



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

**Thèse**

présentée par  
**Fabien TROUSSIER**

*Evolution spatio-temporelle des teneurs en composés organiques  
volatils en atmosphère urbaine et périurbaine et contribution de  
leurs sources*

**Pour obtenir le grade de  
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE**  
*Ecole doctorale : Sciences de la matière, du rayonnement et de l'environnement  
Discipline : Structure et dynamique des systèmes réactifs*

Soutenue le 14 décembre 2006

Jury :

M. Jean-Luc Ponche	Rapporteur
M. Bruno Sportisse	Rapporteur
M. Jean-Pierre Sawerysyn	Président du jury
M. Rémy Stroebel	Examineur
Mme Nadine Locoge	Examineur
M. Jean-Claude Gallo	Examineur



## Remerciements

Je tiens à remercier, en premier lieu, M. Jean Claude Galloo, le directeur du département Chimie-Environnement mais aussi mon directeur de thèse, pour m'avoir accueilli au sein de son département durant ces trois années de doctorat. Un grand merci aussi aux membres du jury, M. Jean-Luc Ponche, M. Bruno Sportisse, M. Jean-Pierre Sawerysyn et M. Rémy Stroebel qui ont consacré un peu de leur temps à évaluer mon travail. J'aimerais aussi exprimer ma gratitude à mon encadrant(e) de thèse, Madame Nadine Locoge. Merci de m'avoir encadré avec rigueur et de m'avoir poussé et encouragé dans les moments difficiles. Merci aussi d'avoir toujours trouvé un peu de temps pour moi dans un emploi du temps très chargé (qui a dit démentiel ?) et d'avoir toujours eu des idées innovantes pour les orientations de ce travail de thèse. Un grand merci aussi à toutes les personnes qui travaillent dans les réseaux (AIRMARAIX, AIRPARIF, ASCOPARG et ASPA) de m'avoir fourni les données indispensables à ces travaux de thèse ainsi que pour leur aide et leur gentillesse. Merci également au MEDD et à l'ADEME pour leur soutien financier.

Je tiens aussi à remercier le personnel du Département Chimie-Environnement pour la bonne humeur toujours présente et notamment ceux qui participent à la pause café et à la pause déjeuner. Mention particulière à Thierry qui m'a beaucoup aidé lors de mes manip au labo ou sur le terrain<sup>[1]</sup>. Thierry tu es vraiment aussi compétent dans ton boulot que sympa en dehors. Je n'oublie pas non plus nos secrétaires Véronique et Laurence que je remercie pour l'organisation de mes déplacements (en France ou dans des pays plus exotiques), pour mes venues quotidiennes dans leur bureau (pour souvent tout saccager) et pour leur bonne humeur. Il y a aussi les nombreux stagiaires qui se sont succédés et qui sont parfois restés (Dominique).

Maintenant, venons-en aux Doctorants, récents Docteurs et Docteurs confirmés (Sicard, 2006). Je citerais dans cette catégorie Pierre (mon Pierrot), Caroline (Caro et sa twingomouth), Laure (Lauremouth), Juliette (la semi-thésarde teigneuse), Sabine (Kruser dit cheveux rouges), Jérémy (Bugs), Yann (Yannmouth), Angélique, Estelle, Philippe, Grégory, Anne, Olivier, Audrey et nos deux petites nouvelles. Je me remercie en particulier les

---

<sup>[1]</sup> Au risque de choquer les plus jeunes (arrivants) d'entre vous, il m'est arrivé de travailler sur des machines autres que mon PC.

nombreuses personnes (filles) qui ont partagé **MON** bureau de m'avoir supporté : Audrey (la première), Sabine (la plus assidue avec qui j'ai appris la définition d'une multitude de mots), Angélique (par intermittence), Cindy (2 semaines), Juliette (2 jours, difficile de faire moins) et Caro (adieu mes tympans, lors de son retour). Merci à tous pour tous les bons moments passés lors de ces trois années. Je n'oublierai jamais les soirées et apéros passés à vos cotés, les sorties WE, les parties de bowling (bouboules party pour les intimes), les barbecues, et le Leffe (et son aimable M. Dumortier). Sabine, tu peux d'ailleurs te vanter d'être la personne la plus efficace pour tout ce qui touche à l'organisation d'un évènement. Cependant, pour moi, les meilleurs moments resteront ceux passés à délirer au labo (seulement pendant les pauses bien sur). Au menu : concours de langue de pute, expéditions punitives dans les bureaux, batailles de pissettes d'eau, scotchages intempestifs (personnes et peluches), match de ?? ( ?? car sport indéfinissable) et rigolade à la machine à café.

Je voudrais aussi consacrer un petit paragraphe à mon Pierrot adoré. Je voudrais simplement te remercier d'avoir été présent et te dire que toi aussi tu comptes beaucoup pour moi. Grâce à toi, je me suis senti beaucoup moins seul dans l'enfer du Nord et ces trois années sont finalement passées assez vite. Je pense qu'ici, les touristes vont leurs manquer même si je pense qu'ils ne prendront plus de "p'tits gars du sud".

Enfin, je terminerai mes remerciements avec mes proches (parents, beaux-parents, amis et meilleure amie). Ces gens habitant tous dans le sud, ils sont associés à mes week-ends et à mes vacances passées dans ma région natale. Je les remercie pour les moments de détente qu'ils ont su m'apporter. De véritables bouffées d'oxygène... J'ai ainsi pu parfois décompresser quand mon travail de thèse était trop (op)pressant. Merci de m'avoir soutenu même si mon travail et mes fonctions restent pour la plupart d'entre vous très obscurs. Je finirai (promis, je termine) avec quelques mots pour ma petite chérie. Je te remercie de m'avoir trouvé et d'avoir su dissiper toutes mes idées noires (liées au boulot ou non). Je te remercie de m'avoir supporté (je sais ce n'est pas facile) et d'avoir eu la patience de m'attendre pendant presque 3 ans. Merci pour cela et beaucoup d'autres choses encore.

Fabien, le "super technicien" qui voulait être docteur

## TABLE DES MATIERES

<b>Remerciements.....</b>	<b>3</b>
<b>Introduction générale.....</b>	<b>9</b>
<b>Chapitre 1 : Les COV dans l’atmosphère : de la définition au calcul de la contribution des sources .....</b>	<b>15</b>
1. Les COV : définition, sources, déplétions, actions et conséquences .....	17
1.1. Définition .....	17
1.2. Sources .....	17
1.3. Dispersion et réactions photochimiques.....	19
1.3.1. Les processus de dispersion .....	19
1.3.2. Les réactions photochimiques .....	22
1.3.2.1. Facteur cinétique .....	22
1.3.2.2. Facteur mécanistique.....	26
1.3.3. Dépôts humide et sec.....	28
1.4. Impact sanitaire .....	29
1.5. Mesures pour contrôler les émissions de COV .....	29
2. L’étude et la mesure des COV dans le monde .....	31
2.1. Les inventaires d’émissions .....	31
2.2. Les profils d’émissions.....	32
2.3. La mesure des COV à travers le monde.....	37
3. Caractérisation et quantification des sources de COVNM.....	43
3.1. Analyses statistiques univariées .....	43
3.1.1. Les boîtes à moustaches .....	44
3.1.2. Les moyennes mobiles .....	44
3.1.3. Les roses de pollution.....	45
3.2. Les méthodes statistiques bivariées et multivariées.....	46
3.2.1. La Régression Linéaire Simple (RLS) .....	46
3.2.2. L’Analyse en Composante Principale (ACP).....	47
3.3. Les modèles type sources-récepteur.....	48
3.3.1. Chemical Mass Balance (CMB).....	49
3.3.2. UNMIX .....	51
3.3.3. Positive Matrix Factorisation (PMF).....	53
3.3.4. Comparaison des modèles sources-récepteur.....	55
4. Problématique.....	56
<b>Chapitre 2 : La chaîne de mesure des COVNM dans l’air ambiant.....</b>	<b>59</b>
1. Introduction .....	61
2. La chaîne analytique mise en place dans les réseaux de surveillance de la qualité de l’air .....	61
2.1. Introduction .....	61
2.2. Le matériel.....	62
2.2.1. L’unité de préconcentration .....	62
2.2.2. Le Chromatographe en phase gazeuse .....	62
2.2.3. Les détecteurs FID (Flame Ionisation Detector) .....	64

2.2.4. Le système de séchage de l'échantillon .....	64
2.3. La mesure des COVNM .....	64
2.3.1. Les paramètres de l'unité de préconcentration .....	64
2.3.2. La mesure quantitative .....	66
2.3.2.1. La linéarité du système .....	67
2.3.2.2. Les coefficients de réponses .....	67
2.3.2.3. Les limites de détection .....	69
2.4. Le contrôle qualité .....	71
3. Adaptation de la chaîne analytique à la mesure de 17 composés chlorés .....	73
3.1. Introduction .....	73
3.2. Matériel et méthode analytique .....	74
3.3. Analyse qualitative .....	75
3.3.1 Mise au point des conditions de séparation chromatographique .....	75
3.3.2. Identification des COV chlorés .....	75
3.3.3. Séparation composés chlorés – composés hydrocarbonés .....	77
3.3.3.1. Séparation des composés chlorés avec les 31 COV .....	77
3.3.3.2. Séparation des composés chlorés avec d'autres HCNM .....	77
3.3.3.3. Volumes de perçage .....	79
3.3.3.4. Influence de la température de thermodésorption .....	82
3.3.3.5. Influence du dispositif de déshydratation .....	83
3.4. Quantification des composés chlorés .....	84
3.4.1. Linéarité .....	85
3.4.2. Coefficients de réponse expérimentaux .....	85
3.4.3. Limites de détection .....	89
3.4.4. Tests de conservation .....	91
3.5. Conclusion sur l'adaptation de la chaîne analytique à la mesure de 17 composés chlorés .....	92
4. Conclusion .....	94
<b>Chapitre 3 : Les sites de mesure et les bases de données .....</b>	<b>95</b>
1. Introduction .....	97
2. Site de Marseille .....	97
3. Site de Strasbourg .....	102
4. Site de Grenoble .....	106
5. Site de Paris .....	111
6. Architecture des bases de données .....	113
7. Comparaison des jeux de données .....	113
<b>Chapitre 4 : Analyse du comportement spatio-temporel des COV .....</b>	<b>117</b>
1. Introduction .....	119
2. Comparaison des valeurs mesurées avec celles d'autres sites français .....	119
2.1. Hiérarchisation des sites de mesure .....	119
2.2. Comparaison des valeurs mesurées sur les sites de Marseille, Strasbourg, Grenoble, Paris et MERA .....	122
2.3. Etude de quelques cas particuliers .....	128
3. Comparaison des valeurs mesurées avec celles d'autres sites à travers le monde .....	131
4. Description du comportement spatio-temporel des composés mesurés sur les sites de Marseille, Paris, Strasbourg et Grenoble .....	136
4.1. Evolution temporelle des teneurs .....	136

4.1.1. Evolution saisonnière de la part relative des différentes familles de composés .....	136
4.1.2. L'évolution temporelle individuelle des teneurs en composés .....	137
4.1.2.1. Evolution générale : évolution dominée par les sources liées au trafic automobile .....	137
4.1.2.2. Evolution dominée par les sources surfaciques .....	140
4.1.2.3. Evolution dominée par les sources biotiques .....	142
4.1.2.4. Evolution régie par les sources industrielles .....	144
4.2. Evolution spatiale des teneurs .....	147
4.2.1. Site de Grenoble .....	148
4.2.2. Site de Strasbourg .....	151
4.2.3. Site de Marseille .....	153
4.2.4. Site de Paris .....	155
5. Analyses multivariées : utilisation de l'analyse en composantes principales (ACP).....	156
5.1. Analyse sur l'ensemble des données de Grenoble .....	156
5.1.1. Le tableau des poids des variables .....	157
5.1.2. La distribution des variables .....	159
5.1.3. Conclusion .....	160
5.2. Analyse sur les données de l'été 2002 du site de Grenoble .....	160
5.2.1. Le tableau des poids des variables .....	161
5.2.2. La distribution des variables .....	163
5.2.3. Conclusion .....	165
5.3. Analyse sur les données de l'hiver 2002-2003 du site de Grenoble .....	165
5.3.1. Le tableau des poids des variables .....	166
5.3.2. La distribution des variables .....	167
5.3.3. Conclusion .....	169
5.4. Conclusion sur les Analyses en Composantes Principales .....	169
6. Conclusion sur les analyses spatio-temporelles .....	170

## **Chapitre 5 : contribution des sources aux teneurs en COV..... 173**

1. Introduction .....	175
2. Les modélisations CMB .....	175
2.1. Travail préparatoire .....	175
2.1.1. Mise en forme des données de concentrations .....	176
2.1.2. Les profils de sources .....	176
2.2. Mise en œuvre du modèle CMB .....	178
2.2.1. La méthode de sélection des espèces .....	178
2.2.2. La méthode de sélection des profils de sources .....	179
2.3. Evaluation des contributions à l'aide du modèle CMB .....	179
2.3.1. Modélisations des évolutions saisonnières .....	181
2.3.1.1. Contributions saisonnières globales de chaque source .....	181
2.3.1.2. Evolution horaire de la contribution relative des sources selon la saisonnalité, étude de cas particuliers .....	187
2.3.2. Modélisations des évolutions sur l'ensemble de la campagne .....	195
2.3.2.1. Contributions sur l'ensemble de la campagne de chaque source .....	195
2.3.2.2. Evolution annuelle de la contribution des sources : application à l'étude d'un phénomène climatique exceptionnel .....	197
2.3.3. Conclusion sur les évaluations des contributions par le modèle CMB .....	198
3. Les modélisations PMF .....	200
3.1. Travail préparatoire .....	200

3.2. Test de modélisation sur un cas maîtrisé.....	200
3.3. Evaluation des contributions à l'aide du modèle PMF .....	201
3.3.1. Contributions saisonnières des sources sur le site de Grenoble.....	201
3.3.1.1. Résultats pour la période hivernale .....	202
3.3.1.2. Résultats pour la période estivale.....	208
3.3.2. Contributions saisonnières des sources sur le site de Strasbourg.....	213
3.3.3. Contributions saisonnières des sources sur le site de Marseille.....	215
3.4. Conclusion sur les évaluations des contributions par le modèle PMF .....	217
4. Comparaison des résultats des calculs de contribution de sources des modèles CMB et PMF .....	219
5. Conclusion sur le calcul de la contribution des sources aux teneurs en COV .....	225
<b>Chapitre 6 : Analyses complémentaires et perspectives.....</b>	<b>229</b>
1. Introduction .....	231
2. Etude de l'impact de la fermeture de l'usine de polychloroprène sur les concentrations en 1,3-butadiène du site de Grenoble.....	231
3. Comparaison des résultats des contributions des sources aux inventaires d'émissions pour le site de Strasbourg .....	236
3.1. Objectifs de la comparaison .....	236
3.2. Etude de la représentativité du site de mesure .....	237
3.2.1. Présentation des données des inventaires et de la zone d'étude.....	237
3.2.2. Etude de la part relative des différentes familles de composés.....	242
3.3. Comparaison des contributions de sources calculées à partir de l'inventaire d'émission et modélisées à partir des concentrations mesurées sur le site récepteur.....	248
3.4. Discussion .....	252
4. Conclusion sur les analyses complémentaires .....	253
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>255</b>
<b>Références .....</b>	<b>265</b>
<b>Table des illustrations .....</b>	<b>281</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>287</b>



# **Introduction générale**



Suite à sa formation, la Terre ne possédait pas d'atmosphère. Puis à mesure que la Terre se refroidissait, d'énormes quantités de méthane, d'ammoniac, de vapeur d'eau et de gaz carbonique furent expulsées du centre de la Terre. La première véritable atmosphère de la Terre était née. Les premières plantes qui apparurent il y a 2 milliards d'années transformèrent une grande partie du gaz carbonique en oxygène. Ce processus se poursuit toujours et l'atmosphère d'aujourd'hui contient une quantité stable d'environ 78 % d'azote et 21 % d'oxygène. Cependant, au cours des deux derniers siècles, suite à l'action de l'homme, des gaz d'origine anthropique antérieurement peu ou pas présent dans l'atmosphère ont été émis. L'air est aujourd'hui composé d'un grand nombre d'espèces chimiques dont certaines, bien que très minoritaires par la quantité, jouent par leur activité ou leur impact, un rôle déterminant dans le mécanisme des transformations chimiques conduisant généralement à la détérioration de la qualité de l'air.

Ainsi, l'amélioration de la qualité de l'air est devenue pour nos sociétés un enjeu majeur. En effet, de nombreux épisodes d'alerte à la pollution dans des grandes villes ont mis en évidence l'importance de ce problème. Depuis longtemps, les conséquences de la pollution sont une source d'intérêt et d'étude pour les scientifiques. Diverses études ont ainsi montré les conséquences des émissions anthropiques de polluants dans l'atmosphère : trou de la couche d'ozone, effet de serre additionnel, pluies acides... En France, les gouvernements successifs en accord avec les directives européennes, ont imposé des normes visant à réduire les émissions et donc à combattre ces phénomènes.

Conformément à la législation en vigueur (Loi sur l'Air et l'Utilisation Rationnelle de l'Energie du 30 décembre 1996 : L.A.U.R.E.), la mise en œuvre de grands objectifs de surveillance doit notamment permettre une acquisition de données sur l'état du milieu aérien. Cette acquisition se doit de répondre en tout premier lieu au droit du public à l'information sur les niveaux de pollution atmosphérique, et à des besoins de nature réglementaire, technique ou scientifique, tels que :

- le respect des seuils et des objectifs de qualité fixés par les réglementations nationales ou internationales,
- l'aide à la décision en matière de prévention à court et long terme qui peut s'imposer,
- le développement des connaissances sur la pollution de l'air et ses effets sur la santé et l'environnement.

Ce travail de thèse, qui se place dans la continuité des travaux pratiqués au sein du département chimie-environnement de l'Ecole des Mines de Douai (Borbon, 2002 ; Badol, 2005), va s'efforcer de répondre en parti au troisième point précédemment cité en étudiant le comportement d'une famille particulière de polluants : les composés organiques (COV). Ces molécules, caractérisées par un squelette hydrocarboné, présentes dans l'atmosphère sous forme gazeuse, sont responsables de troubles de la santé humaine et de la formation d'ozone troposphérique (composé responsable d'irritations oculaires et pulmonaires). L'origine de ces composés peut être soit biotique soit anthropique et les sources telles que l'échappement et l'évaporation liée à l'automobile, les effluents industriels ou l'évaporation de COV lors de l'utilisation de solvants sont les plus fréquemment relevées.

L'annexe VI de la directive européenne sur l'ozone 2002/3/CE spécifie que la mesure des précurseurs de l'ozone doit porter sur une liste "appropriée" de COV (une liste de 31 COV est recommandée) et définit un quadruple objectif pour la mesure des COV :

- analyser les tendances des précurseurs d'ozone
- vérifier l'efficacité des stratégies de réduction des émissions
- vérifier la cohérence des inventaires d'émissions
- aider à l'attribution des sources d'émissions pour les teneurs mesurées

Depuis environ cinq ans, la mesure horaire des COV a été mise en place dans plusieurs associations agréées de surveillance de la qualité de l'air. Cependant, cette mesure n'est pas encore assez importante en terme de durée pour pouvoir répondre aux deux premiers points précédents. A l'opposé, afin de répondre aux deux derniers points précédents, une grande partie des travaux de cette thèse sera consacrée à l'exploitation des données mesurées dans ces associations en termes d'évolutions temporelles et géographiques des concentrations et d'évaluation des contributions des sources aux teneurs ambiantes.

La première partie du rapport dresse un bilan des connaissances sur les COV de manière générale. Nous donnerons, tout d'abord, la définition d'un COV puis nous décrirons notamment leurs impacts et la manière dont ils sont mesurés à travers le monde. Nous présenterons aussi les méthodes statistiques retenues pour traiter les jeux de données et expliquerons le fonctionnement de trois modèles capables d'évaluer la contribution des sources de COV sur un site récepteur.

La deuxième partie décrit la chaîne analytique de mesure des 31 COV utilisée dans les associations agréées de surveillance de la qualité de l'air et décrit l'adaptation de cette chaîne et des conditions analytiques à la mesure de 17 COV chlorés toxiques.

La troisième partie permet, dans un premier temps, la présentation complète des quatre sites de mesure en termes de situation géographique et de sources potentielles susceptibles d'influencer les teneurs mesurées sur ces sites. Dans un deuxième temps, un descriptif de l'architecture "type" des bases de données et des quatre jeux de données est fourni.

La quatrième partie est consacrée à l'utilisation des méthodes statistiques univariées et multivariées présentées dans la première partie avec pour objectif de mieux appréhender les caractéristiques des jeux de données. Ces traitements effectués sur les quatre bases de données créées à partir des concentrations horaires mesurées pour l'ensemble des COV sur les sites de mesure permettront d'évaluer le comportement spatio-temporel des composés. Ces résultats pourront, en outre, nous renseigner sur l'origine et la composition des sources affectant les sites de mesure. En dernier lieu, des analyses en composantes principales ont été effectuées afin de compléter les analyses antérieurement menées et ont permis de faire le lien entre les analyses spatio-temporelles et l'évaluation des contributions des sources.

La cinquième partie décrit l'utilisation des modèles type sources-récepteur. Dans cette partie deux modèles différents dans leur mode de fonctionnement sont utilisés (CMB et PMF). Par conséquent, ces modélisations permettent non seulement de quantifier et de mieux appréhender les contributions de chacune des sources influençant les sites de mesure mais aussi de vérifier la cohérence de ces résultats en comparant les résultats des deux modèles.

Enfin, la sixième et dernière partie, présente les résultats de deux analyses complémentaires. La première étudie l'impact de la fermeture d'une usine repérée comme ayant une influence significative sur les concentrations ambiantes sur l'un des sites de mesure. La deuxième analyse porte sur la comparaison entre les données des inventaires d'émission et les données de concentrations ambiantes.



# **Chapitre 1 : Les COV dans l'atmosphère : de la définition au calcul de la contribution des sources**





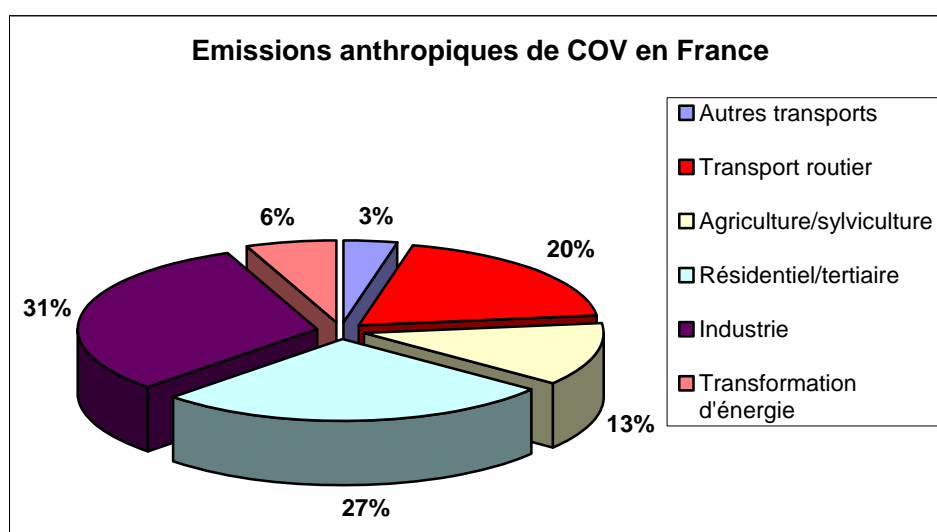
## 1. Les COV : définition, sources, déplétions, actions et conséquences

### 1.1. Définition

La Directive du 11 mars 1999 (1999/13/CE), relative à la réduction des émissions de composés organiques, définit les composés organiques volatils comme tout composé, à l'exclusion du méthane, contenant du carbone et de l'hydrogène, ce dernier pouvant être partiellement ou totalement substitué par d'autres atomes (halogènes, oxygène, soufre, phosphore ou azote) et ayant une pression de vapeur de 0,01 kPa ou plus à une température de 293,15 K ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. On parle alors de COVNM (composés organiques volatils non méthaniques) ; le méthane étant exclu compte tenu de sa faible réactivité, de sa non-dangerosité vis à vis de la santé humaine et surtout de sa présence (naturellement) dans l'air ambiant. Les COVNM comprennent plusieurs centaines d'espèces et 23 grandes familles (alcane, alcène, aromatique, aldéhyde, composé chloré, ...).

### 1.2. Sources

A l'échelle planétaire, les sources naturelles de COV représentent 90% des rejets (ADEME, 2004). En France, la part des sources naturelles ne représente que 16 % des émissions totales (ADEME, 2004) mais peuvent, cependant, jouer un rôle important dans la photochimie. La répartition française des émissions par secteur d'activité est donnée sur la figure I.1.



**Figure I.1 : Répartition par type de sources des émissions anthropiques de COVNM en France métropolitaine pour l'année 2005 (d'après les données CITEPA, 2006)**

Pour notre pays, les secteurs d'activités les plus fortement émetteurs de COV sont l'industrie, le " tertiaire ", les transports routiers et l'agriculture (respectivement 31, 27, 20 et 13%).

Pour les transports routiers, les composés prépondérants participant aux émissions de ce secteur, sont les alcanes (environ 50% des émissions) et les composés aromatiques (environ 28% des émissions). Les alcènes représentent 80% des émissions du secteur " agriculture et sylviculture ". Pour les autres secteurs d'activité, les émissions sont plus également distribuées entre les familles de composés.

Une autre classification (en fonction des utilisations) montre l'importance de l'utilisation des solvants dans les émissions de COV puisqu'elle représente plus de 20% des émissions. Dans ce groupe, les alcanes, les alcools, les composés halogénés et les aromatiques représentent la majorité des émissions. Ainsi, les COV sont largement utilisés dans l'industrie pour leur capacité à s'évaporer après utilisation à des fins de nettoyage, de mélange et autres. Ainsi, leur volatilité leur confère une aptitude à être émis dans l'atmosphère. A titre d'exemples, il est possible de répertorier leur utilisation dans les domaines aussi variés que le traitement de surface, le dégraissage, la fabrication de peintures, colles et encres, l'imprimerie, la pétrochimie, l'extraction en pharmacie, l'industrie du caoutchouc et du pneumatique, les textiles, le nettoyage à sec, et, enfin, l'agroalimentaire.

Par ailleurs, certains COV servent de matière première aux industries relatives à la fabrication de polymères : par exemple, le styrène est utilisé pour fabriquer le polystyrène et le chloroéthylène (ou chlorure de vinyle) est transformé en PVC. Selon l'US-EPA, le chloroéthylène constitue l'un des polluants industriels les plus répandus.

Une autre source ponctuelle importante en termes d'émissions de COV semble être les décharges et les incinérateurs d'ordures ménagères (Leach et al., 1999 ; Zou et al., 2003). En effet, à proximité de ces lieux, de nombreuses espèces chimiques telles que les alcanes, les aromatiques, les chlorés, les terpènes et les dioxines ont pu être mesurées à des concentrations relativement élevées (jusqu'à plusieurs centaines de  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

Enfin, depuis trente ans, le développement de nouveaux produits chimiques pour le bâtiment, le mobilier et l'entretien a été très rapide. Ce changement n'a été suivi d'aucun contrôle

systematique de la teneur en COV de l'air à l'intérieur des bâtiments. Cependant, les aldéhydes (et en particulier le formaldéhyde), le benzène, le toluène, les éthers de glycol ont été observés dans l'air intérieur (Tham et al. 2004).

### **1.3. Dispersion et réactions photochimiques**

La diminution de la concentration en COV de l'atmosphère après émission résulte principalement de deux processus. Le premier est la dispersion des COV dans l'atmosphère : ils sont dilués peu à peu, suite au brassage de l'air et à des phénomènes de transports turbulents. La deuxième cause de la diminution de la concentration en COV de l'atmosphère est la possibilité qu'ont ceux-ci d'être dégradés ou de réagir avec notamment le radical OH (réactions photochimiques). D'autres processus peuvent aussi conduire à la diminution de la concentration en COV, comme le dépôt humide ou sec ainsi que la photolyse des COV.

