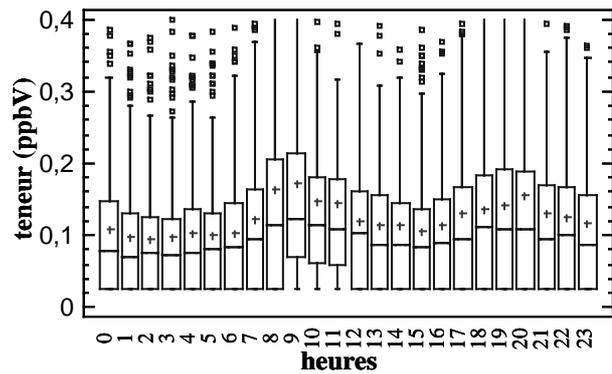
**2-méthylhexane**



**3-méthylhexane**

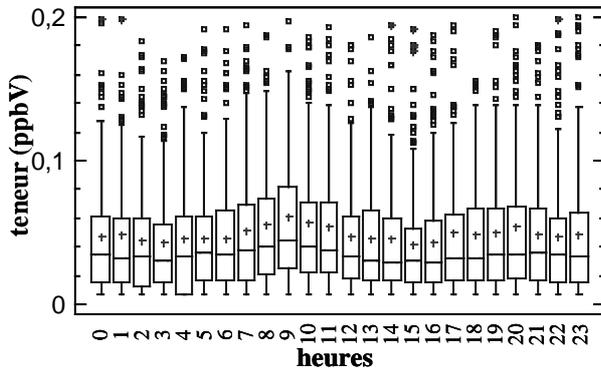


**trichloroéthylène**

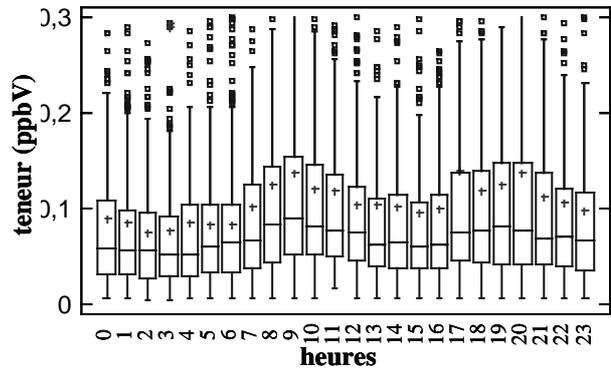


**Groupe illustré par le benzène et l'acétylène : hausse des teneurs entre 8h-9h et 18-20h (suite)**

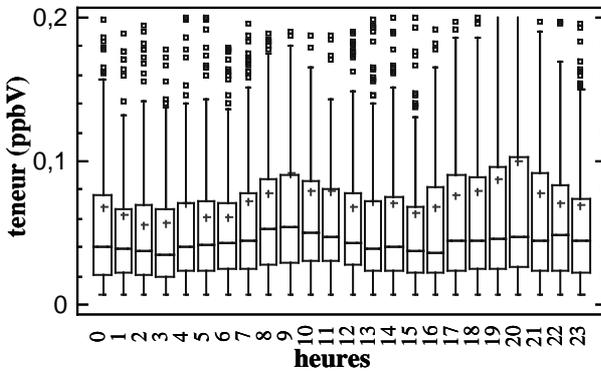
**isooctane**



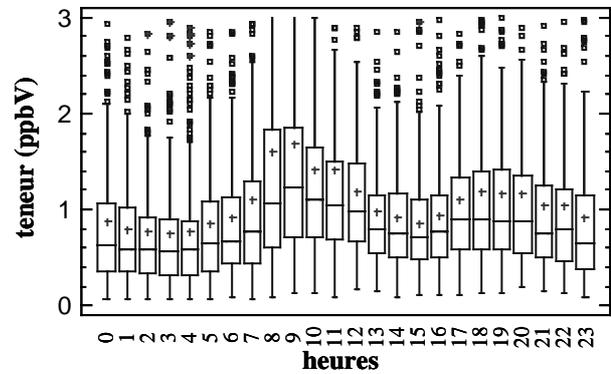
**heptane**



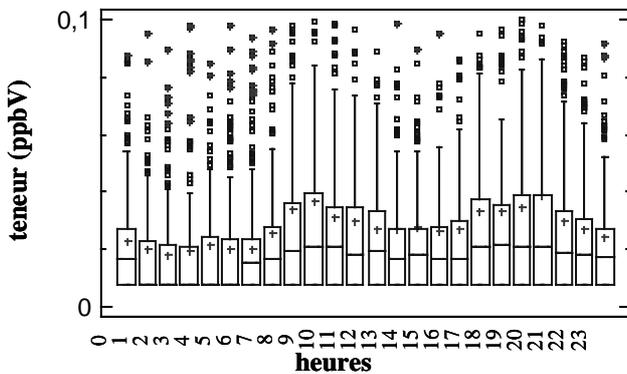
**méthylcyclohexane**



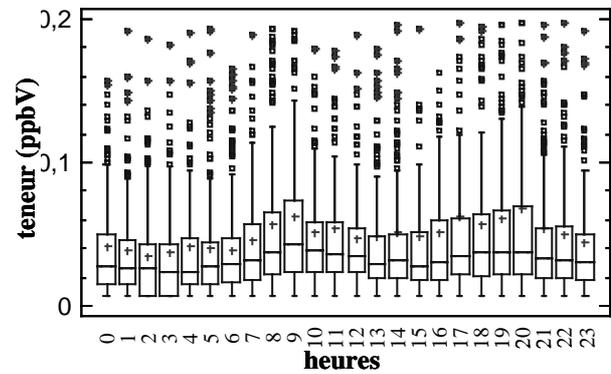
**toluène**



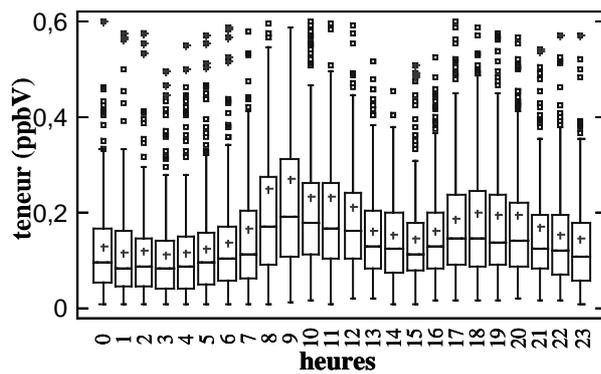
**2-méthylheptane**



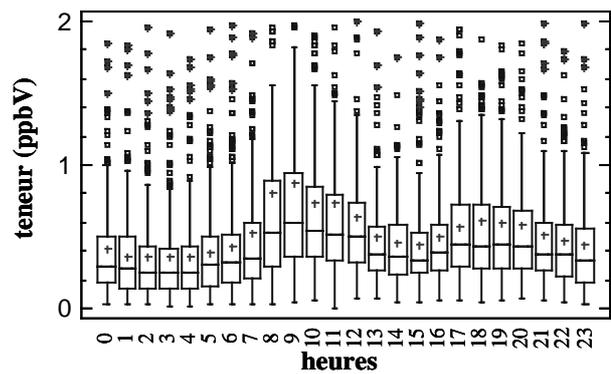
**octane**



**éthylbenzène**

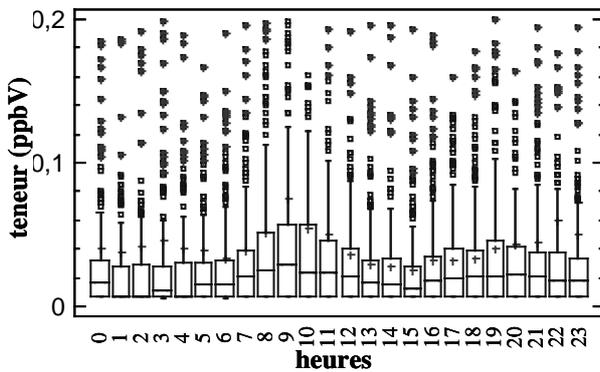


**m+p-xylène**

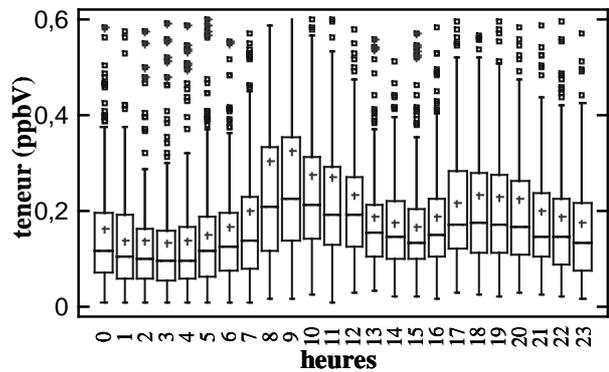


**Groupe illustré par le benzène et l'acétylène : hausse des teneurs entre 8h-9h et 18-20h (suite et fin)**

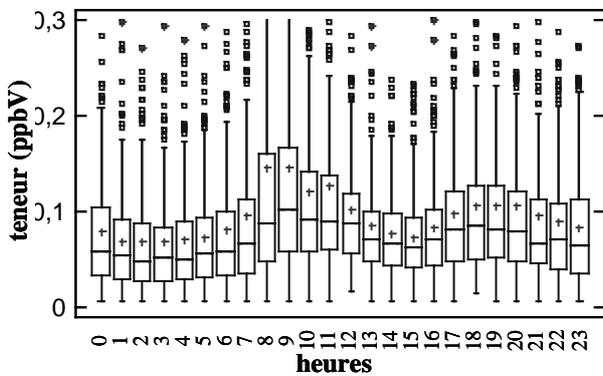
**styrène**



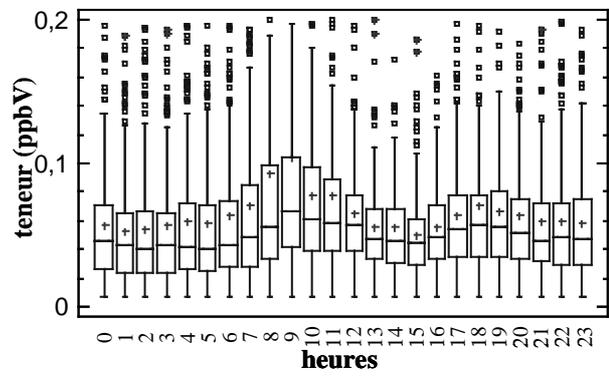
**o-xylène**



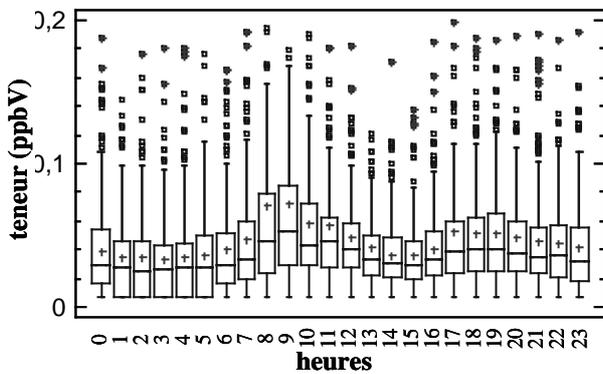
**1,3-éthyltoluène**



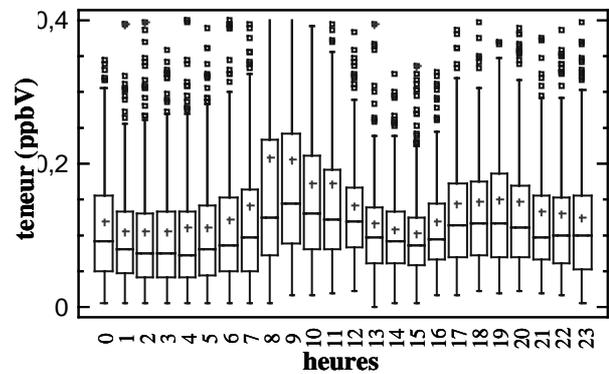
**1,4-éthyltoluène**



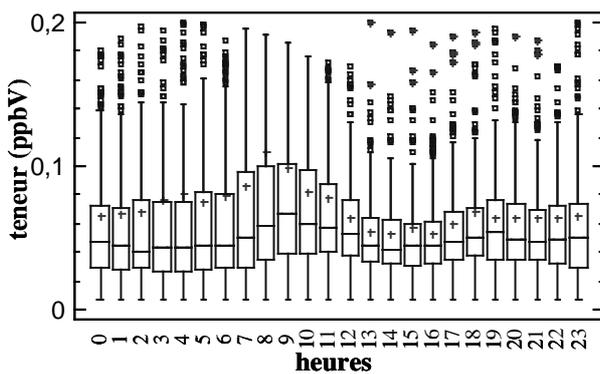
**1,3,5-triméthylbenzène**



**1,2,4-triméthylbenzène**

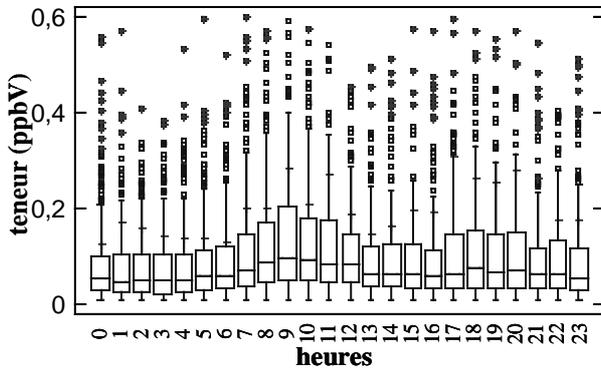


**1,2,3-triméthylbenzène**

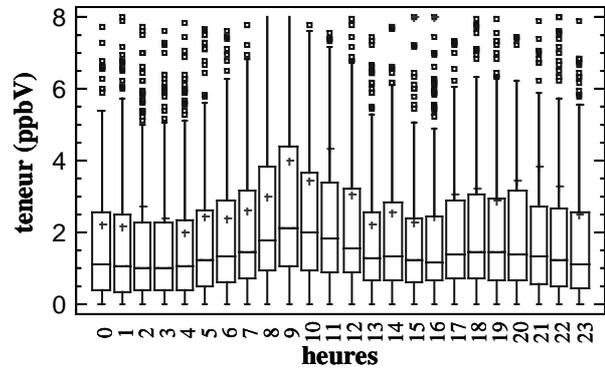


**Sous-groupe (du groupe benzène) illustré par le 1-butène et le 2,2-diméthylbutane : fort écart entre la moyenne et la médiane**

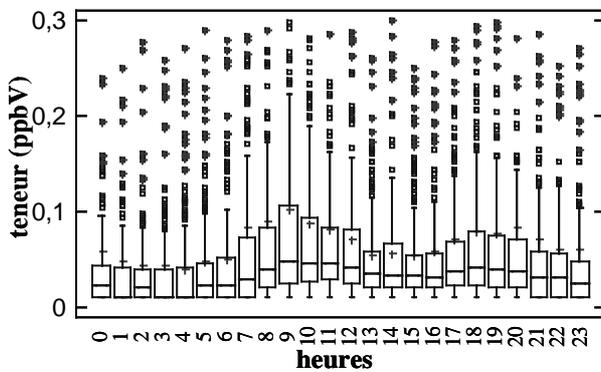
**1-butène**



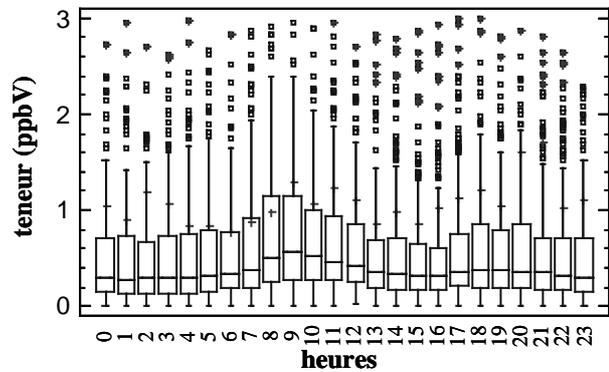
**éthylène**



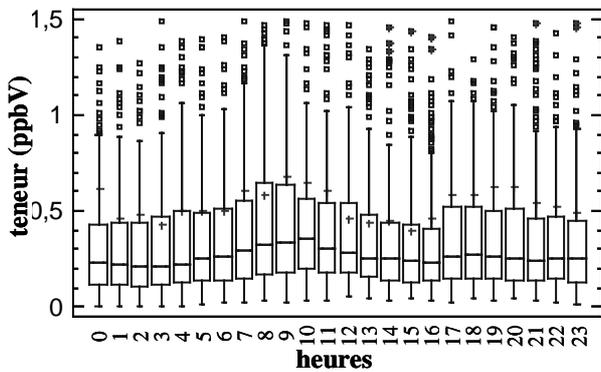
**C2-butène**



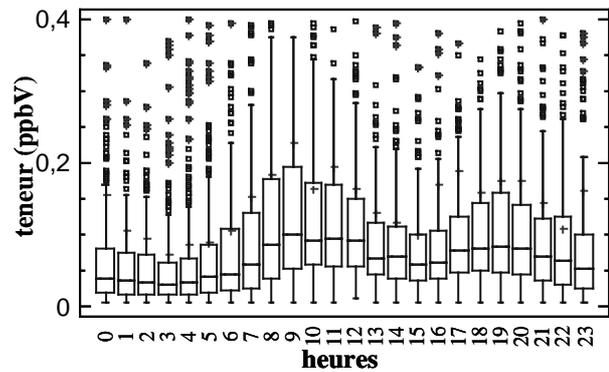
**propène**



**pentane**

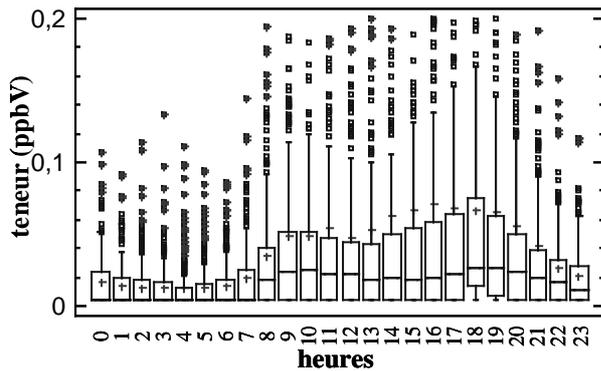


**2,2-diméthylbutane**

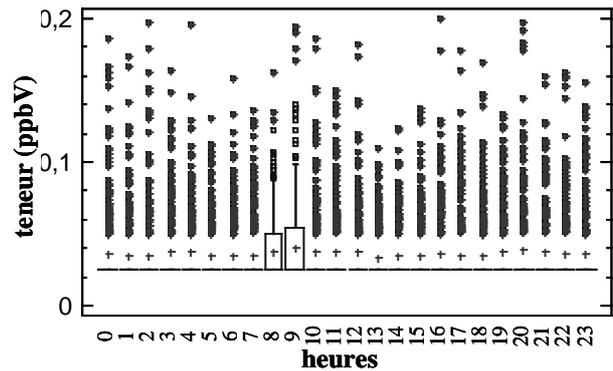


**Autres**

**isoprène**

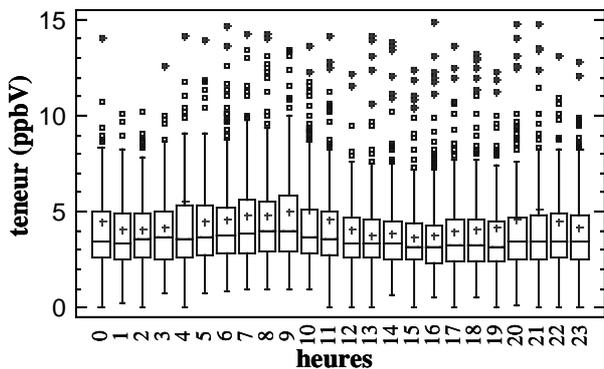


**tétrachloroéthylène**

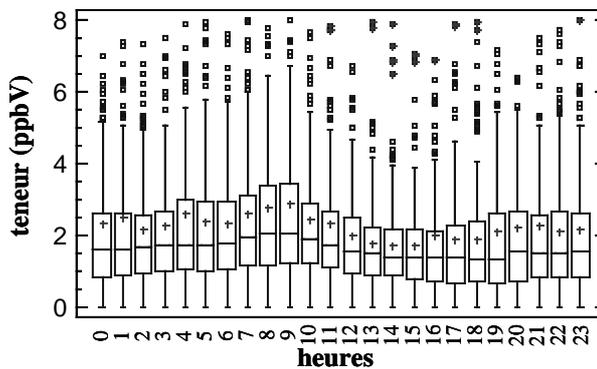


**Groupe illustré par l'éthane et le propane : aucune variation journalière**

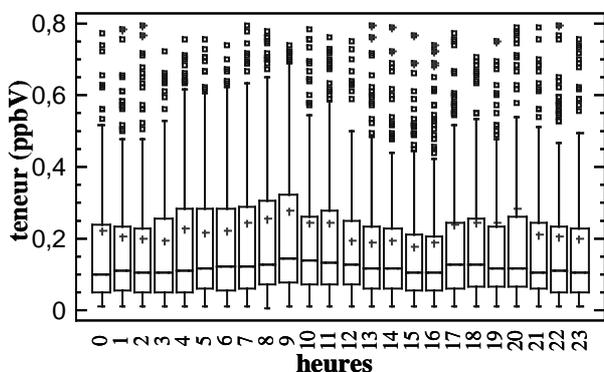
**éthane**



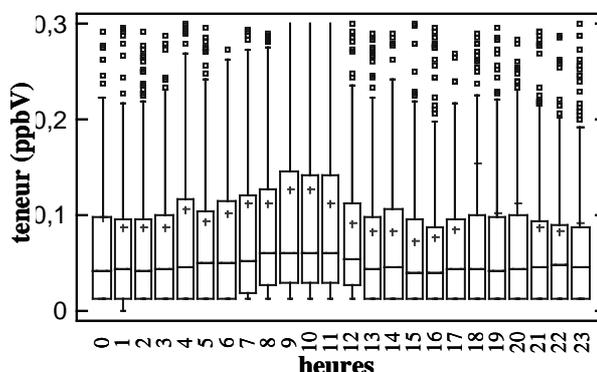
**propane**



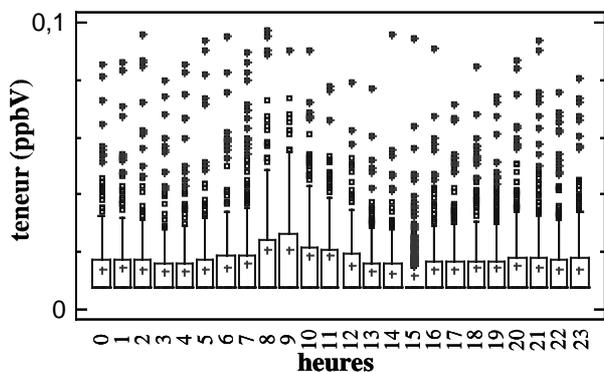
**hexane**



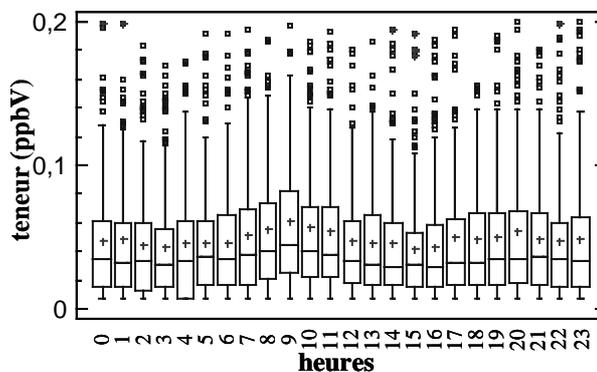
**cyclohexane**



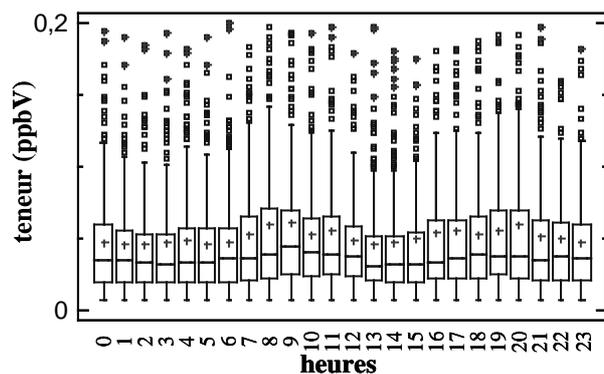
**2,3,4-triméthylpentane**



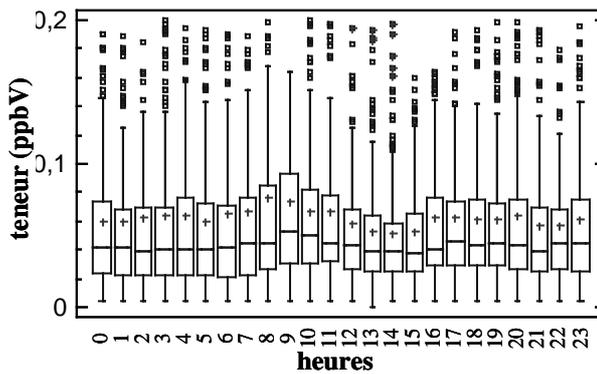
**isooctane**



**nonane**



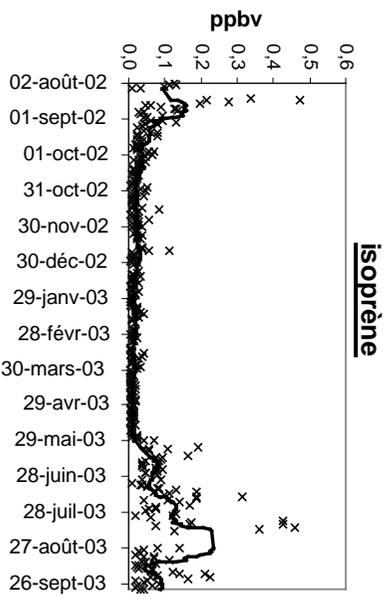
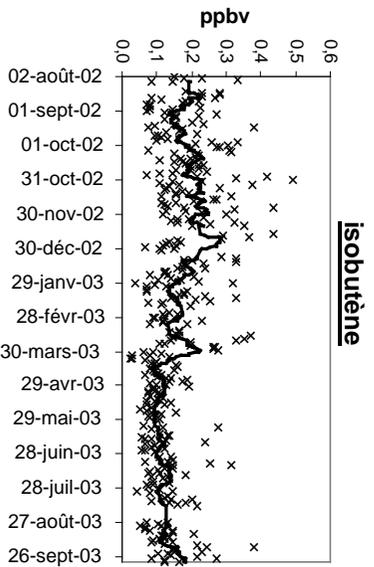
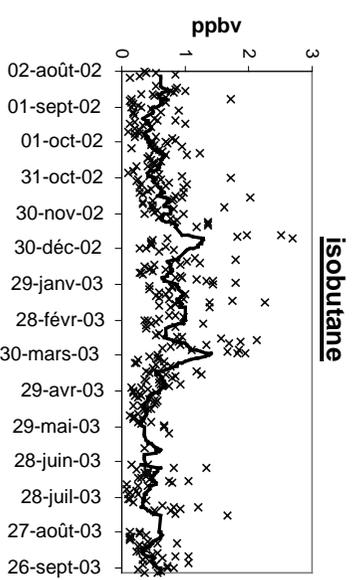
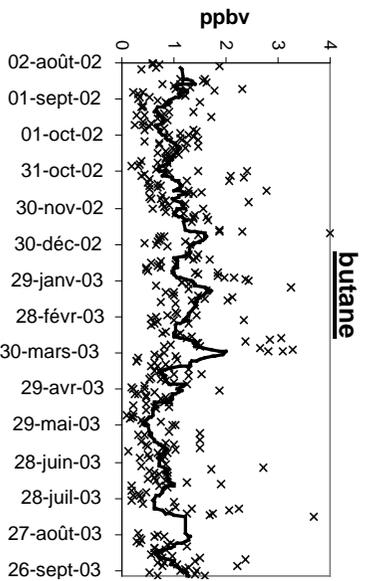
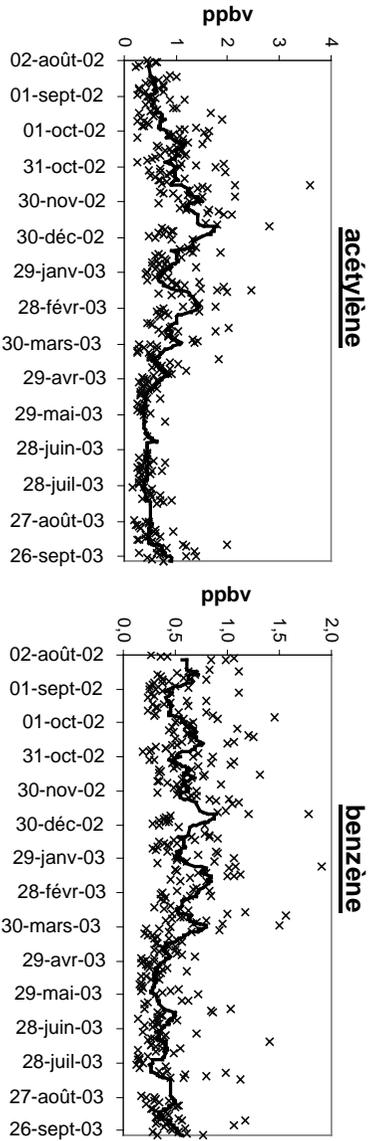
**décane**