#### **1.3.1. Les processus de dispersion**

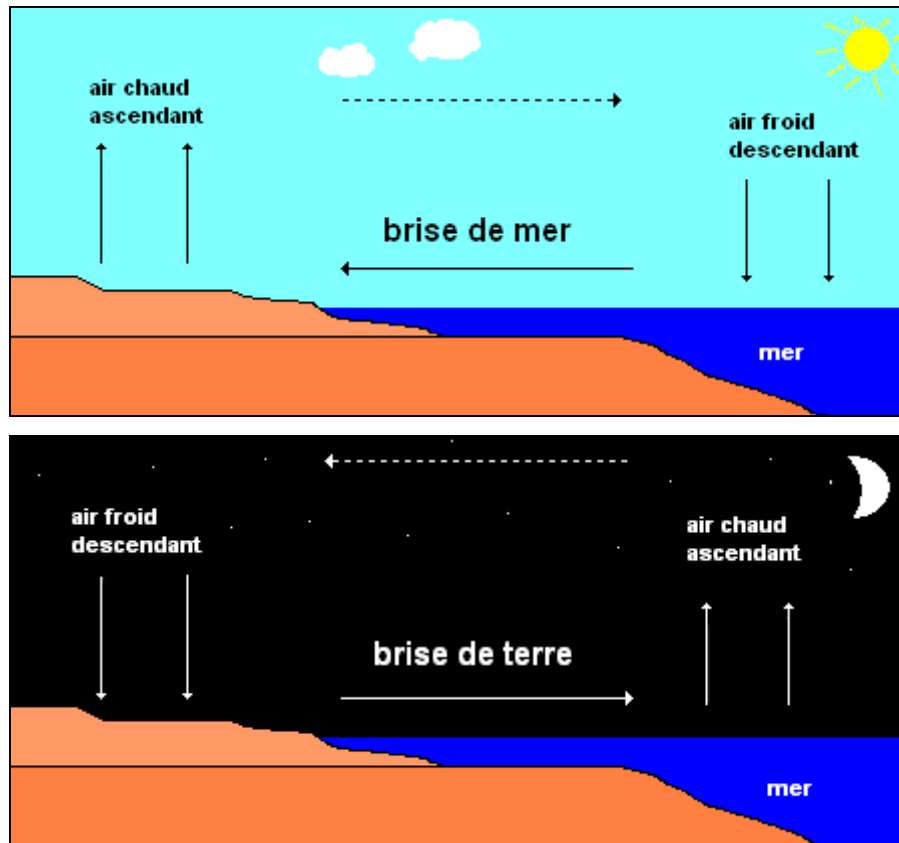
- La dispersion horizontale

La dispersion horizontale peut être scindée en deux processus distincts :

- la diffusion horizontale généralement régie par les effets de relief, les gradients thermiques et les îlots de chaleur
- le transport horizontal

Le transport est généralement induit par les vents et les brises qui permettent un mouvement rapide des masses d'air. Ils sont spécifiques de chaque région, et ils peuvent soit améliorer la dilution soit, dans certains cas spécifiques ou il apparaît un blocage du transport vertical (effet de relief, couche d'inversion, ...), participer à une augmentation de la pollution. Par exemple pour les zones continentales situées à proximité d'une mer ou d'un océan, il est possible d'observer un vent local appelé brise. Lorsque le soleil réchauffe la terre durant le jour, le réchauffement se fait rapidement sur la terre et très lentement à la surface de l'eau. Un gradient de pression et de température s'établit entre les deux zones. Sur la terre une basse pression locale se forme et l'air s'écoule ainsi de l'océan vers l'intérieur des terres, c'est la brise de mer (cf. figure I.2). Ce déplacement d'air se produit car l'air chaud en montant au-dessus des terres provoque une baisse de pression. L'air de la mer vient alors sur les terres afin de combler ce manque d'air. La nuit c'est le phénomène inverse qui se produit. La terre perd sa chaleur plus rapidement que la mer. Un gradient de pression et de température s'établit lorsque la terre devient plus froide que la mer et il se crée une basse pression sur la mer. Afin

de combler le vide relatif de cette basse pression, un écoulement d'air s'établit de la terre vers la mer. C'est la brise de terre (cf. figure I.2).

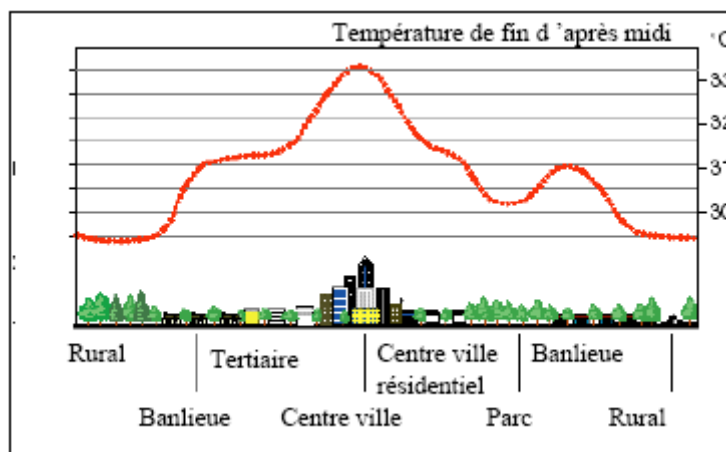


**Figure I.2 : Schéma synthétique de la formation d'une brise de mer et d'une brise de terre (d'après Pedelaborde, 1985)**

Pour la diffusion horizontale, les reliefs ont eux aussi une grande importance. Une vallée peut ainsi canaliser certaines émissions, alors qu'une chaîne montagneuse peut les arrêter. De plus, dans les vallées, le vent peut subir, dans les basses couches, une importante déviation et sa force peut être notablement modifiée (souvent une accélération). La végétation tient, elle aussi, un rôle majeur et en ville la nature et la forme des constructions sont susceptibles d'influencer les écoulements et les mouvements des polluants (rugosité du site).

Enfin, les gradients thermiques influencent grandement la diffusion horizontale des polluants. Le phénomène le plus connu est le phénomène d'îlot de chaleur (généralement urbain). L'air y est plus sec et plus chaud (cf. figure I.3); modifiant ainsi les flux d'air et par conséquent la diffusion des polluants. Ainsi, dans les zones urbaines denses, les températures d'air sont plus importantes que dans les zones rurales périphériques. La différence entre le maximum de température en ville et la température de référence à l'extérieur est définie comme l'intensité

d'îlot de chaleur. Cet excédent de chaleur est surtout remarquable au cours de la nuit, où cet îlot maintient la couche de mélange dans un état convectif d'instabilité, contrairement au milieu rural où la couche limite atmosphérique est généralement dans un état stable



**Figure I.3 : Schéma synthétique d'un îlot de chaleur urbain**

Plusieurs études sur l'intensité d'îlot de chaleur menées dans différentes villes (New Delhi, Athènes, Göteborg, ...) dans le cadre du projet européen TAREB ont montré qu'elle pouvait osciller entre 2 et 15°C (Rapport sur l'énergie dans l'environnement effectué dans le cadre du projet TAREB).

Un autre exemple de l'effet de température peut être perçu à travers le versant des montagnes. Il y aura une grande différence entre le versant ensoleillé et le versant ombragé avec notamment des phénomènes de convection. D'autre part, la présence de massifs montagneux va entraîner la mise en place de phénomènes de vents locaux avec l'installation de couloir de circulation. L'ensoleillement est plus intense sur les pentes des montagnes que dans les vallées, et ceci génère des brises de vallée durant la journée. Inversement, la nuit, les côtés de la montagne se refroidissent et l'air redescend par gravité générant des brises de montagne descendantes durant la nuit.

#### □ La diffusion verticale

La diffusion verticale est liée en partie à la hauteur de la couche de mélange. Cette dernière correspond à la masse d'air comprise entre le sol et l'altitude où se produit la première inversion de température (Le Cloirec, 1998). Elle est caractérisée par des phénomènes de turbulence et de convection, ce qui lui assure une grande capacité à brasser les masses d'air.

Sa valeur, très variable au cours de la journée, est maximale en milieu de journée. Cette valeur extrême correspond aussi à une plus grande instabilité. Par opposition, la nuit la couche de mélange devient très stable ; elle possède alors une épaisseur très faible (quelques dizaines de mètres). Ainsi, pour une émission journalière constante d'un polluant, et en l'absence de diffusion horizontale importante, il sera possible de mesurer une concentration plus élevée la nuit et en début de matinée qu'en pleine journée. De même, l'été, celle-ci sera plus étendue que l'hiver (Seinfeld et Pandis, 1997). Ainsi, pour une émission annuelle constante, il sera possible de mesurer, pour un polluant, une concentration plus élevée en hiver qu'en été.

### **1.3.2. Les réactions photochimiques**

Les réactions photochimiques sont les réactions faisant intervenir les oxydes d'azote, les composés organiques volatils et le monoxyde de carbone sous l'effet du rayonnement solaire. Ce phénomène de pollution se produit dans la troposphère, domaine atmosphérique compris entre le sol et 7 à 10 km d'altitude.

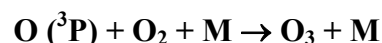
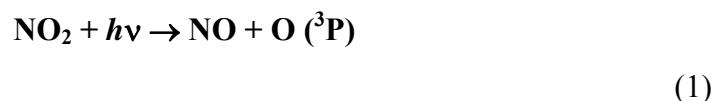
Le principal polluant photochimique est l'ozone, dont la production s'accompagne d'autres espèces aux propriétés acides ou oxydantes (aldéhydes, composés organiques nitrés, acide nitrique, eau oxygénée). Les COV n'ont pas tous la même réactivité vis à vis du radical OH ; leur durée de vie dans l'atmosphère est donc très variable d'un composé à un autre (cf. annexe I-1). Ainsi, certains ont des durées de vie de quelques minutes (isoprène) alors que d'autres peuvent subsister plusieurs semaines dans l'atmosphère (éthane). Leur impact environnemental n'est donc généralement pas limité à la proximité du lieu d'émission, mais peut toucher des régions de type rural de fond.

Il existe de nombreuses méthodes de détermination d'un indice de réactivité. Parmi celles-ci certaines sont dépendantes du temps et de l'espace donnant ainsi des réactivités variables (facteurs mécanistiques), alors que d'autres sont, à l'inverse, applicables n'importe où et à tout instant en s'attachant à une réaction en particulier (facteurs cinétiques).

#### **1.3.2.1. Facteur cinétique**

La cinétique de disparition des COV est intimement liée à la formation des oxydants atmosphériques. Ceux-ci se retrouvent dans l'atmosphère sous forme moléculaire ou radicalaire. En présence de soleil, le catalyseur majeur de l'ozone est le dioxyde d'azote : la

formation d'ozone survient après la photolyse du dioxyde d'azote à des longueurs d'onde inférieures à 420 nm.



où M est soit une molécule d'oxygène soit une molécule d'azote. Le processus de formation de l'ozone le plus important est celui régi par l'équation (1).

Une fois formée, l'ozone réagit rapidement avec NO afin de régénérer NO<sub>2</sub> (2)

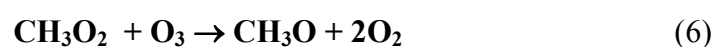


Un état stationnaire s'établit donc entre NO, NO<sub>2</sub> et O<sub>3</sub>. A noter cependant qu'à de faibles longueurs d'onde (inférieures à 310 nm), l'ozone peut être dissocié (réaction inverse de la réaction 1 par exemple) et générer, à partir de molécules de H<sub>2</sub>O, des radicaux OH

Une production nette d'ozone ne se fait donc que si des réactions ne consommant pas d'ozone permettent de régénérer NO en NO<sub>2</sub> :

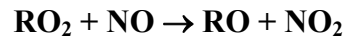
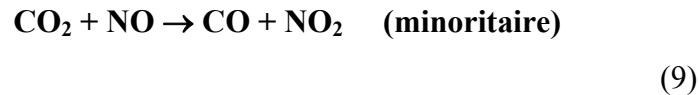
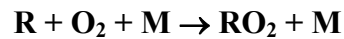
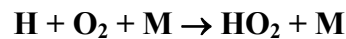
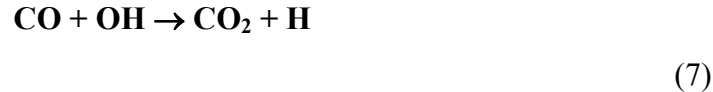


Elles sont cependant concurrencées par des réactions de HO<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub>O<sub>2</sub> avec l'ozone. Les vitesses de réactions de (3) et (4) doivent être supérieures aux vitesses des réactions suivantes :



Cela est vérifié lorsque le rapport NO/O<sub>3</sub> (rapport massique) est supérieure à  $2 \times 10^{-4}$ .

Les radicaux RO, nécessaires à la production d'ozone, sont les produits des réactions d'oxydation des COV par le radical OH, issu de la réaction de la vapeur d'eau avec l'état excité de l'oxygène atomique, résultat de la photolyse de l'ozone ( $290\text{nm} < \text{UV} < 310\text{nm}$ ). Ces réactions d'oxydation sont du même type pour les hydrocarbures non-méthaniques. Les composés organiques volatils (COV) donnent, après oxydation, des radicaux peroxyde ( $\text{RO}_2$ ).



Lorsque les oxydes d'azote sont en quantité suffisante, les réactions (7), (8) et (9) contribuent à l'oxydation de NO en  $\text{NO}_2$  sans consommation d'ozone. L'oxydation des COV (RH), du CO et du  $\text{CH}_4$  conduit donc à une production d'ozone. Les équations bilan sont données ci-après.





Il s'agit de processus dont le bilan peut conduire à la production de plusieurs molécules d'ozone (2 à 14 selon la nature de l'hydrocarbure) à partir d'une seule molécule carbonée.

La méthode la plus directe pour estimer le rôle respectif des NO<sub>x</sub> et des COV sur la production d'ozone, puis en déduire l'impact d'une mesure de restriction des émissions, est de reconstituer par le calcul les isoplèthes des maxima journaliers locaux d'ozone dans un diagramme avec les concentrations des NO<sub>x</sub> et celles des COV comme coordonnées. (Le Cloirec, 1998).

Lorsque COV/NO<sub>x</sub>>15, seule une réduction des émissions des NO<sub>x</sub> permettra une réduction des concentrations en ozone.

Lorsque 4<COV/NO<sub>x</sub><15, une réduction des émissions des COV et des NO<sub>x</sub> permettra une réduction des concentrations en ozone.

Lorsque COV/NO<sub>x</sub><4, seule une réduction des émissions des COV permettra une réduction des concentrations en ozone.

De plus, l'oxydation de certains COV peut conduire à la formation d'aérosols organiques secondaires (AOS) qui ont également un impact sanitaire et radiatif (Seinfeld et Pankow, 2003 ; Raes et al., 2000).

L'attaque des COV par le radical OH n'est pas la seule voie d'oxydation. L'ozonolyse d'une part, dans le cas des alcènes, et l'oxydation par le radical NO<sub>3</sub> d'autre part (phénomène nocturne) peuvent être des voies d'oxydation secondaires (annexe I-1). En outre, les COV peuvent être photolysés (notamment les aldéhydes) et fournir une source de radicaux OH.

La formation des radicaux est limitée cinétiquement par les réactions d'initiation des chaînes radicalaires. Un facteur cinétique peut être ainsi défini. A la différence du facteur mécanistique explicité ci-après (cf. paragraphe 1.3.2.2.), seule l'initiation des chaînes radicalaires est prise en compte, c'est-à-dire la réaction des COV avec le radical OH (constituant l'une des réactions du cycle de Chapman, cf. figure I.4). Ce facteur de réactivité se traduit par la relation suivante :

$$\text{Facteur cinétique} = \frac{k_{OH.COV} \times M_{\text{éthylène}}}{k_{OH.\text{éthylène}} \times M_{COV}} \times 100$$

Où,

$k$  la constante de réaction du composé avec OH

$M$  la masse molaire du composé

l'éthylène est le composé référence

Cette approche a l'avantage d'être transposable puisqu'elle s'attache à la cinétique d'une réaction en particulier, indépendamment de l'environnement photochimique contrairement aux facteurs mécanistiques, ce qui nous permettra d'expliquer la diminution d'une espèce réactive.

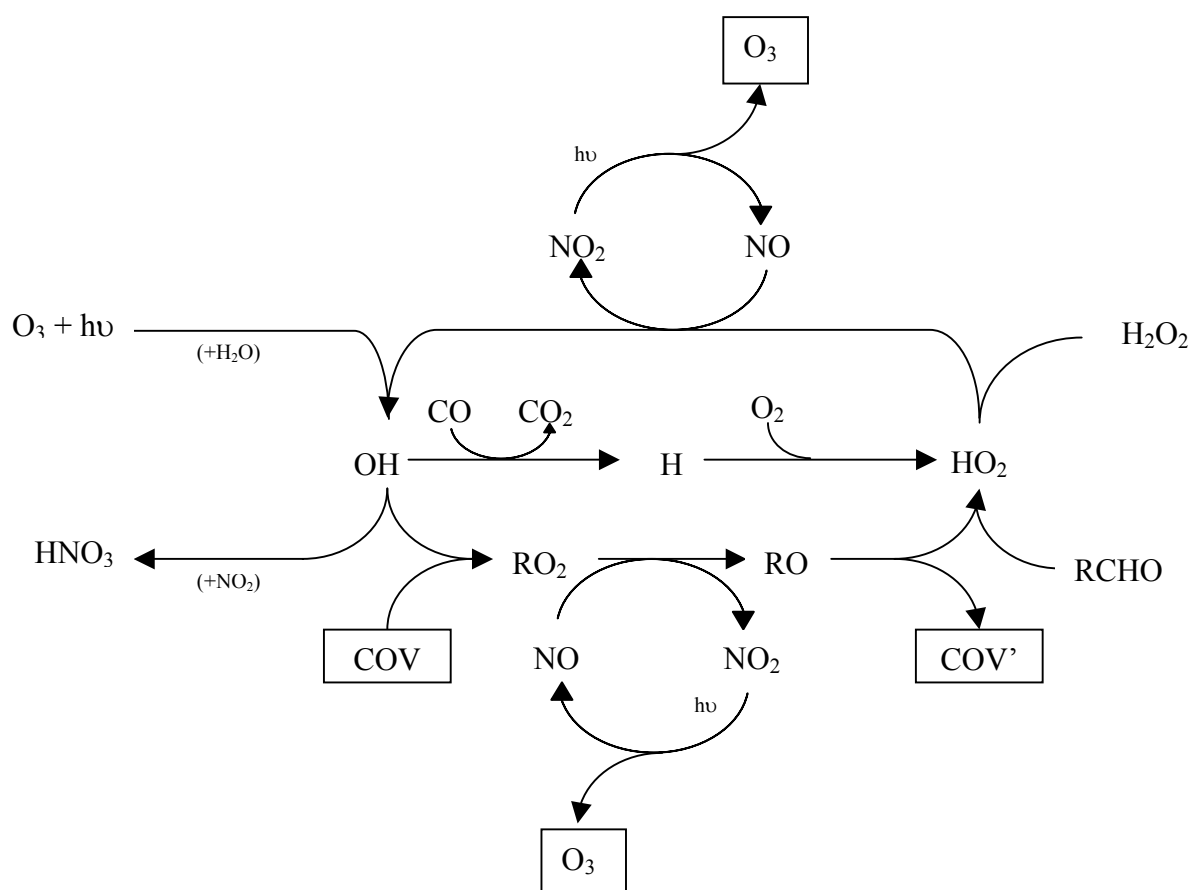


Figure I.4 : Cycle de Chapman (D'après Crunaire, 2005)

### 1.3.2.2. Facteur mécanistique

Ce facteur dépend des différents mécanismes réactionnels (cycle de Chapman) intervenant lors de la dégradation de chaque COV. Il est donc lié à une multitude de paramètres dont les plus importants sont : les conditions d'irradiation, de température et le rapport COV/NO<sub>x</sub>.

Plusieurs indices de réactivité "mécanistiques", déterminés à partir de simulations numériques, sont couramment utilisés mais seulement deux d'entre eux seront étudiés : le «**Potentiel de Création d'Ozone Photochimique**» (**PCOP**) et le «**Maximum Incremental Reactivity**» (**MIR**).

#### □ Le Potentiel de Création d'Ozone Photochimique (**PCOP**)

Le Potentiel de Création d'Ozone Photochimique est la capacité d'un COV donné, par rapport à celle d'autres COV, de créer de l'ozone en réagissant avec des oxydes d'azote en présence de rayonnement solaire. Cet indice caractérise donc la modification de la production d'ozone photochimique par suite d'une modification de l'émission d'un COV particulier. Il est déterminé à l'aide de la mise en oeuvre de modèles numériques simulant des épisodes de forte production d'ozone sur le Nord de l'Europe. Le concept de PCOP est notamment très étudié au Royaume Uni par le groupe d'études de Derwent (Derwent et Jenkins, 1998). Cette méthode utilise le modèle lagrangien de Harwell développé par cette équipe. Le modèle chimique est basé sur l'ajout successif d'un précurseur de l'ozone (COV) à une situation de référence fixée. La variation des évolutions est alors attribuée à ce précurseur. La quantité ajoutée correspond à 4% en masse de la somme des quantités des hydrocarbonés présents dans la situation de référence. Pour estimer la variation, on évalue la différence entre la concentration d'ozone déterminée dans le cas de référence et la concentration d'ozone obtenue lorsqu'on ajoute l'émission du COV étudié. Pour définir une échelle de réactivité relative, il est nécessaire de sélectionner un COV ou un mélange de COV pris comme référence. Dans notre cas, le composé référence est l'éthylène et sa valeur est de 100. Le PCOP dû à un COV s'écrit alors :

$$\mathbf{PCOP}_i = 100 \times \frac{I_{COVi}}{I_{\text{éthylène}}}$$

Où :

$I_{COVi}$  est l'incrément d'ozone avec un COVi

$I_{\text{éthylène}}$  est l'incrément d'ozone avec l'éthylène

Les valeurs des PCOP selon ce modèle sont données en annexe I-1.

### □ **Maximum Incremental Reactivity (MIR)**

William Carter (1994) utilise une autre échelle de réactivité des COV pour la formation de l'ozone : les mécanismes photochimiques mis en jeu dans cette approche font intervenir 118 COV et utilise une large variété de scénarios de pollution, afin que les conditions les plus favorables à l'observation du maximum de réactivité soient représentées de façon adéquate pour chaque COV. Elle a permis de déterminer l'effet de ces COV sur la création d'ozone par la mise en oeuvre de modèles de scénarios représentant 39 zones urbaines différentes situées dans le bassin de Los Angeles. L'effet de ces COV sur l'ozone a été utilisé pour établir 18 échelles différentes de réactivité dont l'une d'entre elles est la *Maximum Incremental Reactivity (MIR)*. Dans ce modèle, la référence n'est plus un composé en particulier, comme pour le PCOP, mais un mélange de gaz organiques réactifs (**ROG**). La méthode MIR est basée sur l'ajout en petite quantité du COV à étudier et de la comparaison de l'incrément d'ozone obtenu par rapport à celui déterminé en situation de référence (ROG).

$$MIR = \frac{\text{Quantité ozone formée}}{\text{Quantité de COV ajoutée}}$$

Les MIR obtenus dans le cadre de l'étude de Carter sont donnés en annexe I-1.

### **1.3.3. Dépôts humide et sec**

Le dépôt humide est, comme son nom l'indique, le phénomène de retombée au sol des COV après leur incorporation au sein des gouttelettes de pluies (ou de tout autre phénomène météorologique mettant en jeu un état de l'eau). Ce dépôt concerne en majorité les composés hydrosolubles tels que les aldéhydes et les alcools ainsi que la fraction la plus lourde des composés hydrocarbonés.

Le dépôt sec se décompose en deux types : le dépôt turbulent et le dépôt gravitaire (Le Cloirec, 1998). Le dépôt turbulent se produit lorsque la partie inférieure du nuage de polluant est en contact avec le sol : les polluants, soumis aux turbulences de l'atmosphère, rencontrent la couverture du sol (végétation notamment) et une fraction reste piégée dessus. Le dépôt gravitaire est le lent phénomène (lorsque leur densité est suffisante) de retombée par gravité des COV au sol. Le dépôt sec concerne les périodes autres que la pluie ou la neige et ne représente qu'une petite partie du dépôt total (15% environ) ; ce dépôt étant estimé en multipliant la concentration mesurée par un facteur propre à l'endroit où se fait la mesure. Ce facteur s'appelle : "vitesse de dépôt".

#### **1.4. Impact sanitaire**

Dans l'atmosphère ambiante, les impacts directs résultent de l'accumulation de COV (primaires ou secondaires) présentant un danger pour l'homme. Ce danger peut être de nature différente :

- risque d'inflammation des COV à haute concentration (supérieure à 1% dans l'air) présents sous forme de vapeur (phénomène rare qui ne sera pas développé ici),
- risque pour la santé puisque certains COV sont cancérigènes, tératogènes ou mutagènes, pour des concentrations parfois très faibles.

L'impact sur notre santé peut provenir soit de l'inhalation des COV soit de leur contact avec la peau (cf. annexe I-2). C'est pourquoi des précautions doivent être prises avant toute manipulation ou exposition à ces composés. Une étude récente réalisée par des chercheurs de l'INSERM dans quatre villes françaises (Nancy, Lille, Lyon et Paris) a démontré que vivre près d'un garage ou d'une station-service peut quadrupler le risque de leucémie infantile (Steffen et al., 2004).

Pourtant, concernant les COV toxiques, seule la mesure du benzène est réglementée dans l'air ambiant. L'objectif de qualité annuel est de  $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$  (réglementation française), et la valeur limite pour la protection de la santé humaine est de  $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne annuelle (application stricte au 01/01/2010, directive européenne 2000/69/CE). Cependant, un grand nombre de composés organochlorés font aujourd'hui partie de la liste des polluants atmosphériques dangereux établie par l'agence américaine de l'environnement (US-EPA), la plupart étant classés "cancérigène possible". Au niveau européen, cinq composés chlorés (dichloroéthane, dichlorométhane, tétrachloroéthylène, trichloroéthylène et chloroéthylène) ont été identifiés par un groupe d'experts de l'Organisation Mondiale de la Santé comme ayant un impact sanitaire et environnemental important en Europe (WHO, 2000).

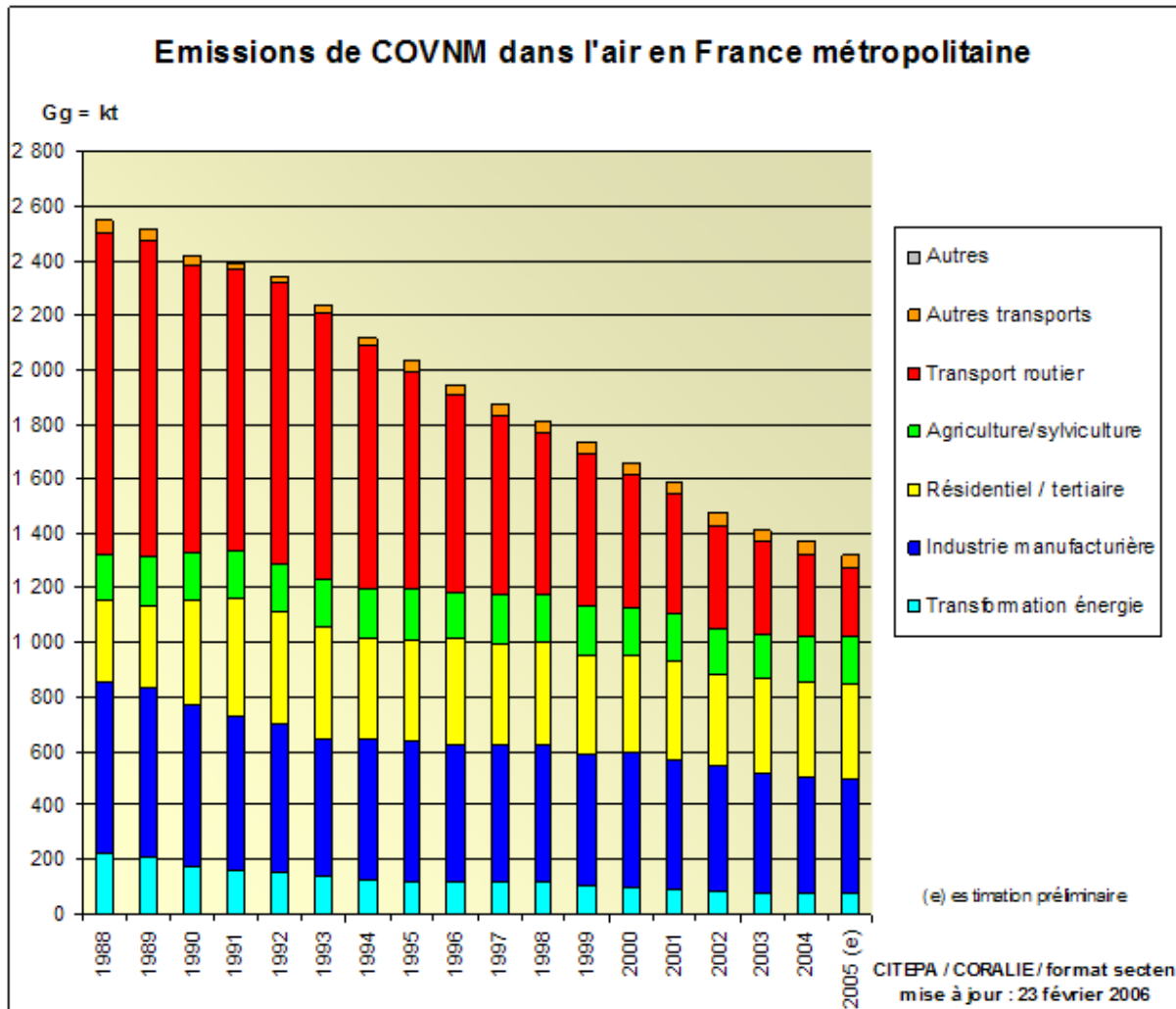
#### **1.5. Mesures pour contrôler les émissions de COV**

Devant ce problème majeur de santé publique, quelques initiatives se mettent en place. Ainsi, la directive européenne relative à la surveillance de l'ozone recommande la mesure de 31 COV précurseurs de la formation de l'ozone sans plus de précisions quant aux moyens de mesure, à leur fréquence, ou aux objectifs de cette mesure.

L'ADEME, de son côté, collecte une taxe sur toutes les émissions de COV pour les établissements émettant plus de 150 t/an de ces polluants afin de les inciter à réduire leurs émissions. Par ailleurs, le Ministère de l'Environnement a publié, en 1998, un arrêté réglementant les concentrations en COV dans les émissions des installations classées pour la protection de l'environnement et reportant en annexes III et IV de cet arrêté la liste des COV concernés (arrêté du 2 février 1998). Cet arrêté a été récemment complété par un autre (arrêté du 24 décembre 2002) portant sur la déclaration annuelle des quantités émises de plusieurs composés toxiques chlorés, à partir d'un certain seuil d'émission. Une dizaine de composés chlorés sont concernés par ces 2 arrêtés.

Les récentes évolutions technologiques (mode d'injection des carburants et pots catalytiques) permettent aux véhicules d'émettre moins de COV. Cependant, le trafic automobile croissant tend à diminuer ces effets. Enfin, le secteur industriel tente de remplacer dans ses produits finis ou ses procédés de fabrication les composés les plus dangereux (composés aromatiques, halogénés,...) par des composés inoffensifs ou du moins beaucoup moins dangereux. Ainsi, tous ces efforts tendent à réduire la quantité émise de COV dans l'atmosphère comme le montre la figure I.5.

Pour l'année 2005, les émissions d'origines anthropiques en France métropolitaine ont été évaluées à 1320 kt. A titre indicatif, il est possible de constater que les émissions dues aux transports ont été divisées par 4,5 entre 1988 et 2005 sans que les émissions industrielles et du secteur résidentiel n'aient sensiblement diminuées dans le même temps. Le protocole multi-polluants multi-effets, signé à Göteborg fin 1999, fixe pour la France, à l'horizon 2010 une limite de 1050 kt pour les émissions d'origines anthropiques.



**Figure I.5 : Evolution des émissions anthropiques de COV en France métropolitaine de 1988 à 2005 (CITEPA)**

## **2. L'étude et la mesure des COV dans le monde**

Pour connaître la quantité d'un COV présent dans l'atmosphère, deux méthodes peuvent être utilisées : le composé peut être soit estimé grâce à l'apport des inventaires d'émissions soit mesuré à l'aide d'un outil analytique.

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

Ces inventaires spécialisés dans les émissions atmosphériques ont commencé à apparaître dès la fin des années 80 dans les pays industrialisés (années 90 pour la France). Ils peuvent être complets (listing de l'ensemble des émissions d'une zone donnée), ou spécifiques aux émissions anthropiques et notamment ciblés sur les zones urbaines. Ils sont destinés à la compréhension des phénomènes de transport de polluants et sont généralement utilisés en

termes de données d'entrée pour les modélisations. Les zones d'inventaires sont généralement étendues mais peuvent être spatialisées finement au sein d'un cadastre. Chaque activité polluante se voit attribuer un profil particulier (voir paragraphe suivant). Chaque source est donc qualifiée et quantifiée en termes d'émissions et les niveaux émis seront modélisés en multipliant les profils par les quantités émises par la source. Depuis les années 90, les inventaires peuvent modéliser des variations saisonnières et journalières grâce à l'utilisation de clés de répartition temporelles (Bouscaren, 1992).

## **2.2. Les profils d'émissions**

Un profil d'émission est un dénombrement de la participation massique de divers COV à l'émission d'une source donnée. Ces profils peuvent à la fois servir dans les inventaires d'émissions, dans les modélisations ou de référence pour expliquer les concentrations de certains COV. Dans cette étude, l'utilisation des profils d'émissions est rendue absolument nécessaire pour l'utilisation du modèle CMB (cf. paragraphe 3.3.1.) et pour expliquer les teneurs mesurées (cf. chapitre IV).

Autrefois rares, la production de profils d'émissions tend à se développer depuis quelques années. Dans notre cas, nous avons décidé de partager les sources en quatre groupes distincts :

- ① Les sources ayant pour origine le trafic automobile
- ② Les sources surfaciques urbaines anthropiques
- ③ Les sources biotiques
- ④ Les sources ayant pour origine le tissu industriel

Dans le but de synthétiser au maximum l'information, les composés présents dans les profils d'émissions seront uniquement ceux que l'on pourra quantifier sur les sites de mesure.

- Les sources ayant pour origine le trafic automobile

La littérature permet une bonne caractérisation des sources "transports routiers". Chaque catégorie de véhicules (diesel, essence, catalysé, non catalysé, ...) se voit attribuer un profil d'émission (Latella et al., 2005 ; Na et al., 2004). Pour notre étude, nous avons décidé de travailler avec les profils d'émission réalisés au sein du laboratoire (Fontaine, 2002). La pondération de ces profils par la fraction de chaque catégorie de motorisation (source CCFA) par rapport à l'ensemble du parc roulant français permet d'obtenir un profil représentatif de ce dernier (cf. tableau I.1).



**Tableau I.1 : Profil d'émission automobile pour le parc roulant**

Composé	% massique	Composé	% massique
éthylène	16,36	1,3,5-triméthylbenzène	1,15
toluène	16,01	1,2,3-triméthylbenzène	1,01
méta+para-xylène	9,42	n-heptane	0,91
isopentane	8,07	trans-2-pentène	0,81
benzène	6,90	trans-2-butène	0,79
propène	6,80	isobutane	0,65
acétylène	6,53	isooctane	0,64
1,2,4-triméthylbenzène	4,08	1-pentène	0,62
ortho-xylène	3,71	cis-2-butène	0,62
éthylbenzène	3,23	n-hexane	0,55
1,3-butadiène	2,49	n-octane	0,51
éthane	1,85	cis-2-pentène	0,46
n-pentane	1,82	isoprène	0,41
n-butane	1,79	propane	0,13
1-butène	1,60	1-hexène	0,09

Une autre facette des émissions dues au trafic automobile est l'évaporation et notamment l'évaporation de l'essence. Sa composition étant variable, la moyenne de neuf profils relatés dans la littérature a été choisie pour caractériser le profil "évaporation carburant" de notre étude (cf. annexe I-3). Les composés majoritaires de ce profil sont présentés dans le tableau I.2.

**Tableau I.2 : Les 10 composés majoritaires du profil "évaporation essence" (cf. calcul en annexe I-3)**

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

□ Les sources surfaciques urbaines anthropiques

Les sources surfaciques sont des sources constituées de multiples micro-sources de telle sorte qu'il n'est pas possible de les dénombrer individuellement. Ainsi, ces sources sont considérées comme étant uniformes sur une aire d'étude donnée. Les deux plus couramment citées pour les zones urbaines et périurbaines sont les sources dont l'origine est le chauffage domestique et les sources issues des fuites de gaz naturel (Hellén et al., 2006 ; Badol, 2005).

Les sources dont l'origine est le chauffage domestique sont très variables dans le temps et dans l'espace. La variabilité saisonnière est importante puisque le chauffage urbain est majoritairement utilisé d'octobre à mars. La distribution spatiale est, elle aussi, disparate avec des zones urbaines et périurbaines chauffées et des zones rurales moins émettrices. Les pourcentages massiques de l'ensemble des COV quantifiés pour quelques profils de combustions domestiques sont présentés dans le tableau I.3.

**Tableau I.3 : Les composés majoritaires de quelques profils d'émission du "chauffage domestique" (Passant, 2002\* et GENEMIS\*\*)**

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

Les sources issues des fuites de gaz naturel sont elles aussi très variables dans leur distribution spatiale. En effet, les zones rurales ne sont généralement pas raccordées au réseau de distribution du gaz naturel. Le phénomène de fuite de gaz naturel touchera donc en priorité les centres villes et les zones résidentielles. Les composés majoritaires dus aux fuites de gaz naturel sont présentés dans le tableau I.4.

**Tableau I.4 : Les 6 composés majoritaires du profil "fuites de gaz naturel" (Passant, 2002)**

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

□ Les sources biotiques

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) que nos mesures ne prennent pas en compte. Par conséquent, un profil avec 100% d'isoprène sera retenu pour caractériser les sources biotiques. Bien que le but de cette étude ne soit pas d'estimer la part de fraction biotique dans les teneurs ambiantes, ce profil doit être pris en compte (notamment pour les modélisations). En effet, les deux sources connues d'isoprène sont les émissions biotiques et les échappements automobiles (Borbon, 2002). Donc, si nous ne disposons pas d'un profil "émissions biotiques", l'isoprène sera attribué en totalité aux échappements automobiles, surestimant ainsi la contribution de ces derniers dans les teneurs ambiantes lors des périodes de fortes émissions en isoprène.

□ Les sources ayant pour origine le tissu industriel

Pour ce qui est des sources industrielles, les profils d'émission sont rares dans la littérature, ce type de sources reste encore mal connu. De plus, les activités industrielles sont nombreuses et variées, chacune a donc un profil potentiellement différent. En l'absence de mesure sur les sites industriels se trouvant à proximité de nos sites de mesure, il est difficile de fournir des

profils spécifiques. Cependant, à titre indicatif le profil d'émission des imprimeries (procédé offset) et celui relatif à l'usage de solvants (moyenne de 5 profils, cf. annexe I-4) sont donnés dans les tableaux I.5 et I.6.

**Tableau I.5 : Les composés majoritaires du profil d'émission "imprimerie" (procédé offset, Passant, 2002)**

Composé	% massique	Composé	% massique
toluène	78,92	ortho-xylène	1,00
méta+para-xylène	6,17	benzène	0,80
n-hexane	3,81	éthylbenzène	0,73
n-pentane	2,50	n-heptane	0,71
n-butane	2,16	1,3,5-triméthylbenzène	0,49
isopentane	1,84	n-octane	0,38

**Tableau I.6 : Profil d'émission "usage de solvants" (moyenne de 5 profils, cf. détail du calcul en annexe I-4)**

Composé	% massique
toluène	53,33
n-hexane	12,63
méta+para-xylène	12,18
ortho-xylène	8,05
1,2,4-triméthylbenzène	4,83
éthylbenzène	4,15
1,3,5-triméthylbenzène	1,88
n-heptane	1,55
n-octane	1,28
benzène	0,11

### **2.3. La mesure des COV à travers le monde**

#### □ Bilan bibliographique

Au niveau mondial, le protocole sur le "contrôle des rejets de composés organiques volatils ou de leurs flux transfrontaliers" (Genève, 1991) et le protocole sur "les différents effets de la pollution : eutrophisation, acidification, ozone troposphérique" (Göteborg, 1999) régissent les taux d'émissions en composés organiques volatils pour chaque pays signataire. A noter qu'à l'échelle européenne, ces protocoles ont été complétés par trois directives européennes successives (1999/13/CE, 2001/81/CE et 2002/3/CE). En effet, depuis un certain nombre d'années, les pouvoirs publics des différents pays à travers le monde ont compris la nécessité de contrôler la teneur de certains polluants dans l'atmosphère. Cependant, tous les pays n'en sont pas au même point pour ce qui est du contrôle et de la mesure des COV. La littérature montre que la grande majorité des études sur les COV se situe en Amérique du nord, en Europe et en Asie. Ceci correspond aussi aux trois continents les plus industrialisés et par conséquent aux trois régions susceptibles de produire et de mesurer les plus grandes quantités d'espèces polluantes d'origine anthropique. De grands espaces comme l'Afrique et l'Océanie sont exclus de ces campagnes de mesures à grande échelle, de part leur situation économique et/ou par l'absence d'importantes sources anthropiques potentielles en COV. L'Amérique du sud, est quant à elle en retrait avec quelques campagnes de mesure ponctuelles et ciblées (Colòn et al., 2001 ; Jorquera et Rappenglück, 2004).

Le tableau I.7 recense quelques travaux récents (la liste est bien évidemment non exhaustive) relatifs à la mesure des COV en atmosphère urbaine, périurbaine et rurale. Lors de l'étude des sites de mesure français sur lesquels se travail sera basé, une comparaison avec les niveaux moyens mesurés à travers le monde pourra ainsi être faite.

Les méthodes, et surtout les lieux et les durées d'échantillonnage, sont très variables parmi les travaux précédemment cités. Ils dépendent généralement des objectifs liés aux préoccupations locales (priorité gouvernementale et axe de recherche des équipes scientifiques) et à la typologie du site. Ainsi, en Chine, pays à fort taux d'accroissement de la population, le développement rapide et sauvage à proximité de la population d'un grand nombre de décharges publiques a conduit au suivi des concentrations en COV dans ces même décharges (Zou et al., 2003). Plus généralement, l'Asie est très dynamique sur la question de la mesure des COV. En effet, de nombreuses équipes travaillent sur la mesure des COV que ce soit au

Japon (Tanaka), en Chine (Zou, Ho et Lee), en Corée du sud (Na et Kim) ou bien à Taiwan et à Hong Kong.

Une campagne de mesure de COV est caractérisée par : une durée, un lieu, une méthode de prélèvement et d'analyse et surtout un objectif. La durée d'une campagne peut aller de quelques jours (campagne ponctuelle qui permet d'évaluer des niveaux de concentration, Christensen, 2000) à plusieurs années (le plus souvent des mesures dans des sites ruraux, Roemer et al., 1999 ; Hakola et al., 2003 ). Les campagnes annuelles sont assez courantes car elles peuvent permettre une évaluation des variations saisonnières (Badol, 2005 ; Derwent et al., 2000). Les lieux de prélèvement sont aussi très disparates puisque cela peut aller de la forêt boréale (Hakola et al., 2003) à la décharge publique (Zou et al., 2003) en passant par le sommet d'un building (Tanaka et Samukawa, 1996) où à proximité d'un incinérateur de déchets ménagers (Leach et al., 1999). En général, les lieux de prélèvement sont beaucoup plus classiques et se trouvent à proximité d'usines, de grands axes de circulation ou de zones habitées, l'objectif étant souvent d'étudier l'influence des zones urbaines sur les teneurs ambiantes (Srivastava et al., 2005 ; Latella et al., 2005 ; Na et al., 2001 ; Derwent et al., 2000). L'étude d'une famille particulière de COV permettra parfois d'atteindre cet objectif. Par exemple, des campagnes de mesures ont été consacrées à la métrologie des composés organo-chlorés dans l'air ambiant. Leur présence a été confirmée à la fois dans des zones urbaines/industrielles (Yamamoto et al., 2000 ; Na et Kim, 2001 ; Na et al., 2001 ; Pankow et al., 2003 ; Mohamed et al., 2002) et dans des zones rurales (Haselmann et al., 2000), ce qui est cohérent par rapport aux sources connues (essentiellement anthropiques, biotiques pour le chlorométhane et le chloroforme) et à la relative stabilité de ces composés dans l'atmosphère. Quelques études ont par ailleurs montré la possibilité de corrélérer les valeurs mesurées à des sources ponctuelles de COV chlorés (Singh et al., 1992 ; Zou et al., 2003), de sorte que ces composés peuvent être utilisés comme traceurs de sources et aider à la modélisation de la dispersion des polluants. Ainsi, plusieurs stations du réseau de surveillance de la qualité de l'air en Californie (CARB) mesurent en continu depuis plusieurs années les concentrations d'une dizaine de COV chlorés (chloroéthylène, trichloroéthylène, tétrachloroéthylène, 1,4-dichlorobenzène, 1,2-dichloroéthane, 1,1,1-trichloroéthane, dichlorométhane, trichlorométhane, tétrachlorométhane).

L'outil de prédilection pour la mesure des COV est le chromatographe en phase gazeuse (analyseur permettant de séparer des mélanges complexes) équipée d'un pré-concentrateur, les concentrations étant généralement très faibles. Dans de très rare cas, il est possible d'utiliser la chromatographie liquide haute performance (HPLC) lorsque l'échantillonnage permet une mise en solution des composés (échantillonnage sur tubes imprégnés par la dinitrophénylhydrazine pour les aldéhydes et les cétones, Seila et al., 2001). La détection des composés (après leur séparation) se fait majoritairement à l'aide d'un détecteur FID (Flame Ionization Detector) ou d'un spectromètre de masse (MS). Le premier dont la réponse peut être considérée dans une première approche comme proportionnelle au nombre d'atomes de carbone, a l'avantage d'être stable et de conception simple, de demander peu d'entretien et d'être compact. A l'opposé, le détecteur de masse, plus sophistiqué mais moins stable, permet l'identification des pics. Le détecteur ECD (Electron Capture Detector) pourra être utilisé pour des composés électrophiles tels que les composés chlorés (Singh et al., 1992) ou le PAN afin d'atteindre des niveaux de détection plus bas. A noter que les incertitudes liées à la mesure des COV sont rarement renseignées dans la littérature (Plass-Dülmer et al., 2002 ; Appel et al., 1999). Cependant, celles-ci sont généralement comprises entre 5 et 20% selon l'étude et le composé.

Pour les méthodes de prélèvement, la bibliographie met en avant trois grandes tendances : le prélèvement par canisters (instantané à 24h), les tubes contenant des adsorbants (quelques heures à quelques jours) et la mesure "en ligne" (généralement 1h). Le canister est un récipient en acier inoxydable dont les parois ont été spécialement traitées pour ne pas interagir avec les composés (cf. annexe I-5). Cette méthode de prélèvement est notamment assez largement utilisée aux Etats Unis (Mohamed et al., 2002 ; Watson et al., 2001) depuis les années 80. Notons que la technique d'échantillonnage des composés organo-chlorés par canister a fait l'objet d'une norme de l'agence américaine pour la protection de l'environnement (US-EPA TO-14). Les tubes adsorbants sont des tubes remplis d'une substance adsorbante (TENAX, charbon actif, ...) capable de retenir les molécules présentes dans l'air. La substance présente dans le tube doit être adaptée aux COV mesurés. Généralement, on distingue, le prélèvement actif (l'air est pompé) du prélèvement passif (les COV diffusent à travers le tube). Le tube actif nécessite de mettre en œuvre une pompe et un système de régulation de débit.

Tableau I.7 : Exemple de la mesure des COV dans le monde

Auteurs	Lieu et période de mesure	Nombre et typologie des sites	Fréquence de prélèvement
Hellén et al. (2006)	Järvenpää, Finlande, plusieurs jours en 2004 et 2005	1 site au milieu d'une zone résidentielle	horaire
Latella et al. (2005)	Milan, Italie du 13 sept au 1 oct 2003	1 site urbain	horaire
Srivastava et al. (2005)	Delhi, Inde de 08/2001 à 07/2002	15 sites ( zones résidentielles, commerciales, industrielles + sites trafic +pompes à essence)	2 prélèvements de 4h pendant les périodes de pointes tous les mois
Lin et al. (2004)	Taiwan du 28 avr au 4 mai 2001	26 sites à proximité d'une raffinerie	2 prélèvements par jour (matin et après midi)
Zou et al. (2003)	Guangzhou, Chine 4 janv et 3 sept 1998	12 sites à proximité d'une décharge	prélèvements de 40 minutes
Hsieh et al. (2003)	Taiwan, 5 jours en décembre 1998 et en mai 1999	4 sites	8 prélèvements de 3h par jour
Hakola et al. (2003)	Forêt boréale, Finlande de 04/2000 à 04/2002	1 site au milieu de la forêt boréale	2 prélèvements de 30 minutes 3 fois par semaine
Mohamed et al. (2002)	Etats Unis de 09/96 à 08/97	13 sites répartis dans tous l'Est des Etats Unis	prélèvements de 24h
Borbon et al. (2002)	Lille, France de 05/97 à 04/99 et de 07/99 à 06/2000	2 sites : 1 urbain et 1 trafic	horaire
Na et al. (2001)	Séoul, Corée du Nord de 08/98 à 07/99	1 site urbain	prélèvements de 24h tous les 6 jours
Watson et al. (2001)	Etats-Unis	20 sites urbains	-
Derwent et al. (2000)	Royaume-Uni, 1996	12 sites (12 villes au Royaume-Uni)	horaire



Tableau I.7 (suite) : Exemple de la mesure des COV dans le monde

Technique analytique	Nombre de COV	Nature des COV	Présence des 31 COV classiques*
prélèvement par canister, analyse GC/FID et GC/ECD	71	alcènes, alcanes, alcynes, aromatiques, composés halogénés, composés biotiques, carbonylés	-
prélèvement on-line, préconcentration et thermodésorption (UNITY), analyse GC/FID	30	alcynes, alcènes, alcanes, aromatiques	non**
prélèvement par tubes (charbon activé), analyse GC/MS	77	acétylène, alcènes, alcanes, cycloalcanes, aromatiques, composés halogénés	non
prélèvement par canister, préconcentration, thermodésorption, analyse GC/FID et GC/MS	55	acétylène, alcènes, alcanes, cycloalcanes, aromatiques, composés halogénés	non**
prélèvement par tubes (TENAX+Carbosieve+Silica gel), thermodésorption, analyse GC/MS	60 et 38	alcanes, aromatiques, composés halogénés, composés biotiques	non
prélèvement par canister, préconcentration, thermodésorption, analyse GC/MS	58	alcènes, alcanes, aromatiques, composés biotiques	non
prélèvement par tubes (TENAX+Carbopack-B), préconcentration à froid, thermodésorption (ATD-400), analyse GC/MS(SIM)	7	composés biotiques	non
prélèvement par canister, analyse GC/FID et GC/MS	38	acétylène, alcènes, alcanes, aromatiques, composés halogénés	non
prélèvement on-line, séchage, préconcentration et thermodésorption (ATD-400), analyse GC/FID	35 et 31	acétylène, alcènes, alcanes, aromatiques	oui
prélèvement par canister, séchage, préconcentration à froid, thermodésorption, analyse GC/FID et GC/MS	50	acétylène, alcènes, alcanes, cycloalcanes, aromatiques, composés halogénés	non
prélèvement par canister, analyse GC/FID	55	acétylène, alcènes, alcanes, cycloalcanes, aromatiques	oui
prélèvement on-line, préconcentration (azote liquide), thermodésorption, analyse GC/FID	26	acétylène, alcènes, alcanes, aromatiques	non

\* 31 COV de la directive 2002/3/CE (cf. paragraphe discussion)

\*\* seul le 1,2,3 triméthylbenzène n'est pas mesuré parmi la liste des 31 COV

A noter néanmoins que depuis quelques années des dispositifs intégrés, automatiques et programmables ont été développés et permettent d'automatiser les prélèvements sur tubes. Le prélèvement passif (cf. annexe I-5) est réalisé sur des périodes longues : de un à 28 jours, et intègre les variations de concentrations. La durée d'exposition mais aussi parfois les conditions de l'environnement (température ambiante, vitesse de vent humidité,...) sont prises en considération pour la détermination des concentrations. C'est pourquoi le prélèvement par tube passif est la technique pour laquelle les incertitudes sont encore les plus importantes. De plus cette technique se limite généralement aux composés à plus de 5 atomes de carbone. Enfin, une mesure est dite "en ligne" lorsque les composés piégés sont mesurés sur site par l'outil analytique. Les deux premiers modes de prélèvement (canisters et tubes) ont l'avantage d'être facilement transportables et permettent une mesure ultérieure dans le confort d'un laboratoire. La mesure en ligne à l'avantage de mesurer immédiatement les teneurs de COVNM mais impose de fortes contraintes car l'appareil analytique doit être installé sur le lieu de mesure. Contrairement à la position américaine (et mondiale), la France a décidé d'adopter la mesure en ligne, délaissant le confort des laboratoires au profit d'une mesure plus intensive (horaire) et plus complète (liste de COV mesurable accrue).

Enfin, replaçons-nous en terme d'objectif. Les campagnes les plus courtes (quelques jours ou quelques semaines) permettent le suivi ponctuel d'une activité ou d'une zone géographique ou plus simplement de connaître les teneurs et de pouvoir les comparer avec d'autres lieux ou d'autres pays. Les campagnes les plus longues, par contre, permettent le suivi des tendances saisonnières. Compte tenu du grand nombre de teneurs mesurées, il sera possible, dans certains cas, d'essayer de relier les teneurs mesurées avec les sources de pollution à l'aide de méthodes mathématiques.

#### □ Discussion

Comme nous venons de le voir, en l'absence de directive explicite à l'échelle mondiale, la mesure des COV se fait de manière hétéroclite. Les pays européens, de part la directive 2002/3/CE, se doivent de posséder au moins un site de mesure des COV précurseurs de l'ozone par pays. Une liste de 31 COV (représentatifs des précurseurs de l'ozone) à mesurer est conseillée et est généralement suivie (Latella et al., 2005 ; Borbon et al., 2002 ; Watson et al., 2001 ). Parmi les pays européens, le Royaume Uni est le pays où la mesure horaires des COV est la plus développée (un douzaine de sites sur plusieurs années). Cependant,

aujourd'hui, cette mesure a beaucoup diminué et les données n'ont pas été exploitées à leur maximum. Pour les autres pays du monde, la liste des COV est beaucoup plus variable même s'il est possible de retrouver une liste commune de COV à tous les pays (benzène, toluène, xylènes). La France, pour sa part, a entrepris une ambitieuse politique de mesure de COV. Les différents réseaux de la surveillance de la qualité de l'air (AASQA) possèdent souvent plusieurs analyseurs BTEX et à ce jour quatre réseaux mesurent un panel de COV comprenant au moins les 31 COV classiques. L'étude bibliographique (et notamment le tableau I.7) nous a montré que le mode de fonctionnement adopté par la France n'était pas celui le plus communément utilisé. Celui-ci découle de la volonté de disposer de l'analyseur directement sur le lieu de prélèvement et n'est possible qu'au prix d'un important investissement tant au niveau financier qu'au niveau humain (entretien sur place du matériel). Enfin, la chaîne analytique retenue (cf. chapitre II), à la fois robuste et fiable, est globalement, même si le matériel diffère, celle mise en place par une majorité des études. Par conséquent, la position française en matière de mesure de COV est assez singulière. La France a su se donner les moyens d'avoir une mesure intensive et fiable qui nous permet aujourd'hui de procéder à une étude comparative rarement renseignée dans la bibliographie.

### **3. Caractérisation et quantification des sources de COVNM**

Afin de caractériser les COV à travers le grand nombre de données générées par leur mesure horaire dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, nous faisons appel à diverses méthodes mathématiques et statistiques. En effet, compte tenu de la diversité des sources à l'origine des teneurs ambiantes et de la variabilité de leur intensité à différentes échelles de temps, il convient de développer différentes analyses statistiques complémentaires de manière à caractériser dans un premier temps puis à quantifier ensuite ces sources d'émission. L'importance des jeux de données permet d'étudier le comportement de chaque composé sur différents pas de temps (journées, saisons). De même, la contribution des sources peut être calculée par les modèles de type source-récepteur.

#### **3.1. Analyses statistiques univariées**

Les analyses statistiques univariées sont généralement employées comme première étape à l'analyse des jeux de données importants et complexes. Elles mettent en jeu une seule variable explicative et sont caractérisées par une représentation graphique de l'ensemble des observations où sont résumées les informations de l'analyse.