# ANNEXE IV.4

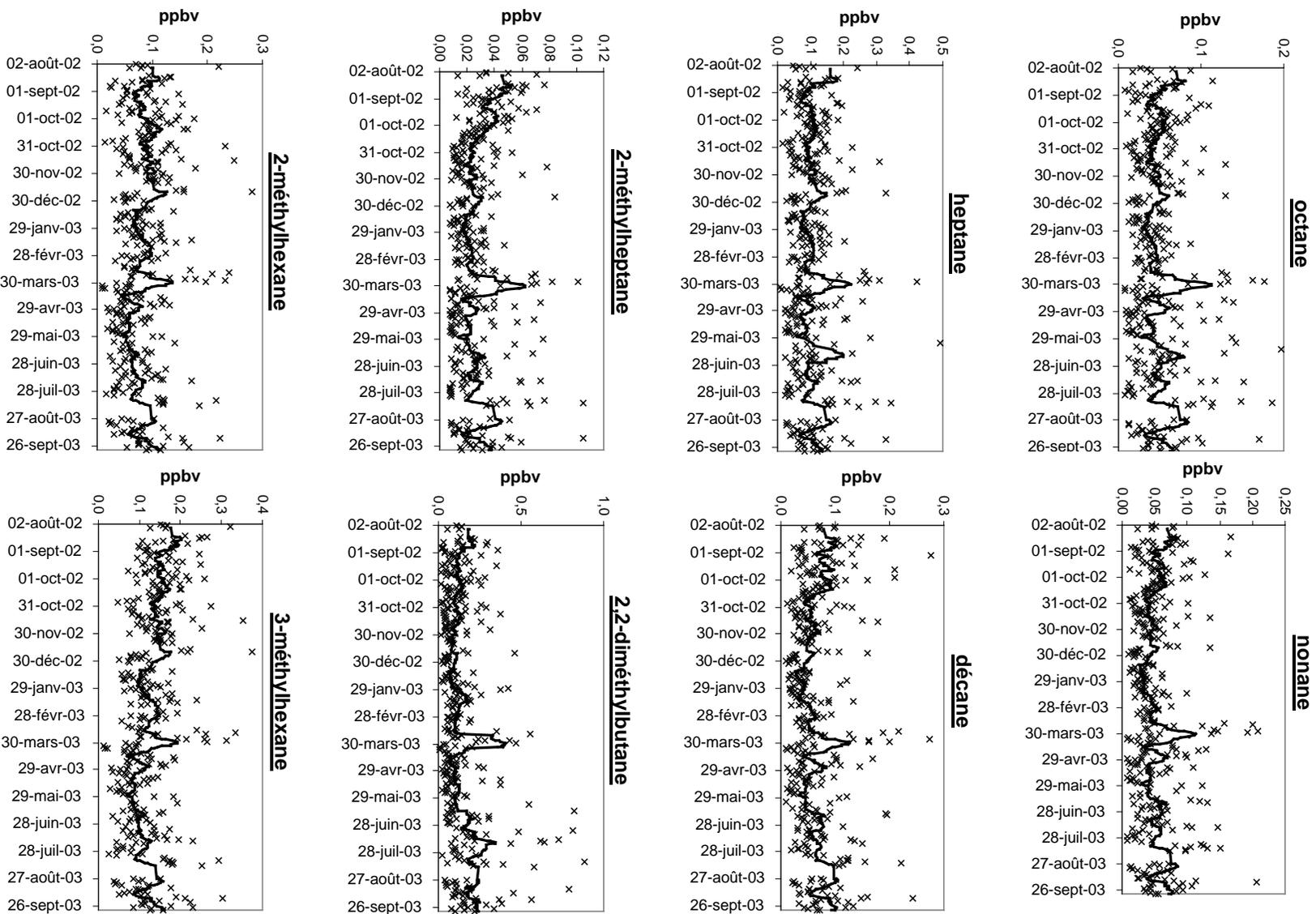
## Evolution saisonnière des teneurs en COV

**Groupe illustré par le benzène et l'acétylène : variation saisonnière avec légère hausse hivernale**

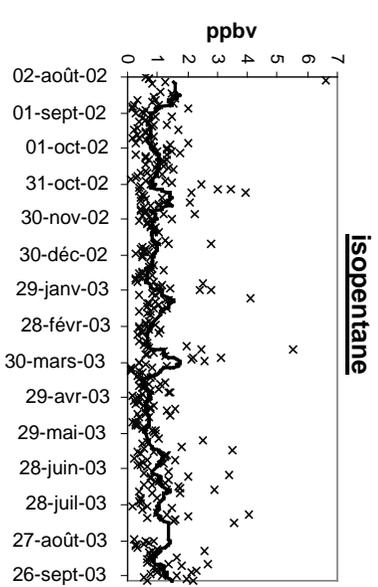
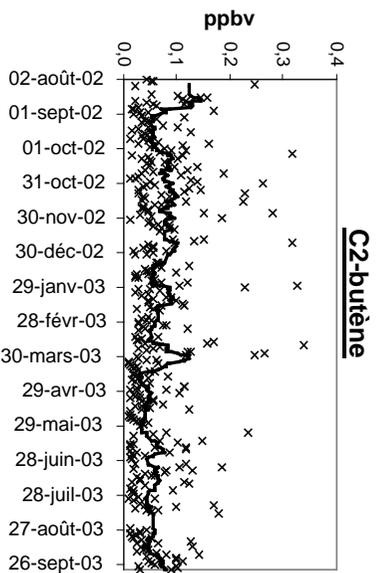
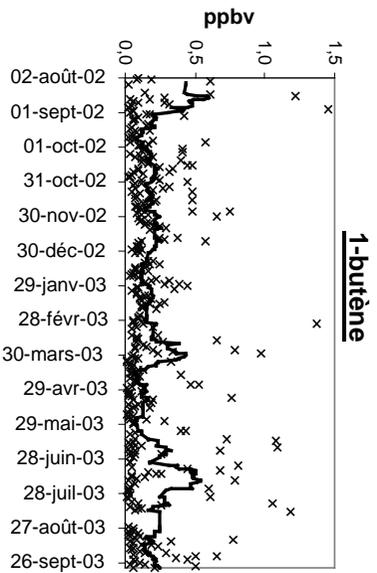
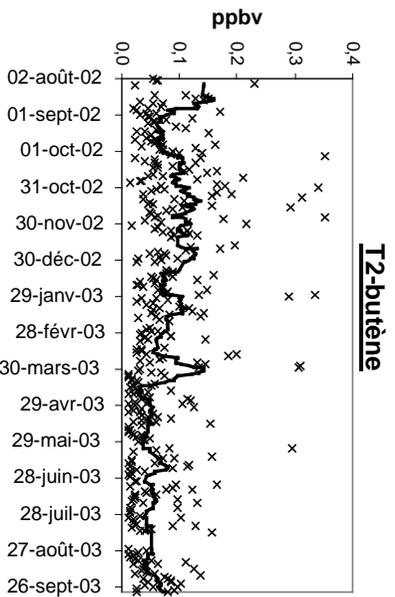
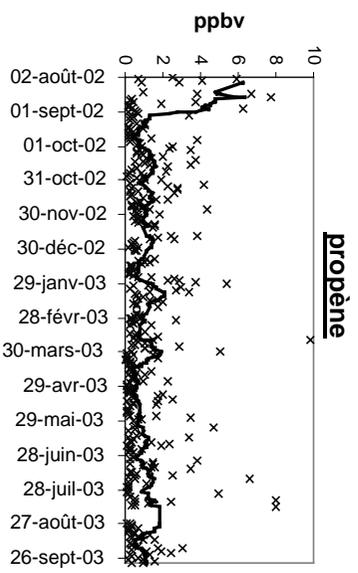
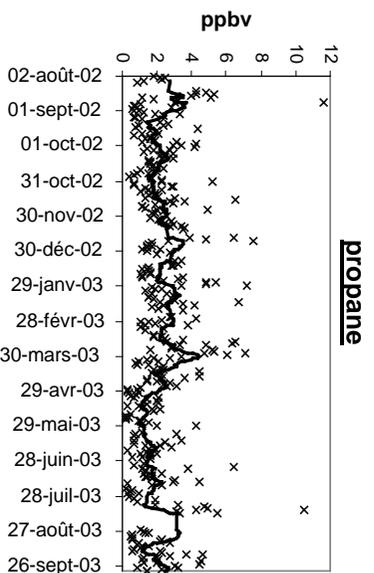
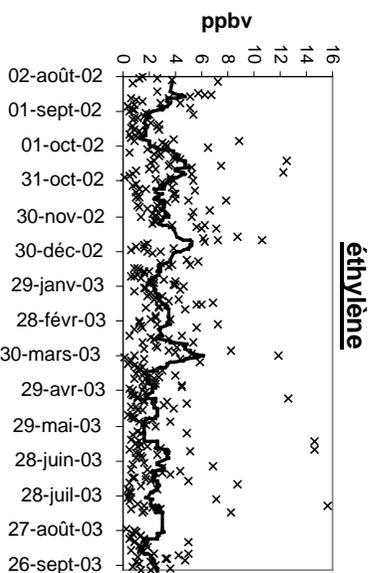
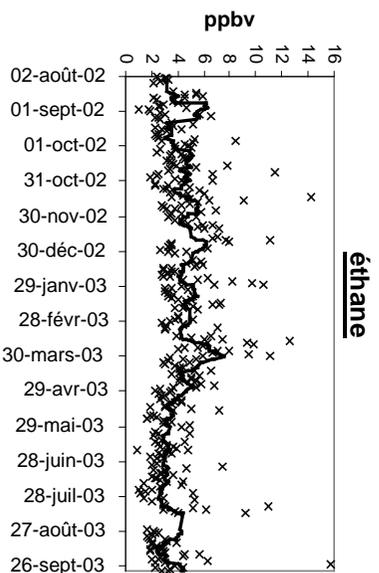


**Cas de l'isoprène :  
variation saisonnière avec  
hausse estivale**

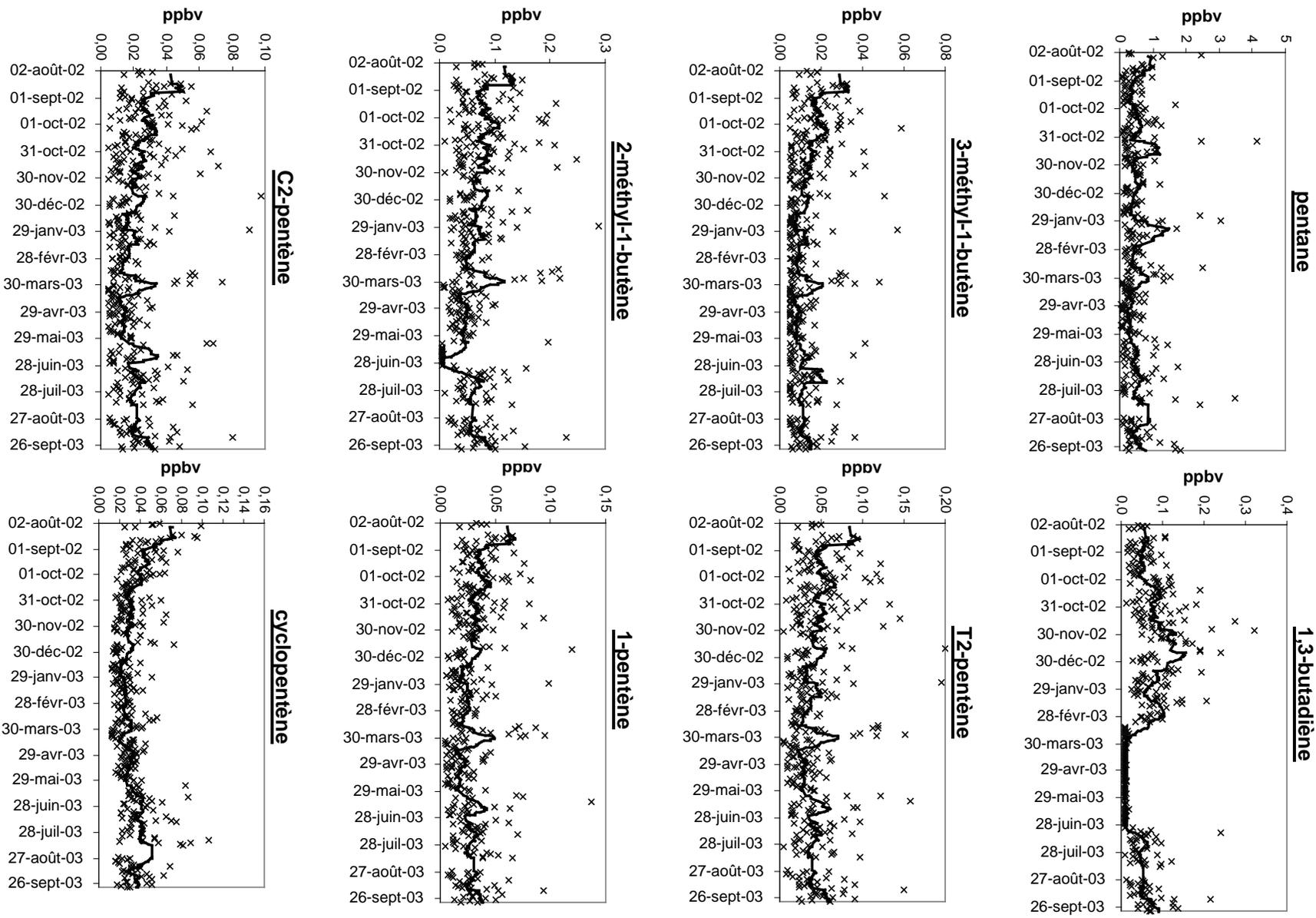
**Les composés ne présentant aucune variation saisonnière : cas des composés ayant hausse des teneurs en mars 2003**



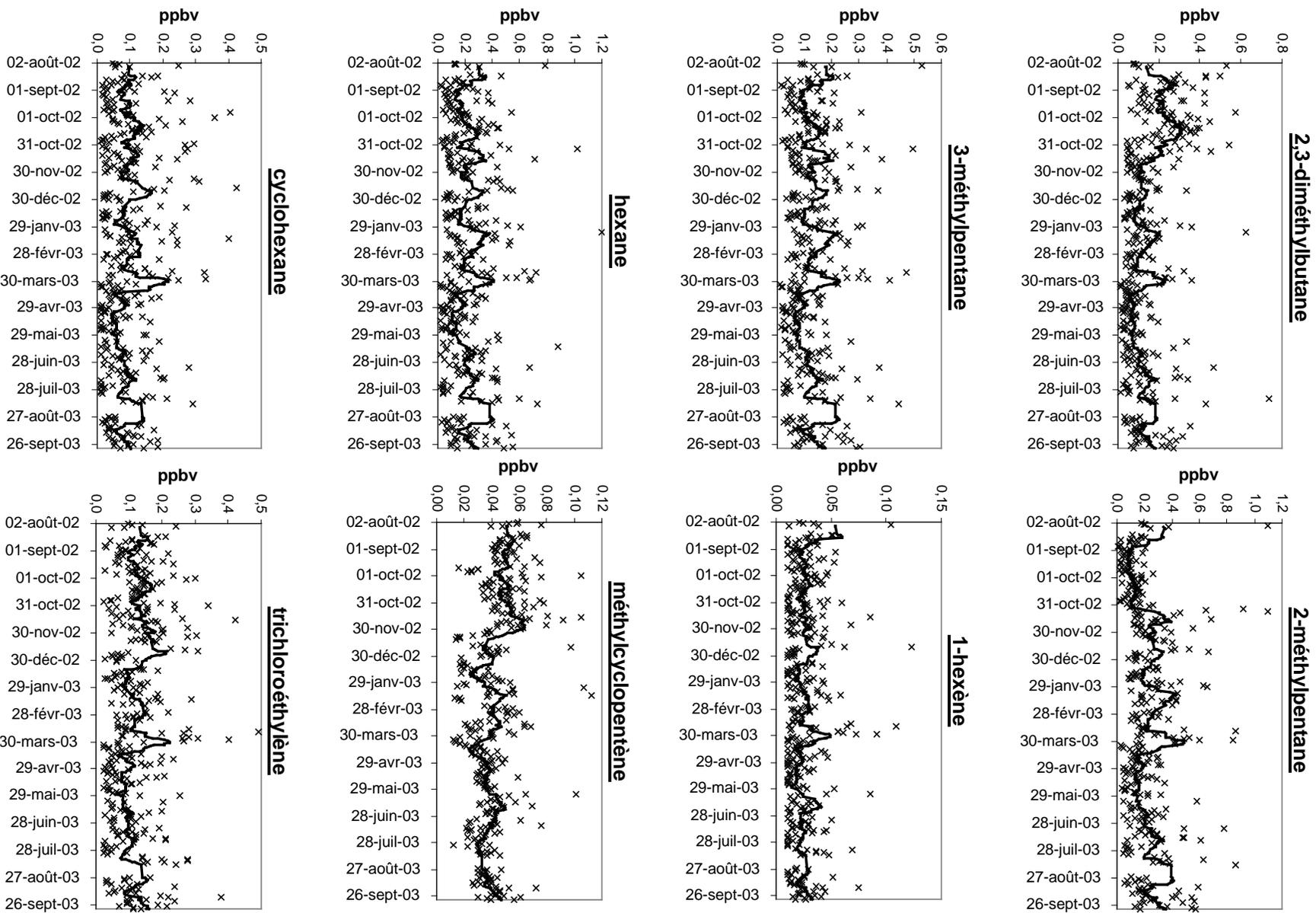
**Les composés ne présentant aucune variation saisonnière : cas des autres composés**



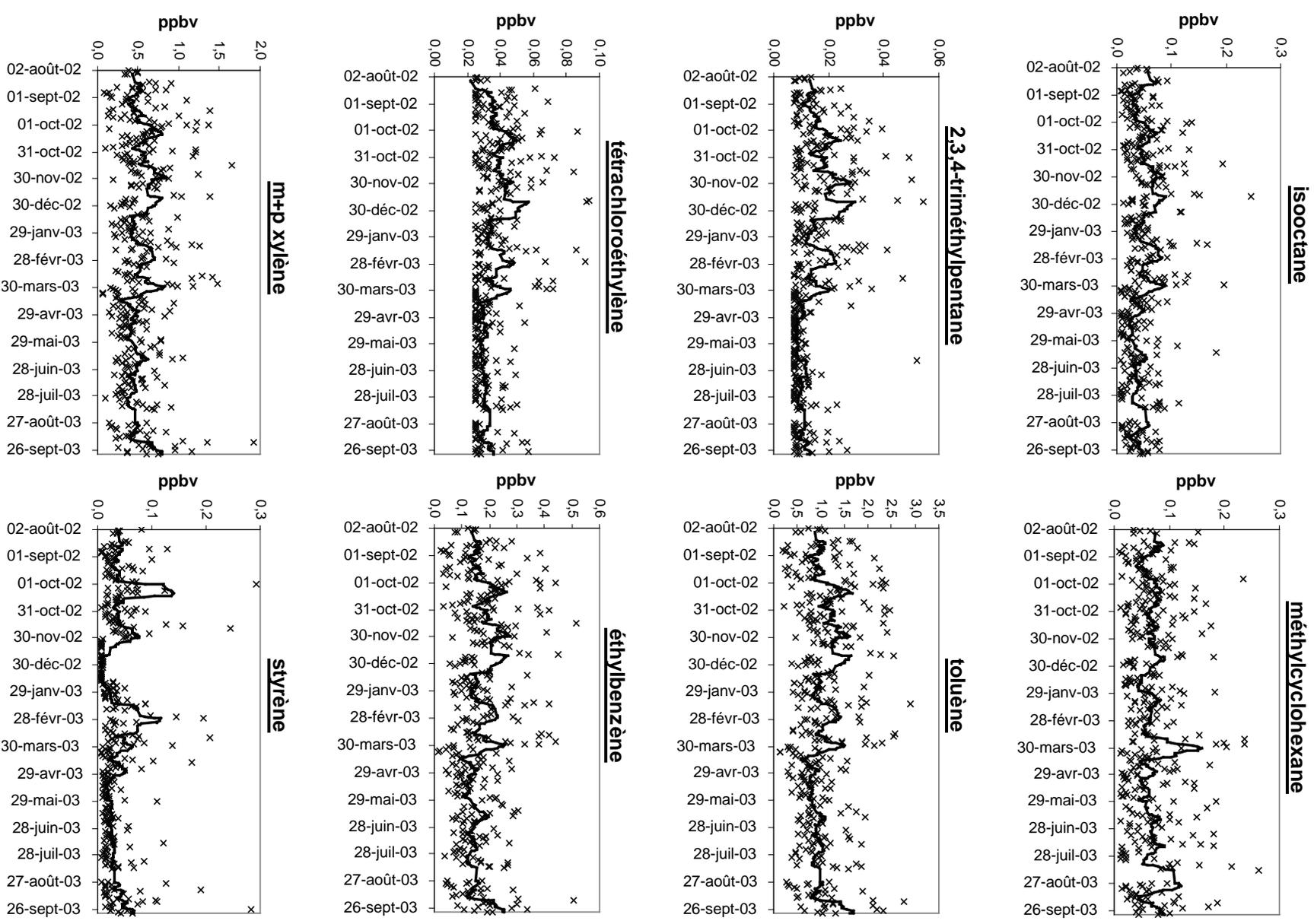
**Les composés ne présentant aucune variation saisonnière : cas des autres composés (suite)**



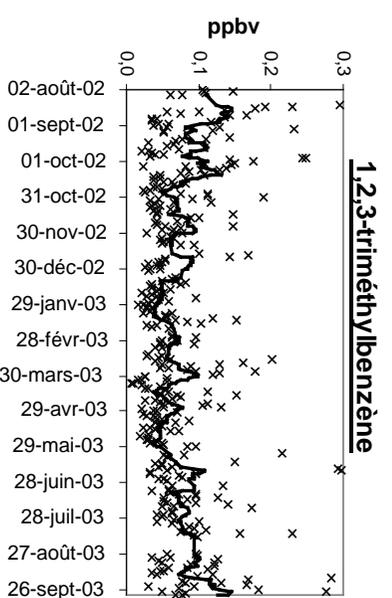
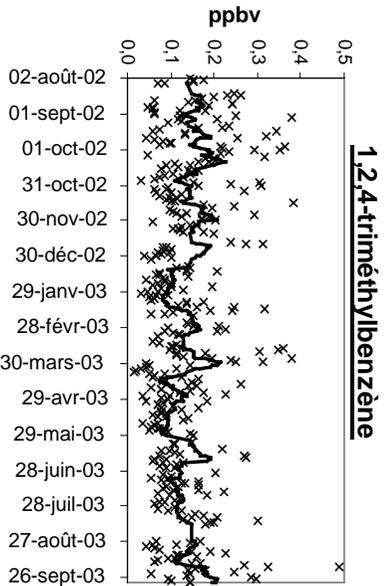
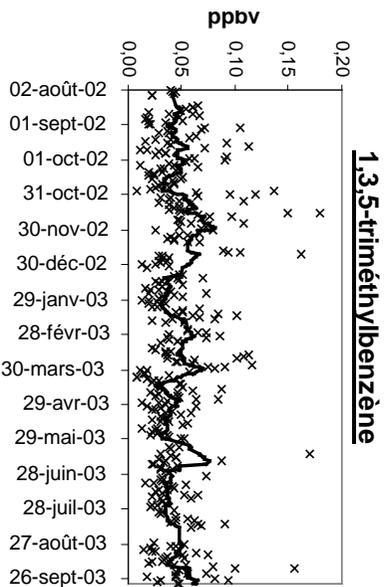
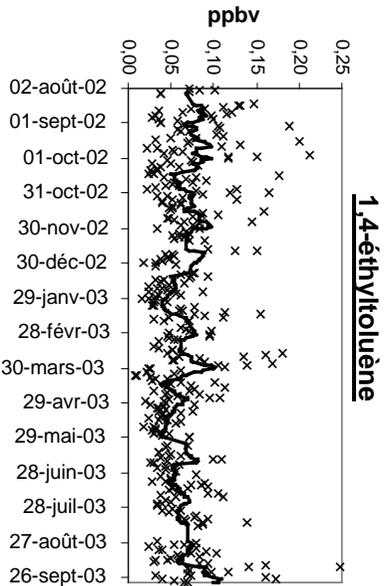
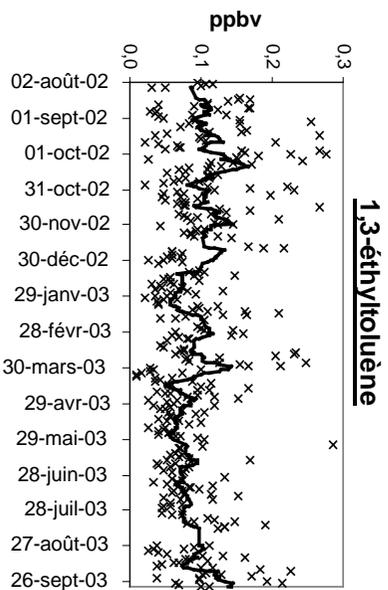
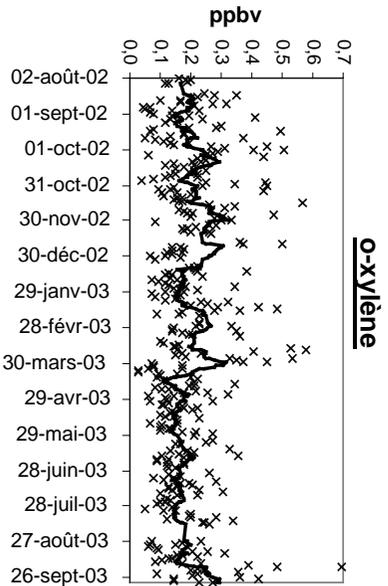
**Les composés ne présentant aucune variation saisonnière : cas des autres composés (suite)**