### **3.1.1. Les boîtes à moustaches**

Les diagrammes en boîtes à moustache sont des représentations graphiques permettant de réunir sur un même tracé plusieurs caractéristiques pour un jeu de variable numérique. La boîte à moustache se présente sous la forme d'un rectangle représentant les valeurs comprises entre le 25<sup>ème</sup> percentile et le 75<sup>ème</sup> percentile de l'ensemble des données. Les moustaches, segments issus de la boîte, s'étirent soit jusqu'à 1,5 fois l'espace interquartile c'est à dire 1,5 fois l'espace entre le 25<sup>ème</sup> percentile et le 75<sup>ème</sup> percentile soit, si toutes les valeurs sont inférieures à 1,5 fois l'interquartile, jusqu'à la valeur minimale ou maximale. Une croix (généralement dans la boîte à moustache mais pas toujours) représente la moyenne arithmétique des données et le segment qui partage la boîte symbolise la médiane. Enfin les points hors des moustaches et de la boîte sont appelés outliers. La représentation graphique d'une boîte à moustache est donnée en annexe I-6. Pour notre travail, cette représentation statistique sera utilisée pour la visualisation des variations journalières. Une heure de la journée sera décrite en terme de moyenne, de médiane et de percentiles (25<sup>ème</sup> et le 75<sup>ème</sup>) et pourra être facilement comparée aux autres heures de la journée. Ainsi le profil de la variation de la teneur de chaque composé en fonction de l'heure pourra être tracé.

### **3.1.2. Les moyennes mobiles**

La moyenne mobile est un outil statistique communément utilisé en analyse statistique compte tenu de sa simplicité de calcul. C'est une méthode de lissage de la courbe qui est ainsi débarrassée des fluctuations mineures ; il ne reste plus que la tendance (cf. figure I.6). Son principe est le suivant :

Soit  $T_1, T_2, \dots, T_n$  les événements (dans notre exemple des dates) et  $V_1, V_2, \dots, V_n$  les valeurs numériques leur correspondant alors la moyenne mobile s'écrit :

$$MM_{(T_m)} = \frac{V_{m-n+1} + V_{m-n+2} + \dots + V_m}{n} \quad \text{où } n \text{ est l'ordre de moyenne mobile désirée}$$

Pour cette étude, les moyennes mobiles des teneurs journalières seront utilisées lors de l'analyse de l'évolution des teneurs en fonction de la saison. En effet, cette représentation permettra de visualiser les variations sans l'influence excessive d'outliers. Dans notre cas, pour des moyennes mobiles d'ordre 15, une journée isolée où de fortes concentrations seront mesurées influencera très peu la tendance.

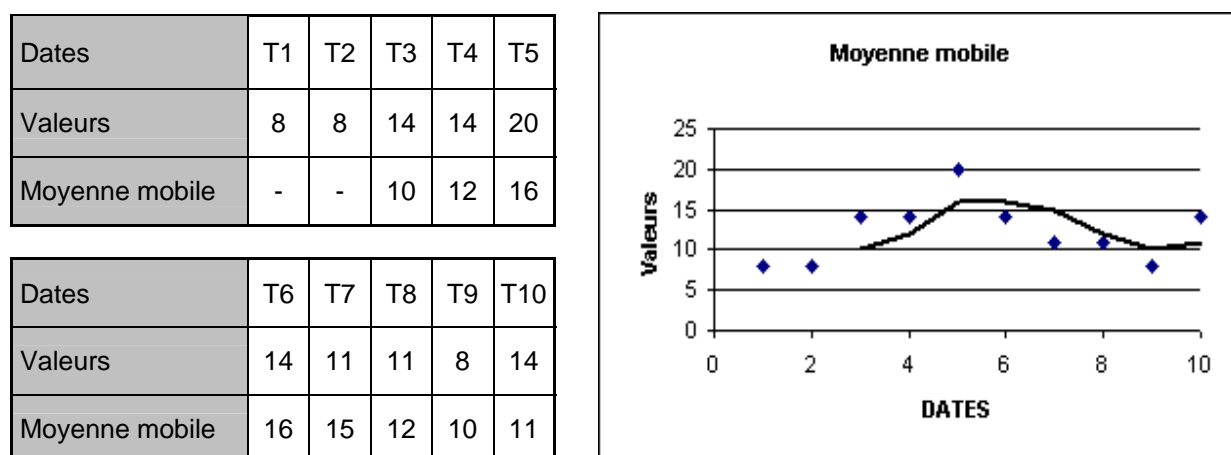
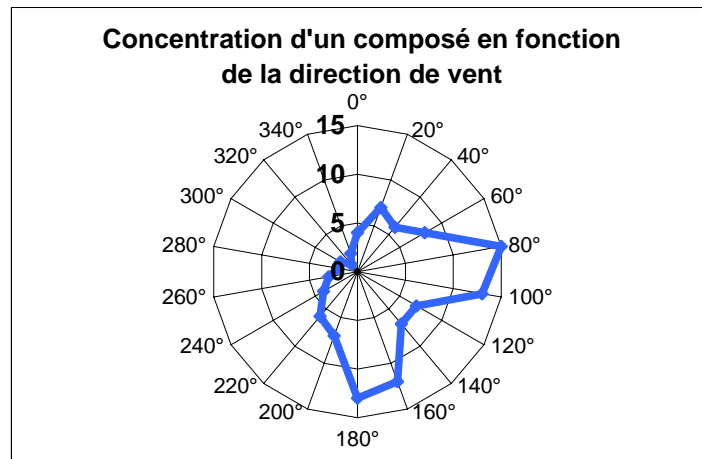


Figure I.6 : Exemple de calcul de moyenne mobile d'ordre 3

### 3.1.3. Les roses de pollution

Contrairement aux méthodes statistiques précédemment citées, les roses de pollution sont des représentations graphiques mettant en jeu l'aspect géographique des données et non pas l'aspect temporel. Cette méthode consiste à représenter la moyenne de l'ensemble des mesures des concentrations d'un composé en fonction d'un secteur de vent (généralement 10 ou 20°). Par conséquent, les roses de pollution peuvent permettre de mettre en évidence la prédominance d'une direction de vent principalement à l'origine des hautes teneurs en un polluant donné. Par extension, une pointe dans la rose de pollution indiquera une source potentielle d'émission du polluant.

Dans l'exemple de la figure I.7, les concentrations mesurées pour le polluant sont maximales pour les directions de vent Est et Sud. Ceci laisse à penser que ce polluant aura deux sources principales situées à l'Est et au Sud du lieu où la mesure aura été réalisée.



**Figure I.7 : Exemple de représentation graphique d'une rose de pollution**

### **3.2. Les méthodes statistiques bivariées et multivariées**

Généralement, il n'est pas possible de tirer toute l'information présente dans un jeu de données (complexité du jeu de données, grand nombre de données, ...) avec les méthodes statistiques dites univariées. Pour cette raison, pour aller plus loin dans l'interprétation des données, il est intéressant d'utiliser des méthodes mathématiques plus poussées c'est à dire avec plusieurs caractères explicatifs.

#### **3.2.1. La Régression Linéaire Simple (RLS)**

Dans un problème de régression linéaire simple, les caractères ne sont pas considérés de la même façon. Une grandeur est dite "à expliquer", l'autre est dite "explicative". En considérant le cas de deux caractères  $x$  (explicatif) et  $y$  (à expliquer), "expliquer" signifie ici exprimer une dépendance fonctionnelle de  $y$  comme fonction de  $x$  de sorte que  $y$  s'exprime comme suit :

$$y = a.x + b$$

Les facteurs  $a$  et  $b$  étant fixés de façon à minimiser  $q$ , la somme des carrés des écarts (SCE) :

$$q = \sum (y_i - (a \times x_i + b))^2$$

Une quantité  $q$  est minimale si la dérivée s'annule c'est à dire :

$$\frac{\partial(q)}{\partial(a)} = 0$$

Le facteur de corrélation  $R$  s'exprime alors :

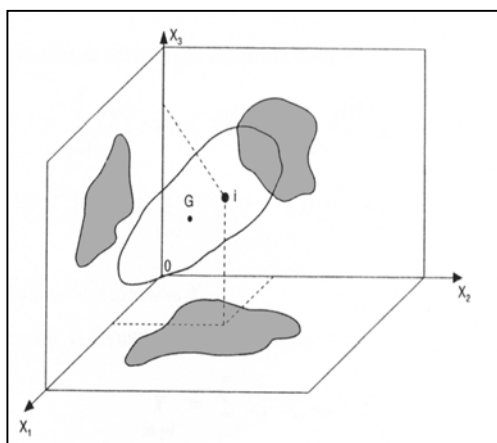
$$R = \frac{\sigma_{xy}}{\sigma_x \times \sigma_y} \text{ avec } \sigma_{xy} = \frac{1}{n} \sum (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$$

Généralement  $x$  et  $y$  sont bien corrélés quand  $R^2 > 0,75$ .

Dans le cadre de ce travail, les régressions linéaires simples pourront être utilisées pour représenter la corrélation d'un composé par rapport à un autre considéré comme traceur d'une activité (trafic routier, industrie, tertiaire,...). En cas de forte corrélation, les teneurs en ce composé pourront être perçues comme principalement dues à la source représentée par le composé traceur. Normalement, les RLS ne peuvent pas être utilisées lors de l'étude de données expérimentales où la variable dite explicative est elle même mesurée. En effet les incertitudes dues aux mesures imposent l'utilisation d'une technique sensiblement différente : la régression orthogonale. Cependant, en première approximation et pour des études préliminaires, les régressions linéaires simples seront tout de même utilisées.

### **3.2.2. L'Analyse en Composante Principale (ACP)**

Développée par Hotelling dans les années 30, l'ACP est une méthode d'analyse mathématique permettant de réduire un système complexe de corrélations en un plus petit nombre de dimensions. Pour avoir une information maximale, l'utilisateur doit regarder plusieurs axes. Une bonne explication du phénomène est observée lorsque la part d'informations cumulée par chaque axe atteint 75 % d'informations. Lorsque ceci est possible avec trois axes (figure I.8), la représentation se fait alors sur trois plans :  $X_1X_2$ ,  $X_1X_3$ ,  $X_2X_3$  et permet une compréhension plus facile. Les droites et les plans issus d'une ACP ne sont pas réalisés avec les variables initiales mais avec des indices obtenus par combinaisons linéaires des variables initiales. Dans un premier temps, parmi tous les indices possibles, nous recherchons celui qui permet d'observer au mieux les individus, c'est-à-dire celui pour lequel l'inertie est maximale. Cet indice est appelé première composante principale, ou encore premier axe principal. Ensuite, une deuxième composante est recherchée. Elle doit avoir une grande inertie et aucune corrélation avec la première composante. L'opération se poursuit jusqu'à obtention de la dernière composante. La part d'informations issue des composantes décroît au cours du processus. L'axe  $X_n$  ne portera qu'une information négligeable par rapport à  $X_1$ .



**Figure I.8 : Projection d'un nuage de points dans un espace à trois dimensions**

L'ACP est une méthode très utilisée car elle permet de trouver, quel que soit le domaine dont sont issues les données (données environnementales, physiques, ...), les corrélations entre les variables (nuage de points). Elle peut être utilisée pour les teneurs ambiantes de COV (Miller et al., 2002) et permet une première approche, dans la résolution du problème de relier les sources aux valeurs de concentrations trouvées au niveau du site récepteur. Cependant, elle ne permet pas de quantifier précisément les contributions de chaque source et le choix dans le jeu de données doit être judicieux afin d'obtenir des résultats probants.

### **3.3. Les modèles type sources-récepteur**

Le principe de base des modèles de type sources-récepteur est la description des données de concentration de plusieurs composés contenues dans un tableau en fonction des sources de ces mêmes composés. Mathématiquement, le système s'écrit :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{kj} f_{ik} \quad \text{avec } i = 1, 2, \dots, m ; j = 1, 2, \dots, n \quad \text{et } k = 1, 2, \dots, p$$

où

$p$  est le nombre de sources

$x_{ij}$  est la concentration de l'élément  $i$  pour la  $j^{\text{ième}}$  observation

$g_{kj}$  est la contribution de la  $k^{\text{ième}}$  source pour la  $j^{\text{ième}}$  observation

$f_{ik}$  est la fraction massique de l'élément  $i$  dans la  $k^{\text{ième}}$  source

Ainsi selon l'équation décrite ci-dessus, la concentration mesurée pour un polluant sur un site récepteur est composée de la somme des contributions de chacune de ses sources.



Cette équation peut être aussi déclinée sous forme de matrices :

$$X = GF$$

Où, dans notre cas,

X est la matrice de dimension  $n \times m$  des  $n$  observations et des  $m$  concentrations mesurées,

G est la matrice, de dimension  $n \times q$ , des contributions des sources,

F est la matrice, de dimension  $q \times m$ , des compositions des sources.

Dans les prochains paragraphes, nous allons décrire trois modèles couramment utilisés dans les études de la contribution des sources pour les données environnementales. Il s'agit de la Chemical Mass Balance, d'UNMIX et de la Positive Matrix Factorisation. Ces trois modèles ont la particularité d'imposer les deux mêmes règles : la non négativité des sources et la non négativité des contributions de ces sources.

### **3.3.1. Chemical Mass Balance (CMB)**

#### □ Principe

Le modèle CMB s'appuie sur les régressions linéaires multiples et l'analyse factorielle. De nombreuses méthodes permettent la résolution du problème source-récepteur, mais la plus utilisée est celle de la variance effective des moindres carrées pondérées (Watson, 1984). Pour cette méthode, les équations sont résolues simultanément de manière à minimiser  $\chi^2$ .

$$\chi_j^2 = \frac{1}{i-k} \sum_{k=1}^m \left[ \frac{\left( x_{ij} - \sum_{k=1}^p f_{ik} g_{kj} \right)^2}{V_{ij}} \right] \text{ avec } V_{ij} = \sigma_{x_{ij}}^2 + \sum_{k=1}^p (g_{kj})^2 \sigma_{f_{kj}}^2 \quad (1)$$

où

$\sigma_{x_{ij}}$  est la déviation standard de la concentration du composé  $i$  pour la  $j^{\text{ième}}$  observation

$\sigma_{f_{kj}}$  est la déviation standard de la fraction du composé  $i$  dans la  $k^{\text{ième}}$  source

$V_{ij}$  est la variance effective

Cette méthode donne une plus grande importance aux composés ayant une petite incertitude qu'à ceux ayant des précisions plus basses.

Contrairement aux autres modèles type sources-récepteur, qui extraient les compositions des sources à partir des seules données (concentrations), le modèle CMB impose à l'utilisateur de fournir, les profils de composition de l'ensemble des sources, les concentrations mesurées pour les composés, et les incertitudes liées à l'ensemble de ces données. Ceci en fait un modèle assez exigeant en termes de données d'entrées. De plus, l'utilisation du modèle CMB implique 6 hypothèses (Watson et al., 1998) :

- ❶ la composition des sources d'émissions est constante sur la période d'échantillonnage
- ❷ les espèces chimiques ne sont pas réactives
- ❸ toutes les sources majeures sont identifiées
- ❹ les compositions des sources sont linéairement indépendantes
- ❺ le nombre de sources est inférieur au nombre de composés
- ❻ les incertitudes de mesures sont aléatoires, non corrélées et normalement distribuées

Les six hypothèses précédentes sont tellement restrictives, que la résolution du modèle CMB pourra se faire sans toutes les satisfaire strictement (généralement les hypothèses 2 et 4). Cependant le non respect de ces hypothèses entraînera une augmentation de l'incertitude sur l'estimation de la contribution des sources (Watson, 1991). Un exemple de fichier de sortie ainsi que l'ensemble des données d'entrée et de sortie du modèle CMB est fourni en annexe I-7.

#### □ Applications

Le modèle CMB est souvent utilisé pour des problèmes ayant trait aux aérosols (Chan, 1999 ; Hopke et Song, 1997), cependant, un article de Watson (2001) faisant le bilan sur "la répartition des sources de COV en utilisant le modèle CMB" fait état de plus d'une vingtaine d'études sur les COV. La plupart ont été réalisées sur le continent Nord-américain (Fujita et al., 1995 ; Vega et al., 2000) et, à notre connaissance, aucune publication sur ce sujet n'a été faite en France. De même, pour l'Europe, l'étude bibliographique recense peu d'articles rapportant les résultats du modèle CMB sur un jeu de données conçu à partir de teneurs en COV (Hellén et al., 2003 ; Latella et al., 2005 ; Hellén et al., 2006). Par exemple, dans l'article de Hellén et al. (2003), les concentrations utilisées sont celles recueillies chaque journée sur un complexe sportif de la ville d'Helsinki pendant l'année 2001. Heidi Hellén, conclut que le trafic automobile contribue pour environ 54% des émissions totales en COV.

### 3.3.2. UNMIX

#### □ Principe

A l'opposé du modèle CMB, UNMIX, le modèle développé par Henry, ne nécessite pas de connaître les compositions exactes et les incertitudes des sources influençant le site de mesure. Les concentrations sont considérées comme étant la combinaison linéaire d'un nombre inconnu de sources dont les compositions sont elles aussi inconnues. La résolution se fait géométriquement (cf. annexe I-8) et fait appel à l'équivalent des composantes principales d'une ACP : l'extended self modeling curve resolution (Lawton et Sylvestre, 1971). Le problème se décrit de la manière suivante :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p g_{kj} f_{ik} + \varepsilon_{ij}$$

Où,  $\varepsilon_{ik}$  est la valeur résiduelle c'est à dire la différence entre la valeur mesurée et la valeur calculée.

Cette équation peut être aussi déclinée sous forme matricielle :

$$X = GF + E \text{ avec } E \text{ matrice des résidus}$$

Comme il est possible de le constater, un terme a été ajouté par rapport à la formule classique des modèles type sources-récepteur : il s'agit de l'erreur résiduelle entre la valeur calculée et la valeur mesurée sur le site récepteur.

L'application du modèle UNMIX sur l'ensemble d'un jeu de données environnementales est rendue difficile par la présence d'outliers qui empêche la bonne résolution du problème (déviation du modèle). Les observations (j) présentant des outliers doivent donc être écartées. Une fois que l'utilisateur a fourni les données des concentrations de l'ensemble des composés, qu'il a choisi lui même le nombre de sources (p) qu'il désirait introduire et qu'il a choisi un composé qui contribue majoritairement à une source (traceur), le modèle peut commencer à résoudre l'équation ci-dessus. Les détails de l'algorithme de résolution (dont la première étape est la réduction des données) sont présentés dans la notice d'UNMIX (Henry, 2000)

Une solution satisfaisante est atteinte lorsque pour chaque composé le coefficient de détermination ( $R^2$ ) est supérieur ou égal à 0,8 (Henry, 2000). En général cet objectif est atteint si les compositions des sources sont linéairement indépendantes et si le facteur p a été

correctement choisi. L'ensemble des données d'entrée et de sortie du modèle UNMIX est fourni en annexe I-8.

#### □ Applications

Le modèle UNMIX présente une grande diversité d'utilisation dans les publications (Chen et al., 2002, Lu et al., 2003, Yuan et al., 2006). La littérature montre aussi que ce modèle peut être appliqué sur un jeu de données de concentrations de COV (Henry, 2000 ; Hellén et al., 2003 ; Choi et Ehrman, 2004). La première référence présente le résultat de la modélisation d'UNMIX sur un jeu de données issu d'un site industriel américain. Le deuxième article, expose les résultats de la modélisation UNMIX sur un jeu de données constitué des teneurs (données bi-horaires) d'une trentaine de COV (C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>) mesurées sur la ville d'Helsinki (cf. paragraphe précédent). Heidi Hellén conclut que la solution apportée par le modèle (plus de 50% des émissions dues au trafic automobile) est en accord avec les inventaires d'émissions finlandais (Lyly et al., 2000) et par conséquent la modélisation faite par UNMIX est satisfaisante. Le troisième et dernier article précédemment cité, dévoile les résultats de la modélisation UNMIX sur des données horaires mesurées dans la ville de Baltimore pendant les périodes estivales de 1996 à 1999. La solution la plus probable est obtenue pour 6 sources différentes (trois pour le trafic automobile, une pour les sources biotiques, une pour le revêtement de surface et une pour le gaz naturel). Comme pour l'ensemble des sites urbains, la prépondérance des sources dues au trafic automobile est mise en évidence (environ 63% des émissions totales de COV). En outre, la comparaison des résultats de la modélisation UNMIX avec les concentrations mesurées en ozone est réalisée. L'auteur conclut que la diminution au cours d'un été (par rapport aux autres étés de la campagne) des émissions dues à l'échappement automobile permet la diminution de la production d'ozone.

Enfin, les articles de Miller et al. (2002) et Jorquera et Rappenglück (2004) décrivent les résultats de plusieurs modèles (dont UNMIX) issus de données d'air intérieur et d'air ambiant sur la ville de Santiago du Chili et seront détaillés plus précisément dans le paragraphe suivant.

### 3.3.3. Positive Matrix Factorisation (PMF)

#### □ Principe

Le modèle PMF est le plus récent parmi les trois qui sont décrits. Il a été développé par Paatero et Tapper (1994) et, comme le modèle précédent, possède un terme décrivant les erreurs résiduelles :

$$x_{ij} = \sum_{k=1}^p f_{ik} g_{kj} + \varepsilon_{ij}$$

Cette équation peut être aussi déclinée sous forme matricielle :

$$X = GF + E$$

Une fois que l'utilisateur a fourni les données des concentrations de l'ensemble des composés et qu'il a choisi lui-même le nombre de sources (p) qu'il désirait introduire, le modèle peut commencer à résoudre l'équation ci-dessus. Pour le modèle PMF, la résolution de l'équation se fait par minimisation de la quantité Q.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2$$

Où,

$\varepsilon_{ij}$  est la valeur résiduelle c'est à dire la différence entre la valeur mesurée et la valeur calculée de la concentration de chaque composé

$\sigma_{ij}$  est la déviation standard représentant l'incertitude de la mesure

La non négativité des sources et des contributions ne suffit pas toujours à obtenir une solution unique. Cela signifie que plusieurs couples de solutions existent pour les matrices F et G, c'est à dire qu'une rotation (transformation linéaire) est possible sur les deux matrices. Cette rotation est représentée par :

$$\bar{F} = T^{-1}F \quad \text{et} \quad \bar{G} = GT$$

avec T matrice p x p et  $TT^{-1} = I$ , la matrice identité

Bien évidemment, comme pour l'équation originale, la non négativité des sources et des contributions doit être respectée.

Un exemple de fichier de commande ainsi que l'ensemble des données d'entrée et de sortie du modèle CMB est fourni en annexe I-7.

#### □ Applications

Le modèle PMF présente une majorité de publications concernant l'identification des sources d'aérosols (Xie et al., 1999 ; Lee et al., 1999 ; Ramadan et al., 2000, Yuan et al., 2006). Cependant, il est possible de trouver des publications récentes où l'identification des sources est pratiquée pour des données de concentrations de COV (Buzcu et Fraser, 2006 ; Xie et Berkowitz, 2006) D'autres publications utilisent non seulement le modèle PMF mais comparent aussi les modèles de type sources-récepteur entre eux. (Miller et al., 2002 ; Jorquera et Rappenglück, 2004).

Dans son article paru en 2002, Shelly Miller effectue un comparatif entre les résultats de la modélisation par ACP, UNMIX, la CMB et la PMF pour un jeu de données artificiellement créé par un logiciel spécialisé. Ce jeu de données, créé par combinaisons linéaires de profils de sources connus, est représentatif d'un air intérieur tel qu'il peut en exister dans la réalité. La contribution de chaque source étant connue (puisque le jeu de donnée est artificiel), il est facile de comparer les solutions de chaque modèle et d'observer celui qui se rapproche le plus de la réalité. D'après l'article, les solutions apportées par chaque modèle sont assez proches les unes des autres mais n'arrivent pas à retrouver l'ensemble des sources. Au final, l'auteur conclut par le fait que le modèle PMF est le meilleur car celui-ci a été capable de retrouver les 3 principales sources de COV ainsi que de calculer avec une grande justesse leur contribution (2% maximum entre la valeur calculée et la valeur artificiellement créé pour chaque contribution de source).

Dans leur article paru en 2004, Jorquera et Rappenglück analysent les concentrations ambiantes en 57 COVNM (mesurées toutes les 30 minutes entre novembre et décembre 1996) de deux sites se trouvant à Santiago du Chili grâce aux modèles PMF et UNMIX. Le premier site se trouve à proximité d'importantes sources de COV dues au trafic alors que le deuxième site se situe dans un quartier résidentiel sous influence d'industries et d'une autoroute. Les contributions des sources sur les deux sites modélisées par UNMIX et la PMF s'apparentent à celles qui sont estimées dans d'autres articles pour des sites équivalents. Les valeurs calculées semblent réalistes et mettent en évidence une contribution majoritaire des sources dues au trafic automobile. Au final, les auteurs concluent à la supériorité du modèle PMF car celui-ci

a été capable de différencier un plus grand nombre de sources que UNMIX (6 contre 5 respectivement).

En conclusion, nous pouvons affirmer, d'après les expériences reportées dans la littérature sur un jeu de données de teneurs en COV, que le modèle PMF est celui qui permet d'obtenir les résultats les plus probants. Les diverses options telles que le mode robuste qui permet la minimisation du poids des outliers dans la modélisation ou le mode FPEAK qui permet d'obtenir l'ensemble des solutions en font un outil complet

### **3.3.4. Comparaison des modèles sources-récepteur**

Afin de choisir le ou les modèles de type sources-récepteur que nous utiliserons par la suite sur les divers jeux de données, nous avons récapitulé les avantages et les inconvénients des modèles CMB, PMF et UNMIX. Comme nous pouvons l'observer dans le tableau I.8, les modèles peuvent être classés en 2 catégories : celui qui impose de connaître l'ensemble des sources et des profils qui leur sont associés (CMB) et ceux qui ne l'imposent pas (PMF et UNMIX).

**Tableau I.8 : Avantages et inconvénients de l'utilisation des modèles CMB, PMF et UNMIX**

<b>Modèle</b>	<b>Avantages</b>	<b>Inconvénients</b>
<b>CMB</b>	<b>contribution des sources fixées par l'utilisateur directement en sortie de modèle</b>	<b>connaissance des sources et des profils associés nécessaire</b>
<b>UNMIX</b>	<b>profils non nécessaires, nombre de sources facilement identifiable</b>	<b>profils parfois déformés, besoin de composés traceurs, valeurs extrêmes non tolérées</b>
<b>PMF</b>	<b>profils non nécessaires, paramétrable, valeurs extrêmes tolérées</b>	<b>profils parfois déformés, paramètres à optimiser</b>

Pour notre étude, il nous a paru intéressant de travailler avec un modèle de chaque type afin de pouvoir comparer les résultats de modèles à la philosophie diamétralement opposée. Sachant que le modèle PMF nous semble plus adapté à nos travaux (modèle récent, grandement paramétrable et surtout tolérant envers les valeurs extrêmes) que le modèle UNMIX, nous avons choisi de travailler, par la suite, avec ce modèle et le CMB.

#### **4. Problématique**

Les composés organiques volatils composent une importante famille de polluants responsables, entre autres, de la formation d’ozone troposphérique. Ce sont des composés issus d’une grande diversité de sources. Ces dernières présentent une variabilité à la fois temporelle et géographique. L’étude des COV représente ainsi un travail conséquent en termes d’attributions de sources et de contributions de sources.

Ce travail de thèse se propose d’aider au développement des connaissances sur la pollution de l’air due aux COV et se place sous un double objectif :

- adapter la chaîne analytique ainsi que les conditions analytiques développées pour 31 COV à la mesure de composés supplémentaires : les COV toxiques chlorés
- améliorer la connaissance de l’évolution spatio-temporelle des COV et de la contribution de leurs sources sur les concentrations ambiantes

Sachant que de nombreux composés organo-chlorés font aujourd’hui partie de la liste des polluants atmosphériques dangereux établie par l’agence américaine de l’environnement (US-EPA), leur analyse devient essentielle. Dans cette étude, nous adapterons la chaîne analytique et les conditions analytiques développées pour les 31 COV hydrocarbonés à leur analyse. Ainsi, à terme la nouvelle configuration analytique sera installée dans les réseaux de la surveillance de la qualité de l’air. Pour commencer, les différentes étapes concernant le développement de la chaîne analytique seront exposées. Après l’optimisation des conditions d’échantillonnage et d’analyse requises pour une séparation chromatographique de qualité, l’étude s’intéressera aux paramètres permettant la quantification des composés chlorés visés.

Dans le deuxième volet de cette étude, nous traiterons les données de concentrations horaires de COV mesurés sur quatre sites français. L’originalité de ce travail tient à la fois de la durée des campagnes de mesure (au moins 12 mois consécutifs et qui se poursuivent encore aujourd’hui), mais aussi au fait d’avoir quatre sites de mesure sensiblement différents en termes de climats mais aussi en terme de typologie de sites (urbain, périurbain et rural sous influence industrielle). En outre, le deuxième point original de cette étude sera d’utiliser de nouveaux outils mathématiques (modèles type sources-récepteur). Ainsi cette étude sera la première à traiter de l’utilisation du modèle PMF sur des données COV françaises. Pour cette partie, des méthodes statistiques simples seront tout d’abord utilisées. Ainsi, les évolutions temporelles (journalières et saisonnières) mais aussi géographiques des teneurs ambiantes de



chaque COV seront notamment étudiées. A l'aide des inventaires des sources pratiqués sur les sites de mesure et de la littérature, les modèles du type sources-récepteur seront ensuite employés pour déterminer la contribution de l'ensemble des sources aux teneurs ambiantes. La typologie différente des sites de mesure devrait permettre d'obtenir des résultats sensiblement différents. Nous pourrions ainsi mieux renseigner l'influence de chacune des sources de COV en fonction du caractère typologique de chaque site.

En dernier lieu, ce travail permettra à terme non seulement de renseigner sur l'attribution des sources et des contributions de celles-ci aux teneurs ambiantes mais aussi de confronter nos résultats aux inventaires d'émissions. Ce genre de confrontation, très rarement renseignée dans la bibliographie permettra de juger la qualité des inventaires et de notamment de vérifier la pertinence des clés de répartition qui modélisent les variations temporelles (saisonnière et journalière).



# **Chapitre 2 : La chaîne de mesure des COVNM dans l'air ambiant**



## **1. Introduction**

L'analyse en continu d'hydrocarbures non-méthaniques dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air en France (AASQA) concerne actuellement, de manière générale, 31 composés hydrocarbonés dont la surveillance a été préconisée par une directive européenne relative à l'ozone dans l'air ambiant (annexe VI de la directive 2002/3/CE du 12 février 2002).

Les quatre réseaux de surveillance dont nous allons exploiter les données sont aujourd'hui équipés d'un analyseur permettant une mesure horaire de ces 31 COV. L'ensemble de la réception technique (vérification des paramètres de l'analyseur, optimisation, étalonnage, détermination des limites de détection, ...) des analyseurs de COV implantés en France a été effectué par le Département Chimie-Environnement de l'Ecole des Mines de Douai dans le cadre du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA). Cette réception technique a été effectuée au cours de l'année 2001 (Rapport d'activités de l'EMD 2001, Etude n°10).

Ce deuxième chapitre s'attachera à présenter la chaîne analytique de mesure des COV utilisée dans les réseaux de la surveillance de la qualité de l'air et à décrire l'adaptation de cette chaîne et des conditions analytiques à la mesure de 17 composés chlorés toxiques.

## **2. La chaîne analytique mise en place dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air**

### **2.1. Introduction**

La méthode analytique utilisée a été mise au point au département Chimie et Environnement de l'Ecole des Mines de Douai (EMD), dans le cadre des activités du Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air (LCSQA). Elle est basée sur la préconcentration des composés organiques volatils (COV) d'un échantillon d'air ambiant sur un piège rempli d'un mélange d'adsorbants, suivie d'une désorption thermique et d'une analyse par chromatographie en phase gazeuse bidimensionnelle. Le schéma synthétique de ce dispositif analytique est donné sur la figure II.1. Cinq réseaux de surveillance de la qualité de l'air sont aujourd'hui équipés d'analyseurs de ce type permettant une mesure horaire des 31 COV.

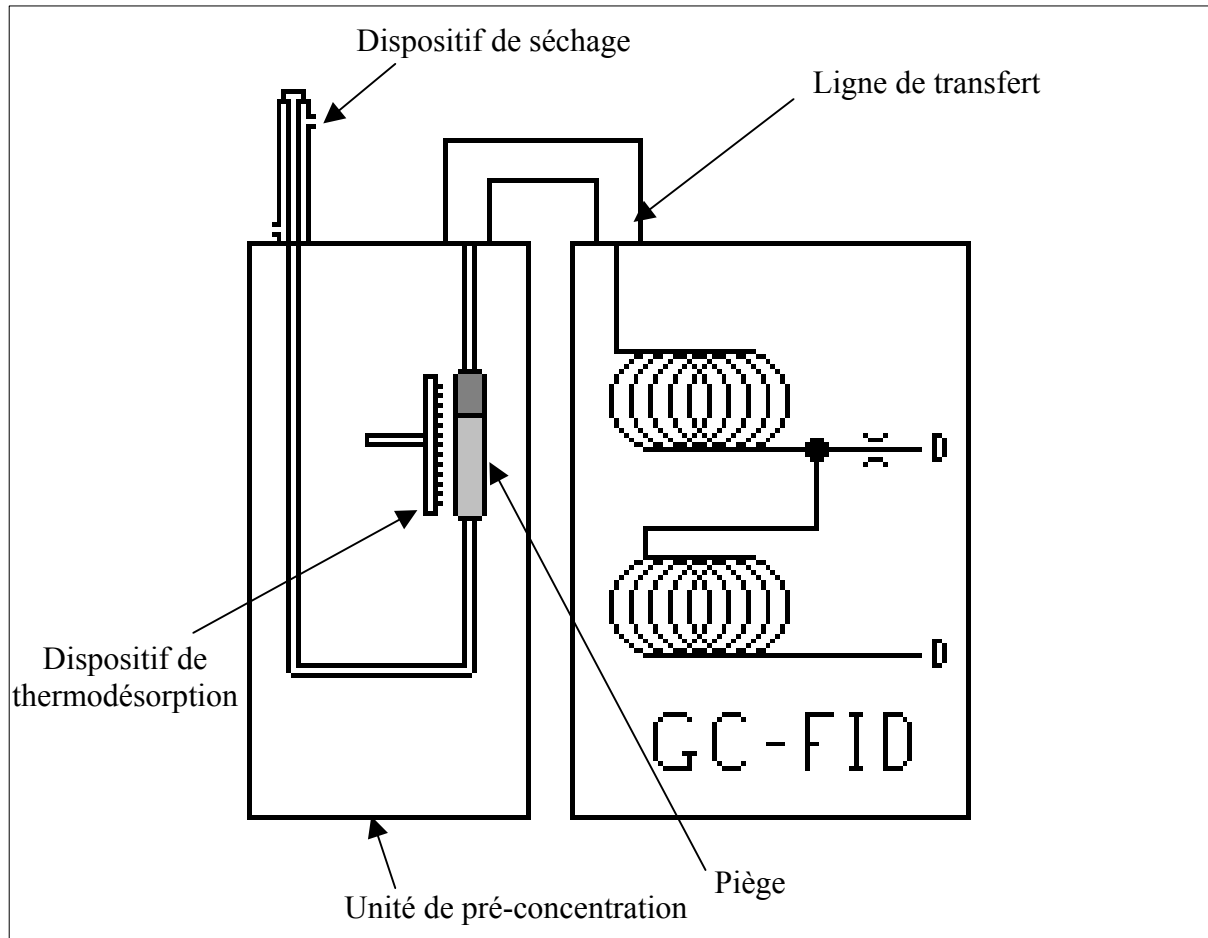


Figure II.1 : Schéma synthétique du dispositif analytique

## 2.2. Le matériel

### 2.2.1. L'unité de préconcentration

Dans notre cas, le prélèvement de l'échantillon est effectué par une unité Turbo Matrix TD (Perkin Elmer) fonctionnant en mode "on-line". Elle permet le prélèvement continu d'un échantillon d'air ambiant vers un piège constitué de deux adsorbants (Badol, 2004) maintenu à  $-30^{\circ}\text{C}$  grâce à un système de refroidissement Peltier (donc sans azote liquide). Le piège est ensuite chauffé rapidement jusqu'à une température de  $300^{\circ}\text{C}$  (cf. paragraphe 2.3.1.4.) sous rétrobalayage d'hélium pendant 10 minutes de façon à désorber les COV et de les injecter vers le dispositif analytique.

### 2.2.2. Le Chromatographe en phase gazeuse

Pour l'analyse chromatographique, la chaîne de mesure est équipée d'un chromatographe en phase gazeuse "AUTO SYSTEM" Perkin Elmer. Ce dispositif est équipé de deux colonnes chromatographiques capillaires (CP Sil 5CB et Plot  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) auquel est ajouté un

système de commutation (Veillerot, 1998). Dans un premier temps, les deux colonnes sont en série, ainsi les composés sont élués d'abord à travers la colonne CP Sil 5CB, les composés légers ( $C_2$ - $C_5$ ) étant très peu retenus par cette colonne, ils se retrouvent rapidement dans la colonne Plot Alumine (cf. figure II.2). Au bout d'un temps  $T$  appelé temps de commutation (10,2 minutes dans notre cas), la vanne commute de manière à ce que les deux colonnes soient placées en parallèle. Ainsi les composés lourds continuent à migrer à travers la colonne CP Sil 5CB alors que les composés légers migrent à travers la colonne Plot  $Al_2O_3/Na_2SO_4$ . La détection chromatographique se fera donc sur le FID 2 pour les composés légers et sur le FID 1 pour les autres composés.

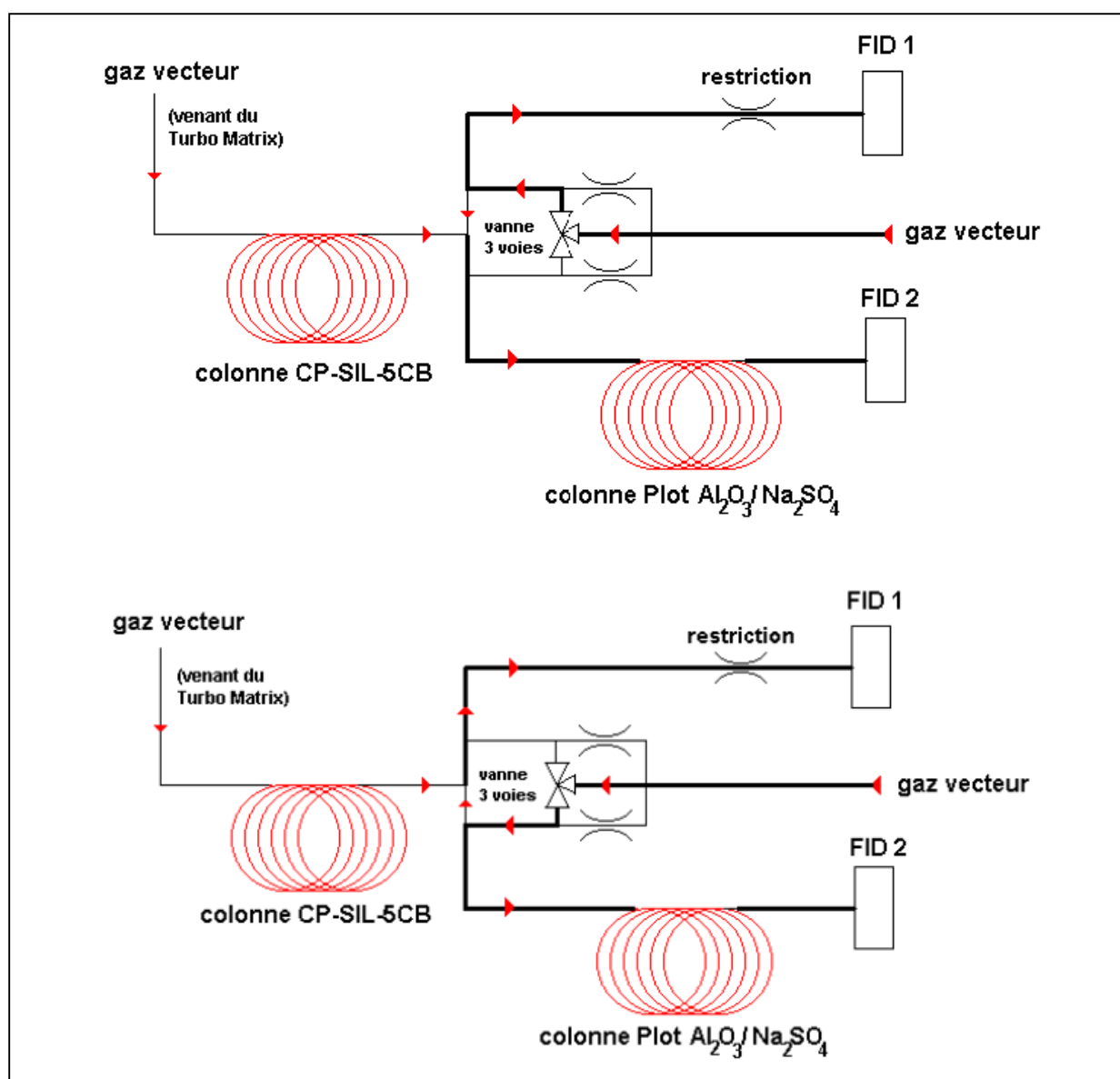


Figure II.2 : Système de commutation de colonnes (montage en série puis en parallèle) (Badol, 2005)

### **2.2.3. Les détecteurs FID (Flame Ionisation Detector)**

Une fois les composés séparés par le dispositif chromatographique, ils vont être détectés au niveau des FID. C'est un détecteur simple d'utilisation, qui demande peu d'entretien et dont la réponse peut être considérée comme proportionnelle au nombre de carbones effectifs de la molécule détectée (Tranchant, 1982). Les composés séparés sont acheminés vers une cellule où ils s'ionisent sous l'action d'un brûleur alimenté par de l'hydrogène et de l'air (apport d'O<sub>2</sub>). Pour un échantillon donné, l'intensité du courant d'ionisation produit est proportionnelle à la quantité d'ions formés. La représentation graphique d'une analyse (chromatogramme) se composera de la juxtaposition des mesures de ce signal électrique. Chaque colonne est couplée à un FID et par conséquent une analyse donnera lieu à 2 chromatogrammes : un pour les composés légers (C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>) et un pour les composés lourds (C<sub>6</sub>-C<sub>9</sub>).

### **2.2.4. Le système de séchage de l'échantillon**

Avant toute analyse, il est nécessaire de sécher l'échantillon car la vapeur d'eau présente dans celui-ci serait susceptible de former des cristaux de glace au niveau du piège et ainsi de gêner la mesure par diminution du débit d'échantillonnage. Pour éviter ce dysfonctionnement, une membrane Nafion (référence MD-125-48 S) est placée en amont du système de piégeage car celle-ci a la particularité, notamment, de sécher les échantillons. En effet, cette membrane est perméable aux composés polaires (comme l'eau). Soumise à un balayage d'air zéro sec (RH=0%) à contre courant de l'échantillon, elle permettra de retirer une grande partie de l'humidité contenue dans l'échantillon. Cette perméabilité devra être toujours gardée à l'esprit car elle rendra difficile voir impossible la mesure des COV polaires tels que les alcools ou les amines.

## **2.3. La mesure des COVNM**

### **2.3.1. Les paramètres de l'unité de préconcentration**

La méthode analytique utilisée pour l'analyse en continu des COV est basée sur la préconcentration des composés organiques volatils d'un échantillon d'air ambiant sur un piège rempli d'un mélange d'adsorbants. Cette phase de préconcentration est très certainement la phase la plus critique du processus de mesure des COV car de nombreux paramètres entrent en jeu pour pouvoir procéder à une analyse optimale.



### □ La composition du piège

La composition du piège est un des paramètres majeurs de la chaîne analytique. En effet, celui-ci doit être capable de piéger une large gamme de composés (de C<sub>2</sub> à C<sub>10</sub>). La combinaison mise au point par le laboratoire de l'Ecole des Mines de Douai se compose de deux adsorbants : 108 mg de Carbosieve S III spécifiquement utilisé pour le piégeage de la fraction légère (de C<sub>2</sub> à C<sub>5</sub>) et 20 mg de Carbopack qui adsorbe préférentiellement la fraction lourde (Badol, 2004).

### □ Le volume d'échantillonnage et le volume de perçage

Le volume de perçage est le volume d'échantillonnage à partir duquel un composé ne sera plus retenu quantitativement par le piège. Ce sont les composés les plus légers qui possèdent les volumes de perçage les plus faibles (dans notre cas l'éthylène et l'acétylène). Pour la composition du piège donnée ci-dessus, un volume d'échantillonnage croissant d'un mélange étalon a été injecté à un débit constant de 20 mL/min (cf. figure II.3) Le perçage se produit en premier pour l'éthylène à un volume de 900 mL. Par conséquent, pour éviter ce phénomène, le volume d'échantillonnage a été fixé à 600 mL.

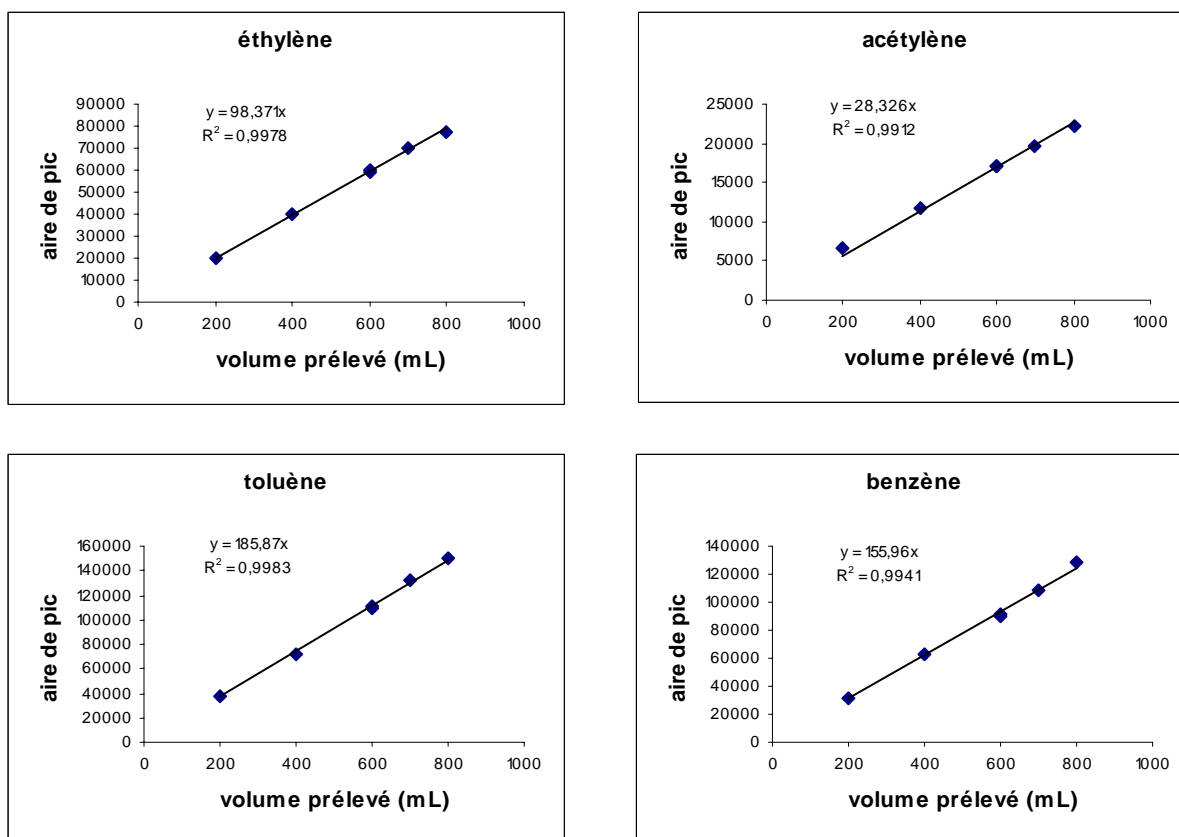


Figure II.3 : Vérification des volumes de perçage de quelques-uns des 31 COV

□ La température de thermodésorption

Une température de thermodésorption optimisée est primordiale car elle doit permettre une désorption complète de toute la gamme d'hydrocarbures c'est à dire être suffisamment importante pour permettre une désorption des composés lourds sans pour autant dégrader les composés thermosensibles. La température de désorption optimale est évaluée en étudiant l'évolution de l'aire de l'ensemble des composés en fonction de la température de thermodésorption (de 250°C à 400°C). Pour une majorité de composés, la température n'influe pas. Cependant, l'éthylène et l'acétylène présentent une diminution de l'aire de pic d'environ 30% lors du passage de 300 à 400 °C alors que les triméthylbenzènes présentent une diminution d'environ 25% entre 300 et 250°C. La température de 300°C semble donc le meilleur compromis à la mesure de l'ensemble des composés.

□ Le débit "d'*outlet split*"

L'injection d'un échantillon dans une colonne capillaire requiert d'avoir une quantité adaptée de celui-ci : cette quantité doit être suffisante pour permettre d'obtenir des limites de détection les plus basses possibles mais suffisamment petite pour avoir des pics fins (en particulier les pics correspondant aux premiers composés élués) et d'éviter ainsi les coélutions. En outre, l'injection doit être la plus brève possible. Pour répondre à ces spécifications, une partie de l'échantillon 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. Selon sa valeur, la résolution entre deux pics et l'aire des pics seront différentes. La résolution est accrue pour un split important alors que l'aire des pics sera d'autant plus grande que le split est moindre. Le meilleur compromis entre ces deux éléments a été obtenu pour une valeur de débit "d'*outlet split*" comprise entre 2,7 et 3 mL/min.

### **2.3.2. La mesure quantitative**

Une mesure quantitative repose sur un principe simple : Quelle sera la réponse de l'analyseur pour une concentration en composé connue ? Pour répondre à cette question, l'appareil de mesure doit être étalonné. La première étape de cet étalonnage consiste en la vérification de la linéarité du système c'est à dire en la vérification de la relation linéaire reliant concentration (C) et aire de pic (A) pour chaque composé.

$$A = a \times C + b \quad (1)$$

### 2.3.2.1. La linéarité du système

L'équation (1) est utilisée pour vérifier la linéarité du système analytique sur une large échelle de concentration (cf. figure II.4). Des dilutions successives d'un mélange étalon sont injectées, et l'aire de chaque composé a été reportée dans un tableau afin de tracer la courbe  $A_i=f(C_i)$  de façon à vérifier que l'aire d'un pic est linéairement dépendante de la concentration du composé. Ainsi la limite de linéarité de chacun des composés a été déterminée, elle s'étend de quelques dizaines de ppb (partie par milliard) pour les composés les plus lourds à plusieurs centaines de ppb pour les plus légers.

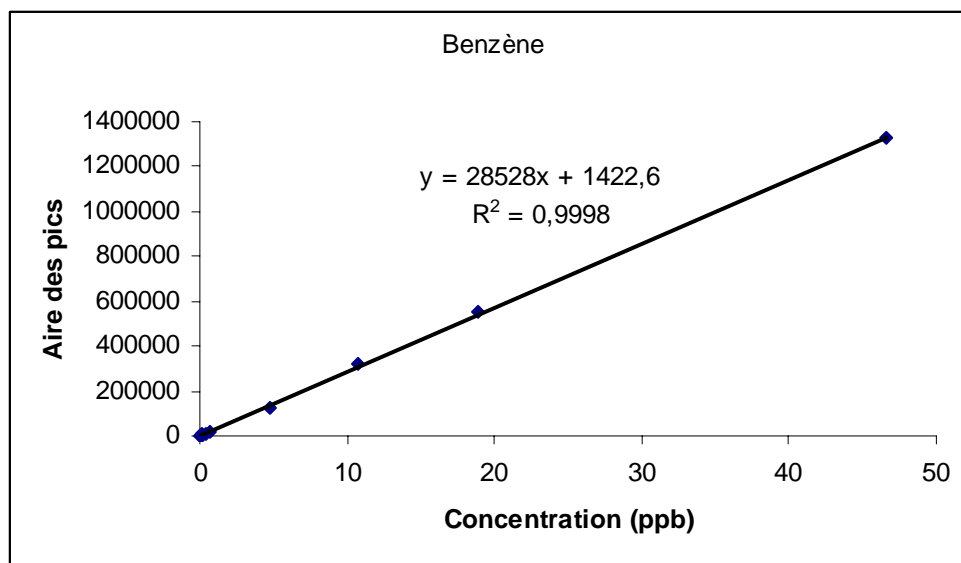


Figure II.4 : Vérification de la linéarité du benzène

### 2.3.2.2. Les coefficients de réponses

La détermination des coefficients de réponse de chaque composé peut se faire de deux manières différentes de telles sortes que l'on distingue le coefficient de réponse pratique du coefficient de réponse théorique.

Le premier cité est obtenu en analysant un mélange gazeux étalon dont les concentrations en composés sont parfaitement connues. Le coefficient de réponse pratique de chaque composé sera alors le coefficient directeur de la droite reliant l'aire du pic chromatographique à la concentration injectée ou, lorsqu'un seul point d'étalonnage est utilisé par le ratio de l'aire du pic chromatographique par la concentration du composé dans le message. Cette méthode est très facile à mettre en place mais sous-entend que les concentrations données par le certificat

d'étalonnage joint à la bouteille étalon soient justes lors du remplissage et qu'elles n'évoluent pas au cours du temps.

Généralement, dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air une autre méthode est employée. Pour cela seules les concentrations en propane et en benzène (un composé par détecteur) sont supposées exactes dans la bouteille étalon (étalon de travail). L'ensemble des coefficients de réponse des autres composés découlera du calcul de celui du propane et du benzène.

Les concentrations en propane et en benzène étant connues, il est possible de déterminer les coefficients de réponse pratiques de ces 2 composés ( $k_p$  et  $k_b$ ), pour l'analyseur. Le mélange gazeux de la bouteille est dilué et injecté 7 fois successivement.  $K_p$  et  $k_b$  sont déterminés à partir de la moyenne des aires des pics chromatographiques mesurées sur l'analyseur en station :

$$k_p = \frac{A_p}{C_p} \quad \text{et} \quad k_b = \frac{A_b}{C_b}$$

où :

$A_p$  et  $A_b$  sont les moyennes des aires des pics du propane et du benzène.

$C_p$  et  $C_b$  sont les concentrations en propane et en benzène.

Pour l'ensemble des composés, les coefficients de réponse théoriques sont calculés à partir des valeurs de leur nombre effectif d'atomes de carbone (Tranchant, 1982). Le calcul du coefficient de réponse théorique du composé  $i$  s'effectue de la façon suivante :

$$k_i = \frac{k_p}{n_p} \times n_i \quad \text{pour les composés détectés sur le même FID que le propane (FID1)}$$

$$k_i = \frac{k_b}{n_b} \times n_i \quad \text{pour les composés détectés sur le même FID que le benzène (FID2)}$$

où,

$k_i$  est le coefficient de réponse théorique du composé  $i$ ,

$n_i$  est le nombre d'atomes de carbone effectifs du composé  $i$ ,

$k_p$  et  $k_b$  sont les coefficients de réponse du propane et du benzène déterminés précédemment.

La mise en place de cette deuxième méthode est plus lourde que la précédente et repose sur le fait que les concentrations en propane et en benzène sont supposées exactes pour l'étalon de travail. Afin d'avoir un raccordement par rapport à un étalon reconnu à l'échelon national, il pourrait être intéressant que les détecteurs FID soient étalonnés avec un étalon de référence certifié par un fournisseur accrédité COFRAC (selon la norme ISO 17028) afin de déterminer les coefficients de réponse pratiques du composé étalon pour le FID1 et pour le FID2 de l'analyseur ( $k_1$  et  $k_2$ ). Ce n'est que par la suite que les concentrations en propane et en benzène pour l'étalon de travail pourraient être calculées (en vue d'une confirmation ou d'une modification de la valeur donnée par le certificat d'étalonnage). Cependant, le dispositif d'étalonnage avec un étalon de référence étant encombrant (dispositif de dilution), il est nécessaire, lors de l'étalonnage d'un dispositif analytique installé dans une station d'un réseau, de faire confiance aux concentrations spécifiées pour l'étalon de travail.

### **2.3.2.3. Les limites de détection**

La détection d'un composé est limitée soit par le bruit de fond de l'appareil soit par la présence de ce composé due à la pollution par la chaîne analytique (norme française NF X 07-001). Cette dernière étant caractérisée par la présence de pics chromatographiques résiduels lors de l'analyse d'un air ambiant ne contenant pas de COV (air zéro).