**Les composés ne présentant aucune variation saisonnière : cas des autres composés (suite)**



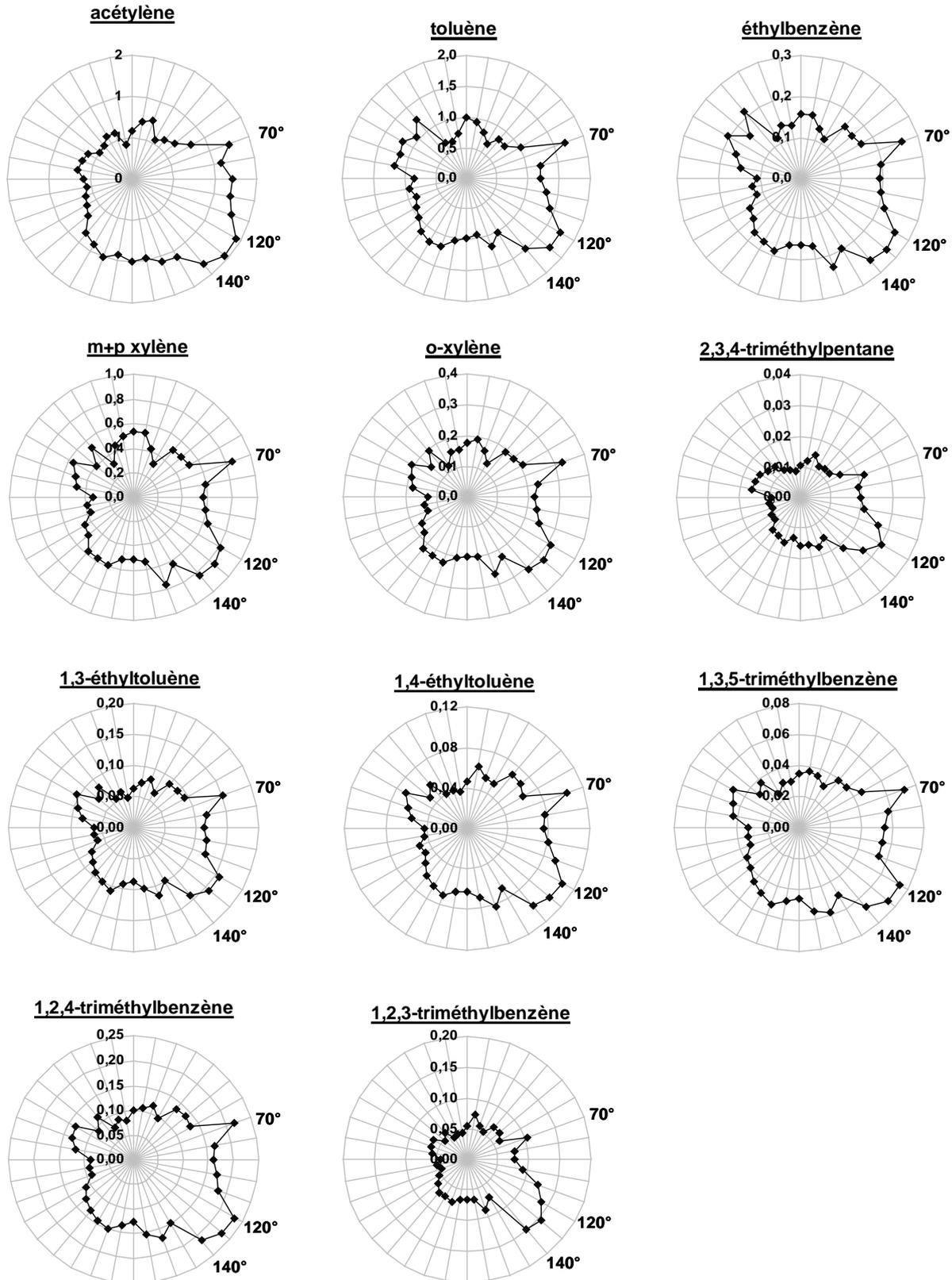
**Les composés ne présentant aucune variation saisonnière : cas des autres composés (suite et fin)**



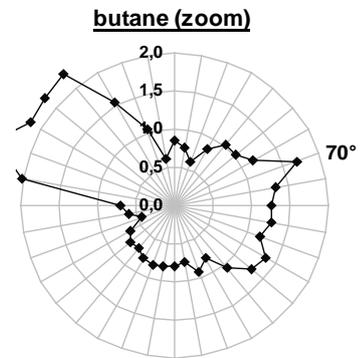
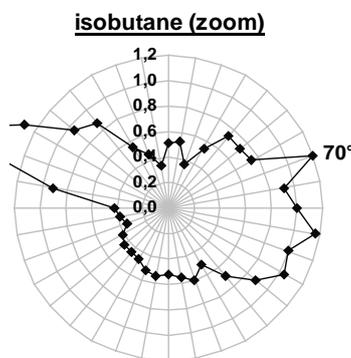
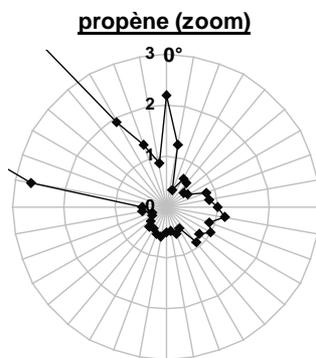
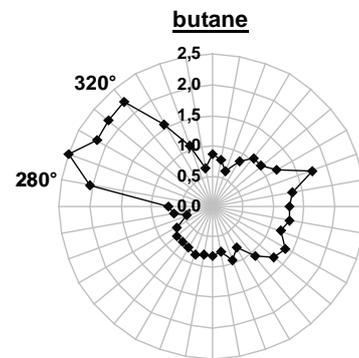
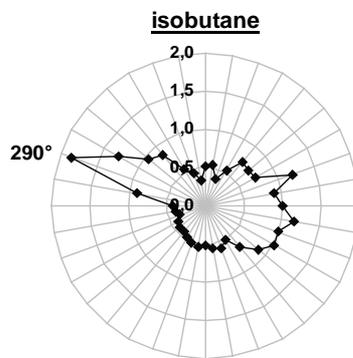
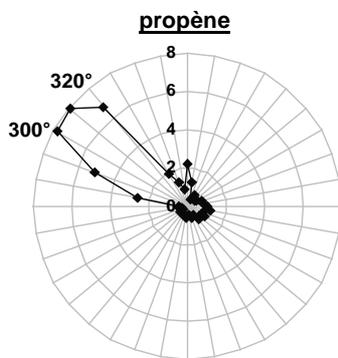
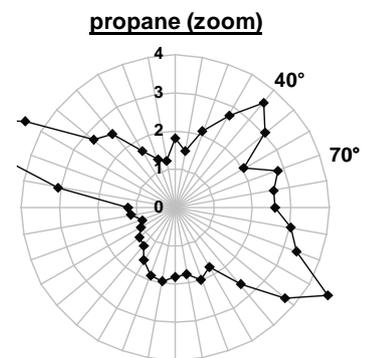
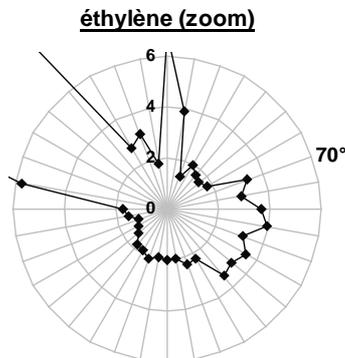
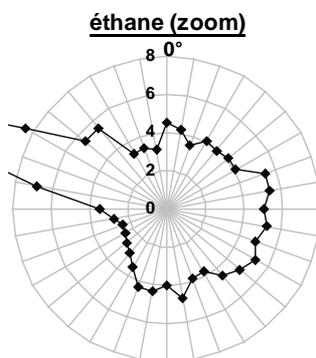
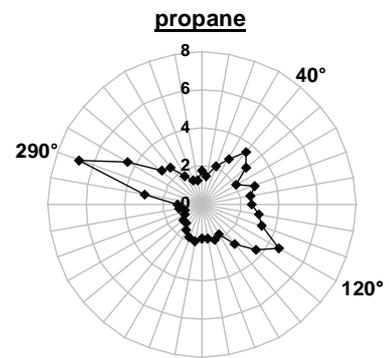
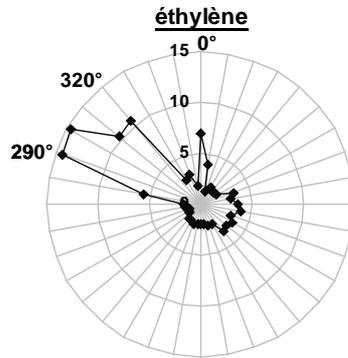
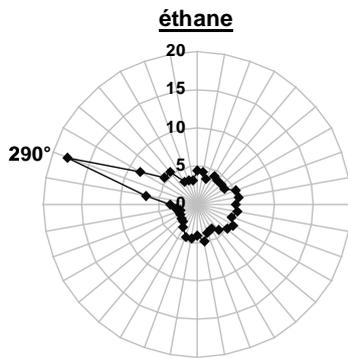
# ANNEXE IV.5

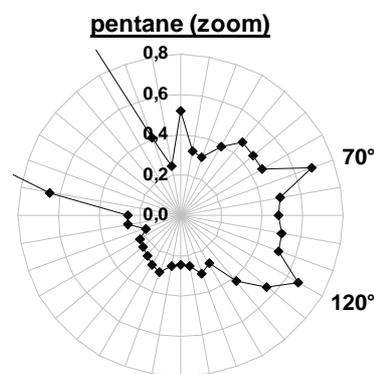
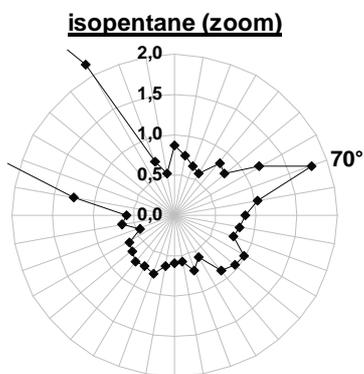
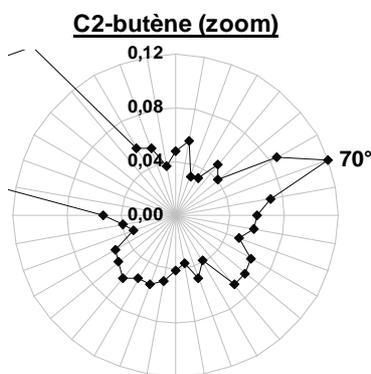
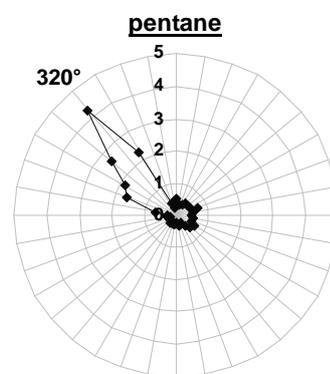
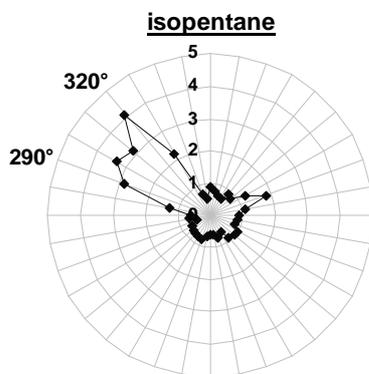
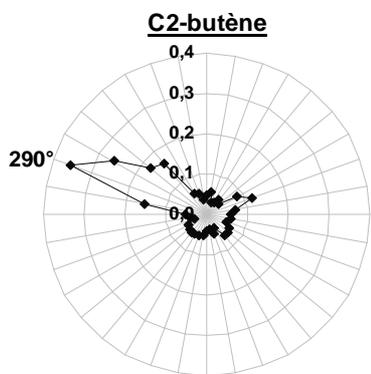
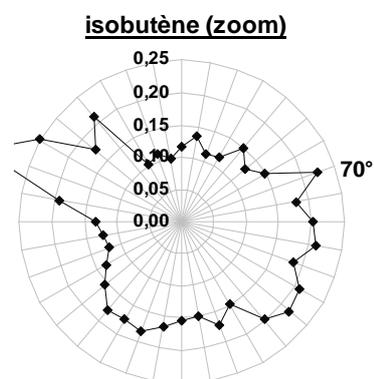
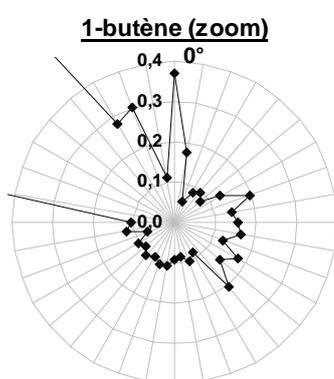
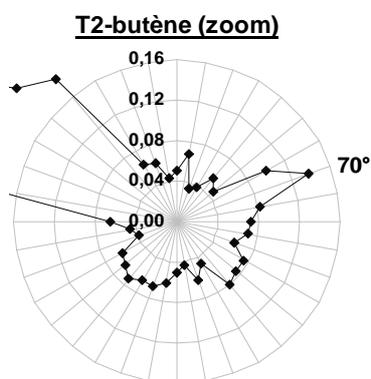
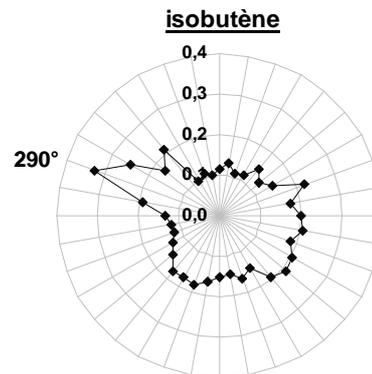
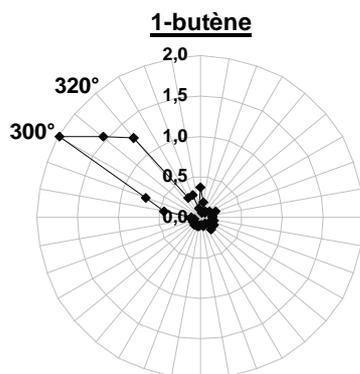
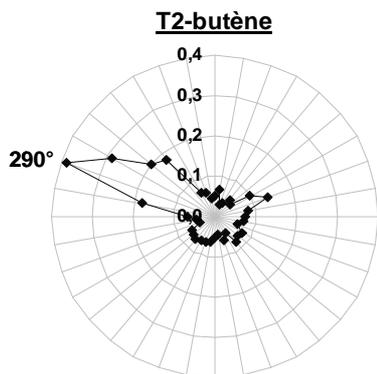
## Evolution des teneurs des COV avec la direction de vent

### Groupe illustré par l'acétylène : rose de pollution uniforme

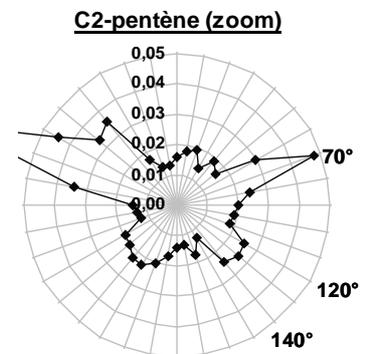
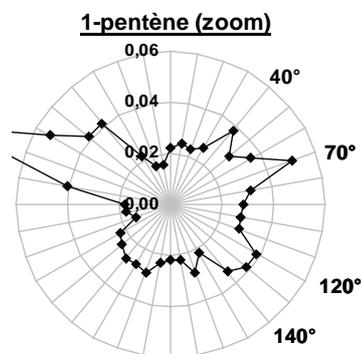
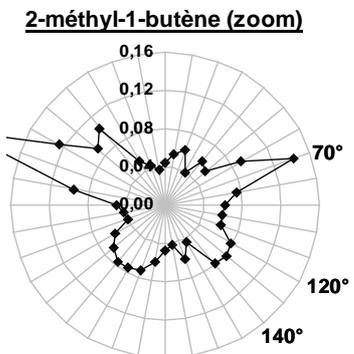
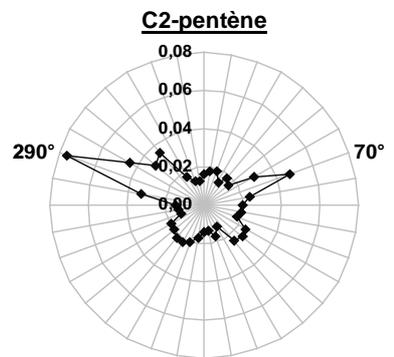
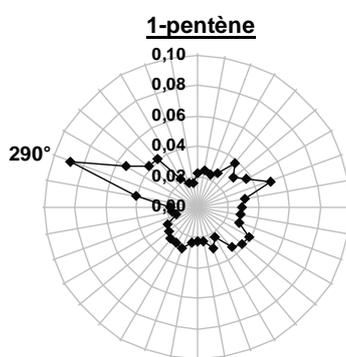
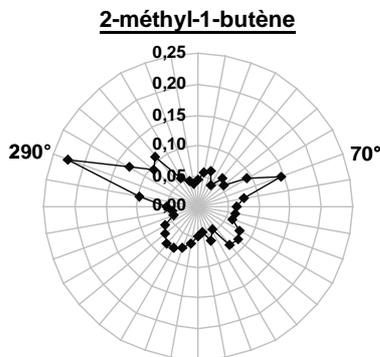
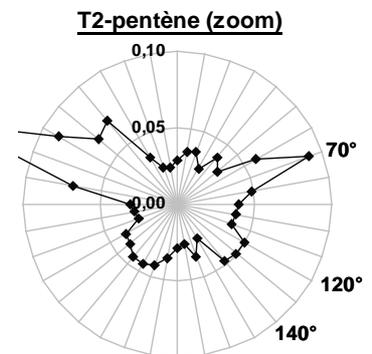
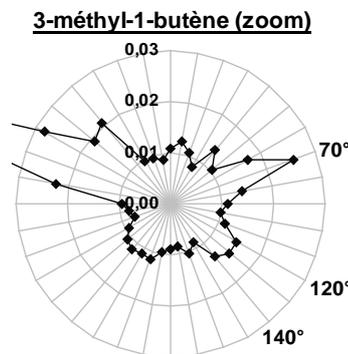
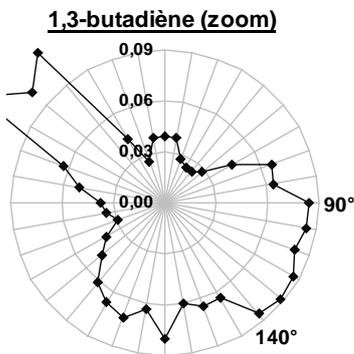
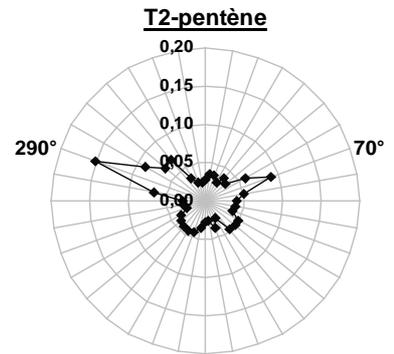
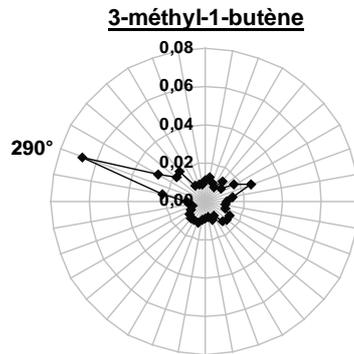
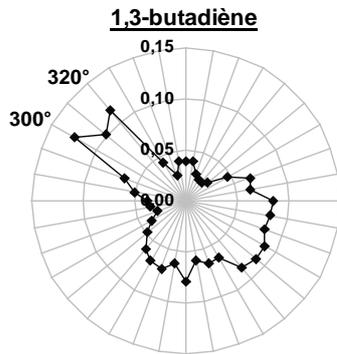


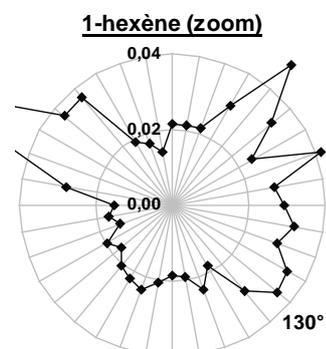
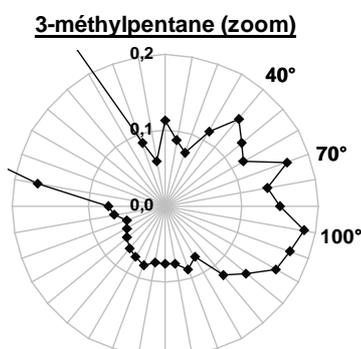
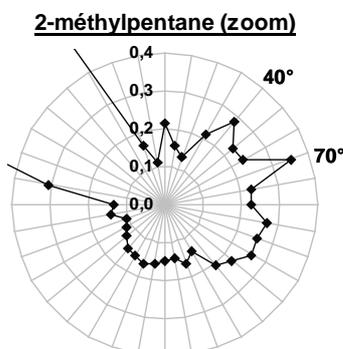
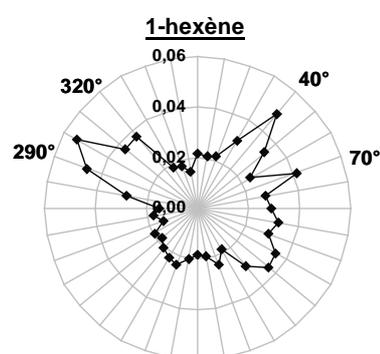
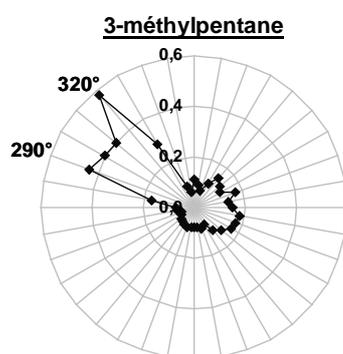
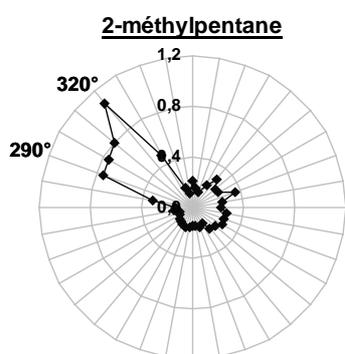
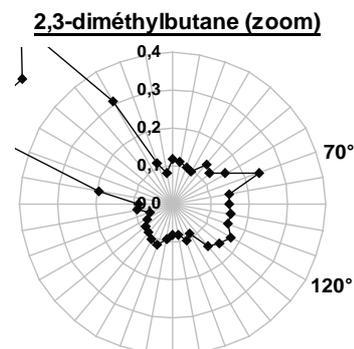
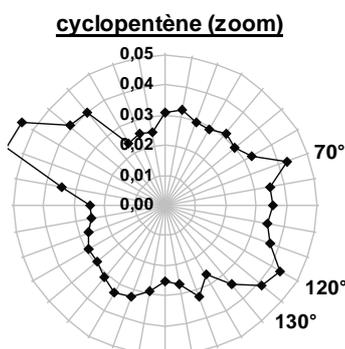
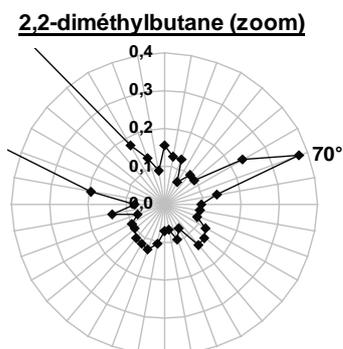
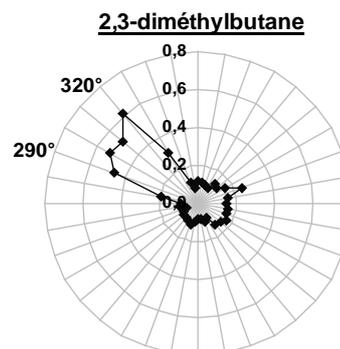
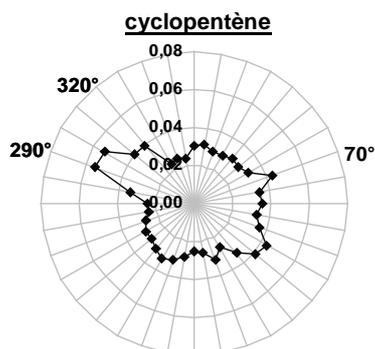
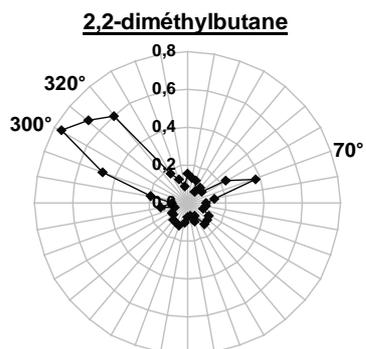
## Groupe de composés présentant une rose de pollution contrastée



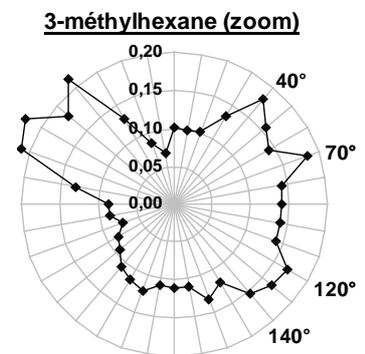
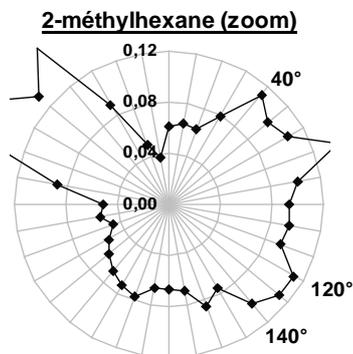
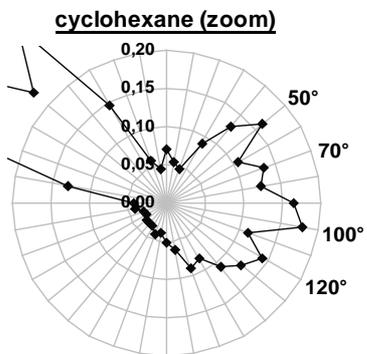
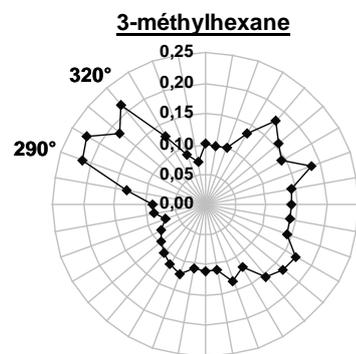
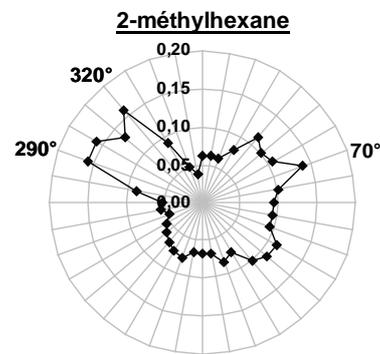
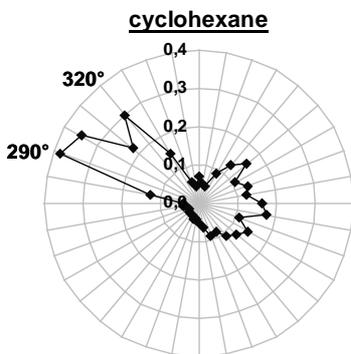
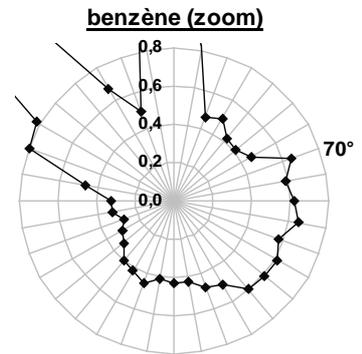
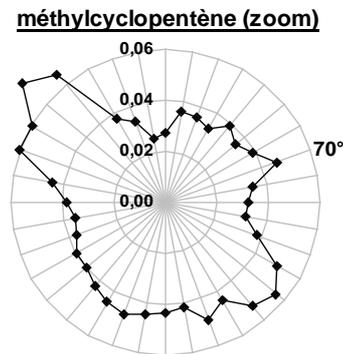
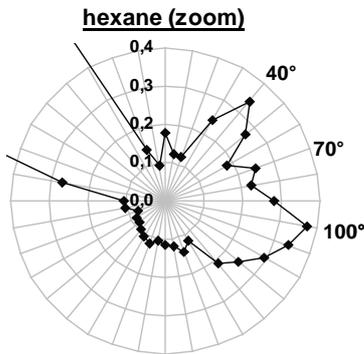
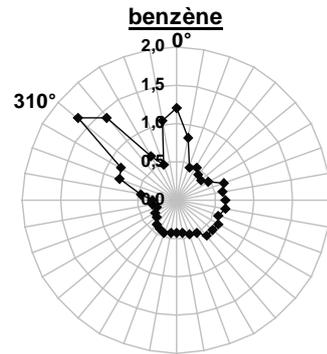
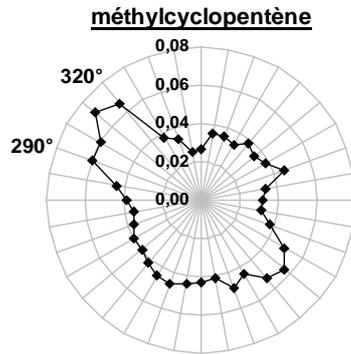
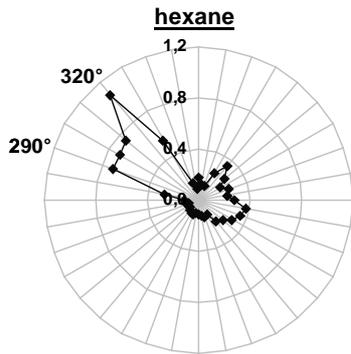
**Groupe de composés présentant une rose de pollution contrastée**