Dans le cas de composés présents dans les blancs, la limite de détection sera leur concentration dans ces mêmes blancs. Pour les autres composés, la limite de détection pourra être évaluée grâce à deux méthodes distinctes : à partir du rapport signal/bruit et à partir de l'écart type. La première méthode pourrait être qualifiée de méthode pratique et la deuxième de méthode théorique. Dans les deux cas, les calculs seront effectués à partir de chromatogrammes où le bruit de fond est visible à l'échelle des pics chromatographiques, c'est-à-dire les chromatogrammes résultant de l'analyse de mélanges gazeux aux plus faibles valeurs de concentrations envisagées lors de l'étude de la linéarité.

#### □ Détermination à partir du rapport signal/bruit

La limite de détection (LD) est déterminée pour un pic chromatographique dont la hauteur est égale à 3 fois l'amplitude du bruit de fond au pied du pic, soit un rapport signal/bruit = 3 (figure II.5). Mathématiquement, la limite de détection s'écrit :

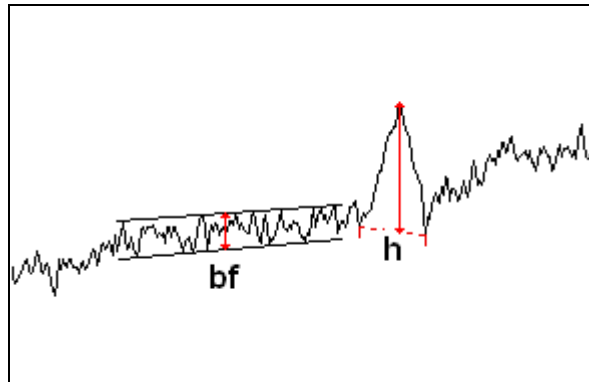
$$LD = \frac{(3 \times bf \times C)}{h}$$

où,

bf est l'amplitude du bruit de fond ;

h est la hauteur du pic ;

C est la concentration correspondant au pic chromatographique.



**Figure II.5 : Calcul de la limite de détection à partir du bruit de fond**

□ Détermination à partir de l'écart type

D'après la bibliographie (Mc Clenny, 1991, norme AFNOR XPT 90-210), il est possible de déterminer la limite de détection d'un composé à partir de l'écart type obtenu à partir de n mesures effectuées à des concentrations proches de la limite de détection (hauteur de pic chromatographique environ dix fois supérieure au bruit de fond).

$$LD = k \times \sigma$$

où,

$\sigma$  est l'écart type sur l'aire du pic calculé pour n mesures,

k est un paramètre statistique correspondant à n mesures, dérivé de la loi de Student.

Dans notre cas, l'écart type a été calculé à partir des résultats de 7 injections d'un mélange gazeux étalon dilué à une même concentration. Pour 7 mesures, le paramètre k est égal à 3,14 pour un niveau de confiance de 99%. Par conséquent, la limite de détection s'écrit :

$$LD = 3,14 \times \sigma$$

Pour l'ensemble des 31 composés de la directive 2002/3/CE, les limites de détection se situent entre 10 ppt (composés lourds) à 100 ppt (éthane et éthylène).

#### **2.4. Le contrôle qualité**

La chaîne de mesure produit un grand nombre de données chaque jour (744 pour 31 COV mesurés). L'outil analytique pouvant connaître quelques petites variations en termes de temps de rétention notamment, il est indispensable de posséder des procédures de contrôle qualité afin de valider ces données.

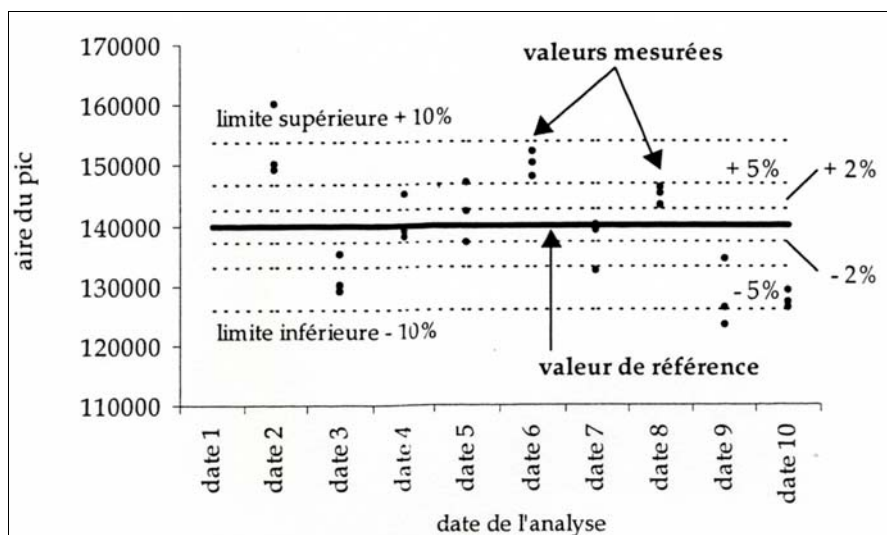
##### □ Vérification de l'identification des pics

Les mesures sur le long terme entraînent souvent une dérive du temps de rétention qui implique des erreurs d'identification. En effet, l'identification des pics se fait par la présence ou non d'un pic dans un intervalle de temps (fenêtre de reconnaissance) centré sur les temps de rétention de consigne. Néanmoins, pour permettre une identification correcte des pics chromatographiques malgré une éventuelle dérive du temps de rétention, certains pics ont été judicieusement choisis comme référence. Les temps de rétention de consigne des autres composés sont alors exprimés en fonction des temps de rétention de ces pics de référence. Ces composés de référence sont ceux que l'on retrouve majoritairement lors de l'analyse d'un air ambiant, facilement repérables et ne présentant pas de coélution connue. Si deux pics sont présents dans la fenêtre d'identification, le pic le plus grand sera reconnu, si on considère que le composé visé est généralement majoritaire, comme étant le composé visé. L'assignation des pics est vérifiée pour tout chromatogramme en représentant l'évolution du temps de rétention des pics en fonction du temps (de l'injection). Une rupture dans la courbe des temps de rétention en fonction du temps peut être attribuée à une erreur d'identification (Veillerot, 1998). Il convient alors soit de dévalider la concentration soit de vérifier le chromatogramme (et de le corriger éventuellement).

##### □ Contrôle Chart de la réponse de l'analyseur

L'étude de la reproductibilité se fait par le suivi de l'évolution de l'aire des pics des composés lors de la vérification de l'étalonnage (analyse d'un mélange étalon toutes les deux semaines). Il n'est généralement pas toléré une différence supérieure à 10% entre l'ensemble des valeurs des aires de chaque injection par rapport à une valeur de référence. Cette dernière étant définie comme la moyenne des aires des injections obtenues lors du passage du mélange étalon lors du premier étalonnage (cf. figure II.6). Le benzène et le propane doivent être suivis avec une plus grande attention car ce sont les composés de référence pour le calcul des coefficients de réponse théoriques. Au-delà de la tolérance de 10%, le dispositif analytique est

examiné afin de repérer les dysfonctionnements. Souvent, la déviation est due à un piège défaillant (mélange des deux adsorbants, capacité adsorbante diminuée, ...). Ainsi, une diminution des réponses de l'ensemble des composés à cause du piège, donnera lieu à son remplacement.



**Figure II.6 : Exemple de contrôle Chart de la réponse de l'analyseur**

#### □ Contrôle des blancs

Le contrôle des blancs est nécessaire afin de connaître la part de la concentration d'un polluant mesuré qui n'est pas due à l'air ambiant mais plutôt au dispositif analytique dans sa globalité. Il sera particulièrement difficile de distinguer la part due à l'air zéro de celle liée au système analytique. Dans les faits, très peu de composés sont présents dans l'air zéro à des teneurs décelables (supérieures aux limites de détection) et la pollution sera surtout issue du système analytique lui-même. La nature des composés présents dans les blancs sera variable d'une chaîne de mesure à une autre et d'un générateur d'air zéro à un autre. Dans les réseaux de mesure, la non-contamination de l'échantillon par le système analytique est régulièrement vérifiée par le prélèvement et l'analyse d'un échantillon d'air zéro entre deux mesures d'air ambiant.

#### □ Intercomparaison

Compte tenu du fait que les mesures horaires en COV sont réalisées dans plusieurs AASQA, il est indispensable de s'assurer de la qualité des mesures. Un des moyens de vérifier la qualité des mesures est d'organiser de manière régulière (habituellement annuelle) des



exercices d'intercomparaison par circulation de différents mélanges gazeux étalon et d'échantillons réels. Ainsi, des canisters contenant un mélange gazeux de COV sont analysés et circulent entre les réseaux de mesure et l'Ecole des Mines de Douai dont les valeurs sont prises comme référence. Tout écart important entre la mesure et la valeur réelle dans les canisters peut être ainsi mis en évidence. Les réseaux de mesure peuvent ainsi valider leurs résultats et repérer d'éventuels dysfonctionnements de leur dispositif analytique.

### **3. Adaptation de la chaîne analytique à la mesure de 17 composés chlorés**

#### **3.1. Introduction**

La plupart des composés organo-chlorés sont dangereux pour l'environnement de par leur toxicité et impliqués dans les problèmes d'ozone stratosphérique et de changement climatique. De plus, quelques études ont, par ailleurs, montré la possibilité de corrélérer les valeurs mesurées à des sources ponctuelles de COV chlorés (Singh et al., 1992 ; Zou et al., 2003), de sorte que ces composés peuvent être utilisés comme traceurs de sources et aider à la modélisation de la dispersion des polluants. Il apparaît donc opportun d'étendre la gamme des COV mesurés (habituellement les 31 composés hydrocarbonés) aux composés organo-chlorés. Pour cela, nous allons adapter la chaîne analytique présente dans les réseaux français de manière à mesurer simultanément les 31 COV classiques et les composés chlorés. Les 17 composés chlorés de la liste des polluants atmosphériques dangereux établie par l'agence américaine de l'environnement (EPA) ont été sélectionnés pour cette étude (cf. tableau II.1).

**Tableau II.1 : Liste de l'ensemble des composés chlorés visés**

<b>Composé</b>	
chlorométhane	1,1,1-trichloroéthane
chlorure de vinyle	tétrachlorométhane
1,1-dichloroéthylène	trichloroéthylène
chloroéthane	1,1,2-trichloroéthane
dichlorométhane	tétrachloroéthylène
1,1-dichloroéthane	chlorobenzène
1,2-dichloroéthylène	1,1,2,2-tétrachloroéthane
trichlorométhane	1,4-dichlorobenzène
1,2-dichloroéthane	

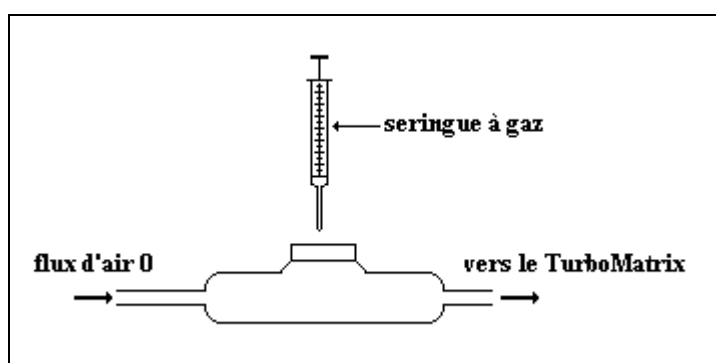
### **3.2. Matériel et méthode analytique**

Dans ce paragraphe, nous décrivons le matériel (verrerie, matériel divers) et les méthodes qui nous ont servi à étendre la gamme de COV mesurables aux composés organo-chlorés.

De manière à disposer de mélanges gazeux étalon contenant l'ensemble des COV chlorés précédemment cités, des mélanges gazeux étalon commerciaux ont été utilisés (type TO-14 : Supelco, Restek). Ils sont généralement disponibles à des concentrations de l'ordre du ppm et la composition chimique de ce type de mélange, (annexe II-1) permet non seulement de couvrir la gamme des 17 composés chlorés visés, mais aussi quelques-uns des principaux COV présents dans la liste des 31 COV (en particulier les composés aromatiques).

Les bouteilles étalons sont associées à un dispositif de dilution avec de l'air zéro et le mélange gazeux obtenu, à des teneurs de l'ordre du ppb (ordre de grandeur des concentrations de ces composés dans l'atmosphère), est directement échantillonné par l'analyseur (mode on-line).

Afin de faciliter l'injection des COV, individuellement (identification du temps de rétention sans risque d'erreurs) ou en mélange, un dispositif d'injection en verre muni d'un septum (figure II.7) a, par ailleurs, été installé sur la ligne d'échantillonnage.



**Figure II.7 : Dispositif d'injection de gaz**

Ce dispositif, qui a pour but d'injecter les composés chlorés visés sous forme gazeuse, a été utilisé principalement dans la première partie de l'étude (paragraphe 3.2.3.) pour l'identification des COV chlorés et pour l'étude des cas de coélution entre les composés toxiques et les autres COV. La plupart des composés appréhendés dans cette étude se trouvent, à 20°C et à pression atmosphérique, à l'état liquide ; trois composés organo-chlorés

sont gazeux : le chlorométhane, le chlorure de vinyle et le chloroéthane ; un seul, le 1,4-dichlorobenzène, est solide et sera mis en solution dans le trichlorométhane lors de son utilisation. Pour injecter un ou plusieurs de ces composés (chlorés ou non), environ 100  $\mu\text{L}$  de chacun des composés choisis sont injectés et vaporisés dans un ballon (d'un volume d'environ 12 litres) préalablement mis sous vide. Après la remise à pression atmosphérique, une centaine de  $\mu\text{L}$  issus du mélange gazeux contenu dans le ballon sont injectés à l'aide d'une seringue à gaz dans le flux de gaz échantillonné par le TurboMatrix. La teneur ainsi générée pour chaque composé est de l'ordre de quelques ppb.

### **3.3. Analyse qualitative**

#### **3.3.1 Mise au point des conditions de séparation chromatographique**

Lors d'une l'expérience menée dans le cadre de la mise au point de la mesure des COV sur un site industriel (Veillerot et Locoge, 2001), il est apparu que 2 composés chlorés légers (chlorométhane et dichlorométhane) élués très rapidement sur la colonne CP Sil 5CB et donc séparés sur la colonne Plot Alumine n'étaient pas détectables par le FID lorsqu'une colonne Plot  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Na}_2\text{SO}_4$  était utilisée. Une rétention irréversible de ces COV lors de l'utilisation d'une phase stationnaire contenant  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  semblait être à l'origine de ce phénomène.

Le premier objectif de l'étude de la séparation chromatographique a donc été de changer la colonne permettant la séparation des COV de 2 à 5 atomes de carbone. Compte tenu du fait qu'il était nécessaire de conserver une séparation de bonne qualité pour les COV hydrocarbonés en  $\text{C}_2$  (éthane et éthylène en particulier, qui sont les 2 composés les moins retenus par la colonne chromatographique), sans possibilité d'utiliser un fluide cryogénique pour réguler la température du four chromatographique, nous avons opté pour une phase stationnaire contenant toujours  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , mais dont le support est KCl. L'élution des COV les plus légers a donc été étudiée sur une colonne Plot  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ . Les résultats obtenus, en termes de finesse et symétrie des pics, ont été satisfaisants pour l'ensemble des COV élués sur cette colonne, et en particulier pour le chlorométhane et le dichlorométhane.

#### **3.3.2. Identification des COV chlorés**

A la suite du changement de la colonne chromatographique pour la séparation des organochlorés les plus légers, la deuxième étape a consisté en la détermination des temps de rétention de tous les composés visés.

Les composés sont injectés un à un en utilisant le dispositif d'injection décrit au paragraphe 3.2.. L'apparition d'un nouveau pic sur le chromatogramme correspondait au dernier composé injecté. Les 17 composés chlorés ont ainsi été identifiés et les temps de rétention déterminés (tableau II.2). L'empreinte chromatographique des 17 composés chlorés est donnée en annexe II-2.

**Tableau II.2 : Temps de rétention des composés chlorés**

Composé	Temps de rétention (min)	Température d'ébullition (°C)	Colonne
chlorométhane	16,7	-24,2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl
chlorure de vinyle	18,0	-13,4	
1,1-dichloroéthylène	21,5	12,3	
chloroéthane	22,6	37	
dichlorométhane	25,2	40	
1,1-dichloroéthane	10,8	57,3	CPSIL 5CB
1,2-dichloroéthylène	12,3	60,3	
trichlorométhane	12,8	61,7	
1,2-dichloroéthane	14,1	83,5	
1,1,1-trichloroéthane	14,6	74,1	
tétrachlorométhane	15,6	76,5	
trichloroéthylène	17,1	87	
1,1,2-trichloroéthane	19,7	113,8	
tétrachloroéthylène	22,1	121,1	
chlorobenzène	23,3	132,2	
1,1,2,2-tétrachloroéthane	25,0	144	
1,4-dichlorobenzène	28,7	174	

Nous pouvons remarquer que la totalité des composés chlorés est bien séparée : il n'existe aucune coélution de ces composés entre eux. Cinq composés sont élués sur la colonne Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl (chlorométhane, chlorure de vinyle, 1,1-dichloroéthylène, chloroéthane et dichlorométhane) alors que tous les autres sont élués sur la colonne CP Sil 5CB. L'ordre d'élué des composés chlorés est présenté dans le tableau II.2. Il est intéressant de signaler que l'ordre de sortie des pics suit les valeurs de température des points d'ébullition pour la famille des composés chlorés. La courbe temps de rétention  $T_R = f(\text{température d'ébullition})$ , présentée en annexe II-3, permet ainsi, connaissant le point d'ébullition d'un autre composé chloré, de déterminer la colonne sur laquelle il sera élué et d'estimer son temps de rétention.

### **3.3.3. Séparation composés chlorés – composés hydrocarbonés**

#### **3.3.3.1. Séparation des composés chlorés avec les 31 COV**

Afin d'étudier la séparation des composés chlorés avec les 31 COV hydrocarbonés préconisés par la directive 2002/3/CE, nous avons procédé de manière identique au paragraphe précédent : le dispositif d'injection était cette fois balayé, non plus par de l'air zéro, mais par le mélange gazeux issu d'une bouteille étalon contenant les 31 COV à des teneurs de l'ordre du ppb. La séparation des composés chlorés avec les 31 COV a ainsi pu être observée. Les chromatogrammes obtenus sont détaillés en annexe II-4 et ces résultats ont permis de vérifier que la majorité des composés étaient correctement séparés. Cependant, nous pouvons noter 4 coélutions entre les composés chlorés et les 31 COV. Deux sont totales : il s'agit d'une part du chlorure de vinyle et du 1-butène (colonne  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$ ) à 18,1 min, d'autre part du 1,1,2,2-tétrachloroéthane et de l'o-xylène (colonne CPSIL 5CB) à 24,9 min. Malgré les essais de modification de la programmation en température du four du chromatographe, il est apparu impossible de les séparer sans entraîner une augmentation importante de la durée de l'analyse chromatographique. Pour les deux autres composés chlorés coélus (colonne CPSIL 5CB), le trichlorométhane avec le n-hexane à 12,7 min et le trichloroéthylène avec l'isooctane à 17,1 min, la coélution n'est pas totale et la qualité de la séparation dépend des quantités relatives des deux composés.

**Tableau II.3 : Coélutions observées entre les composés chlorés et les 31 COV**

Coélutions	Totale	Partielle	Temps de rétention (min)
n-hexane/trichlorométhane		x	12,7
isooctane/trichloroéthylène		x	17,1
1-butène/chlorure de vinyle	x		18,1
o-xylène/1,1,2,2-tétrachloroéthane	x		24,9

#### **3.3.3.2. Séparation des composés chlorés avec d'autres HCNM**

Au cours des dernières années, les différentes études menées sur les composés hydrocarbonés non-méthaniques ont montré que la liste des 31 COV (préconisée par la directive européenne 2002/3/CE du 12 février 2002) ne reflétait pas toujours les composés majoritairement présents, en particulier en atmosphère urbaine ou industrielle. Il s'avère que certains composés que l'on retrouve fréquemment lors de campagnes de mesure ne sont pas inclus

dans cette liste. Nous avons donc jugé utile de compléter l'étude de la séparation chromatographique des composés halogénés en s'intéressant à d'autres hydrocarbures non-méthaniques différents de ceux présents dans liste des 31 COV. Une liste complémentaire de 35 HCNM a été établie sur la base des nombreuses études antérieures réalisées au laboratoire de l'Ecole des Mines (cf. tableau II.4). Les composés ont été répartis en cinq sous-familles : les alcanes, les alcanes cycliques, les alcènes, les aromatiques et les pinènes.

**Tableau II.4 : Liste complémentaire des HCNM**

Liste des composés par famille		
2,2-diméthylbutane	cyclohexane	sec-butylbenzène
2,3-diméthylbutane	méthylcyclohexane	n-butylbenzène
2-méthylpentane	1,2-diméthylcyclohexane	isobutylbenzène
3-méthylpentane	1,3-diméthylcyclohexane	propylbenzène
2,4-diméthylpentane	cyclopentane	isopropylbenzène
2,3-diméthylpentane	méthylcyclopentane	1,2-diéthylbenzène
2,2-diméthylpentane		1,3-diéthylbenzène
2-méthylhexane	3-méthyl-2-pentène	1,4-diéthylbenzène
3-méthylhexane	2-méthyl-1-pentène	2-éthyltoluène
2,4,4-triméthylpentane	2,4,4-triméthyl-1-pentène	3-éthyltoluène
2-méthylheptane		4-éthyltoluène
3-méthylheptane	$\alpha$ -pinène	
4-méthylheptane	$\beta$ -pinène	

Le dispositif d'injection en verre décrit dans le paragraphe 3.2. a été utilisé pour injecter des mélanges des 17 chlorés et des 35 HCNM sélectionnés. Ces derniers sont ajoutés progressivement de manière à pouvoir être facilement identifiés sur le chromatogramme. Le flux d'air dans lequel sont injectés les COV est issu d'un banc de dilution d'une bouteille ppm des 31 COV. Les chromatogrammes obtenus présentent donc, outre les pics correspondant aux composés injectés via le dispositif en verre, l'empreinte des 31 COV.

Les 2 chromatogrammes finaux, incluant les 31 COV et l'ensemble des composés chlorés visés et des 35 HCNM sélectionnés sont présentés en annexe II-5. Outre les 4 coélutions mentionnées dans le paragraphe précédent, on remarque 2 autres coélutions totales sur la colonne CPSIL 5CB, l'une entre le méthylcyclopentane et le 1,2-dichloroéthane, l'autre entre l'isobutylbenzène et le 1,4-dichlorobenzène (cf. tableau II.5 et annexe II-5).

**Tableau II.5 : Coélutions observées entre les composés chlorés et les 35 HCNM**

Coélutions	Temps de rétention (min)
méthylcyclopentane/1,2-dichloroéthane	14,14
isobutylbenzène/1,4-dichlorobenzène	28,53

Il conviendra de tenir compte des différents cas de coélutions mis en évidence lors du dosage de ces composés chlorés.

### **3.3.3.3. Volumes de perçage**

#### □ Vérification de l'efficacité du piège

Avant d'entreprendre l'étude des volumes de perçage des composés chlorés, nous avons souhaité contrôler l'efficacité du piège utilisé, celui-ci ayant été changé au début de l'étude.

Pour cela, nous avons procédé de la même façon que celle décrite dans le paragraphe 2.3.1.. Ainsi, nous avons pu observer qu'aucun composé ne perce pour 800 mL de gaz échantillonné (même les plus légers tels que l'éthylène et l'acétylène). L'efficacité du piège est ainsi vérifiée et nous pouvons maintenant envisager l'étude des volumes de perçage des composés chlorés.

#### □ Etude du volume de perçage des composés chlorés

Afin de procéder à la mesure des teneurs en composés chlorés, il est fondamental de connaître le volume maximal de prélèvement qu'il ne faut pas dépasser sous peine de perçage. Afin de déterminer ce volume limite, nous avons prélevé successivement 100 à 1800 mL d'un mélange gazeux constitué des composés présents dans la bouteille étalon TO-14 diluée avec de l'air zéro (tableau II.6). Il est à noter que l'ensemble des manipulations effectuées dans cette partie a été réalisé sans utiliser la membrane Nafion, le gaz échantillonné lors de ces essais étant sec. Les résultats de cette étude sont présentés sur la figure II.8 (les 5 composés chlorés légers + 3 composés chlorés représentatifs des composés lourds) et en annexe II-6.

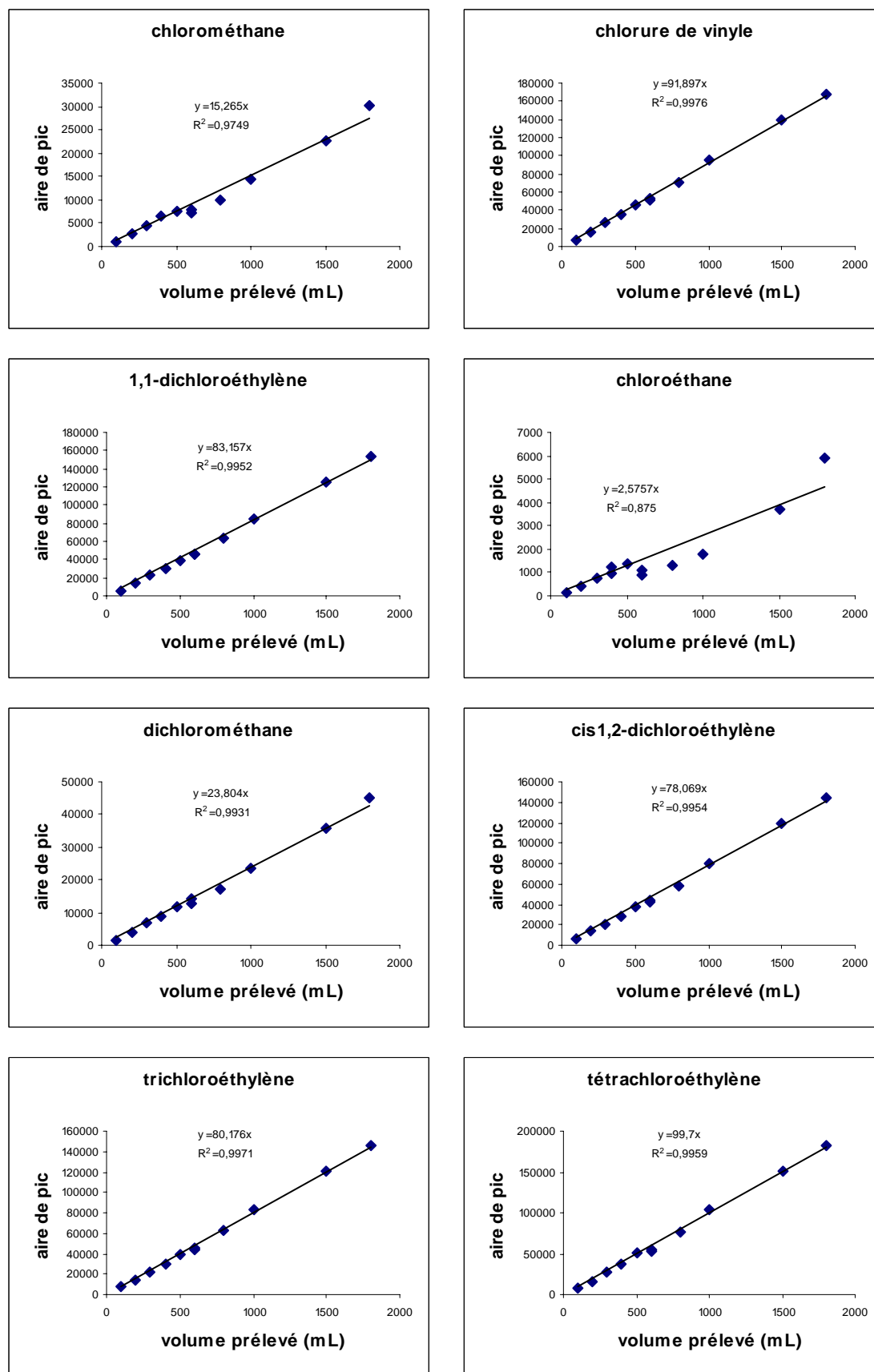


Figure II.8 : Vérification des volumes de perçage de quelques composés chlorés



**Tableau II.6 : Liste des composés chlorés étudiés présents dans la bouteille étalon TO-14**

Composé	Teneur nominale (ppm)	Teneur générée (ppb)
chlorométhane	1,15	4,87
chlorure de vinyle	1,08	4,57
1,1-dichloroéthylène	1,06	4,49
chloroéthane	0,98	4,15
dichlorométhane	0,84	3,56
1,1-dichloroéthane	0,93	3,94
1,2-dichloroéthylène	1,00	4,24
trichlorométhane	0,95	4,02
1,2-dichloroéthane	0,94	3,98
1,1,1-trichloroéthane	0,93	3,94
tétrachlorométhane	0,94	3,98
trichloroéthylène	0,93	3,94
1,1,2-trichloroéthane	1,08	4,57
tétrachloroéthylène	1,05	4,45
chlorobenzène	1,08	4,57
1,1,2,2-tétrachloroéthane + o-xylène	1,17	4,96
1,4-dichlorobenzène	1,03	4,36

Aucun phénomène de perçage n'est observé pour les composés chlorés, même pour les plus légers (figure II.8), et ce, jusqu'à 1800 mL de gaz étalon échantillonné. Cependant, sur les courbes aire de pic = f(volume échantillonné), on observe une irrégularité pour le chlorométhane et le chloroéthane. Les mesures de ces deux composés semblent manquer de répétabilité ; d'un autre côté, les aires des pics chromatographiques sont particulièrement faibles, ce qui se manifeste par une pente à faible coefficient directeur (2,6 pour le chloroéthane contre 81,3 pour le 1,1-dichloroéthane, alors que le nombre d'atomes de carbone est le même). Ce manque de répétabilité et de sensibilité rend l'étude des volumes de perçage difficile pour le chlorométhane et le chloroéthane.

Plusieurs pistes peuvent être envisagées pour expliquer ces observations. Les deux plus probables sont, soit que ces deux composés sont retenus partiellement par la colonne (ces 2 composés étant élués sur la colonne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl), soit que ces composés sont thermodégradés lors de la thermodésorption. Afin de vérifier une de ces deux hypothèses, nous avons étudié l'influence de la température de thermodésorption.

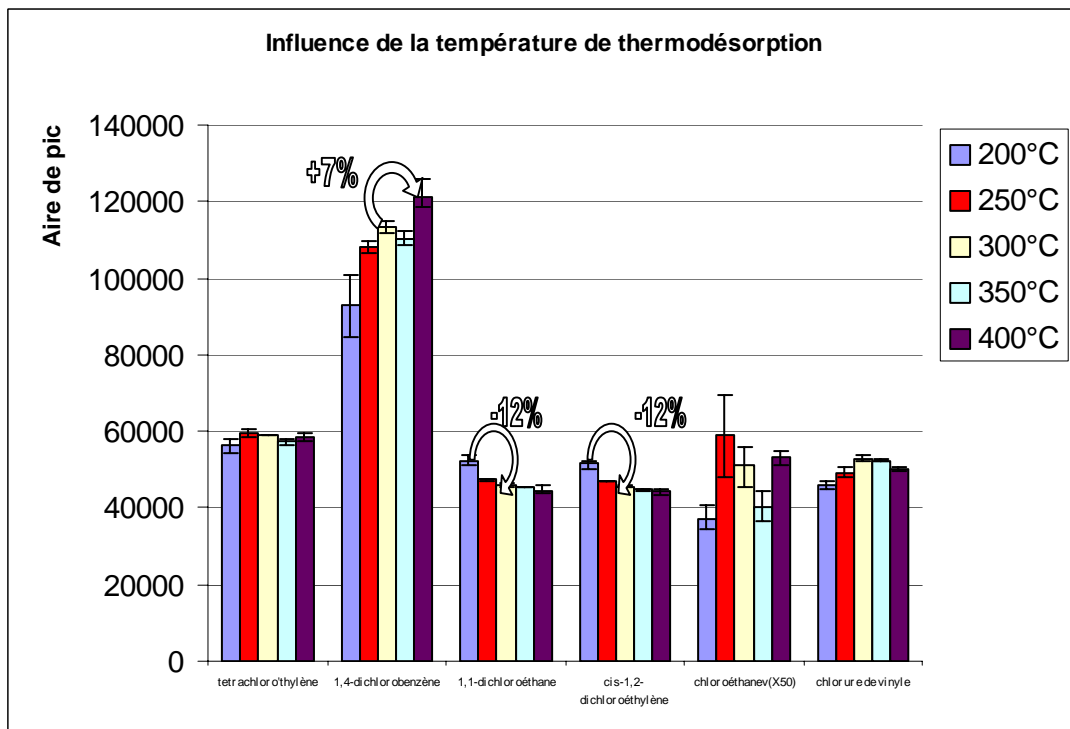
#### **3.3.3.4. Influence de la température de thermodésorption**

A l'issue de l'étape de prélèvement, le piège passe rapidement de  $-30^{\circ}\text{C}$  à une température de thermodésorption de  $300^{\circ}\text{C}$  (cf. paragraphe 2.3.1.). Il s'agit de vérifier si cette température assure une désorption complète et non destructive de l'ensemble des composés organochlorés visés. En effet, les composés lourds sont souvent difficilement désorbés du piège et les composés légers et/ou thermosensibles peuvent subir une dégradation due à un chauffage excessif. L'étude de l'influence de la température de thermodésorption a été effectuée pour des températures de 200, 250, 300, 350 et  $400^{\circ}\text{C}$  (trois essais ont été réalisés à chaque température) et cela sans membrane Nafion. Les résultats sont présentés sur la figure II.9 et en annexe II-7. Les valeurs reportées dans les histogrammes correspondent aux moyennes des 3 essais, les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales.

L'influence de la température de thermodésorption est différente selon les composés :

- ◆ pour le dichlorométhane, le trichloroéthylène, le 1,1,2-trichloroéthane et le tétrachloroéthylène, pas de variations significatives quelle que soit la température ;
- ◆ pour le chlorobenzène, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane et le 1,4-dichlorobenzène, augmentation de la réponse de l'analyseur de 15 à 27 % avec l'augmentation de la température de 200 à  $300^{\circ}\text{C}$  et d'au plus 10% lors du passage de  $300^{\circ}\text{C}$  à  $400^{\circ}\text{C}$ . Le chlorométhane, composé le plus léger de la famille, présente un comportement similaire à ces 3 derniers composés. Ceci est étonnant sachant que ce comportement est caractéristique des composés les plus lourds ;
- ◆ pour le 1,1-dichloroéthylène, le 1,1-dichloroéthane, le cis-1,2-dichloroéthylène, le trichlorométhane, le 1,2-dichloroéthane, le 1,1,1-trichloroéthane et le tétrachlorométhane, diminution de 10 à 20% de la réponse de l'analyseur quand on passe d'une température de  $200^{\circ}\text{C}$  à  $250^{\circ}\text{C}$ , puis pas de variations significatives pour des températures allant de 250 à  $400^{\circ}\text{C}$ .

Pour le chloroéthane, la réponse est très aléatoire (manque sensibilité et de répétabilité) et il est difficile de relier l'influence de la température de thermodésorption à la réponse de l'analyseur. Le chlorure de vinyle admet quant à lui une réponse maximale pour une température de  $300^{\circ}\text{C}$ .

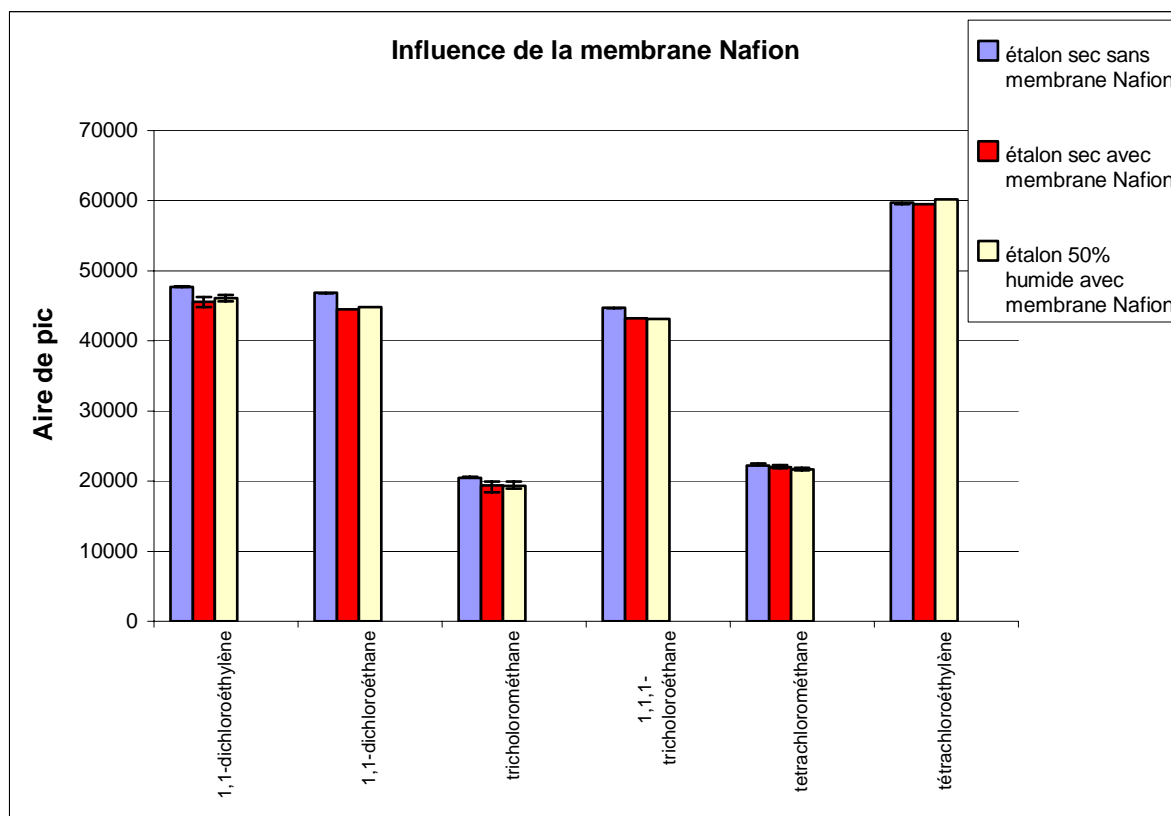


**Figure II.9 : Influence de la température de thermodésorption**

Au vu de ces résultats, il semble que la température de 300°C soit un bon compromis à l'obtention de résultats corrects, que ce soit pour les composés lourds ou les composés légers, avec des écarts qui n'excèdent pas 20% dans la plupart des cas.

### **3.3.3.5. Influence du dispositif de déshydratation**

Le premier maillon de la chaîne analytique est représenté par l'unité de déshydratation de l'air échantillonné qui est constituée d'une membrane Nafion perméable aux composés polaires, et en particulier à l'eau. Certains composés chlorés étant polaires, il nous a paru intéressant d'étudier l'influence de la membrane Nafion. Dans ce but, nous avons procédé à trois séries de trois mesures. La première série a été effectuée avec un gaz sec (en l'occurrence le mélange gazeux de la bouteille TO-14 dilué) sans membrane Nafion, la deuxième avec un gaz sec avec membrane Nafion et enfin la dernière avec un gaz humide (RH=50%) avec membrane Nafion. Les résultats sont présentés sur la figure II.10 (quelques composés en exemple) et en annexe II-8. Les valeurs reportées dans les histogrammes correspondent aux moyennes des 3 essais, les barres d'erreurs représentent les valeurs minimales et maximales.



**Figure II.10 : Influence de la membrane Nafion**

Quelle que soit la configuration utilisée, des résultats équivalents en terme d'aire de pic chromatographique sont relevés. Les différences observées sont, en général, inférieures à 5%. Il semble donc que la membrane Nafion n'ait pas d'influence sur la qualité de l'échantillonnage des composés chlorés. Il est ainsi possible d'effectuer l'analyse des composés chlorés en utilisant la membrane Nafion comme moyen de déshydratation de l'échantillon.

### **3.4. Quantification des composés chlorés**

L'étude qualitative décrite dans les paragraphes précédents a permis d'optimiser le dispositif analytique utilisé dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air et de définir les conditions analytiques pour l'identification de 17 composés chlorés toxiques. La mise en évidence de coélutions entre certains chlorés et des HCNM manifeste les limitations de la configuration adoptée. L'étape suivante consiste à réaliser la quantification de ces composés. Simultanément, la limite de détection du dispositif analytique pour chacun des composés chlorés sera déterminée.

### **3.4.1. Linéarité**

Les concentrations en COV chlorés varient de façon assez importante dans l'atmosphère, de quelques ppt à quelques ppb, ce qui nécessite une bonne linéarité du système analytique sur une large gamme de concentrations. La vérification de la linéarité du système consiste donc à vérifier que la relation reliant concentration (C) et aire de pic (A) est linéaire pour chaque composé.

Des mélanges gazeux de concentrations  $C_i$  en COV chlorés, préparés par dilutions successives du mélange étalon TO-14, sont injectés, et les aires  $A_i$  de chaque composé visé sont mesurées afin de tracer la courbe  $A_i=f(C_i)$ . D'après la bibliographie, les valeurs de concentration mesurées pour les COV chlorés dépassent très rarement la valeur de 50 ppb. Nous allons donc étudier la variation de l'aire des pics de 50 ppt, valeur de l'ordre de grandeur des limites de détection d'un FID, à 50 ppb. Les résultats sont fournis en annexe II-9. Ainsi, tous les composés ont une réponse linéaire et sont susceptibles d'être quantifiés sur une plage de concentration allant de la limite de détection du composé à 50 ppb à l'exception du chlorométhane (problème pour les basses concentrations).

### **3.4.2. Coefficients de réponse expérimentaux**

Cette étape consiste à calculer le coefficient permettant de convertir l'aire du pic chromatographique mesurée en concentration dans l'échantillon gazeux prélevé. Les deux méthodes utilisées sont celles décrites précédemment dans le paragraphe 2.3.2.2. : le coefficient de réponse théorique et le coefficient de réponse pratique.

#### □ Les coefficients de réponse théoriques

Compte tenu de ce qui a été présenté paragraphe 2.3.2.2., nous avons décidé d'étalonner en premier lieu les FID du système analytique. Afin de disposer d'un coefficient de réponse à partir d'un étalon certifié par un fournisseur accrédité COFRAC selon la norme ISO 17028, nous avons utilisé un étalon de référence en propane à  $1,0118 \text{ ppm} \pm 0,0085 \text{ ppm}$ . Cet étalon, dilué à une teneur de l'ordre du ppb, est analysé plusieurs fois et l'aire du pic du propane est mesurée à la fois sur le FID1 et sur le FID2, en ajustant le temps de commutation. Les coefficients de réponse pratiques du propane  $k_1$  et  $k_2$  sont alors calculés pour le FID1 et pour le FID2 de l'analyseur. Il est ainsi possible de certifier les teneurs en propane et benzène d'un étalon de travail au laboratoire. Ensuite, connaissant les concentrations exactes en propane et

en benzène dans la bouteille 31 COV, il est possible de déterminer les coefficients de réponse pratiques de ces 2 composés,  $k_p$  et  $k_b$ , pour l'analyseur en station (tableau II.7).

**Tableau II.7 : Coefficient de réponse du propane et du benzène**

Composé	Moyenne aire (Ua)	Coefficient de variation (%)	Coefficient de réponse (Ua.ppb <sup>-1</sup> )	Nombre d'atomes de carbone effectif
propane	117868,2	0,63	11787	3
benzène	131436,6	0,61	25772	6

Pour l'ensemble des composés chlorés de la bouteille étalon TO-14, les coefficients de réponse théoriques sont calculés à partir des valeurs de leur nombre effectif d'atomes de carbone. Pour les molécules hydrocarbonées chlorées, le nombre d'atomes de carbone effectifs est égal au nombre d'atomes de carbones présents dans ces molécules auquel il faut rajouter 0,05 pour chaque atome de chlore lié à un atome de carbone insaturé et soustraire 0,12 pour chaque atome de chlore lié à un atome de carbone saturé (Tranchant, 1982). Les coefficients de réponse de chaque composé ainsi calculés sont présentés dans le tableau II.8.

**Tableau II.8 : Coefficients de réponse théoriques en Ua.ppb<sup>-1</sup> pour l'ensemble des composés chlorés**

Composé	Formule	Nombre d'atomes de carbone effectif	Coefficient de réponse théorique (Ua.ppb <sup>-1</sup> )	Colonne
chlorométhane	ClCH <sub>3</sub>	0,88	3457	
chlorure de vinyle	CH <sub>2</sub> =CHCl	1,95	7661	
1,1-dichloroéthylène	C <sub>2</sub> HCl <sub>2</sub>	2	7858	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl
chloroéthane	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> Cl	1,88	7386	
dichlorométhane	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,76	2986	
1,1-dichloroéthane	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1,76	7560	
1,2-dichloroéthylène	C <sub>2</sub> HCl <sub>2</sub>	2	8591	
trichlorométhane	CHCl <sub>3</sub>	0,64	2749	
1,2-dichloroéthane	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	1,76	7560	
1,1,1-trichloroéthane	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	1,64	7044	
tétrachlorométhane	CCl <sub>4</sub>	0,52	2234	
trichloroéthylène	C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub>	2,05	8805	CPSIL 5CB
1,1,2-trichloroéthane	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	1,64	7044	
tétrachloroéthylène	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	2,1	9020	
chlorobenzène	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cl	6,05	25987	
1,1,2,2-tétrachloroéthane	C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	1,52	6529	
1,4-dichlorobenzène	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	6,1	26201	

□ Les coefficients de réponse pratiques

Nous disposons au laboratoire de 6 bouteilles étalon ppm du type TO-14 contenant l'ensemble des 17 composés chlorés. La première bouteille a été utilisée lors de l'étude de la linéarité des composés. Ainsi, le coefficient de réponse pratique de chaque composé chloré de cette bouteille est connu : il s'agit du coefficient directeur de la droite reliant l'aire du pic chromatographique à la concentration injectée. Il nous a semblé intéressant de déterminer les coefficients de réponse pratiques pour les 5 autres bouteilles, en tenant compte des teneurs nominales. Pour cela, le mélange gazeux de chacune d'entre elles a été dilué jusqu'à environ 5 ppb et injecté 5 fois consécutivement. Le coefficient de réponse pratique est obtenu en divisant la moyenne des aires de pic de chaque composé par leur concentration dans le mélange gazeux injecté. Les résultats issus de ces expériences sont présentés dans le tableau II.9.

**Tableau II.9 : Coefficients de réponse pratiques en  $Ua.ppb^{-1}$  pour l'ensemble des composés chlorés pour les 6 bouteilles étalon du laboratoire**

Composé	B1	B2	B3	B4	B5	B6	moyenne	CV (%)
chlorométhane	1468	1133	901	982	1062	1151	1046	7,5
chlorure de vinyle	9234	9595	10115	9612	9908	10549	9956	1,8
1,1-dichloroéthylène	8771	9457	9591	9870	9232	9631	9556	1,6
chloroéthane	247	165	186	211	230	247	208	6,1
dichlorométhane	3082	2532	2528	3057	2562	2683	2672	3,8
1,1-dichloroéthane	10158	9952	9816	9454	9293	9818	9667	1,3
1,2-dichloroéthylène	9251	10054	9737	9747	9608	10231	9875	1,4
trichlorométhane	4238	4203	-	5636	4999	4714	4888	5,0
1,2-dichloroéthane	9194	9514	9550	9255	9094	9786	9440	1,0
1,1,1-trichloroéthane	9516	9941	10033	9330	9646	10338	9858	1,4
tétrachlorométhane	4808	4751	4710	4329	4519	4937	4649	1,8
trichloroéthylène	9891	10169	12051	18448	11797	11720	12837	9,2
1,1,2-trichloroéthane	9248	9833	9872	9770	9598	10458	9906	1,5
tétrachloroéthylène	10599	10906	10793	11590	10494	10996	10956	1,3
chlorobenzène	27933	29061	29817	32323	28202	31632	30207	2,3
1,1,2,2-tétrachloroéthane	40843	48092	50584	62129	46161	54120	52217	5,4
1,4-dichlorobenzène	22935	24695	27735	48108	25416	31753	31541	11,2

Les valeurs obtenues pour les 6 bouteilles étalon sont homogènes pour l'ensemble des composés chlorés (coefficient de variation CV < 5%), à l'exception des 2 composés légers

chlorométhane et chloroéthane et des 3 composés lourds trichloroéthylène, 1,1,2,2-tétrachloroéthane et 1,4-dichlorobenzène. En ce qui concerne le chlorométhane et le chloroéthane, le CV de 6-7 % sur des coefficients de réponse anormalement faibles reflète la difficulté de mesurer ces 2 composés chlorés par la méthode développée (rétention partielle dans la colonne) et rejoint nos observations lors de l'étude des volumes de perçage et de la linéarité en particulier. La valeur assez élevée du CV du coefficient de réponse pratique du trichloroéthylène est essentiellement due à la bouteille B4, qui a fourni des valeurs de coefficient de réponse globalement plus élevées que les autres bouteilles. En enlevant la valeur pour le trichloroéthylène, on obtient un coefficient de réponse pratique moyen de 11126 associé à un CV de 3,6%, ce qui est très satisfaisant. Pour le 1,1,2,2-tétrachloroéthane, rappelons qu'il coélué avec l'ortho-xylène, ce qui pourrait expliquer le CV de 5,4%. Enfin, les valeurs assez dispersées présentées par le 1,4-dichlorobenzène sont certainement causées par des effets des parois de la bouteille.

#### □ Discussion

Le tableau II.10 reprend les coefficients de réponse théoriques et pratiques déterminés précédemment. Dans l'ensemble, on note que la plupart des composés possèdent un coefficient de réponse pratique supérieur au coefficient de réponse théorique (20% environ), ce qui signifie que les composés chlorés, dans leur grande majorité, répondent mieux au FID que ce qui est prévu par la théorie. Il conviendra donc d'utiliser préférentiellement les coefficients de réponse pratique pour déterminer les concentrations en composés chlorés dans un échantillon.

Le chlorométhane et surtout le chloroéthane présentent toutefois une réponse bien inférieure à la théorie, due certainement à une rétention partielle de ces composés dans la colonne. En dehors de ces deux composés, seul le dichlorométhane, dans une moindre mesure, possède un comportement similaire. A l'inverse, le trichlorométhane et le tétrachlorométhane présentent un coefficient de réponse pratique bien supérieur au coefficient de réponse théorique. Les quatre composés chlorés dérivés du méthane ont donc une réponse singulière au FID, peut-être due à la présence de dipôles plus marqués que dans les autres composés chlorés. Il convient de souligner d'ailleurs que le calcul du nombre d'atomes de carbone effectif précisé par Tranchant (1982), ne s'applique, en toute rigueur, qu'aux composés chlorés possédant au minimum 2 atomes de carbone. Enfin, le 1,1,2,2-tétrachloroéthane présente un coefficient de réponse pratique 8 fois supérieur au coefficient de réponse théorique. Cette constatation



s'explique aisément par le fait que le coefficient de réponse pratique calculé est biaisé par la coélution avec l'ortho-xylène, composé présent dans les 6 bouteilles étalon.

**Tableau II.10 : Récapitulatif des coefficients de réponse théoriques et des coefficients de réponse pratiques de l'ensemble des composés chlorés**

Composé	Coefficient de réponse théorique (Ua/ppb)	Coefficient de réponse pratique (Ua/ppb)	Rapport coefficient pratique/coefficient théorique
chlorométhane	3457	1046	0,3
chlorure de vinyle	7661	9956	1,3
1,1-dichloroéthylène	7858	9556	1,22
chloroéthane	7386	208	0,03
dichlorométhane	2986	2672	0,89
1,1-dichloroéthane	7560	9667	1,28
1,2-dichloroéthylène	8591	9875	1,15
trichlorométhane	2749	4888	1,78
1,2-dichloroéthane	7560	9440	1,25
1,1,1-trichloroéthane	7044	9858	1,4
tétrachlorométhane	2234	4649	2,08
trichloroéthylène	8805	12837	1,46
1,1,2-trichloroéthane	7044	9906	1,41
tétrachloroéthylène	9020	10956	1,21
chlorobenzène	25987	30207	1,16
1,1,2,2-tétrachloroéthane	6529	52217	8
1,4-dichlorobenzène	26201	31541	1,2

En conclusion, l'utilisation des coefficients de réponse pratiques est préconisée pour la quantification des composés chlorés, notamment dans le cas du chlorométhane et du chloroéthane. La quantification du 1,1,2,2-tétrachloroéthane sera quant à elle impossible dans l'air ambiant car l'utilisation (en guise d'approximation) du coefficient de réponse théorique ne tient pas compte de la coélution avec l'ortho-xylène, composé présent quasiment dans tout air ambiant.

### **3.4.3. Limites de détection**

Pour chacun des composés visés, nous avons pu vérifier l'absence de pollution issue de la chaîne analytique ou de l'air zéro, les chromatogrammes résultant de l'analyse de l'air zéro ne présentant pas de pics aux temps de rétention précédemment déterminés. Ainsi la limite de

détection ne dépend que de la réponse du composé et du bruit de fond relatif à l'analyseur et plus précisément du détecteur.

Les limites de détection ont donc été calculées avec les deux méthodes décrites dans le paragraphe 2.3.2.3. (à partir du rapport signal/bruit et à partir de l'écart type). Les limites de détections obtenues pour chaque méthode sont présentées dans le tableau II.11.

**Tableau II.11 : Récapitulatif des limites de détection obtenues par les deux méthodes de calcul**

Composé	LD Student (ppt)	LD 3xbf (ppt)	LD retenue (ppt)
chlorométhane	90	500	500
chlorure de vinyle	20	25	25
1,1-dichloroéthylène	10	35	35
chloroéthane	1200	1500	1500
dichlorométhane	35	150	150
1,1-dichloroéthane	15	35	35
1,2-dichloroéthylène	55	35	55
trichlorométhane	55	80	80
1,2-dichloroéthane	30	30	30
1,1,1-trichloroéthane	20	30	30
tétrachlorométhane	40	60	60
trichloroéthylène	30	35	35
1,1,2-trichloroéthane	15	30	30
tétrachloroéthylène	20	35	35
chlorobenzène	10	10	10
1,1,2,2-tétrachloroéthane	10	10	10
1,4-dichlorobenzène	20	10	20

Pour 15 composés sur 17, la limite de détection obtenue graphiquement est supérieure à celle calculée par la méthode utilisant le concept d'écart type (méthode de Mc Clenny). En effet, cette dernière méthode, reflète davantage la répétabilité de la mesure, tandis que la méthode graphique met en évidence la capacité de l'outil analytique et de la méthode développée à détecter ou non un pic chromatographique au milieu du bruit de fond. Pour l'ensemble des composés, la limite de détection la plus élevée a été choisie parmi celles calculées par les deux méthodes.

Comme pour les expériences précédentes, le dichlorométhane, le chlorométhane et surtout le chloroéthane possèdent un comportement atypique. Leur limite de détection est très élevée, soulevant ainsi le problème de leur quantification. Par exemple, le chloroéthane ne pourra être quantifié pour des teneurs atmosphériques inférieures au ppb (environ  $2 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ), ce qui correspond aux situations les plus fréquentes dans l'atmosphère. Pour l'ensemble des autres composés, la limite de détection se situe en dessous de 100 ppt, permettant ainsi de les quantifier aisément même lorsque ceux-ci se trouvent en faible quantité dans l'atmosphère. Rappelons toutefois que la quantification des 4 composés chlorés présentant des coélutions totales (chlorure de vinyle, 1,2-dichloroéthane, 1,1,2,2-tétrachloroéthane et 1,4-dichlorobenzène) ne pourra être réalisée avec l'outil analytique utilisé.