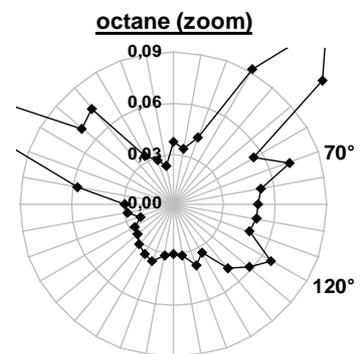
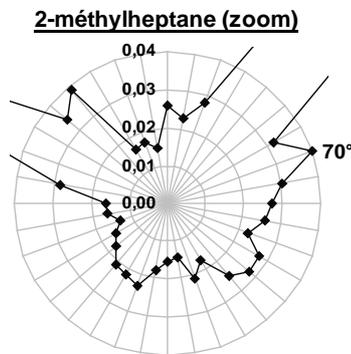
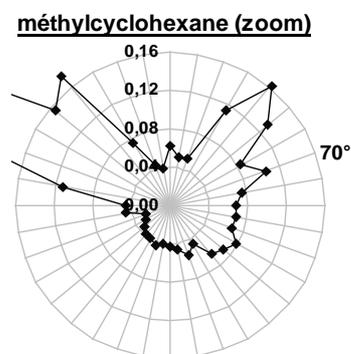
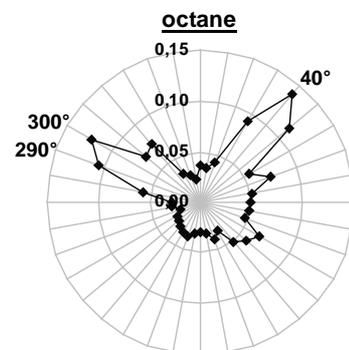
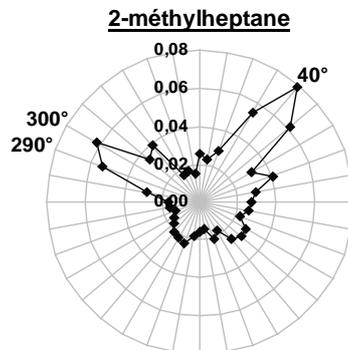
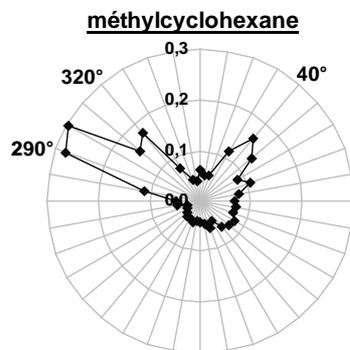
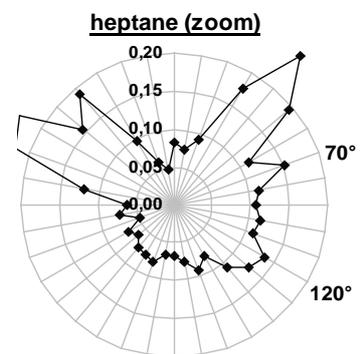
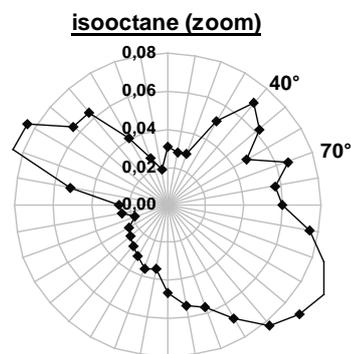
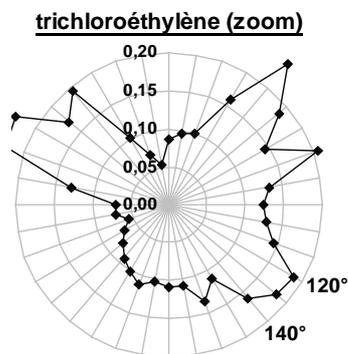
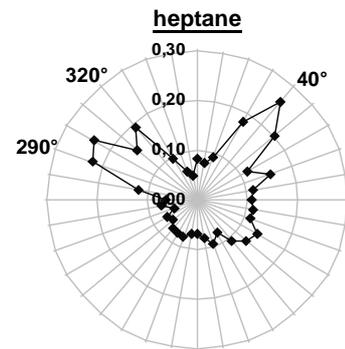
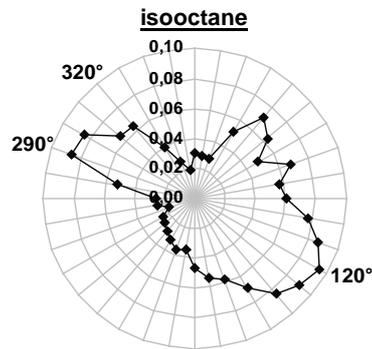
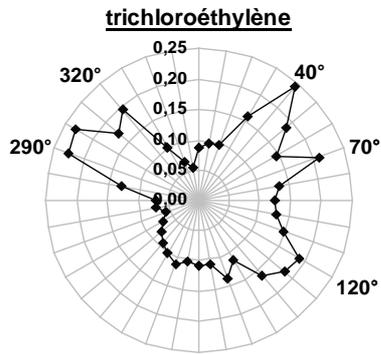
**Groupe de composés présentant une rose de pollution contrastée**



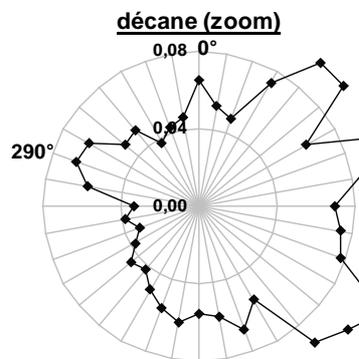
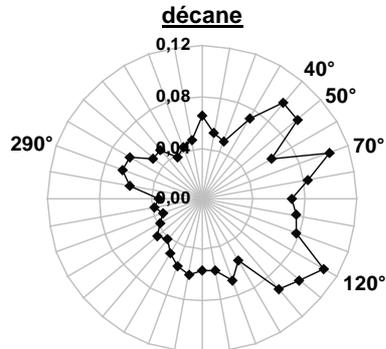
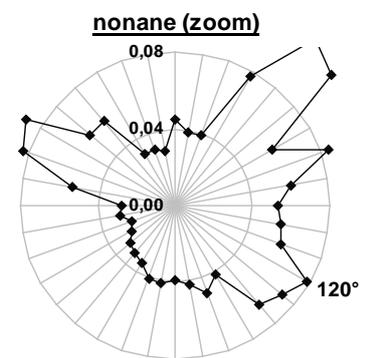
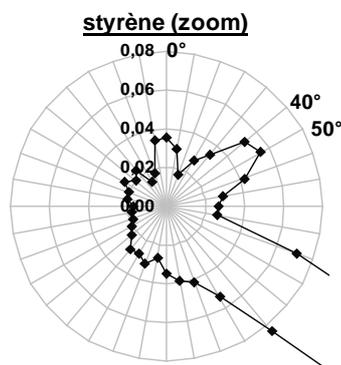
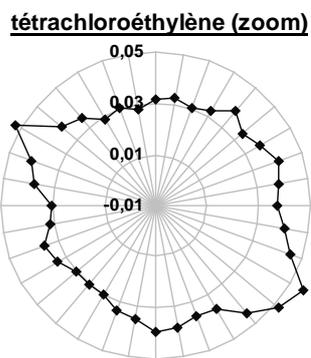
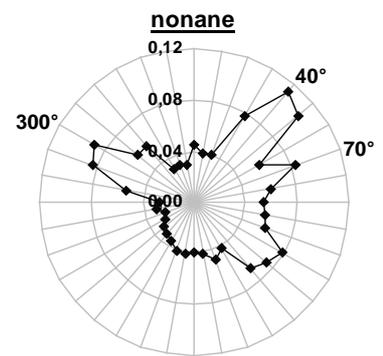
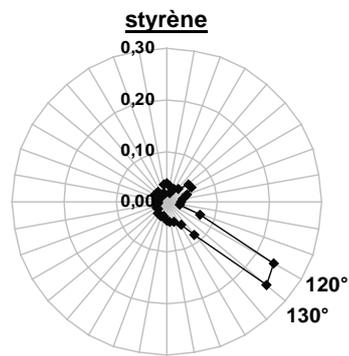
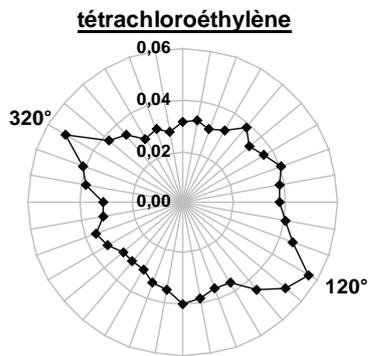
**Groupe de composés présentant une rose de pollution contrastée**

## Groupe de composés présentant une rose de pollution contrastée



**Groupe de composés présentant une rose de pollution contrastée**

## Groupe de composés présentant une rose de pollution contrastée



# ANNEXE IV.6

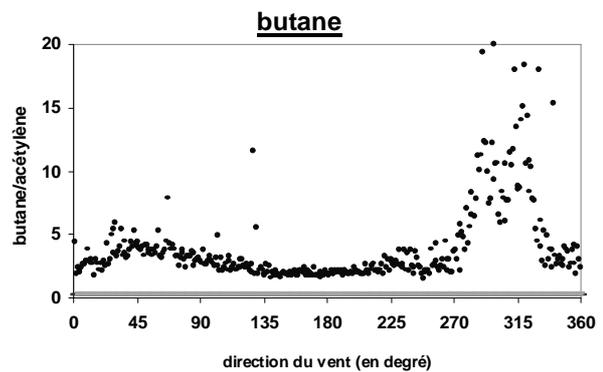
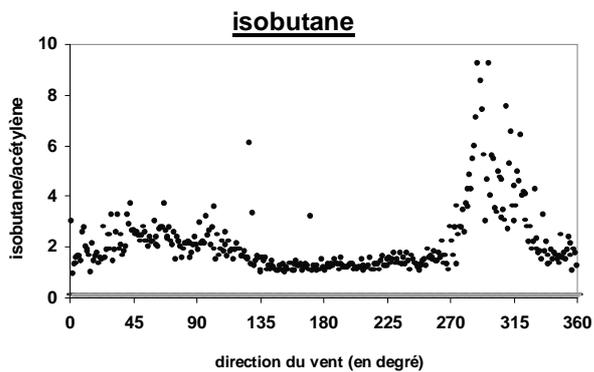
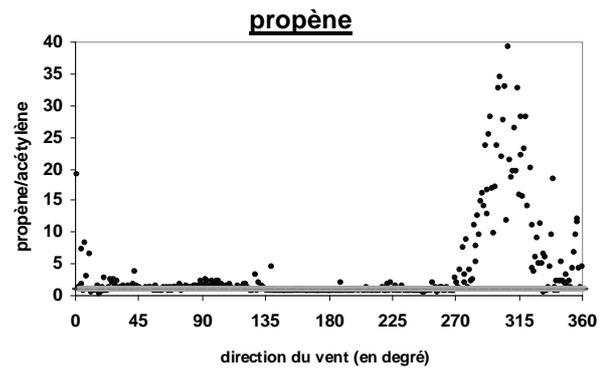
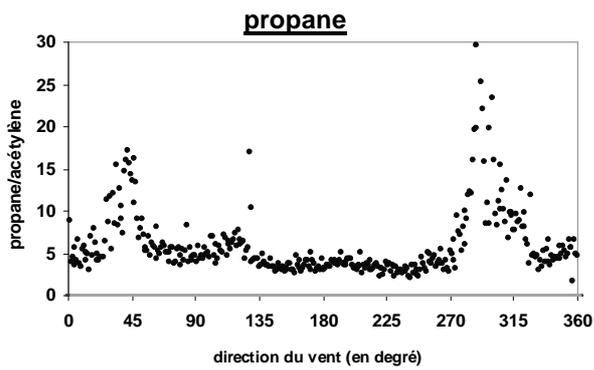
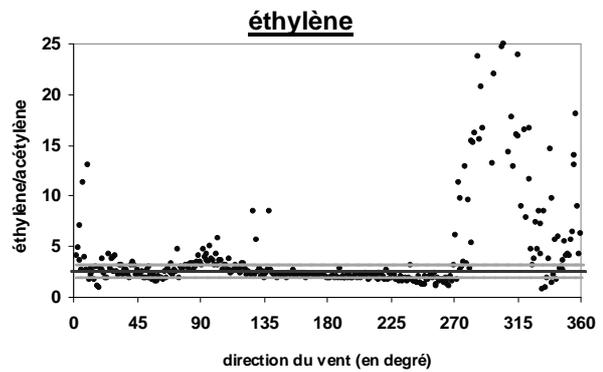
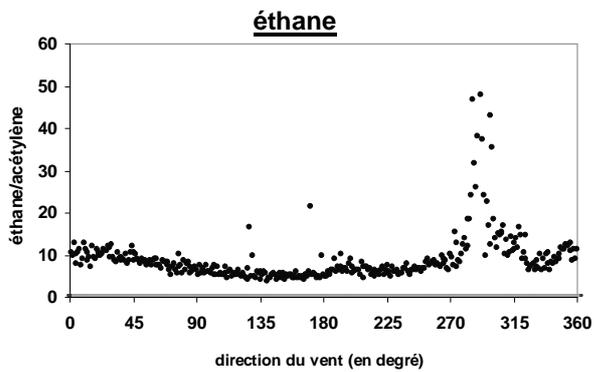
## Ratios COV/acétylène à l'émission, d'après les mesures de H. Fontaine (2002)

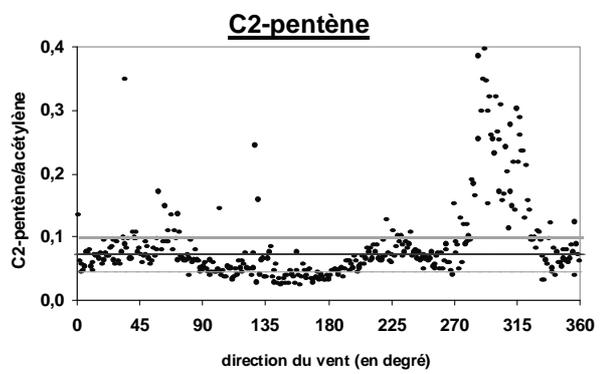
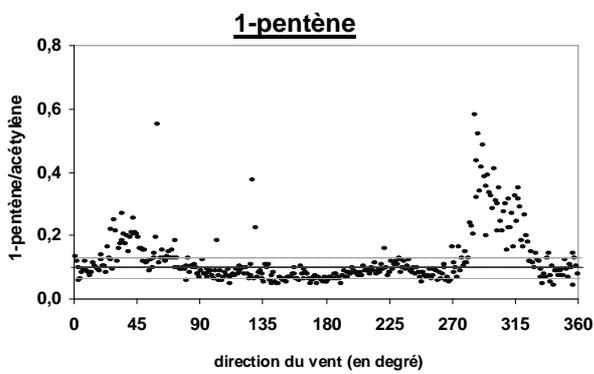
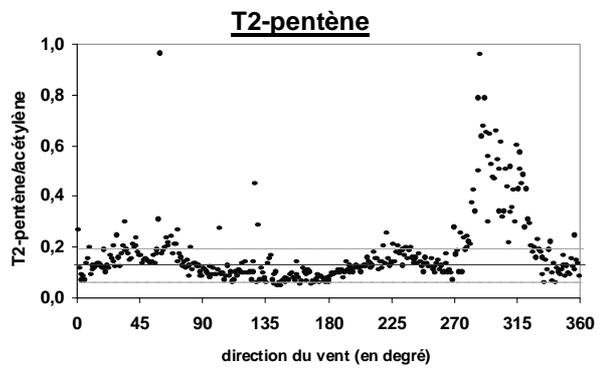
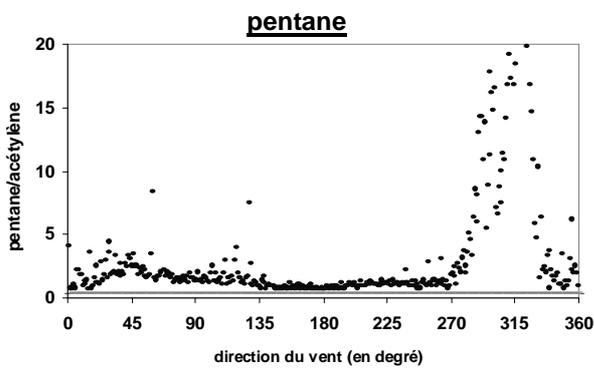
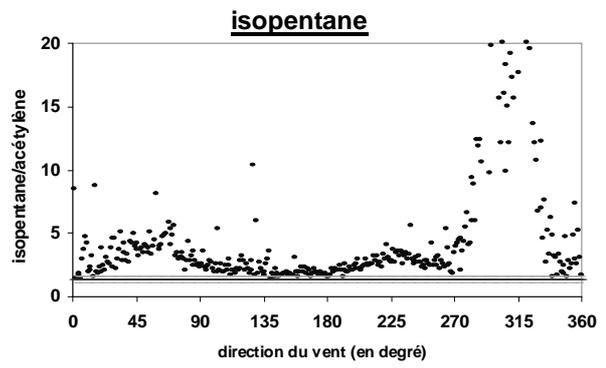
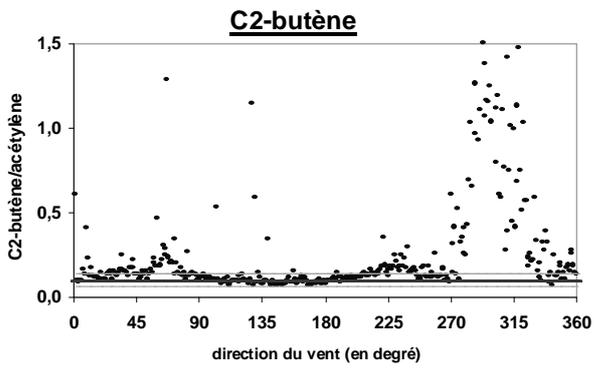
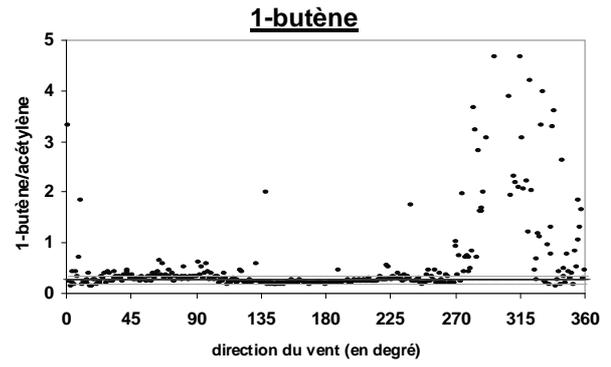
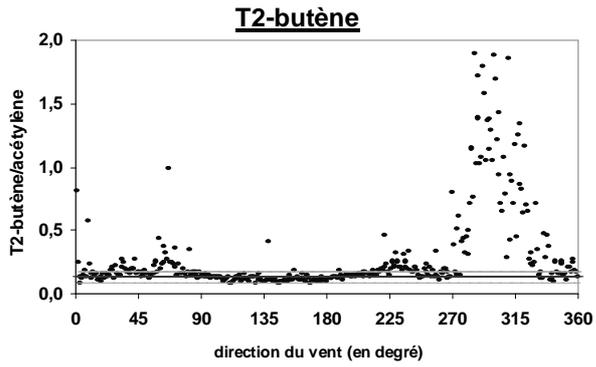
Composé	ratio acétylène / COV ( $\mu\text{g.km}/\mu\text{g.km}$ )	incertitude ratio	maximum ( $\mu\text{g.m}^3/\mu\text{g.m}^3$ )	minimum ( $\mu\text{g.km}/\mu\text{g.km}$ )
éthane	0,283	0,084	0,366	0,199
éthylène	2,504	0,645	3,148	1,859
propane	0,019	0,008	0,027	0,011
propène	1,041	0,309	1,350	0,732
isobutane	0,100	0,017	0,117	0,082
butane	0,274	0,057	0,331	0,217
trans-2-butène	0,120	0,042	0,162	0,079
1-butène	0,245	0,073	0,318	0,171
cis-2-butène	0,095	0,038	0,133	0,056
isopentane	1,235	0,225	1,461	1,010
pentane	0,278	0,050	0,328	0,228
1,3-butadiène	0,381	0,124	0,505	0,257
trans-2-pentène	0,124	0,067	0,192	0,057
1-pentène	0,094	0,034	0,128	0,061
cis-2-pentène	0,070	0,028	0,098	0,042
2,2-diméthylbutane	0,785	0,236	1,021	0,549
isoprène	0,064	0,046	0,110	0,017
2,3-diméthylbutane	0,118	0,026	0,144	0,092
2-méthylpentane	0,282	0,061	0,343	0,221
3-méthylpentane	0,082	0,017	0,099	0,065
1-hexène	0,014	0,014	0,028	0,000
hexane	0,084	0,017	0,101	0,067
benzène	1,057	0,289	1,346	0,768
2-méthylhexane	0,161	0,048	0,209	0,114
3-méthylhexane	0,169	0,043	0,212	0,126
isooctane	0,099	0,018	0,117	0,080
heptane	0,139	0,043	0,181	0,096
méthylcyclohexane	0,049	0,016	0,065	0,034
toluène	2,451	1,022	3,473	1,429
octane	0,078	0,020	0,098	0,058
éthylbenzène	0,494	0,149	0,643	0,344
m + p-xylènes	1,442	0,372	1,814	1,069
o-xylène	0,568	0,212	0,780	0,355
3-éthyltoluène	0,424	0,134	0,558	0,290
4-éthyltoluène	0,184	0,070	0,255	0,114
1,3,5-triméthylbenzène	0,176	0,055	0,230	0,121
1,2,4-triméthylbenzène	0,624	0,180	0,804	0,444
décane	0,056	0,019	0,076	0,037
1,2,3-triméthylbenzène	0,154	0,065	0,219	0,090

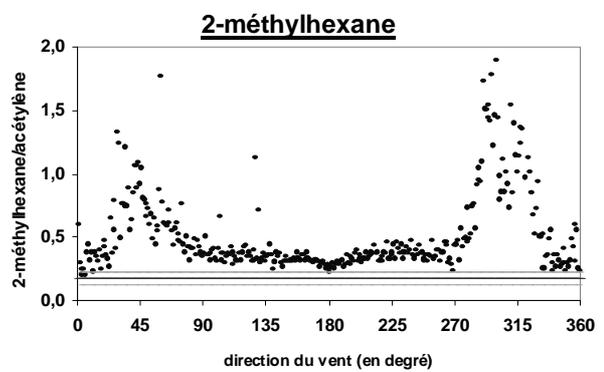
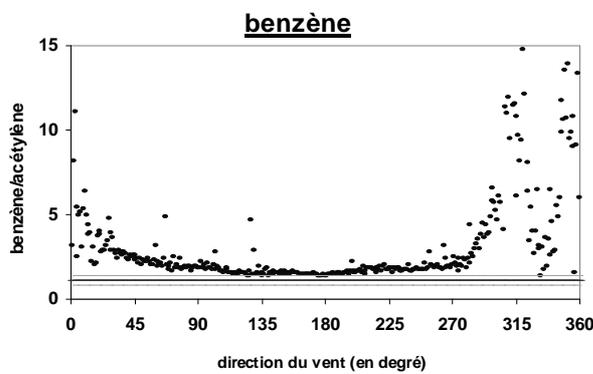
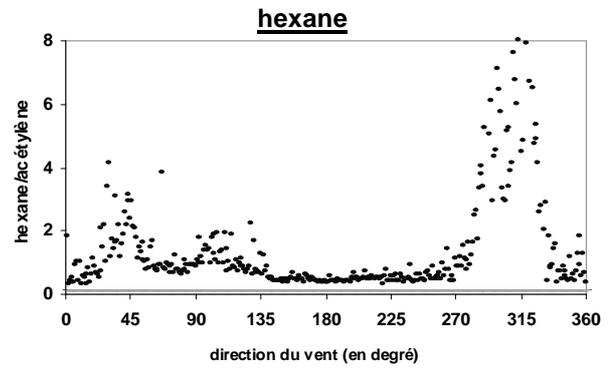
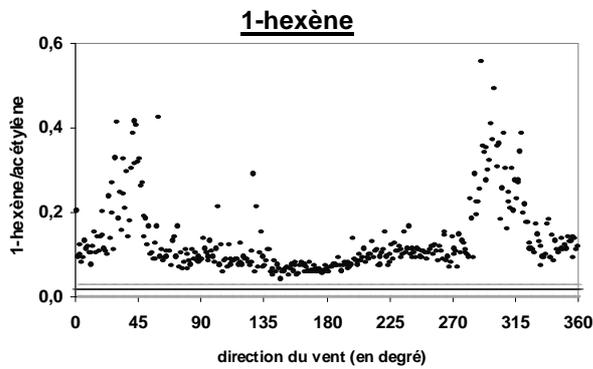
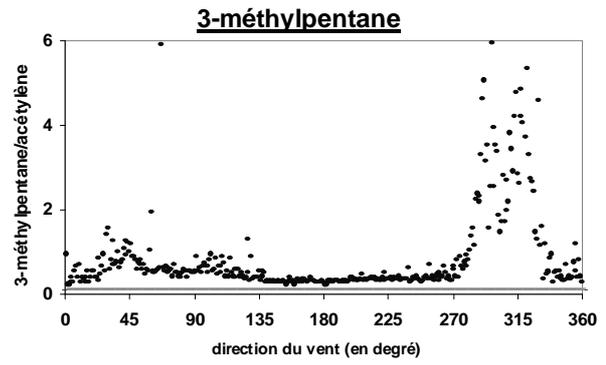
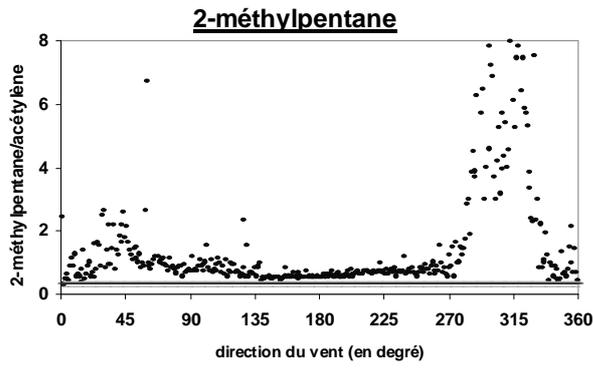
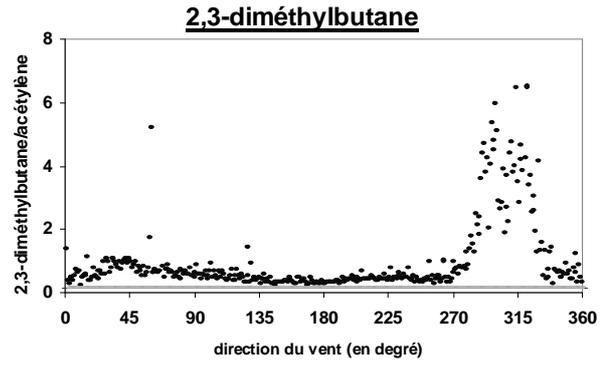
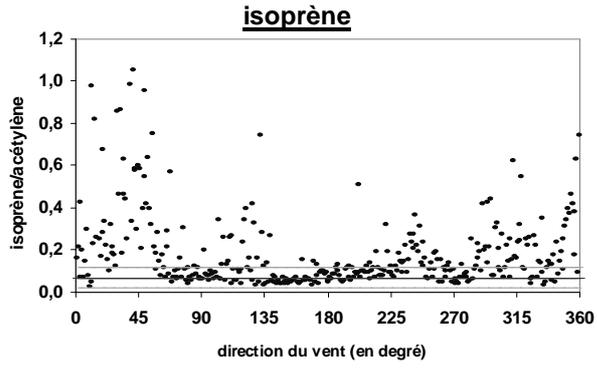
# ANNEXE IV.7

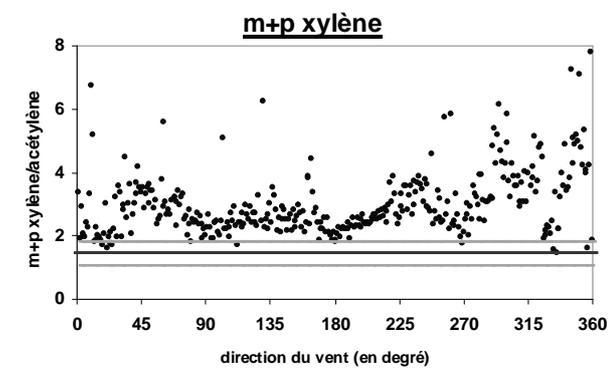
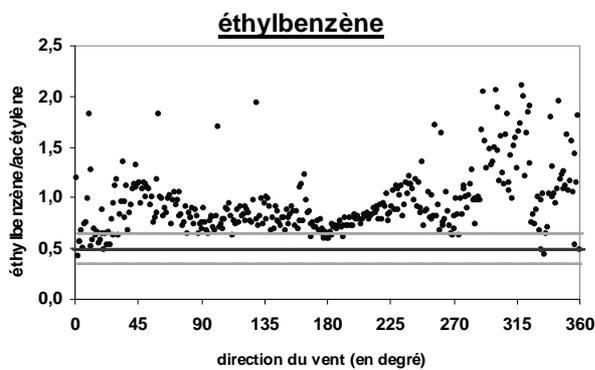
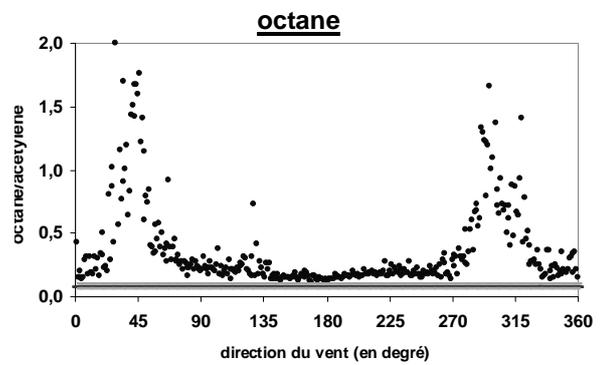
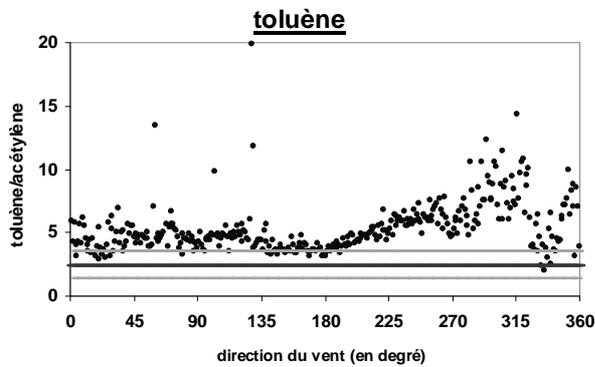
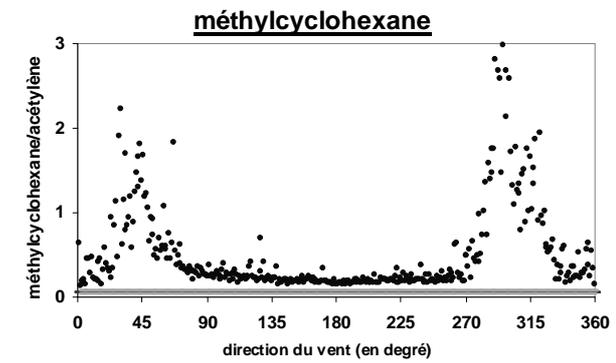
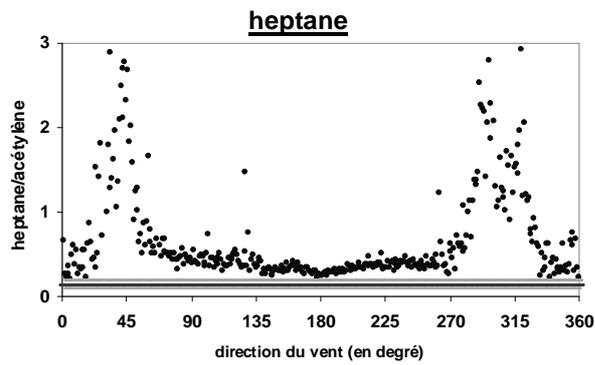
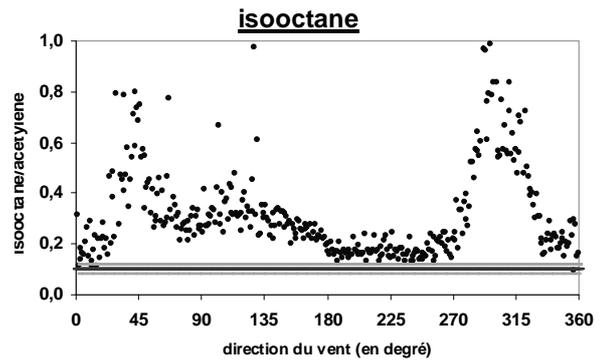
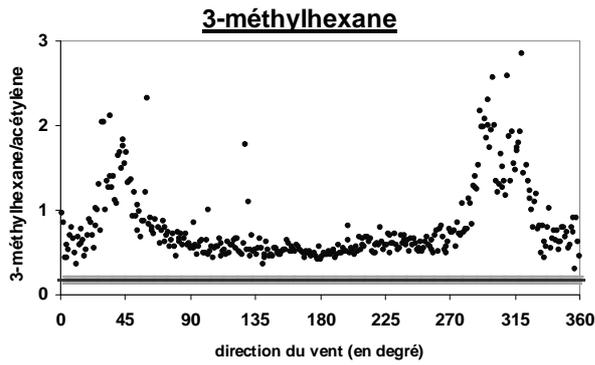
## Evolution avec la direction de vent du ratio COV/acétylène

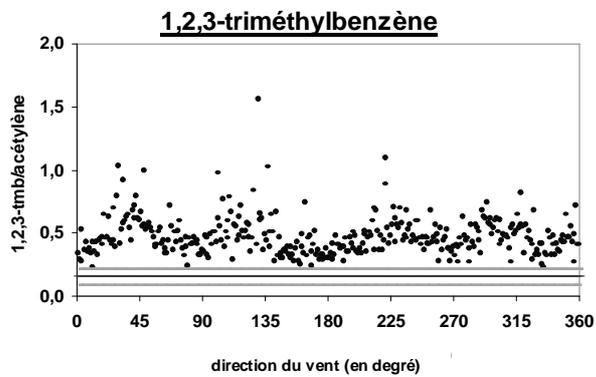
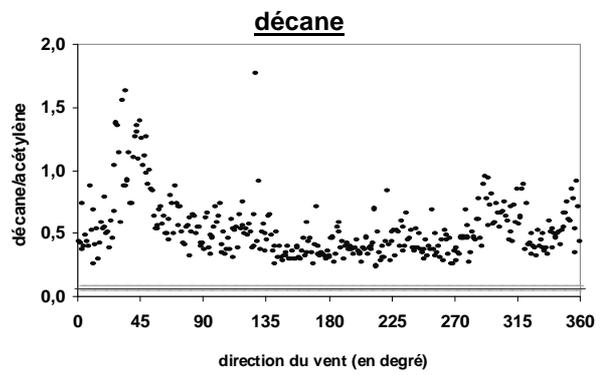
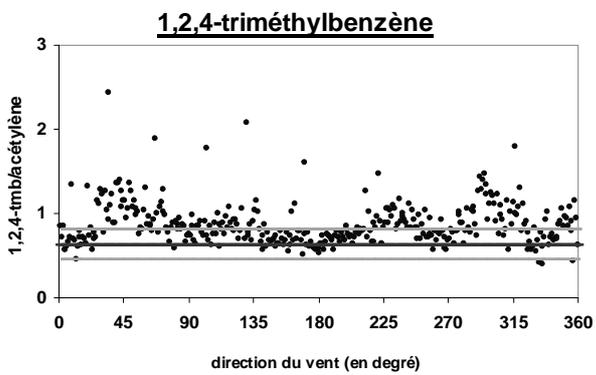
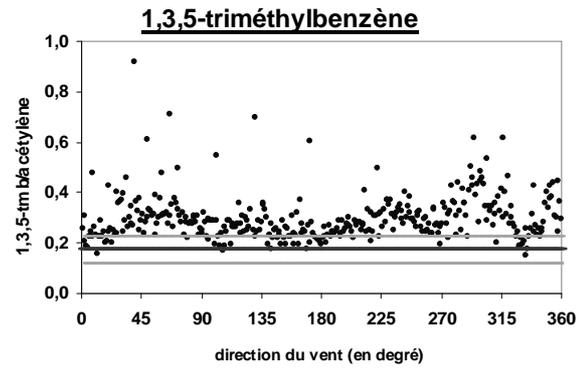
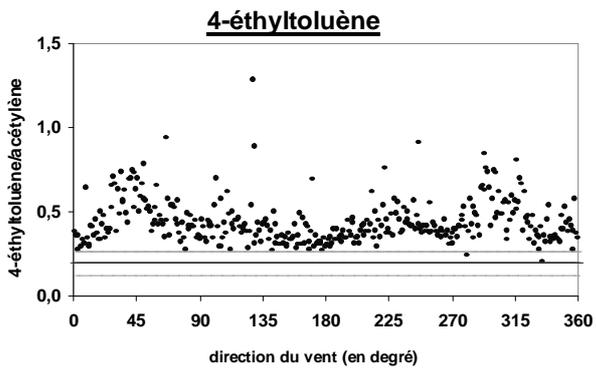
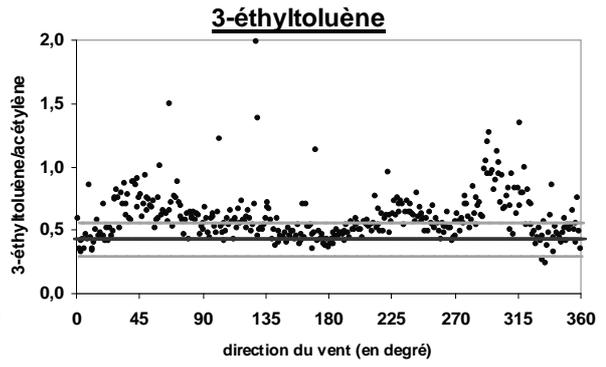
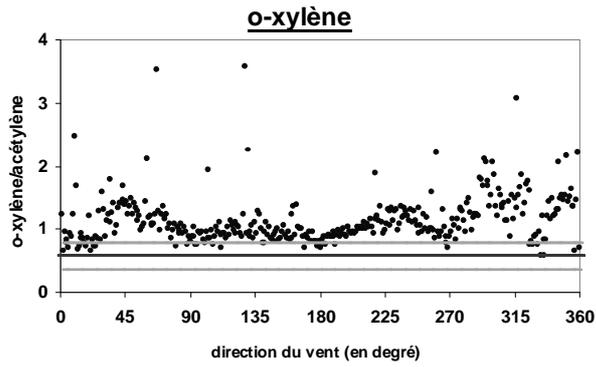
### Dans l'ordre d'élution







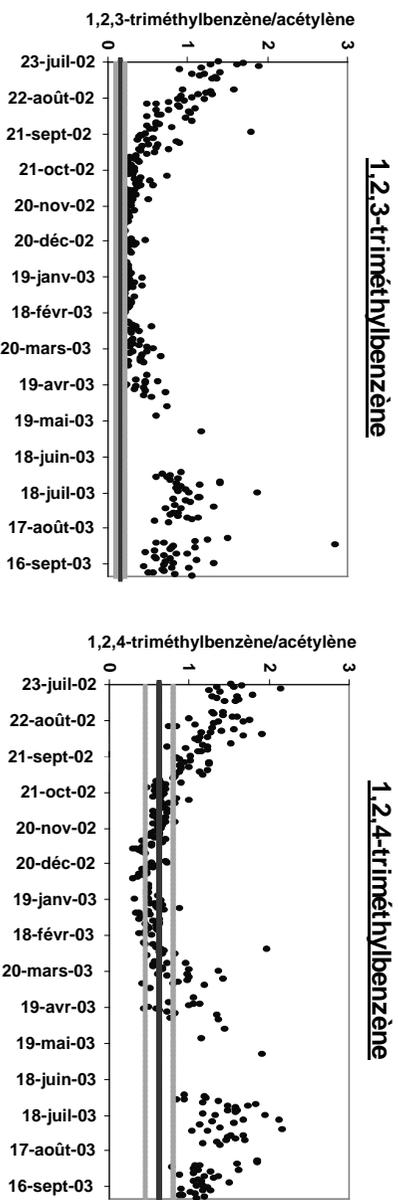




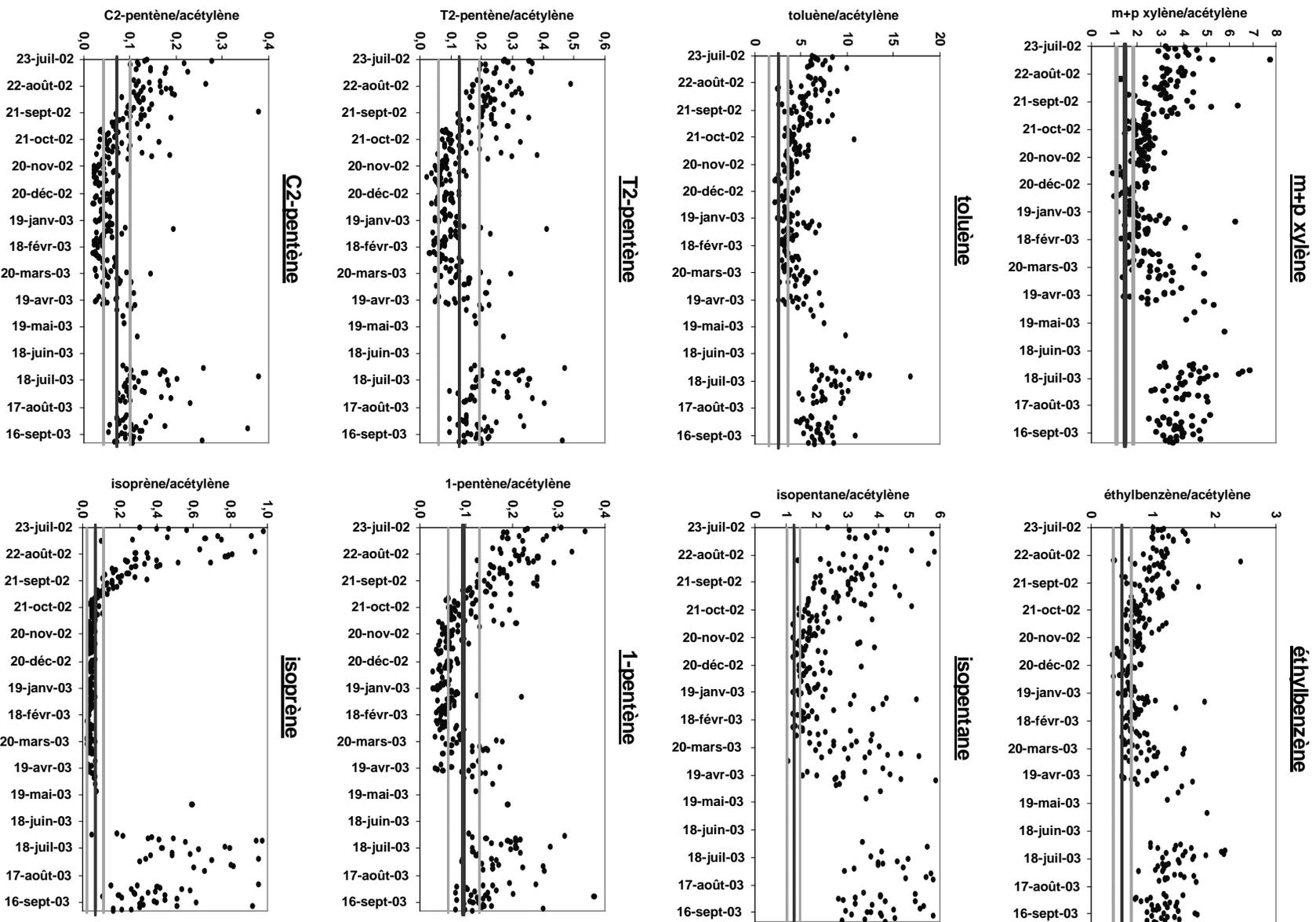
# ANNEXE IV.8

## Evolution saisonnière du ratio COV/acétylène

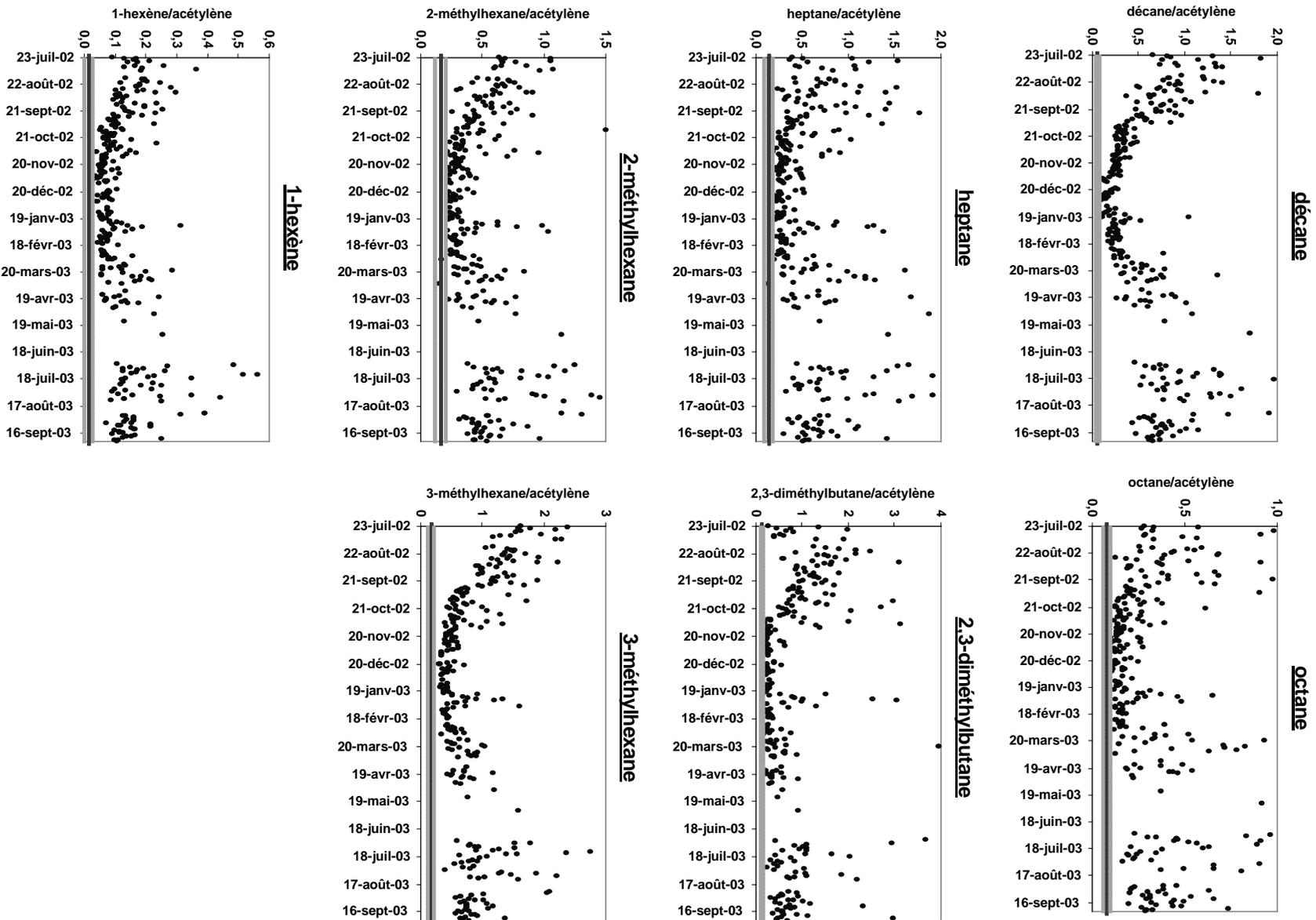
Groupe de composés illustré par le 1,2,3-triméthylbenzène : variation saisonnière, ratios hivernaux correspondant au ratio à l'échappement



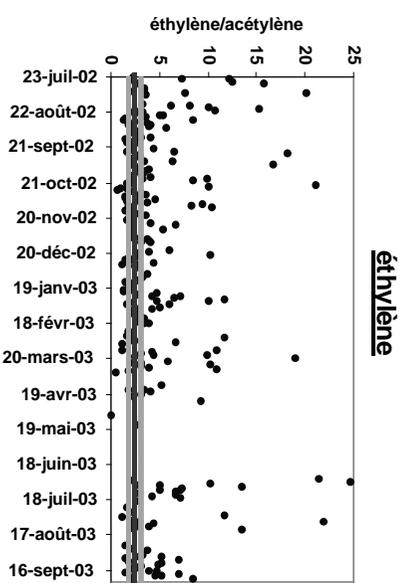
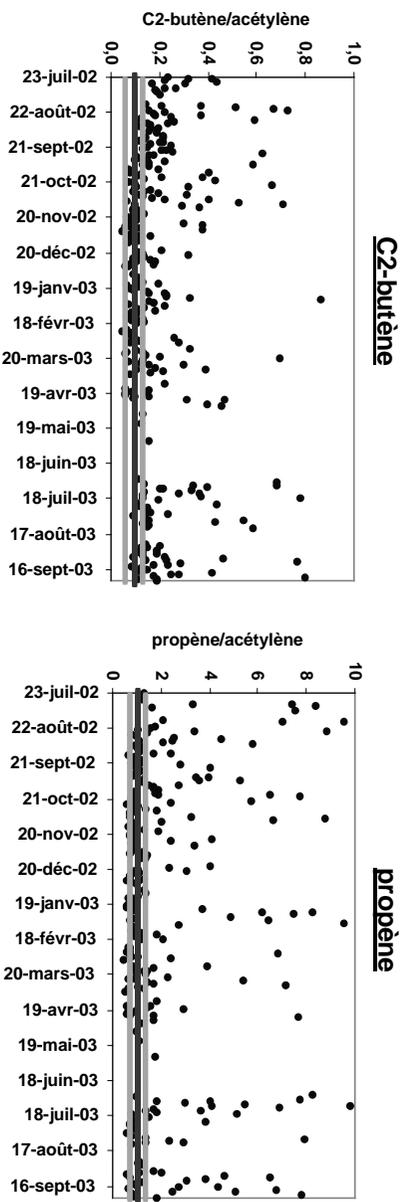
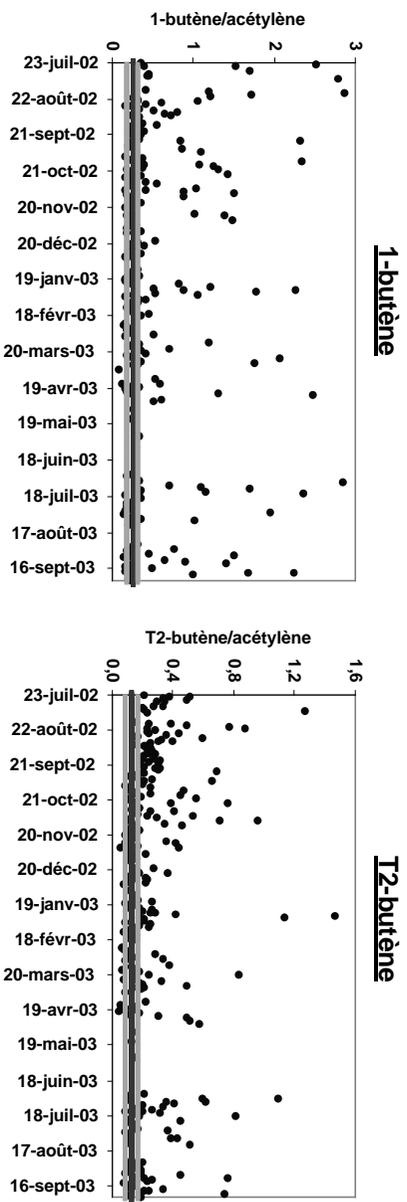
**Groupe de composés illustré par le 1,2,3-triméthylbenzène : variation saisonnière, ratios hivernaux correspondant au ratio à l'échappement (suite)**



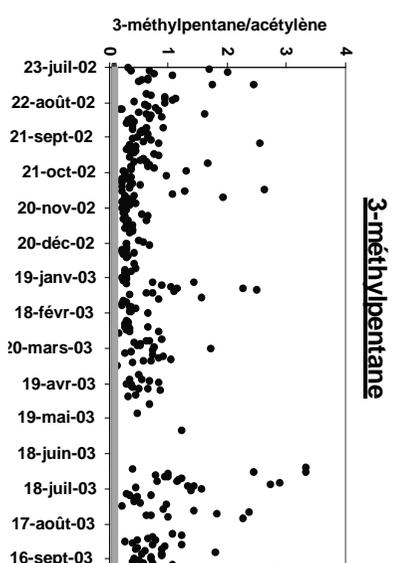
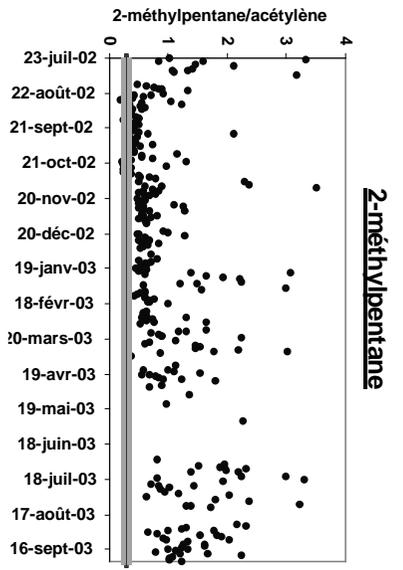
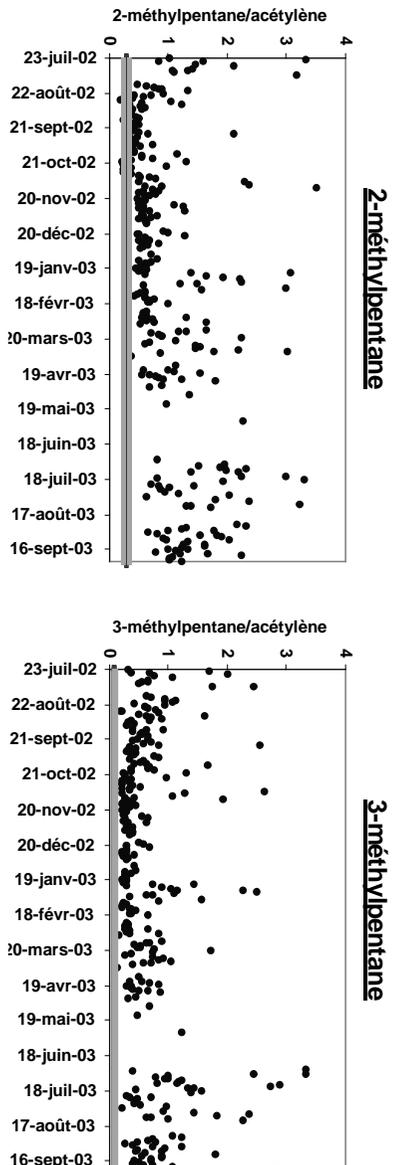
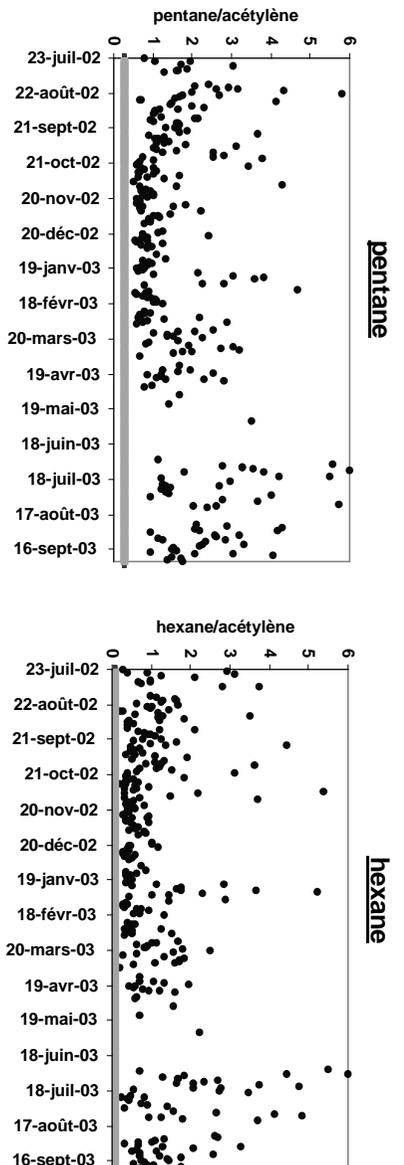
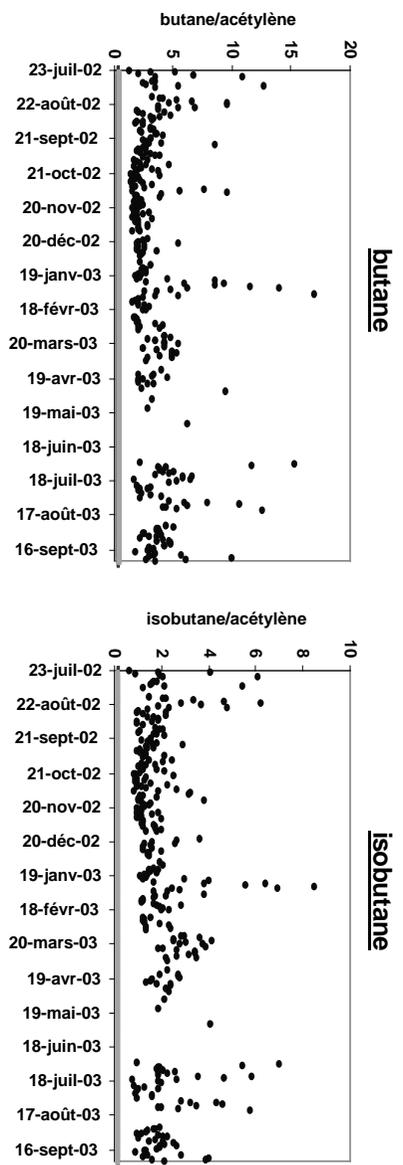
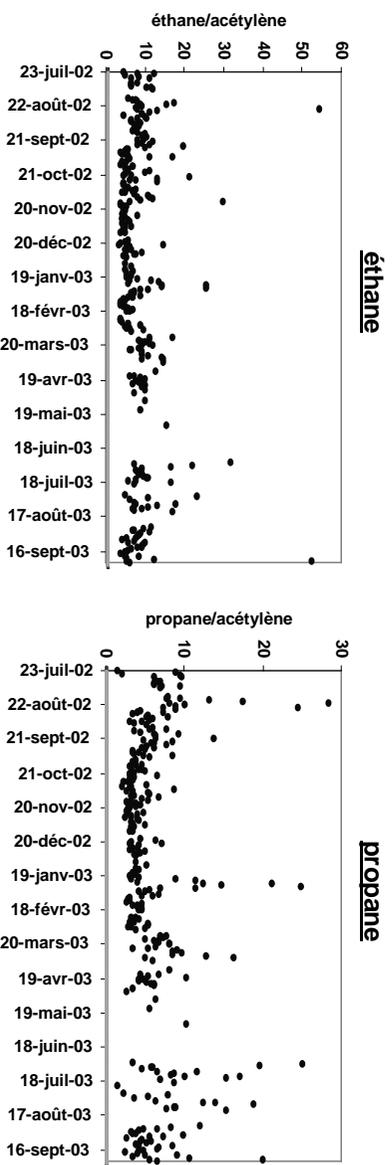
**Groupe de composés illustré par le décane : variations saisonnières et ratios hivernaux supérieurs au ratio à l'échappement**



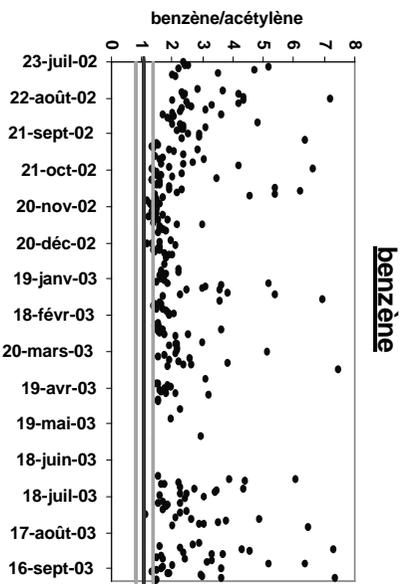
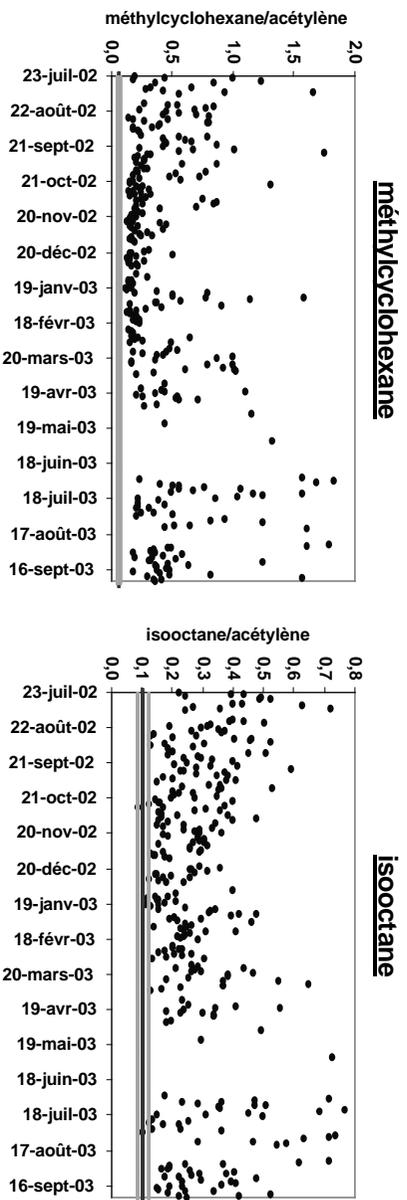
**Groupe de composés illustré par le 1-butène : pas de variation saisonnière, certains ratios de teneurs ambiantes égaux au ratio à l'échappement**



**Groupe de composés illustré par le propane : pas de variation saisonnière, tous les ratios de teneurs ambiantes supérieurs au ratio à l'émission**



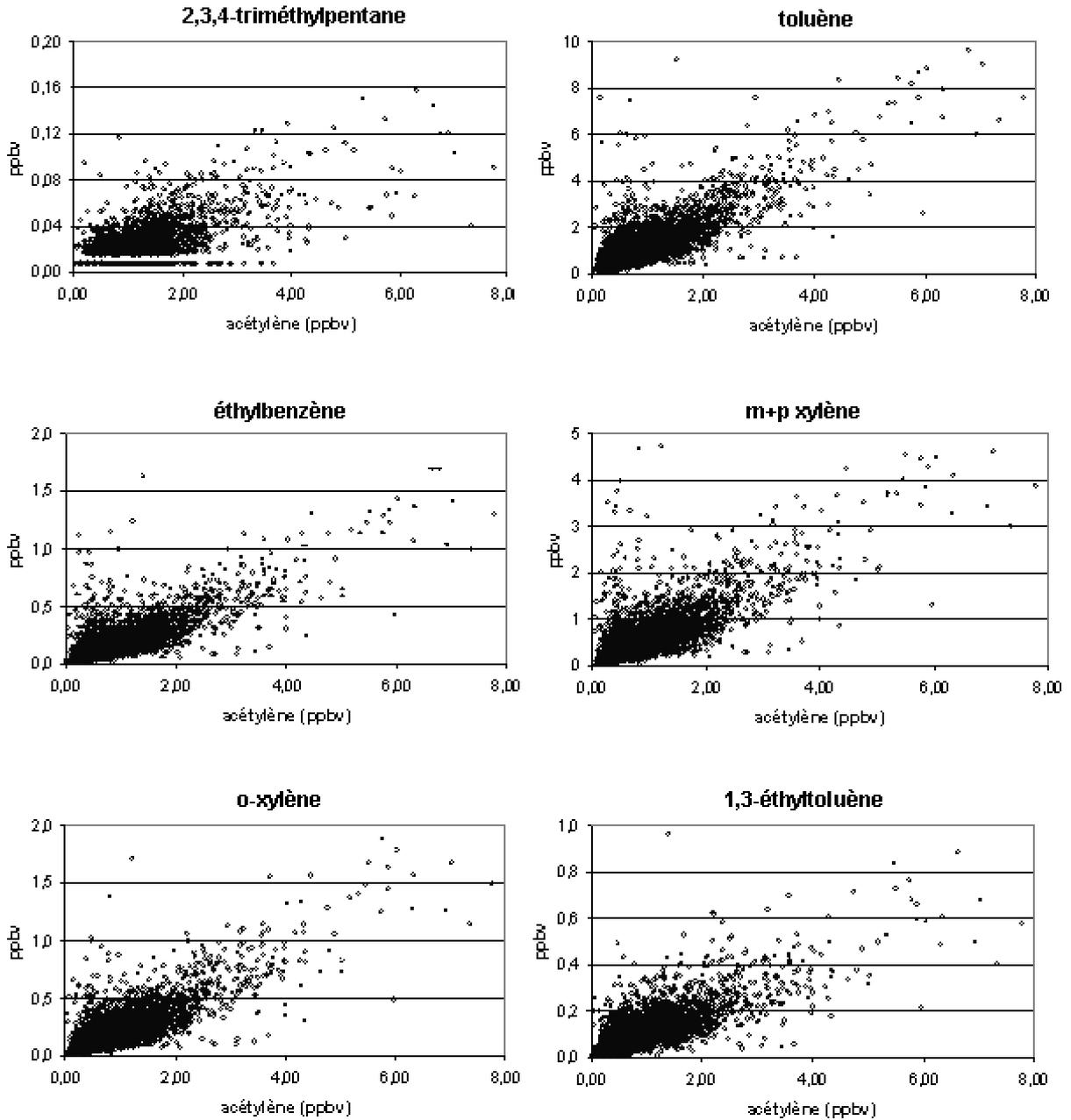
**Groupe de composés illustré par le propane : pas de variation saisonnière, tous les ratios de teneurs ambiantes supérieurs au ratio à l'émission**



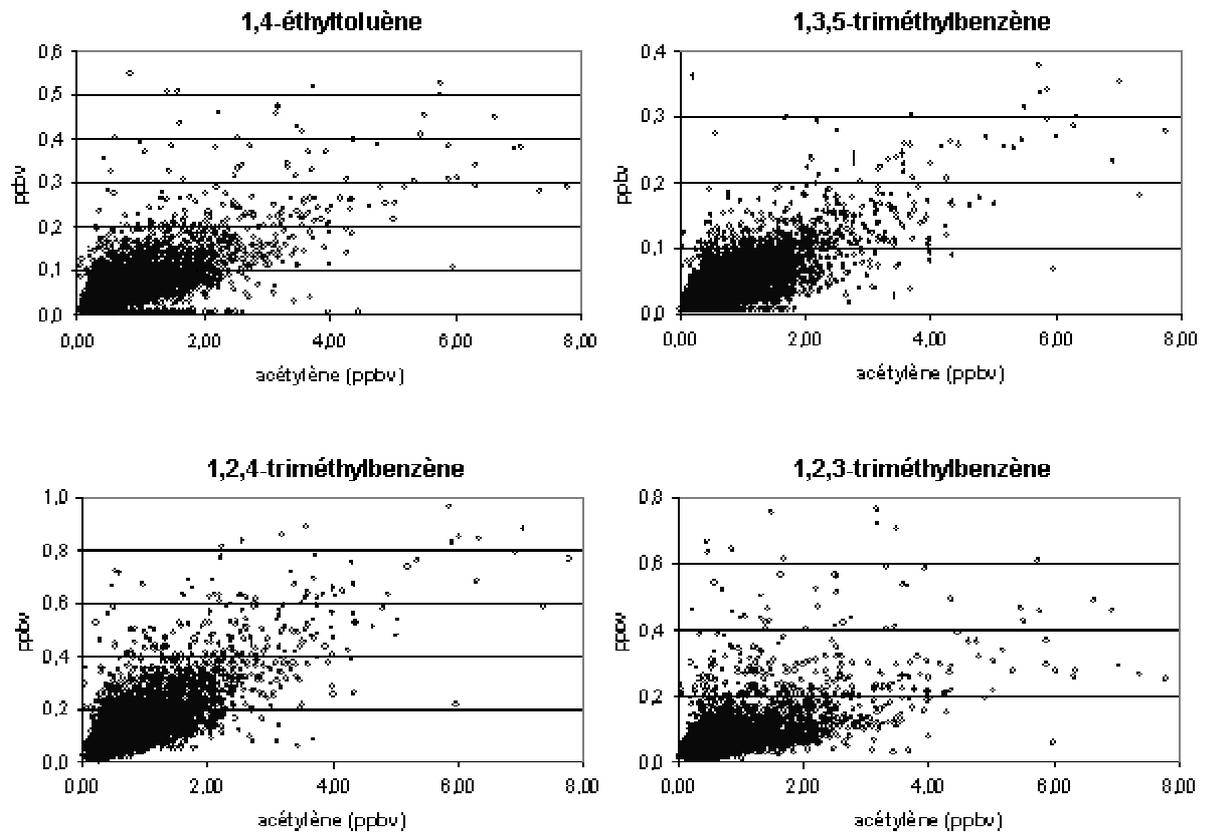
# ANNEXE IV.9

## Diagrammes de dispersion COV en fonction de l'acétylène

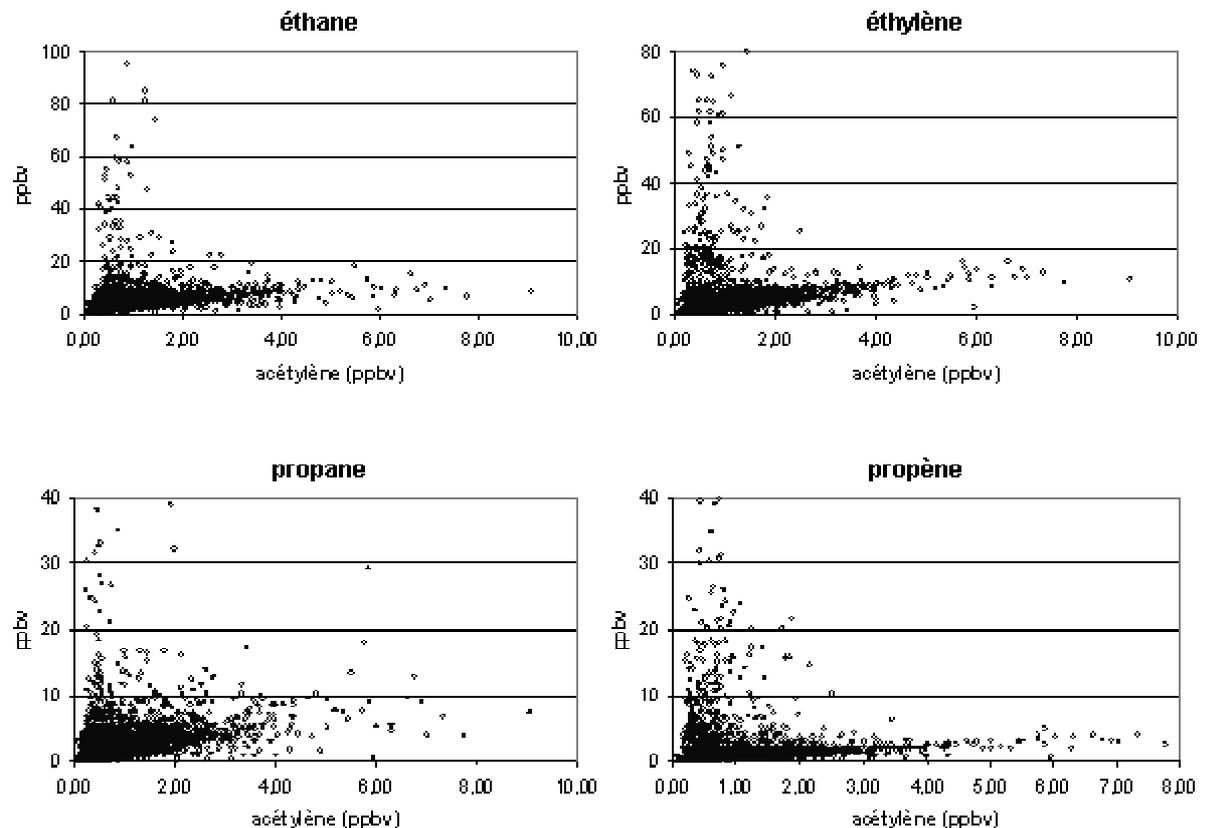
### Composés illustrés par le toluène : nuage de points uniforme



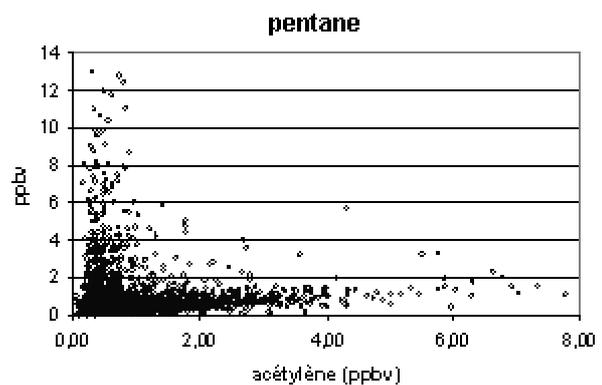
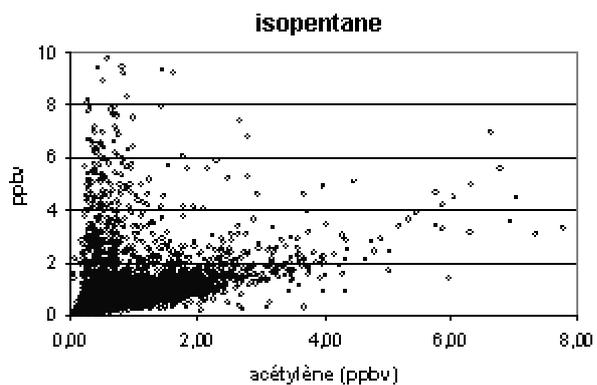
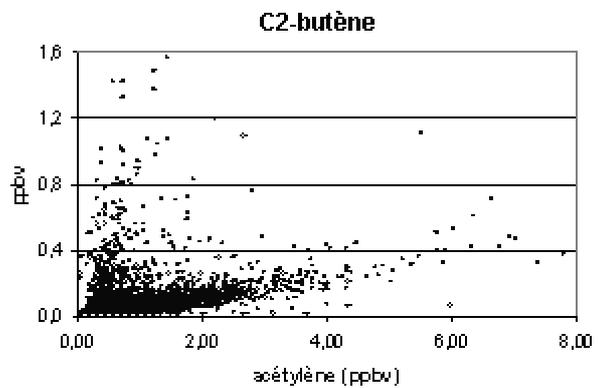
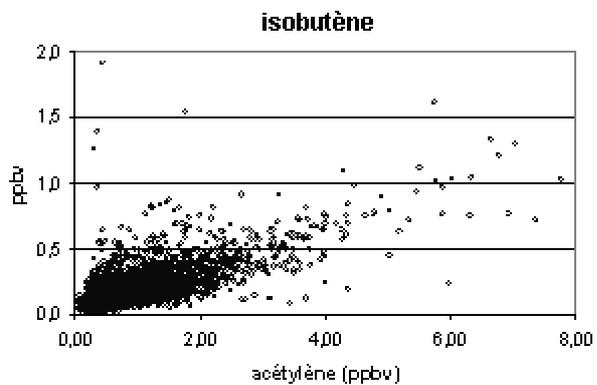
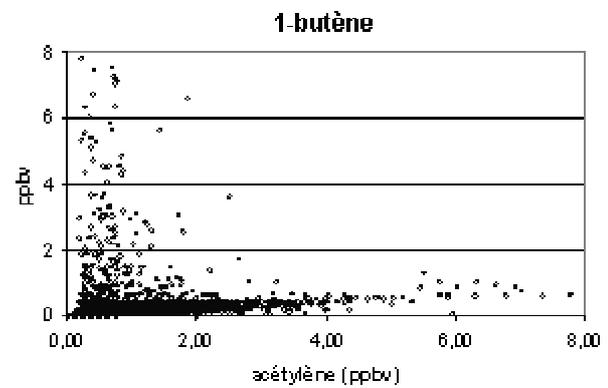
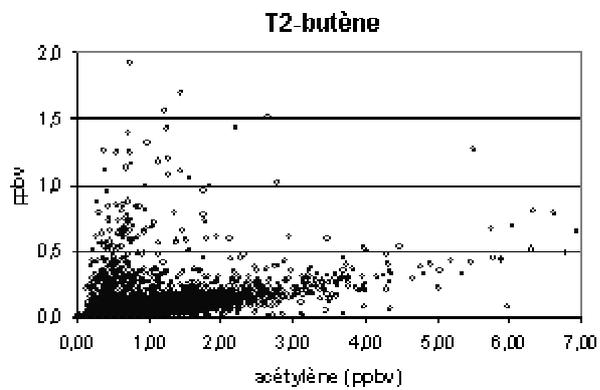
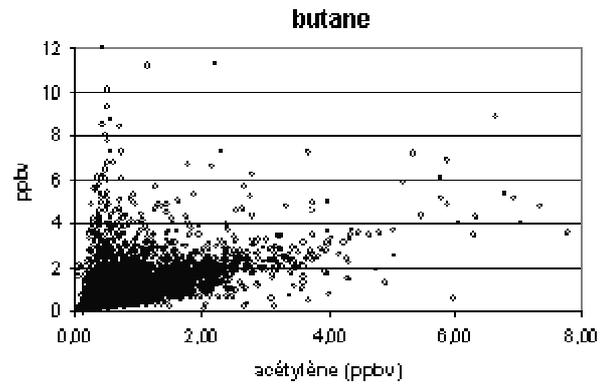
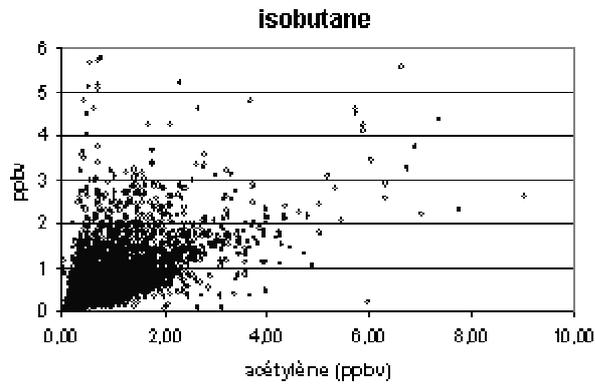
**Composés illustrés par le toluène : nuage de points uniforme (suite)**



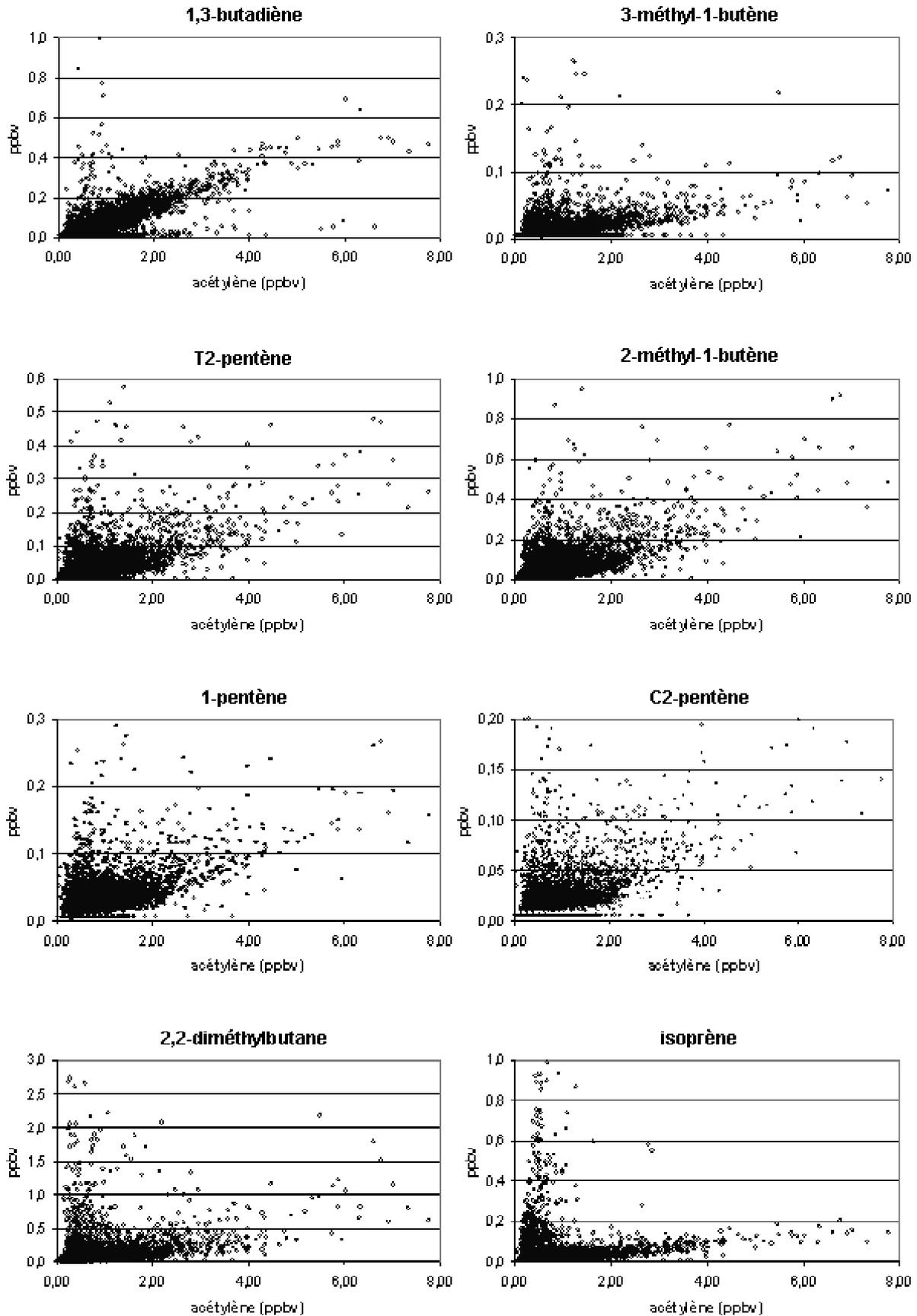
**Composés ne présentant pas un nuage de points uniforme, illustrés par le benzène**



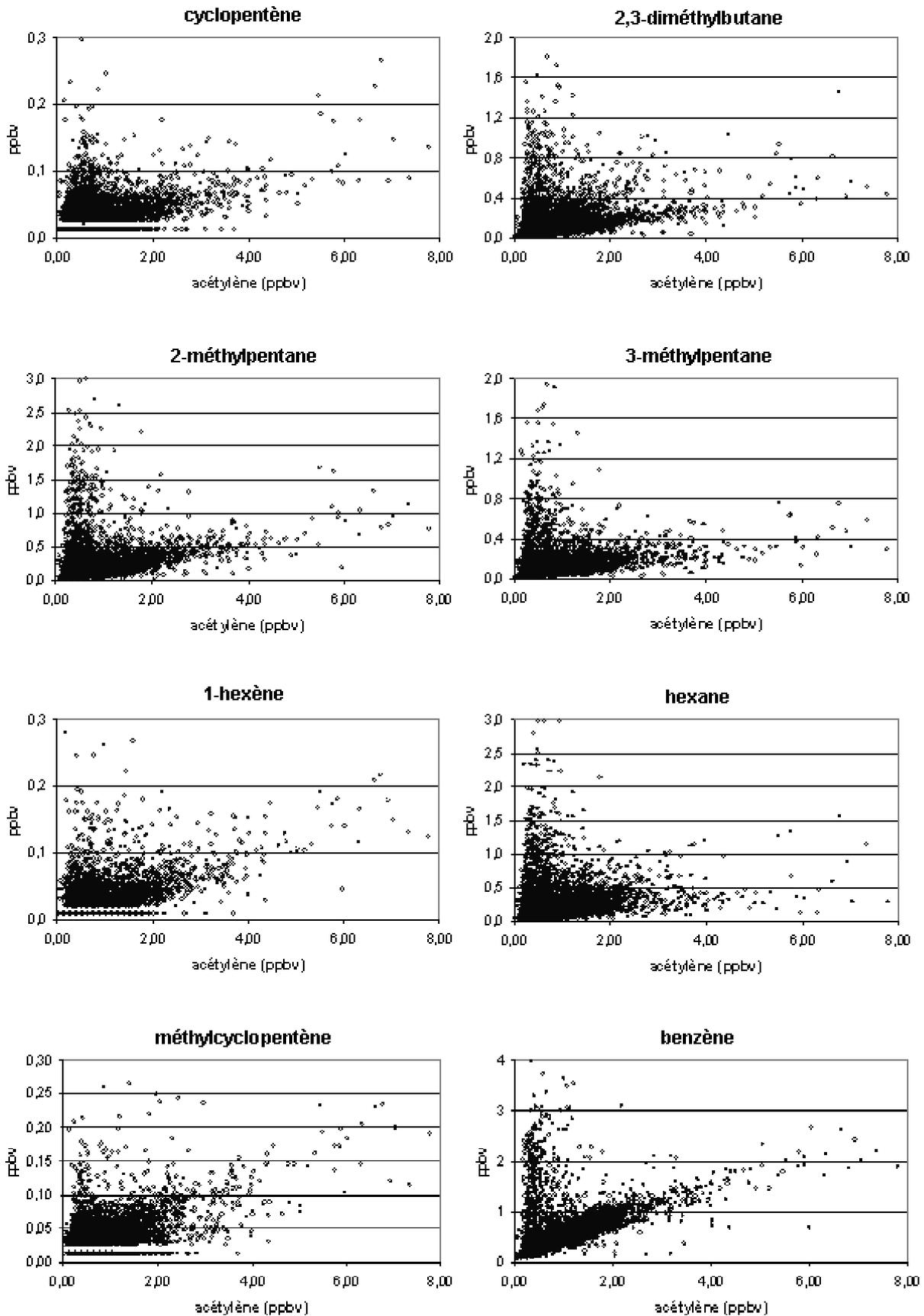
**Composés ne présentant pas un nuage de points uniforme, illustrés par le benzène (suite)**

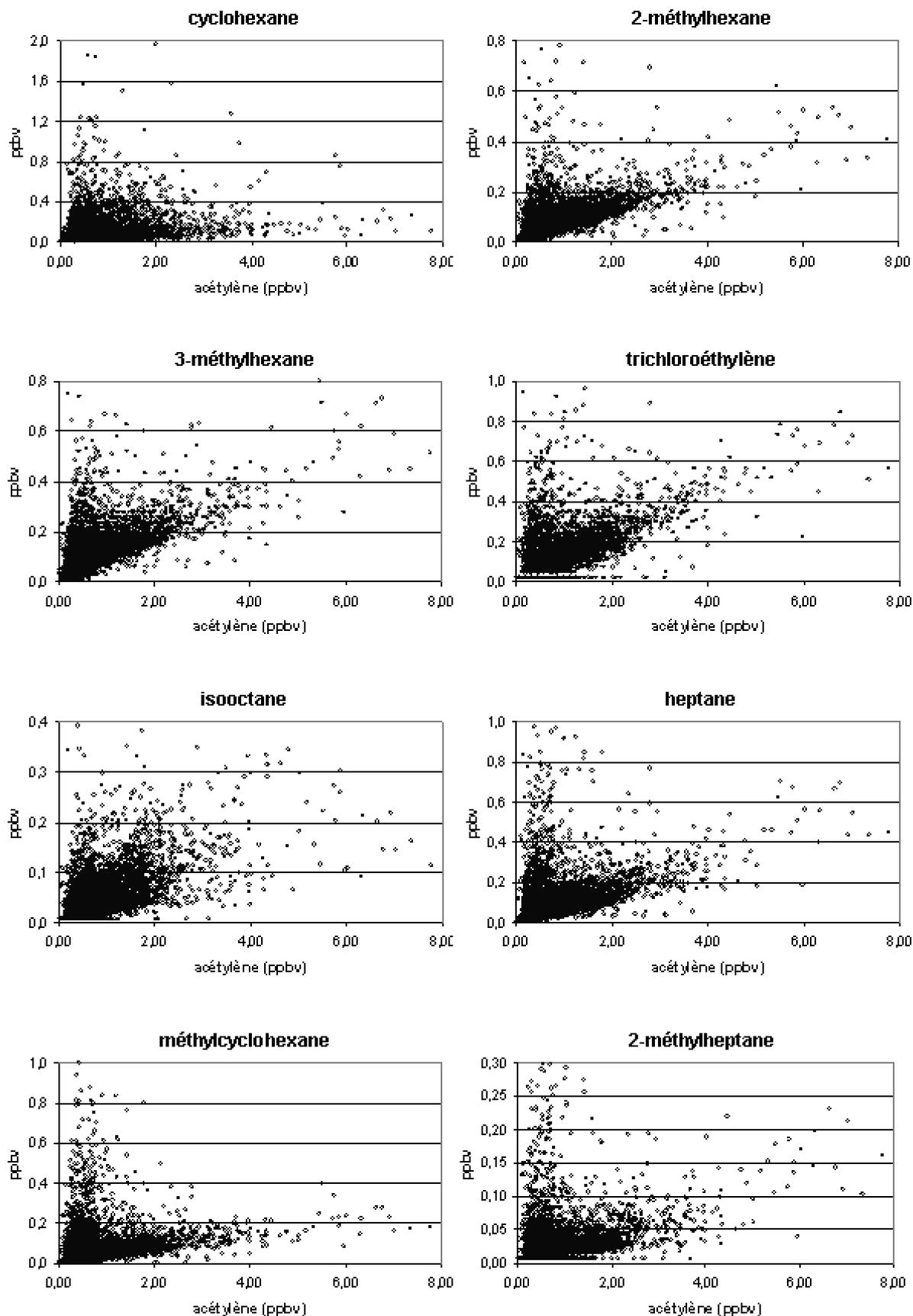


**Composés ne présentant pas un nuage de points uniforme, illustrés par le benzène (suite)**

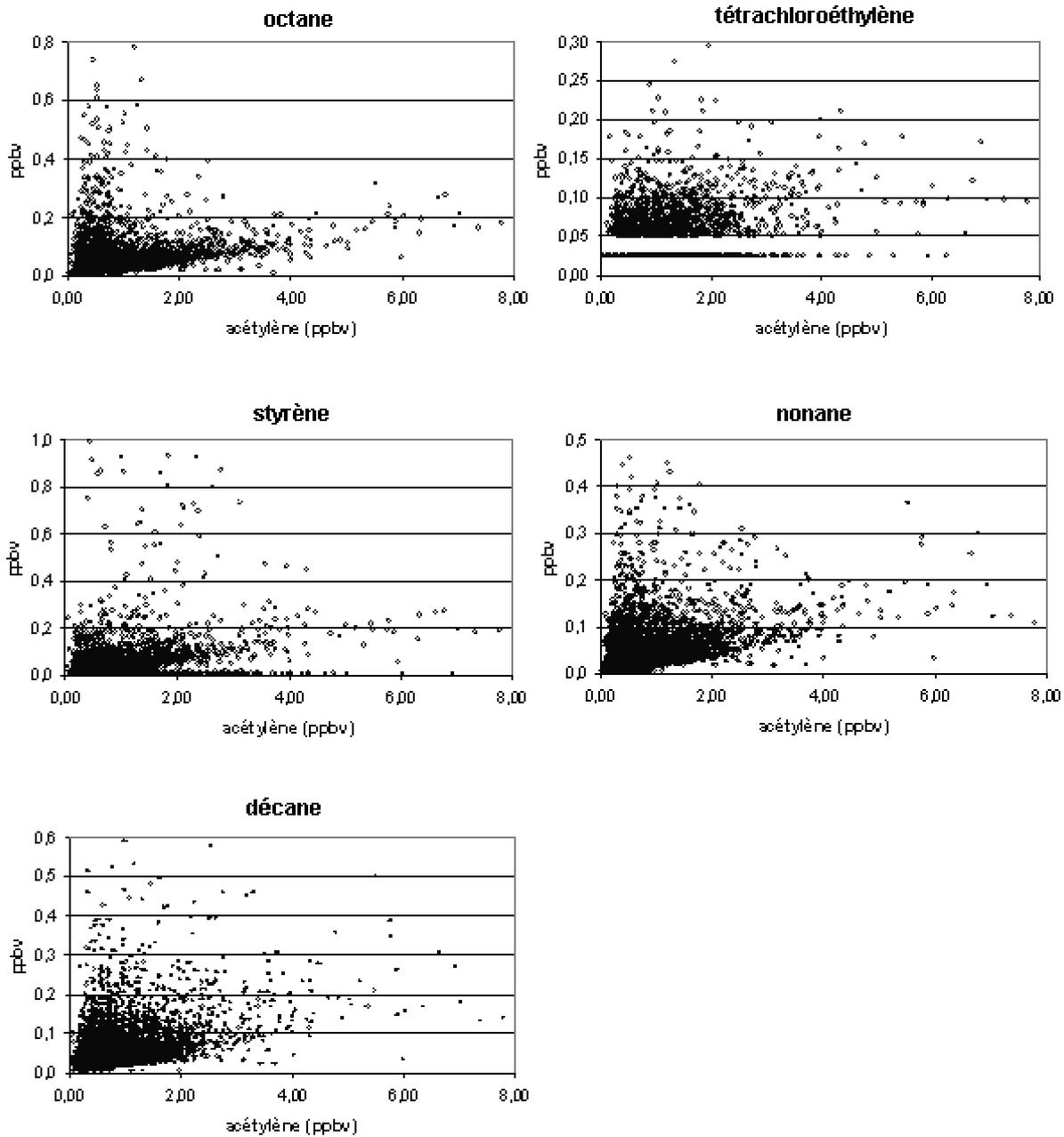


**Composés ne présentant pas un nuage de points uniforme, illustrés par le benzène (suite)**



**Composés ne présentant pas un nuage de points uniforme, illustrés par le benzène (suite)**

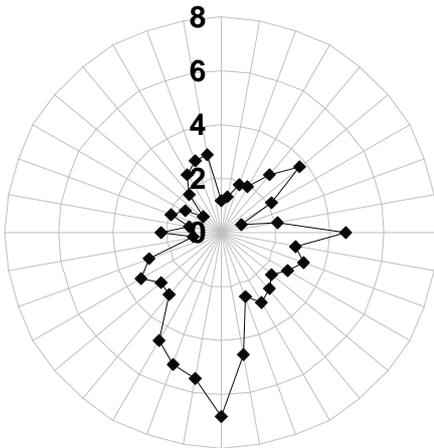
**Composés ne présentant pas un nuage de points uniforme, illustrés par le benzène (suite)**



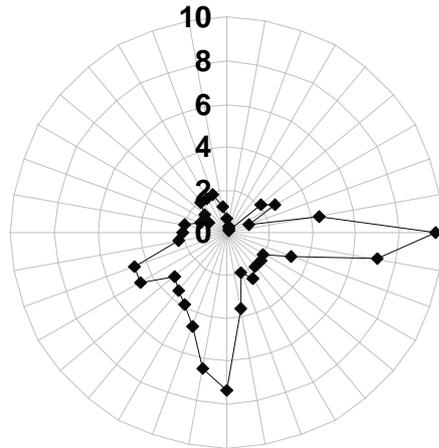
# ANNEXE IV.10

## Roses des vents saison par saison

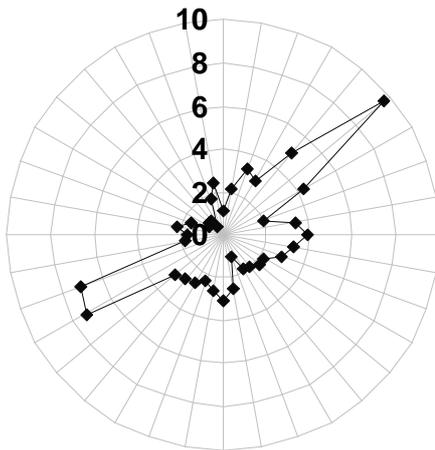
Rose des vents automne 2002 :  
septembre à novembre



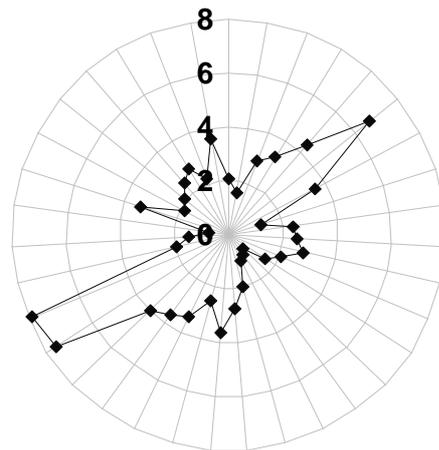
Rose des vents hiver 2002/2003 :  
décembre à février



Rose des vents printemps 2003 :  
septembre à novembre



Rose des vents été 2003 :  
juin à août



# ANNEXE IV.11

## Conférence « AIR POLLUTION XII »

30 juin – 2 juillet 2004, Rhodes, Grèce  
Editeurs : C.A. Brebbia  
Witt Press, Southampton, 2004

### **The VOC in an urban area influenced by industrial emissions: characterization of their multi-origin and source contribution**

Caroline Badol, Nadine Locoge & Jean-Claude Galloo  
*Département Chimie Environnement,  
Ecole des Mines de Douai, France*

#### **Abstract**

Continuous hourly measurements of volatile organic compounds (VOC) from C<sub>2</sub> to C<sub>10</sub> were performed in Dunkerque, northern France from August 2002 to September 2003. The receptor site was chosen to be influenced by both urban and industrial VOC emissions. First the analysis of concentrations according to the wind direction has allowed to prove this double influence for benzene and octane whereas seasonal and daily time series have only permitted to formulate hypotheses. Secondly the scatter plots of compounds versus acetylene, a traffic exhaust tracer, have confirmed this double origin for the two compounds. Then a simple regression analysis has allowed to reach the hydrocarbon/acetylene ratio characterizing the traffic exhaust source. Finally this traffic exhaust ratio has been used to achieve the traffic exhaust contribution to individual hydrocarbon levels. The industrial contribution in benzene and octane ambient levels could reach 80% for some wind directions, showing the role of meteorological conditions. This observation must be taken cautiously because of the weak frequency of the concerned wind directions.

*Keywords: VOC sources, industrial emissions, wind direction, ratio, ambient level contribution.*

#### **1. Introduction**

Our study is registered in a larger research program called CPER that results from a contract between the French state and the North region. The global aim is to develop a research program among different teams to describe the pollution in this industrialized region. Our work is included in a subroutine dedicated to the characterization of VOC behaviour. VOC play an important role in air quality degradation due to their participation in the cycle leading to the formation of excess ozone in presence of NO<sub>x</sub>. Anthropogenic sources such as urban sources (vehicle exhaust or evaporation, domestic heating...) and industrial sources (combustion, use of solvents...) are well known to contribute to the presence of VOC in the atmosphere. Nowadays little information is available on the contribution of these two sources to individual VOC levels. Such an information is essential in the development of efficient pollution abatement strategies. The case study is a middle-sized city in northern France, Dunkerque that presents both large urban areas and multiple industrial activities. Through the localisation of the main VOC sources and the other teams' constraints, a receptor site has been chosen and instrumented. Continuous measurements of 53 VOC have been performed during more than one year. Our study will focus on 4 non-methane hydrocarbons (NMHC) which are expected to have different behaviours: acetylene, benzene, octane and 1,2,4-trimethylbenzene.

## 2. Methods

### 2.1. Location and site description

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<sup>2</sup>. Dunkerque is the third French port and concentrates a large industrial activity with 225 factory constructions in the CUD [1]. Figure 1 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 activity with six emitters and more than 75% of the total VOC emissions for the CUD (DRIRE data).

The receptor site is located in Grande-Synthe with an 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 and is composed of a refinery, a hydrocarbon cracking industry and a storage area of hydrocarbons. Winds from the sector WNW-NW (more precisely 280°-320°) 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.

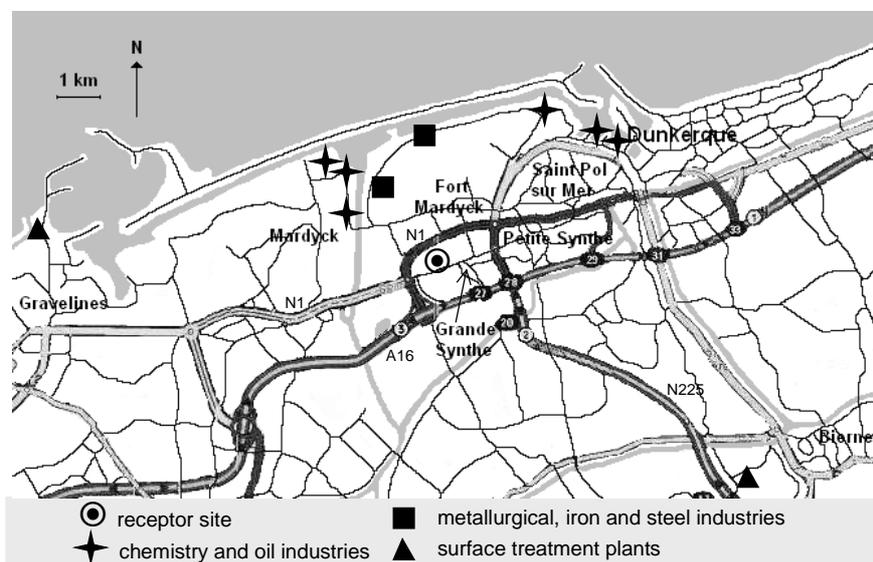


Figure 1. The receptor site and the source localisation

### 2.2 Material and data acquisition

The VOC samples were continuously analysed by a bidimensional GC/FID. The Turbo Matrix/Auto System provided by Perkin Elmer was used in its on-line mode. The optimisation of parameters, the quality procedure and the data acquisition were previously described in details [2]. This automated monitoring system has allowed hourly measurements of 53 C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub> VOC in the way to characterize the VOC behaviour in this area as envisaged within the framework of the CPER. The measurements began in August 2002 and finished in October 2003 with 77% of the period covered by measurements. The detection limits (DL) were inferior to 0.05 ppb for most compounds and the DL for the compounds particularly studied in this work were 0.25 ppb for acetylene, 0.5 ppb for benzene and inferior to 0.15 ppb for octane and 1,2,4-trimethylbenzene. A recording of the meteorological parameters was performed in parallel. Temperature, wind direction and wind speed were measured by OPAL/AIR, the French air quality monitoring network in charge of the Dunkerque area. Their meteorological station was located in Saint Pol sur Mer, 4 km from our site. The data analysis that will be conducted here is limited to the September 2002-August 2003 data set to obtain a sequence of the four seasons. Autumn was defined from September to November, winter from December to February, spring from March to May, and June, July and August constitute summer.

### 3. Univariate analysis of the data set

The univariate analysis of the data set began with the descriptive analysis of the four NMHC seasonal and daily time series.

The analysis of daily profiles revealed that the diurnal distribution of the four NMHC studied (acetylene, benzene, octane, 1,2,4-trimethylbenzene) was dominated by traffic emissions with two increases of concentrations at rush hours: 7 to 9 AM and 18 and 19 PM. This is typical urban site behaviour [3, 4].

Moreover, the seasonal variations of acetylene and benzene have shown a light rise (very light for benzene) of concentrations during the winter. This trend corresponds to the general tendency described in the literature for urban sites [5, 6]. The enhancement of vertical mixing through increased convection during the summer months is currently attributed to this seasonal trend. Then acetylene and probably benzene (the seasonal trend is very weak) have urban behaviour through this seasonal analysis. On the contrary seasonal variations of octane and 1,2,4-trimethylbenzene concentrations cannot be detected; the work of Cheng et al. [5] interprets this trend by a domination of nearby sources. Consequently the octane and 1,2,4-trimethylbenzene seasonal variations could illustrate a potential nearby industrial influence at the receptor site.

Therefore a second type of univariate analysis has been undertaken to confirm and improve the understanding of the industrial source influence at the receptor site. Owing to the particular localisation (grouping together in two sites) of the industrial sources around the receptor site, an analysis of NMHC concentration variations according to the wind direction has been undertaken [7, 8]. Figure 2 shows the concentration variations with wind direction for acetylene, benzene, octane and 1,2,4-trimethylbenzene.

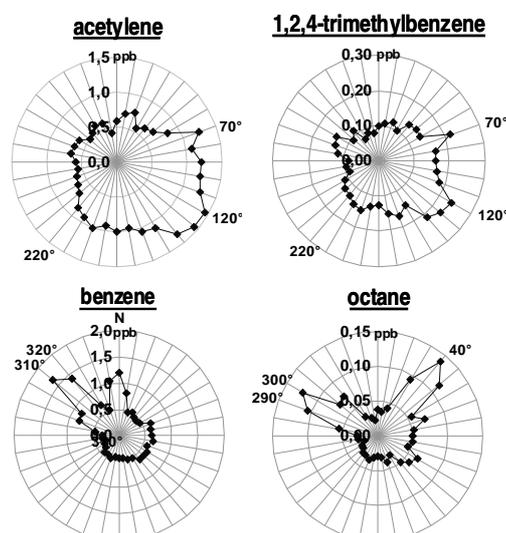


Figure 2. Rose diagrams of NMHC concentration

As shown on Fig.2 acetylene and 1,2,4-trimethylbenzene present a more uniform rose diagram than benzene and octane. The mean value for each wind direction depends essentially on the urban density: relatively high around 70° with the Dunkerque city and around 120° with the N225 traffic road. Urban density becomes smaller in the west and the north of the receptor site and the concentrations of acetylene and 1,2,4-trimethylbenzene decrease. For benzene and octane, the concentrations are nearly constant and particularly low for winds coming from the urban area defined as the 70°-220° sector and present strong and rapid increases when winds come from industrial areas (NW, N and NE). Both compounds present a concentration increase for winds coming from the industrial area of Mardyck (NW). Octane concentrations increase also for winds coming from the storage area of the port (50°), whereas benzene concentrations present a second increase for the north wind sector. A steel industry which used a coke oven is located in the north of the receptor site and could be a source of benzene. Indeed coke ovens are known to be benzene emitters [9].

Consequently our hypothesis of an industrial source of octane has been well confirmed, in the same way as the unique urban source of acetylene. But no industrial origin of 1,2,4-trimethylbenzene has been demonstrated. Its seasonal variation should have presented an increase during winter as a typical urban source compound, so another parameter controls concentration, perhaps the wind speed. Indeed concentration rises involved by wind speed decreases could mask a light seasonal variation. Besides the industrial source of benzene has not been established thanks to analysis of time series. The industrial influence is not so strong to mask typical urban seasonal variation.

The analysis of the data set through the wind direction has allowed to distinguish two typical behaviours of compounds: nearly uniform roses for compounds emitted by urban activities and roses with abrupt and strong increases for compounds which have an industrial source added with the urban sources.

## 4. Bivariate analysis of the data set

### 4.1. Method description

The bivariate analysis of the data set consisted in working with hourly concentrations and using simple linear regression inspired by Derwent and co-workers [10]. Acetylene has been chosen as a reference compound. Indeed, acetylene is thought to be wholly combustion derived and relatively unreactive, and often used as an indicator of vehicle exhaust emissions [11, 12]. Furthermore our previous analysis according to the wind direction has confirmed this hypothesis in spite of the particular vicinity of our site constituted of several industrial plants.

### 4.2. Different behaviours

To illustrate our approach, Figure 3 shows the scatter plots of the simultaneous concentrations of acetylene versus individual NMHC with more than 6000 hourly data. The correlations vary from hydrocarbon to hydrocarbon and from wind direction to wind direction.

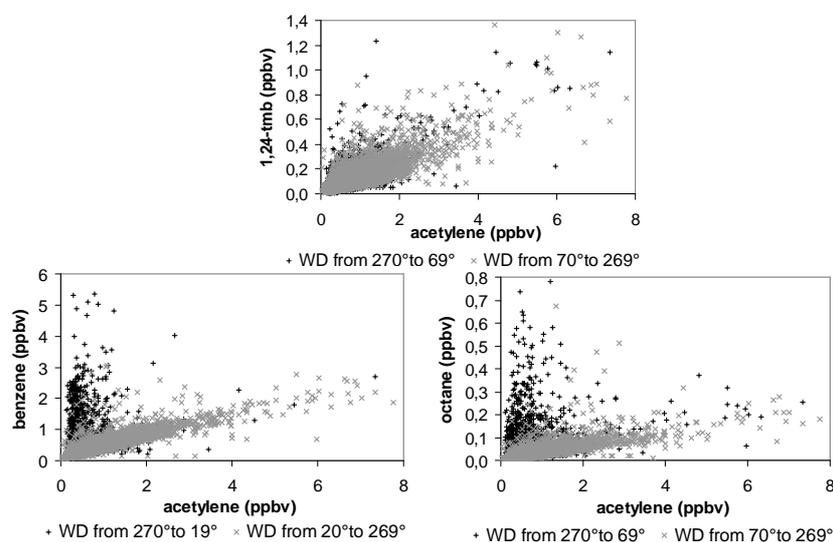


Figure 3. Scatter plots of individual NMHC versus acetylene

On the one hand 1,2,4-trimethylbenzene (1,2,4-tmb), which has previously shown a uniform rose diagram and has consequently no identified industrial source, presents a good correlation with acetylene ( $r = 0.75$ ). The uniform scatter plot indicates that both hydrocarbons have a common source, probably traffic exhaust. On the other hand, octane and benzene clearly reveal multiform scatter plots with two main families of points. These multiform scatter plots indicate that both hydrocarbons pairs have two common sources. The first one is presumably motor traffic whereas the second one could be an industrial source because the univariate analysis has demonstrated the presence of an important industrial source for benzene and octane, especially in the north wind sector ( $270^{\circ}$ - $50^{\circ}$ ).

This last hypothesis has been confirmed by an original analysis of the scatter plots with the wind direction (WD). The simultaneous hourly concentrations have been distinguished in two groups: a first group corresponding to data collected when wind brings industrial emissions at the receptor site (i.e.  $270^{\circ}$  to  $19^{\circ}$  for benzene and  $270^{\circ}$  to  $69^{\circ}$  for octane and 1,2,4-tmb) and a second group for wind directions coming from urban areas. This separation of the data according to the wind direction corresponds to the separation of the two families of points on scatter plots. This analysis has permitted to clearly show two groups of points and to highlight two main sources of benzene and octane: urban activities (especially traffic exhaust thanks to the acetylene tracer) and industries. The points corresponding to the traffic exhaust source design a slim shape whereas the industrial family points is more diffuse. Indeed industrial activities gathered many processes with different emission ratio whereas urban

activities are largely dominated by traffic exhaust that is characterizing by only one ratio. For the 1,2,4-trimethylbenzene, the two groups of points are confused confirming the single urban origin of this compound.

### 4.3. Determination of traffic exhaust ratio

The last section has permitted to show a uniform and slim distribution of the points representing the traffic exhaust source. A simple regression analysis (SRA) was conducted to assess the individual NMHC/acetylene ratio that characterizes the traffic exhaust source.

First, a part of the data was selected because it represents particular conditions in which traffic exhaust is the major source of NMHC. The data measured for working days from 7 AM to 9 AM were selected because during these rush hours traffic source takes more importance as shown by daily time series [3, 4]. As the evaporation phenomena are limited in winter, the data collected in December, January and February were selected. Then the data corresponding to the wind directions bringing industrial emissions at receptor site were excluded. Figure 4 presents the benzene versus acetylene plot in the conditions quoted before in the way to determine the benzene/acetylene ratio of traffic exhaust emissions.

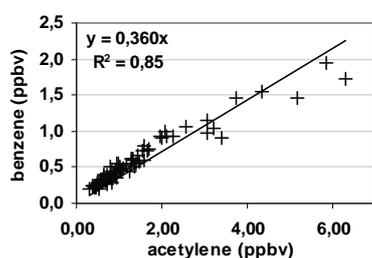


Figure 4. Benzene vs. acetylene

Table 1 resumes the SRA parameters, especially the slope that corresponding to the individual NMHC/acetylene ratio. Our results are compared to the other ratios found in the literature. The ratios determined by Fontaine [13] are derived from emission factors determined thanks to measures on vehicles, whereas the ones determined by Borbon [11] are deducted from ambient measurements.

The uncertainty associated with our result comes from the uncertainty on the slope calculated thanks to the SRA. The uncertainty on emission ratios determined by Fontaine [13] comes from the variation coefficient of the successive measures. This comparison permits to prove a good agreement between literature data and our results. Thus our ratios and their uncertainty to acetylene could be used in the following of the study.

Table 1: Individual NMHC to acetylene ratio\*

	<i>benzene</i>	<i>octane</i>	<i>1,2,4-tmb</i>
determination coefficient r (SRA )	0.92	0.95	0.97
Slope of SRA (this study)	$0.360 \pm 0.018$	$0.030 \pm 0.002$	$0.119 \pm 0.008$
emission ratio [13]	$0.352 \pm 0.095$	$0.018 \pm 0.05$	$0.135 \pm 0.038$
slope of SRA for traffic site [11]	0.334	0.020	nd
slope of SRA for urban site [11]	0.316	0.028	nd

nd: non determined, \* unit is ppbv/ppbv

## 5. Contribution of traffic exhaust in NMHC ambient levels

### 5.1. Method

Our method is based on the knowledge of the traffic exhaust ratio determined in the last section and inspired by Borbon [11]. 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 concentrations of compound *i*).

$$[\text{acetylene}]_{\text{ambient}} \times \text{ratio}_{(i/\text{acetylene})} = [\text{NMHC}_{i-\text{traffic}}]_{\text{modelled}}$$

Then the modelled 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 deduced. Moreover, the knowledge of the slope uncertainty permits to calculate a minimum and a maximum value for the term  $[\text{NMHC}_{i\text{-traffic}}]_{\text{modellé}}$ .

## 5.2. Traffic exhaust contribution variations with wind direction

As it has been shown through this study, the wind direction is a determining factor, consequently this analysis has to focus on the variation of the traffic exhaust contribution with wind direction. The traffic exhaust contribution for each hourly datum has been calculated and then the minimum and the maximum value for each wind direction has been determined. The results for octane, benzene and 1,2,4-trimethylbenzene are present in figure 5.

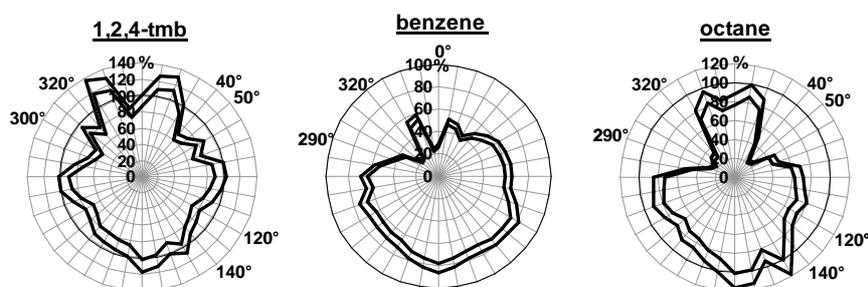


Figure 5. Traffic exhaust contribution to individual NMHC ambient levels

The 1,2,4-trimethylbenzene, which was expected to have no industrial source, shows a traffic exhaust contribution superior to 60% whatever the wind direction. These observations are consistent with the previous conclusions, which allotted only a traffic source to this compound. Nevertheless the traffic exhaust contribution decreases in some wind directions. The decreases recorded for the wind directions 300°, 320°, 0° and 50° could be due to industrial emissions not so important to clearly appear on the pollutant rose diagrams (Fig. 2). Indeed these wind directions correspond to identified NMHC industrial emitters (Fig. 1). The light decrease in the wind direction sector 120°-140° could be attributed to an increase of the relative importance of another source. This source could be evaporation phenomenon associated with traffic activities because the presence of the high traffic way N225, a potential NMHC emitter or light industrial emissions due the emitter located near Bierne (Fig. 1).

In the case of octane, the traffic exhaust contribution goes down to 20% for the industrial wind sectors: 290°-320° and 40°-50°. Consequently industrial emission contribution in octane ambient levels could reach 80% in some particular wind conditions. As for the 1,2,4-trimethylbenzene the light decrease in the wind direction sector 120°-140° could be attributed to the evaporation phenomenon associated with traffic activities or the industrial source quoted previously.

The last studied compound is benzene, the benzene traffic exhaust contribution to ambient levels can decrease to 20% for two wind sectors: 310°-320° and north. In each case industrial emitters have been identified. Therefore industrial emission contribution can increase to 80%.

The traffic exhaust contribution of benzene never exceeds 80% and this contribution exceeds 100% for octane and 1,2,4-trimethylbenzene in some wind directions. No explanation has been brought so far.

## 6. Conclusions

The univariate analysis of individual NMHC concentrations according to wind directions has allowed to highlight the double influence of industrial and urban emissions at the receptor site. The study of scatter plots of individual NMHC versus acetylene has confirmed this double influence and allowed to assess a hydrocarbon/acetylene ratio characterizing traffic exhaust emissions. This ratio was used to evaluate the traffic exhaust contribution to individual NMHC levels.

These analyses have demonstrated the impact of the wind direction on the traffic exhaust contribution to individual NMHC ambient levels. Thus we were interested in the wind direction frequency. The winds coming from the large 290° to 10° sector only represent 15% of the winds. The other wind sector concerned with industrial sources, 40°-50° correspond to 9% of the winds. The frequency of winds coming from the SW sector (180°-270°) is 38%. Consequently the impact of the industrial emissions in term of contribution to ambient level

is limited thanks to meteorological conditions which are favourable. Such an observation could also explain the typical urban behaviour presented for these compounds through the time series analysis.

## Acknowledgements

The authors thank the FEDER and the Conseil régional Nord Pas de Calais for their financial supports and OPAL'AIR for providing meteorological data. They also thank the municipal corporation of Grande-Synthe for placing their buildings to our disposal and the Ecole des Mines de Douai for its financial and technical support in the setting up of the receptor site.

## References

- [1] Dunkerque, [www.dunkerquegrandlittoral.org](http://www.dunkerquegrandlittoral.org)
- [2] Badol, C., Borbon, A., Locoge, N., Léonardis, T. & Galloo, J.C., An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development: implementation and data analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004. In press.
- [3] 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*, **292**, pp. 177-191, 2002.
- [4] 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.
- [5] Cheng, L., Fu, L., Angle, R.P. & Sandhu, H.S., Seasonal variations of volatile organic compounds in Edmonton, Alberta. *Atmospheric Environment*, **31 (2)**, pp. 239-346, 1996.
- [6] Boudries, H., Toupance, G. & Dutot, A.L., Seasonal variations of atmospheric non-methane hydrocarbons on the western coast of Brittany, France. *Atmospheric Environment*, **28 (6)**, pp. 1095-1112, 1994.
- [7] Roemer, M., Bultjes, P., Esser, P., Guicherit, R. & Thijsse, T., C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub> hydrocarbon measurements in the Netherlands 1981-1991. *Atmospheric Environment*, **33**, pp. 3579-3595, 1999.
- [8] Cetin, E., Odabasi, M. & Seyfioglu, R., Ambient volatile organic compound concentrations around a petrochemical and petroleum atmosphere. *The Science of the Total Environment*, **312**, pp. 103-112, 2003
- [9] NAEI, National Atmospheric Emission Inventory, [www.naei.org.uk](http://www.naei.org.uk).
- [10] 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., Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub> hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996. *Atmospheric Environment*, **34**, pp. 297-312, 2000.
- [11] 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*, **37**, pp. 4065-4076, 2003.
- [12] Grosjean, E., Rasmussen, R.A. & Grosjean, D.; Ambient levels of gas phase pollutants in Porto Alegre, Brazil. *Atmospheric Environment*, **32(20)**, pp. 3371-3379, 1998.
- [13] Fontaine, H. & Galloo, J.C., Facteurs d'émission des COV à l'échappement des véhicules légers: incertitudes, influence des formulations et nouvelles données. Programme Primequal-Predit 1999, Ecole des Mines de Douai, Mars 2002.

# ANNEXE V.1

## Formules d'obtention des estimateurs des paramètres de régression par la méthode des moindres carrés

La valeur de l'estimateur  $\beta_1$ , pente de la droite de régression, qui minimise la somme des carrés des termes d'erreurs est obtenue selon la formule :

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

La valeur de l'estimateur de  $\beta_0$ , ordonnée à l'origine, par la méthode des moindres carrés est :

$$\hat{\beta}_0 = \bar{Y} - \hat{\beta}_1 \bar{X}$$

# ANNEXE V.2

## Test de signification des coefficients de régression $\beta_0$ et $\beta_1$

### Hypothèse sur l'ordonnée à l'origine et la pente de régression

(Tomassone et al., 1992)

Le test de signification des paramètres de régression se formalise par le test de Student.

Considérons un modèle de régression linéaire simple pour lequel les données consistent en  $n$  paires d'observations  $(x_i, y_i)$  modélisées par :

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 \cdot x_i$$

où  $\beta_0$  est l'ordonnée à l'origine et  $\beta_1$  la pente de régression.

Nous voulons tester :

l'hypothèse nulle  $H_0 : \beta_0$  (ou  $\beta_1$ ) = 0, contre l'hypothèse alternative  $H_A : \beta_0$  (ou  $\beta_1$ )  $\neq$  0.

Soit la statistique  $t$  définie comme suit : 
$$t = \frac{\hat{\beta}_{0(ou1)}}{S_{\beta_{0(ou1)}}}$$

où  $S_{\beta_{0(ou1)}}$  est l'écart-type de  $\hat{\beta}_{0(ou1)}$  estimé à partir des  $y_i$ ,  
et  $\hat{\beta}_{0(ou1)}$  est l'estimateur de  $\beta_{0(ou1)}$ .

$t$  suit une loi de Student avec  $(n-2)$  degrés de liberté et doit être comparée à la valeur  $t_{\alpha/2}$  de la table de Student où est le seuil de signification pour  $(n-2)$  degrés de liberté. La règle de décision est la suivante :

- si  $|t| \leq t_{\alpha/2}$ , on accepte  $H_0$ ,
- si  $|t| > t_{\alpha/2}$ , on rejette  $H_0$  au profit de  $H_A$ .

La valeur de  $t$  dans la table de Student à un intervalle de confiance de 99,5 % est  $t = 2,57$  (pour plus de 120 degrés de liberté).

valeurs de $t$ dans la table de Student	
degrés de liberté	intervalle de confiance à 99,5%
1	63,657
10	3,169
20	2,845
30	2,750
40	2,704
60	2,660
120	2,617
$\infty$	2,576

# ANNEXE V.3

## Les profils des sources utilisés pour la modélisation CMB :

### les sources urbaines et trafic

activité de la source	urbain échappements automobiles	urbain évaporation essences	urbain fuites de gaz naturel	urbain chauffage domestique	urbain usage de solvants	source biogénique
code CMB code CMB	DKUR01 AUTO	DKUR02 EVAPES	DKUR03 FUITES	DKUR04 CHAUFF	DKUR05 USSOLV	DKUR06 BIO
éthane	0,016 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,680 ± 0,102	0,189 ± 0,028	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
éthylène	0,141 ± 0,021	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,373 ± 0,056	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
propane	0,001 ± 0,010	0,034 ± 0,010	0,170 ± 0,025	0,076 ± 0,011	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
propène	0,058 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,041 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
acétylène	0,056 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,097 ± 0,015	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
isobutane	0,006 ± 0,010	0,101 ± 0,015	0,040 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
butane	0,015 ± 0,010	0,302 ± 0,045	0,049 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
trans-2-butène	0,007 ± 0,010	0,014 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
1-butène	0,014 ± 0,010	0,009 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
isobutène	0,000 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
cis-2-butène	0,005 ± 0,010	0,013 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
isopentane	0,069 ± 0,010	0,210 ± 0,032	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
pentane	0,016 ± 0,010	0,079 ± 0,012	0,018 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
1,3-butadiène	0,021 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
3-méthyl-1-butène	0,000 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
trans-2-pentène	0,007 ± 0,010	0,013 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
2-méthyl-1-butène	0,000 ± 0,010	0,013 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
1-pentène	0,005 ± 0,010	0,018 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
cis-2-pentène	0,004 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
2,2-diméthylbutane	0,044 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
isoprène	0,004 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	1,000 ± 0,150
cyclopentène	0,000 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
2,3-diméthylbutane	0,007 ± 0,010	0,009 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
2-méthylpentane	0,016 ± 0,010	0,031 ± 0,010	0,006 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
3-méthylpentane	0,005 ± 0,010	0,018 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
1-hexène	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
hexane	0,005 ± 0,010	0,014 ± 0,010	0,009 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,081 ± 0,012	0,000 ± 0,010
méthylcyclopentène	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
benzène	0,059 ± 0,010	0,012 ± 0,010	0,012 ± 0,010	0,132 ± 0,020	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010
cyclohexane	0,000 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,031 ± 0,010	0,203 ± 0,030	0,000 ± 0,010
2-méthylhexane	0,009 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010
3-méthylhexane	0,009 ± 0,010	0,006 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010
trichloroéthylène	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
isooctane	0,006 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
heptane	0,008 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,013 ± 0,010	0,000 ± 0,010
méthylcyclohexane	0,003 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,009 ± 0,010	0,000 ± 0,010
2,3,4-triméthylpentane	0,000 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
toluène	0,138 ± 0,021	0,027 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,041 ± 0,010	0,333 ± 0,050	0,000 ± 0,010
2-méthylheptane	0,005 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,000 ± 0,010
octane	0,004 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,012 ± 0,010	0,000 ± 0,010
tétrachloroéthylène	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
éthylbenzène	0,028 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,030 ± 0,010	0,000 ± 0,010
m-p xylène	0,081 ± 0,012	0,011 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,014 ± 0,010	0,073 ± 0,011	0,000 ± 0,010
styrène	0,000 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
o-xylène	0,032 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,049 ± 0,010	0,000 ± 0,010
nonane	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,006 ± 0,010	0,016 ± 0,010	0,000 ± 0,010
1,3-éthyltoluène	0,024 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
1,4-éthyltoluène	0,010 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,024 ± 0,010	0,000 ± 0,010
1,3,5-triméthylbenzène	0,010 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,014 ± 0,010	0,000 ± 0,010
1,2,4-triméthylbenzène	0,035 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,039 ± 0,010	0,000 ± 0,010
décane	0,003 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,095 ± 0,014	0,000 ± 0,010
1,2,3-triméthylbenzène	0,009 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010

# ANNEXE V.3 (suite)

## Les profils des sources utilisés pour la modélisation CMB :

### les sources industrielles

activité de la source code CMB code CMB	industrie métallurgique	industrie craquage hydrocarbures (1)	industrie craquage hydrocarbures (2)	industrie raffinerie de pétrole	industrie stockage d'hydrocarbures	industrie stockage de lubrifiants	industrie raffinage de lubrifiants	industrie traitement de surface
	DKIN01 METTAL	DKIN02 CRAQU1	DKIN03 CRAQU2	DKIN04 RAFFPE	DKIN05 STOKHY	DKIN06 STOKLU	DKIN07 RAFFLU	DKIN08 TRSURF
éthane	0,164 ± 0,025	0,015 ± 0,010	0,085 ± 0,013	0,081 ± 0,012	0,012 ± 0,010	0,039 ± 0,010	0,102 ± 0,015	0,194 ± 0,029
éthylène	0,150 ± 0,022	0,175 ± 0,026	0,282 ± 0,042	0,085 ± 0,013	0,020 ± 0,010	0,014 ± 0,010	0,039 ± 0,010	0,069 ± 0,010
propane	0,065 ± 0,010	0,017 ± 0,010	0,043 ± 0,010	0,040 ± 0,010	0,029 ± 0,010	0,061 ± 0,010	0,199 ± 0,030	0,171 ± 0,026
propène	0,035 ± 0,010	0,048 ± 0,010	0,485 ± 0,073	0,070 ± 0,010	0,043 ± 0,010	0,011 ± 0,010	0,016 ± 0,010	0,022 ± 0,010
acétylène	0,011 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,036 ± 0,010
isobutane	0,010 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,016 ± 0,010	0,056 ± 0,010	0,027 ± 0,010	0,044 ± 0,010	0,037 ± 0,010
butane	0,033 ± 0,010	0,020 ± 0,010	0,010 ± 0,010	0,025 ± 0,010	0,077 ± 0,012	0,093 ± 0,014	0,045 ± 0,010	0,063 ± 0,010
trans-2-butène	0,002 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,014 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010
1-butène	0,005 ± 0,010	0,568 ± 0,085	0,006 ± 0,010	0,008 ± 0,010	0,020 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,006 ± 0,010	0,005 ± 0,010
isobutène	0,007 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,006 ± 0,010
cis-2-butène	0,002 ± 0,010	0,025 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,111 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010
isopentane	0,037 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,008 ± 0,010	0,099 ± 0,015	0,215 ± 0,032	0,064 ± 0,010	0,052 ± 0,010	0,046 ± 0,010
pentane	0,018 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,008 ± 0,010	0,071 ± 0,011	0,169 ± 0,025	0,092 ± 0,014	0,039 ± 0,010	0,027 ± 0,010
1,3-butadiène	0,004 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010
3-méthyl-1-butène	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
trans-2-pentène	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,008 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010
2-méthyl-1-butène	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010
1-pentène	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,009 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,000 ± 0,010
cis-2-pentène	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
2,2-diméthylbutane	0,010 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,021 ± 0,010	0,041 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,006 ± 0,010	0,007 ± 0,010
isoprène	0,003 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,007 ± 0,010
cyclopentène	0,001 ± 0,010	0,016 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010
2,3-diméthylbutane	0,003 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,016 ± 0,010	0,022 ± 0,010	0,013 ± 0,010	0,012 ± 0,010	0,005 ± 0,010
2-méthylpentane	0,009 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,047 ± 0,010	0,042 ± 0,010	0,031 ± 0,010	0,030 ± 0,010	0,015 ± 0,010
3-méthylpentane	0,010 ± 0,010	0,009 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,026 ± 0,010	0,021 ± 0,010	0,029 ± 0,010	0,016 ± 0,010	0,008 ± 0,010
1-hexène	0,002 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,000 ± 0,010
hexane	0,009 ± 0,010	0,033 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,041 ± 0,010	0,035 ± 0,010	0,080 ± 0,012	0,029 ± 0,010	0,012 ± 0,010
méthylcyclopentène	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
benzène	0,158 ± 0,024	0,003 ± 0,010	0,008 ± 0,010	0,027 ± 0,010	0,026 ± 0,010	0,012 ± 0,010	0,022 ± 0,010	0,043 ± 0,010
cyclohexane	0,014 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,024 ± 0,010	0,016 ± 0,010	0,019 ± 0,010	0,015 ± 0,010	0,003 ± 0,010
2-méthylhexane	0,003 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,011 ± 0,010	0,006 ± 0,010	0,022 ± 0,010	0,011 ± 0,010	0,002 ± 0,010
3-méthylhexane	0,005 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,011 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,021 ± 0,010	0,009 ± 0,010	0,006 ± 0,010
trichloroéthylène	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,006 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
isooctane	0,002 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,015 ± 0,010	0,026 ± 0,010	0,001 ± 0,010
heptane	0,006 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,017 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,066 ± 0,010	0,031 ± 0,010	0,004 ± 0,010
méthylcyclohexane	0,006 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,032 ± 0,010	0,008 ± 0,010	0,038 ± 0,010	0,013 ± 0,010	0,004 ± 0,010
2,3,4-triméthylpentane	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010
toluène	0,086 ± 0,013	0,019 ± 0,010	0,009 ± 0,010	0,043 ± 0,010	0,028 ± 0,010	0,029 ± 0,010	0,053 ± 0,010	0,086 ± 0,013
2-méthylheptane	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,023 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,000 ± 0,010
octane	0,004 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,013 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,046 ± 0,010	0,015 ± 0,010	0,002 ± 0,010
tétrachloroéthylène	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,006 ± 0,010	0,017 ± 0,010	0,001 ± 0,010
éthylbenzène	0,013 ± 0,010	0,006 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,009 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,009 ± 0,010	0,013 ± 0,010
m+p xylène	0,041 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,029 ± 0,010	0,013 ± 0,010	0,026 ± 0,010	0,033 ± 0,010	0,026 ± 0,010
styrène	0,006 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,006 ± 0,010	0,008 ± 0,010
o-xylène	0,013 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,012 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,013 ± 0,010	0,014 ± 0,010	0,016 ± 0,010
nonane	0,004 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,014 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,028 ± 0,010	0,015 ± 0,010	0,003 ± 0,010
1,3-éthyltoluène	0,004 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,007 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,006 ± 0,010
1,4-éthyltoluène	0,002 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,005 ± 0,010
1,3,5-triméthylbenzène	0,004 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,002 ± 0,010
1,2,4-triméthylbenzène	0,007 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,009 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,006 ± 0,010	0,008 ± 0,010	0,017 ± 0,010
décane	0,003 ± 0,010	0,000 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,008 ± 0,010	0,003 ± 0,010	0,017 ± 0,010	0,014 ± 0,010	0,011 ± 0,010
1,2,3-triméthylbenzène	0,003 ± 0,010	0,002 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,004 ± 0,010	0,001 ± 0,010	0,005 ± 0,010	0,006 ± 0,010	0,013 ± 0,010

# ANNEXE V.4

## Jeux d'espèces ayant fait l'objet des test de sensibilité pour la modélisation CMB

	Jeu 1	Jeu 2	Jeu 3	Jeu 4	Jeu 5
éthane	*	*	*	*	*
éthylène	*	*	*		*
propane	*	*	*	*	*
propène	*	*	*		*
acétylène	*	*	*	*	*
isobutane	*	*	*	*	*
butane	*	*	*	*	*
T2-butène					
1-butène	*	*	*		*
isobutène	*				
C2-butène		*			
isopentane	*	*	*	*	*
pentane	*	*	*	*	*
1,3-butadiène					
3-méthyl-1-butène			*		
T2-pentène					
2-méthyl-1-butène					
1-pentène			*		
C2-pentène					
2,2-diméthylbutane	*		*	*	
isoprène	*	*	*	*	*
cyclopentène					
2,3-diméthylbutane	*		*		
2-méthylpentane	*		*	*	
3-méthylpentane			*	*	
1-hexène					
hexane	*	*	*		*
méthylcyclopentène					
benzène	*	*	*	*	*
cyclohexane		*	*		*
2-méthylhexane	*				
3-méthylhexane					
trichloroéthylène					
isooctane			*	*	
heptane		*	*		*
méthylcyclohexane			*		
2,3,4-triméthylpentane			*		
toluène	*	*	*	*	*
2-méthylheptane		*			
octane			*		
tétrachloroéthylène					
éthylbenzène	*		*		*
p+m xylène	*	*	*		*
styrène					
o-xylène	*		*		*
nonane			*		
1,3-éthyltoluène			*		
1,4-éthyltoluène			*		
1,3,5-triméthylbenzène					
1,2,4-triméthylbenzène	*		*		*
décane		*	*		*
1,2,3-triméthylbenzène			*		
nombre d'espèces	23	20	35	14	21

# ANNEXE V.5

## Fichier de données de sortie de modèle CMB

SOURCE CONTRIBUTION ESTIMATES - SITE: HIV08      DATE: 01/12/02      CMB8 (97350)  
 SAMPLE DURATION      24      START HOUR      0      SIZE:      VOC  
     R SQUARE      0.93      PERCENT MASS      97.2  
     CHI SQUARE      1.57      DF      17  
 B and L: No      SRC ELIM: No  
 WEIGHTS: CHISQR      1.000      R SQR      1.000      PCMASS      1.000      FRCEST      1.000

SOURCE	EST CODE	NAME	SCE(UG/M3)	STD ERR	TSTAT
YES	DKUR01	AUTO	27.24098	2.31822	11.75080
YES	DKUR02	EVAPES	11.44352	1.64568	6.95366
YES	DKUR03	FUITES	11.56719	1.70030	6.80303
YES	DKUR05	USSOLV	2.38445	1.20166	1.98429

MEASURED CONCENTRATION FOR SIZE: VOC  
 54.2+-      5.4

ELIGIBLE SPACE DIM. = 4 FOR MAX. UNC. = 10.83600 (20.% OF TOTAL MEAS. MASS)

1 / SINGULAR VALUE

1.10446      1.44243      1.80029      2.42404

NUMBER ESTIMABLE SOURCES = 4 FOR MIN. PROJ. = 0.95  
 PROJ. SOURCE      PROJ. SOURCE      PROJ. SOURCE      PROJ. SOURCE      PROJ. SOURCE  
 1.0000 DKUR01      1.0000 DKUR02      1.0000 DKUR03      1.0000 DKUR05

ESTIMABLE LINEAR COMBINATIONS OF INESTIMABLE SOURCES  
 COEFF. SOURCE      COEFF. SOURCE      COEFF. SOURCE      COEFF. SOURCE      SCE      STD ERR

SPECIES CONCENTRATIONS - SITE: HIV08      DATE: 01/12/02      CMB 8.0  
 SAMPLE DURATION      24      START HOUR      0      SIZE:      VOC  
     R SQUARE      0.93      PERCENT MASS      97.2  
     CHI SQUARE      1.57      DF      17

SPECIES	I	MEAS	MEAS	CALC	CALC	RATIO C/M	RATIO R/U
TMAC		TMAU	54.18000+-	5.42000	52.63615+-	2.75809	0.97+- 0.11 -0.3
1C		1U	* 5.61700+-	0.56200	8.32153+-	1.21637	1.48+- 0.26 2.0
2C		2U	* 3.31800+-	0.33200	3.83244+-	0.59724	1.16+- 0.21 0.8
3C		3U	* 4.18300+-	0.41800	2.37931+-	0.41809	0.57+- 0.11 -3.1
4C		4U	* 1.21800+-	0.12200	1.59557+-	0.31820	1.31+- 0.29 1.1
5C		5U	* 1.52200+-	0.15200	1.53059+-	0.31820	1.01+- 0.23 0.0
6C		6U	* 2.66300+-	0.26600	1.77082+-	0.34424	0.66+- 0.15 -2.1
7C		7U	* 3.85500+-	0.38600	4.44195+-	0.59760	1.15+- 0.19 0.8
8C		8U	0.39800+-	0.04000	0.34264+-	0.31820	0.86+- 0.80 -0.2
9C		9U	* 0.61100+-	0.06100	0.47609+-	0.31820	0.78+- 0.53 -0.4
10C		10U	0.45600+-	0.04600	0.05047+-	0.31820	0.11+- 0.70 -1.3
11C		11U	0.30400+-	0.03000	0.29067+-	0.31820	0.96+- 1.05 0.0
12C		12U	* 3.71900+-	0.37200	4.29679+-	0.47402	1.16+- 0.17 1.0