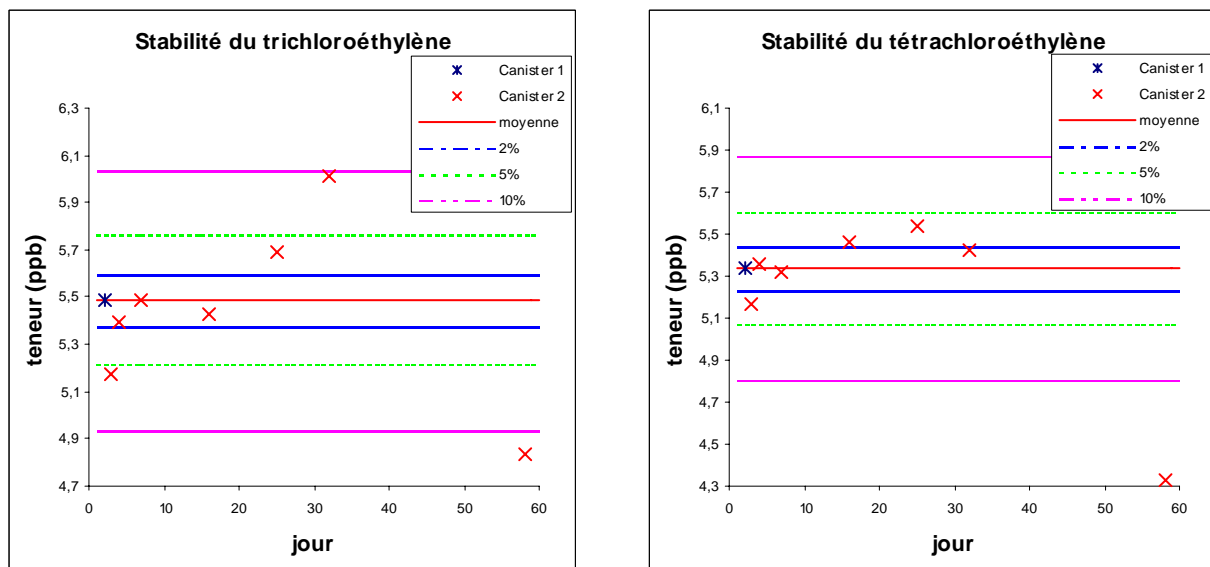
#### **3.4.4. Tests de conservation**

L'objectif principal de cette étude était l'adaptation de la chaîne analytique de mesure des 31 COV classiques dans l'air ambiant à la mesure en mode on-line de 17 COV supplémentaires chlorés. Les tests effectués précédemment montrent à la fois les performances et les limites de la méthode développée. Cette méthode pourrait, a priori, être appliquée à des prélèvements par canisters. Ces derniers sont en effet largement utilisés comme supports de prélèvement et permettent de réaliser un grand nombre de mesures en différents points du territoire. Il est toutefois nécessaire de s'assurer de la stabilité des composés chlorés dans les canisters.

Les tests de conservation des composés chlorés a été étudiée à partir de la variation au cours du temps de la concentration des 17 COV chlorés présents dans un canister. Deux canisters ont été remplis de façon identique avec un mélange gazeux à 50 % d'humidité issu d'une bouteille étalon TO-14. Les teneurs générées étaient de l'ordre de 5 ppb. Le contenu du premier canister a été analysé plusieurs fois le jour même du remplissage (jour  $J_0$ ), permettant ainsi de définir une concentration moyenne initiale pour chaque composé. Pour le second canister, les injections ont été réalisées entre  $J_0+1$  et  $J_0+56$  afin de caractériser la conservation d'un mélange gazeux sur deux mois. Les résultats obtenus sont donnés en annexe II-10 et deux exemples sont fournis sur la figure II.11.

A l'exception du chlorométhane et du chloroéthane dont les comportements sont erratiques (ce qui rejoint les différentes observations faites dans les paragraphes précédents), l'ensemble des composés présente des valeurs à  $\pm 12$  % de la valeur de référence jusqu'à  $J_0+28$ . Ce

résultat est très satisfaisant, compte tenu d'un écart type relatif moyen de 2 à 3% sur les analyses du premier canister et globalement cohérent avec la littérature (Kelly et Holdren, 1995). Pour quelques composés (chlorure de vinyle, 1,1,2-trichloroéthane, tétrachloroéthylène, chlorobenzène et 1,1,2,2-tétrachloroéthane), la stabilité est même meilleure puisque leurs valeurs n'excèdent pas  $\pm 5\%$  de la valeur de référence. *A contrario*, les dernières valeurs à  $J_0+56$  sont toutes (à l'exception du 1,2-dichloroéthylène) inférieures de plus de 10% à la valeur de référence. Ce phénomène trouve probablement son origine dans la conjonction de deux facteurs : une pression insuffisante dans le canister et une adsorption des composés sur les parois.



**Figure II.11 : Exemples de tests de conservation de composés chlorés dans des canisters**

Ces quelques tests permettent d'envisager l'utilisation de canisters lors de campagnes de mesure visant à déterminer la fraction en composés chlorés dans l'air échantillonné, en assurant toutefois une analyse dans le mois qui suit le prélèvement.

### **3.5. Conclusion sur l'adaptation de la chaîne analytique à la mesure de 17 composés chlorés**

L'ensemble des tests effectués dans cette étude a permis d'évaluer les conditions nécessaires à la mise en place de la mesure en continu des composés chlorés dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air. Tout d'abord, en raison d'une rétention irréversible de trois composés chlorés légers sur la colonne Plot Alumine, il a été nécessaire d'adapter les colonnes chromatographiques. Le choix s'est porté sur les colonnes Plot  $Al_2O_3/KCl$  et CP Sil

5CB ; l'ensemble des essais conduits par la suite a été effectué à l'aide de ce jeu de colonnes. Il convient de signaler ici que l'utilisation de la colonne Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl entraîne une coélution partielle acétylène-isobutane.

Les temps de rétention de chacun des 17 composés chlorés ont ensuite été déterminés et les éventuelles coélutions de ces derniers avec les composés de la liste des 31 COV et avec d'autres HCNM majeurs ont été examinées : quatre coélutions totales ont ainsi pu être mises en évidence, rendant impossible la quantification précise de ces quatre composés chlorés (chlorure de vinyle, 1,2-dichloroéthane, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, 1,4-dichlorobenzène) avec l'utilisation d'un détecteur FID. La connaissance de ces quatre coélutions permettra d'éviter les biais dans les analyses, en particulier lors de campagnes de mesure ciblées.

La deuxième partie de l'étude nous a conduit à mettre au point des conditions analytiques d'échantillonnage satisfaisantes pour la mesure des composés organochlorés. L'étude du volume de perçage a permis de constater qu'un grand volume d'échantillonnage pouvait être prélevé (au moins 1800 mL) sans risque de perte de composés visés. Une température de thermodésorption de 300°C s'est avérée être un bon compromis. Enfin, la membrane Nafion n'a pas présenté d'influence majeure sur la rétention des composés étudiés.

La quantification des composés chlorés visés a fait l'objet d'une troisième et dernière partie. Pour la plupart des composés, les limites de détection sont suffisantes (de l'ordre de la dizaine de ppt) et la linéarité garantie jusqu'à des teneurs de 50 ppb, de sorte que leur mesure dans l'air ambiant peut être envisagée. Les coefficients de réponse pratique seront utilisés de préférence aux coefficients de réponse théorique, ce qui nécessitera un étalonnage régulier de l'analyseur par des bouteilles étalon type TO-14. Deux composés, le chlorométhane et le chloroéthane, ont cependant manifesté un comportement atypique (manque de répétabilité et/ou de sensibilité important) et une mesure fiable de leur concentration nécessitera l'utilisation d'autres méthodes/techniques analytiques.

En conclusion, l'analyse quantitative en automatique dans l'air ambiant de 11 des 17 composés toxiques chlorés de la liste de l'US-EPA est aujourd'hui possible, grâce à la méthode analytique développée dans ce travail. La mesure de 6 chlorés (chlorure de vinyle, 1,2-dichloroéthane, 1,1,2,2-tétrachloroéthane, 1,4-dichlorobenzène, chlorométhane,

chloroéthane), pour des questions de coélutions ou de sensibilité, est problématique dans la configuration analytique adoptée.

Il est à noter que le réseau de surveillance de la qualité de l'air de la région Alsace (ASPA) va débiter la mesure des COV organo-chlorés au début de l'année 2006 grâce à la méthode analytique développée dans ce travail. Ainsi, à terme, nous pourrons travailler sur un jeu de données issus de la mesure de composés chlorés.

#### **4. Conclusion**

Dans ce deuxième chapitre, nous avons décrit la chaîne analytique dont sont aujourd'hui équipés les quatre réseaux de surveillance dont nous allons exploiter les données. Ainsi, nous pouvons mieux appréhender tous les paramètres influençant la mesure des COV. De plus, nous pu voir l'effort pratiqué au niveau du contrôle de la qualité de la mesure par les réseaux assurant ainsi une grande qualité pour la mesure des COV. Dans une deuxième partie, nous avons ensuite décrit l'adaptation de la chaîne analytique et des conditions analytiques à la mesure de 17 composés chlorés toxiques. Compte tenu des divers éléments apparus lors de cette étude (coélutions et manque de répétabilité et/ou de sensibilité important) l'analyse quantitative en automatique dans l'air ambiant de 11 composés toxiques chlorés est aujourd'hui possible. A terme, grâce à la mise en place de leur mesure à l'ASPA, nous pourrons travailler sur un jeu de données plus complet intégrant la mesure des composés chlorés. En effet, parmi les 4 AASQA qui nous fournissent les données de concentrations horaires en COV, le réseau ASPA semble le plus susceptible de mesurer ponctuellement des teneurs significatives en COV chlorés (cf. chapitre III, paragraphe 3.), composés pouvant être utilisés comme traceurs de sources et aider à la modélisation de la dispersion des polluants (Singh et al., 1992 ; Zou et al., 2003).

Maintenant que l'outil analytique qui nous fournit l'ensemble des données de concentrations en COV est parfaitement connu, nous allons nous intéresser à la typologie des quatre sites de mesure de cette étude et à leur environnement proche afin d'aider à la pleine compréhension des résultats exposés dans cette étude.

# **Chapitre 3 : Les sites de mesure et les bases de données**





## **1. Introduction**

La chaîne de mesure permettant la mesure des COV spécifiques a été implantée dans plusieurs réseaux de surveillance de la qualité de l'air français dans le cadre du programme national pilote de mesure des COV. Parmi les cinq réseaux qui ont été équipés d'analyseurs de type Perkin Elmer, trois d'entre eux (AIRMARAIX, ASPA et ASCOPARG) ont démarré leur installation en mode on-line au cours de l'année 2001 et par conséquent leurs données horaires en COV sont disponibles. Pour le réseau AIRPARIF, l'analyseur a débuté des mesures en mode on-line qui ont pu être validées sur les site des Halles à compter de janvier 2005. Pour le réseau ATMO-Picardie l'installation a été réalisée en mode off-line et, par conséquent, seules des mesures séquentielles ont été acquises.

Dans un premier temps, les quatre sites où sont mesurées les concentrations horaires en COVNM seront décrits. Dans un deuxième temps, les différentes sources de COV seront localisées par rapport aux sites récepteurs. Puis, l'architecture de la base de données qui nous servira à traiter plus facilement les données sera présentée. Enfin, quelques chiffres clés obtenus à partir de l'étude préliminaire des jeux de données seront donnés.

## **2. Site de Marseille**

Le premier site qui a été équipé d'un analyseur de COV se situe dans le sud de la France à Marseille. Pour ce site, la mesure horaire des COV est conduite sur la station du Prado qui correspond également au poste central du réseau de surveillance de la qualité de l'air AIRMARAIX située dans la moitié Sud de la ville (cf. figure III.1). En plus des teneurs en COV, le site mesure aussi les concentrations en  $\text{NO}_x$ .



**Figure III.1 : Site de mesure des COV de Marseille**

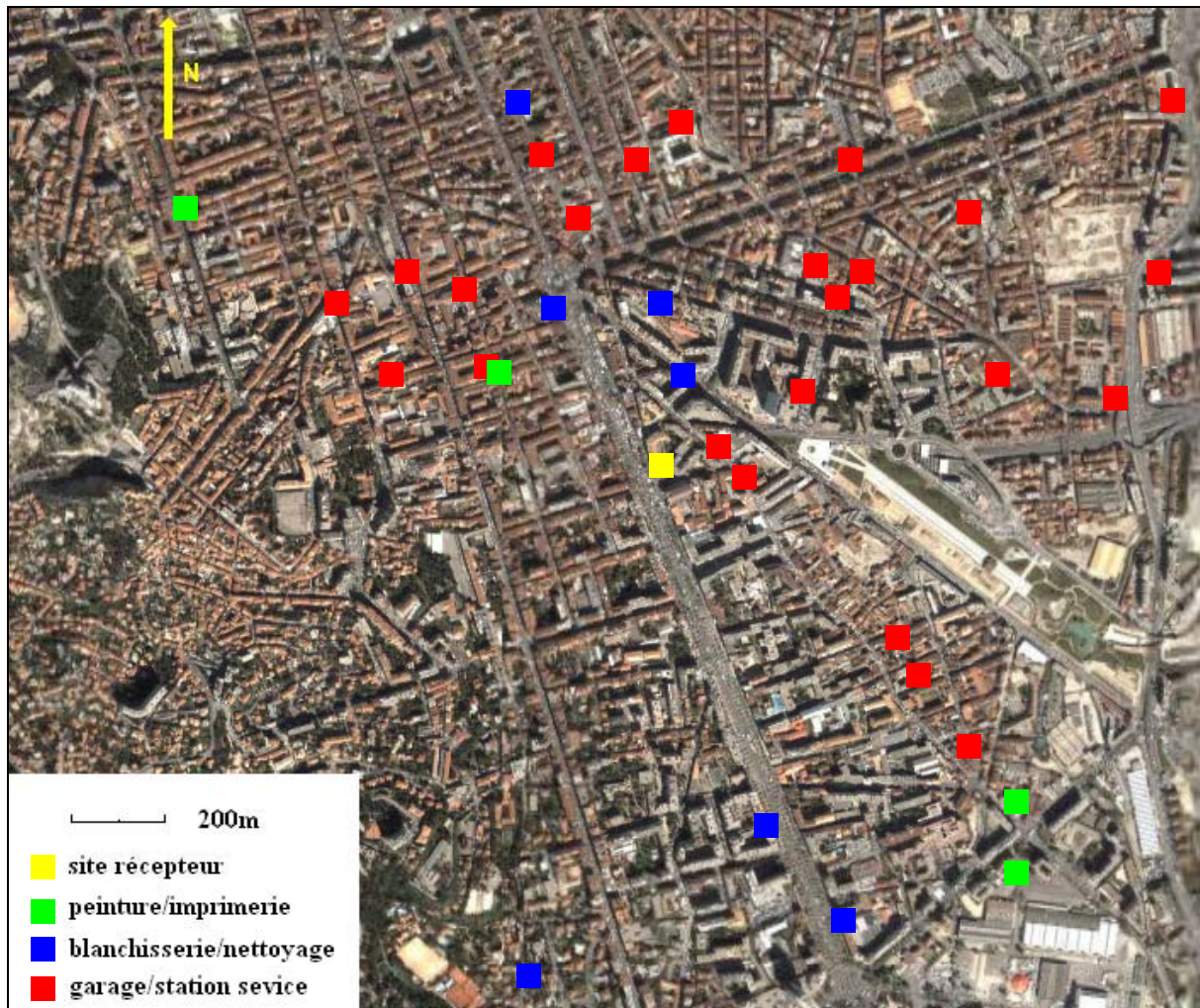
La station Prado/ Castellane se trouve, comme son nom l'indique, avenue du Prado, une des artères les plus passantes de Marseille (27000 véhicules/jour). C'est une station de type urbain ; c'est à dire une station mesurant les taux de pollution des zones urbaines largement influencées par les activités de la ville. Elle se doit d'être représentative d'un large secteur géographique et par conséquent doit être volontairement placée à l'écart d'une influence directe des sources d'émissions spécifiques importantes. Ainsi, les teneurs mesurées sont typiques de la pollution urbaine de fond dont les sources sont les voies de circulation, le chauffage urbain et les sources ponctuelles typiques du tissu urbain (les imprimeries, les pressings et blanchisseries, les dépôts de carburants, les carrosseries,...). Un tel site aurait pu être classé site de type trafic. Cependant, le fait que la canne de prélèvement se trouve en retrait par rapport à l'avenue du Prado (distance supérieure à 5 mètres, [www.ademe.fr](http://www.ademe.fr)) entraîne sa classification en un site de type urbain.

Compte tenu du tissu urbain dense caractérisant l'environnement de ce site, les sources susceptibles de l'influencer vont être séparées en sources proches (situées dans un rayon de 1 kilomètre) et en sources éloignées (rayon maximal de 15 kilomètres).

Dans un rayon de 1 km autour du site de mesure, on peut dénombrer sept blanchisseries/pressings, quatre imprimeries ou entreprises de peinture et plus d'une vingtaine de garages, stations services ou carrosseries (cf. figure III.2). Les sources les plus proches sont :

- un pressing à 200 mètres au Nord
- une carrosserie à 150 mètres à l'Est
- un garage à 100 mètres à l'Est

Outre les sources d'émission ponctuelles qui viennent d'être repérées, les sources d'émission susceptibles d'influencer le site de mesure sont la circulation automobile de l'avenue du Prado, des rues adjacentes et de l'A50, autoroute en partie souterraine qui coupe le sud de la ville de Marseille d'Est en Ouest et qui débouche à environ 500 mètres à l'Est du site de mesure. En dernier lieu, l'ensemble des sources liées au secteur résidentiel (chauffage des particuliers, solvants, produits d'entretien, ...) seront à prendre en considération pour leur contribution aux émissions de COV.



A une distance supérieure à un kilomètre, il est possible de trouver des industries susceptibles d'être à l'origine d'émissions de polluants et en particulier de COV. Ainsi, de nombreuses « micro-sources » peuvent être inventoriées telles que les chaufferies des hôpitaux Nord ou de la Timone. A priori, compte tenu de l'éloignement de ces sources par rapport au site de mesure (distance supérieure à 2 kilomètres) et compte tenu de leur niveau d'émission en termes de COV, il est peu vraisemblable que leurs contributions aux teneurs ambiantes sur le site soient significatives. Néanmoins, si au cours de l'analyse des données de concentrations des comportements particuliers étaient observés, il conviendra de garder à l'esprit la présence de ces « micro-sources ».

A l'opposé de ces émetteurs de petites tailles, deux sites industriels particulièrement importants en termes d'émissions seront susceptibles d'avoir une contribution suffisante pour être décelée sur le site de mesure (cf. figure III.3) :

- une usine d'acide aminé (environ 10 km à l'Est du site du PRADO)
- le port autonome de Marseille qui s'étend entre 3 et 11 km au Nord-Ouest du site récepteur

Il est également à noter la présence d'autres entreprises telles qu'une cimenterie, une centrale thermique ou une entreprise d'électronique recensées émettrices de COV (avec respectivement des tonnages 59, 3 et 12 t/an) dans un rayon oscillant de 25 à 45 km au nord de la station du Prado.



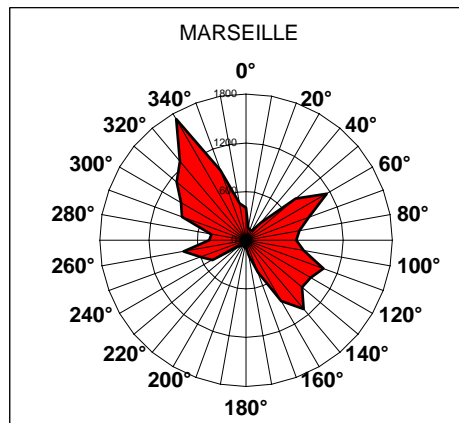
**Figure III.3 : Sources de pollution éloignées du site récepteur**

L'usine d'acide aminé (358 t/an de rejet COV et environ 80% des rejets industriels totaux des COVNM par les industries proches de l'agglomération Marseillaise) est spécialisée dans la fabrication d'un acide aminé (monomère du polyamide RILSAN®) et de toute la chimie issue de l'huile de ricin. Les COV sont émis par les procédés chimiques utilisés (amination, bromuration) ainsi que par les pertes diffuses de réactifs et de produits finis. Afin de réduire

de 40% à terme les rejets de COV, cette usine a mis en place divers projets de captations des émissions diffuses.

Le port autonome de Marseille se décompose en deux parties (cf. annexe III-1). La première se trouve à Fos sur mer, Port Saint Louis du Rhône et à l'embouchure de l'Etang de Berre (port autonome Ouest) alors que la deuxième partie se trouve à Marseille même (port autonome Est). A l'opposé de la partie occidentale du port spécialisée dans le traitement des produits pétroliers (deuxième émetteur industriel de COV en Provence Alpes Côte d'Azur), « la portion Est » est beaucoup moins émettrice en COV mais elle peut éventuellement contribuer aux teneurs ambiantes mesurées par la station le Prado. Quoiqu'il en soit, compte tenu de la situation géographique de ces deux zones portuaires qui se situent dans une direction voisine par rapport au site du Prado (cf. annexe III-1), il paraît difficile de discriminer leur contribution aux teneurs en COV mesurées sur ce site. La partie Est du port de Marseille mesure environ 8 km de long et propose une activité très variée comme la réparation navale ou le transport de fret (cf. annexe III-1). Lors de l'exploitation ultérieure des données, cette source pourra donc être considérée comme une source unique dont le centre serait à environ 7 km au Nord-Ouest du site récepteur. Compte tenu de la diversité d'activités présentes sur le port, aucun profil précis spécié en COV ne pourra être établi.

Comme cela a été présenté dans le chapitre I, le vent est un phénomène particulièrement importants dans la dispersion des polluants. La ville de Marseille balayée 10 à 20% du temps par des vents. Le régime des vents est caractérisé par deux vents forts dominants : mistral (NO) et sud-est, des vents modérés : brise de mer (O) et brise de terre (E) (cf. figure III.4). Les vents de direction nord-est sont quasiment absents en raison de la protection de Marseille par la chaîne montagneuse de l'Etoile. Les régimes de brises deviennent prépondérants lorsque d'une part le contraste thermique entre la terre et la mer est le plus important (période d'avril à octobre) et en l'absence d'un régime synoptique établi (Mistral ou régime perturbé de sud-est). A Marseille, la brise de mer démarre vers 8h avec des vitesses comprises entre 4 et 6 m/s puis remonte vers l'intérieur des terres.



**Figure III.4 : Rose des vents du site de Marseille (occurrence en fonction de la direction)**

### **3. Site de Strasbourg**

Pour la communauté urbaine de Strasbourg, la mesure horaire des COV est conduite sur la station Strasbourg Ouest (à Schiltigheim) qui correspond également au poste central du réseau de surveillance de la qualité de l'air de l'ASPA (cf. figure III.5). En plus des teneurs en COV, le site mesure aussi les concentrations en  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_3$ . C'est une station de type périurbain ; station permettant de caractériser les niveaux moyens en polluants en zone résidentielle.



**Figure III.5 : Station de mesure des COV de Schiltigheim**

Bien que la région où se situe la station de mesure soit relativement dense en nombre d'habitants (environ  $2500 \text{ hab/km}^2$ ), le site lui-même est caractéristique d'un site moyennement habité d'où son classement en site périurbain. Il se trouve au cœur de l'Espace Européen de l'Entreprise, qui accueille sur près de 100 hectares, les bureaux de diverses

entreprises ou le service des eaux et de l'assainissement du Bas-Rhin (SDEA) mais aussi des établissements scolaires tel que l'IUT Louis Pasteur. Le trafic, quant à lui, peut être qualifié de peu conséquent puisque la principale voie de circulation (la départementale 120) se trouve à 150m du site récepteur.

Compte tenu de l'environnement de ce site, les sources susceptibles de l'influencer vont être séparées en sources proches (situées dans un rayon d'environ un kilomètre) et en sources éloignées (rayon maximal de 15 kilomètres).

Dans un rayon de 1 km autour du site de mesure, peu de sources locales ponctuelles semblent susceptibles d'influencer les mesures de COV (cf. figure III.6). Cependant, la présence à proximité (environ 50 mètres) du site de mesure d'un dépôt d'essence (celui du SDEA) est susceptible d'influencer les teneurs en COV. Les villes et villages aux alentours seront considérés comme des sources ponctuelles compte tenu de leur éloignement (environ 1 km) du site récepteur.

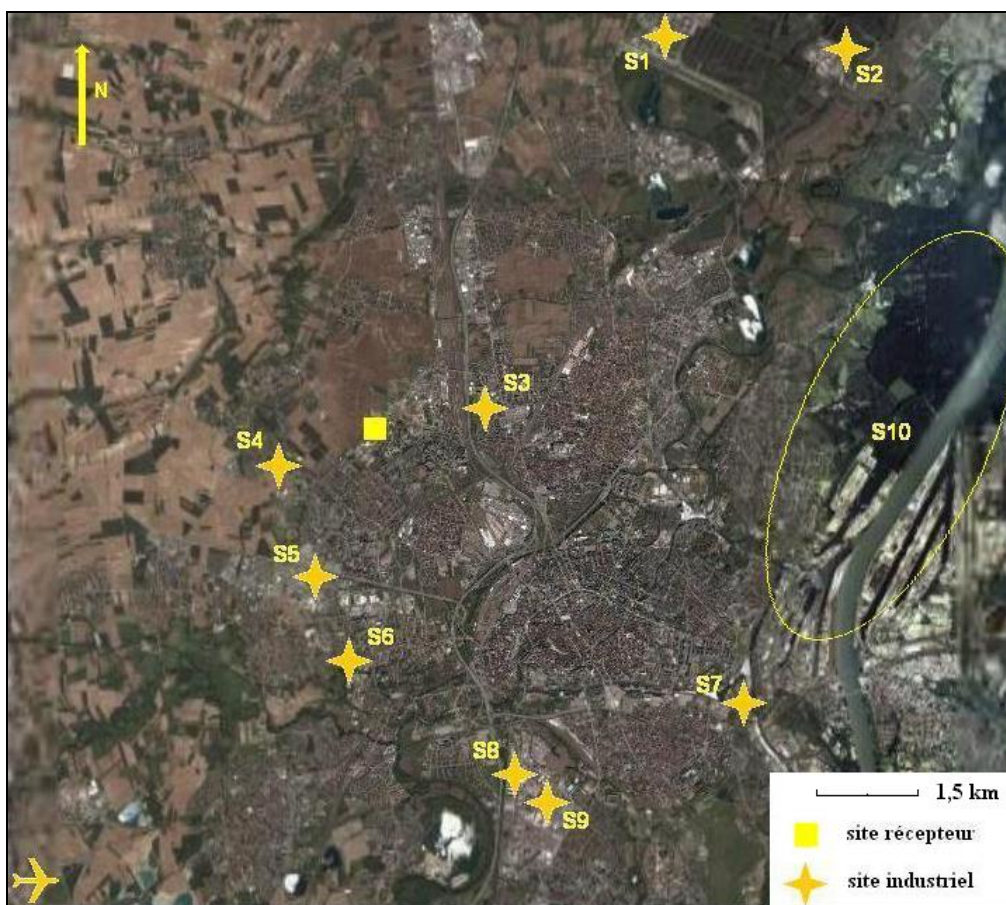


Figure III.6 : Environnement de la station COV de Schiltigheim

Compte tenu de la localisation du site et des sources locales susceptibles de l'influencer, il est probable que les teneurs mesurées soient relativement faibles. Par conséquent, des sources ponctuelles fortement émettrices de COV (telles que les industries pétrolières ou chimiques, les imprimeries, etc.) mais relativement éloignées du site de mesure sont susceptibles de pouvoir influencer les concentrations mesurées. Ainsi, quelques sites semblent susceptibles d'avoir une contribution suffisante pour être mesurée par vents favorables (cf. figure III.6 et tableau III.1) : Chacune de ces sources sera décrite en termes de domaine d'activité et de tonnage annuel de COV émis (année 2003).

**Tableau III.1 : Liste des sources COV potentielles éloignées pour le site de Schiltigheim**

<b>Société</b>	<b>Distance au site récepteur (km)</b>	<b>Direction par rapport au site récepteur</b>
(S1)	6,3	Nord-Est
(S2)	8,7	Nord-Est
(S3)	1,8	Est
(S4)	1,7	Ouest
(S5)	2,7	Sud
(S6)	4,0	Sud
(S7)	7,1	Sud-Est
(S8)	5,8	Sud Sud-Est
(S9)	6,7	Sud Sud-Est
PORT DE STRASBOURG (S10)	entre 6,1 et 10,5	Est
AEROPORT DE STRASBOURG (→)	9,0	Sud-Ouest

La société S1 est une raffinerie de pétrole dont les rejets en COV sont connus pour être les quatrièmes plus importants d'Alsace. Les rejets en COV sont dus d'une part aux procédés de fabrication (distillation, reformage, craquage catalytique, hydrodésulfuration, viscoréduction) mais aussi aux fractions évaporées. Les émissions sont évaluées à 458 t/an.

La société S2 est une usine chimique spécialisée dans les élastomères et notamment de caoutchouc nitrile. 30 % de la production française de caoutchoucs (150 000 t/an) sont produits par cette usine se trouvant sur la commune de La Wantzenau ([www.sfc.fr](http://www.sfc.fr)). Ces caoutchoucs sont destinés à l'industrie du pneumatique et aux transformateurs (moquettes,



textiles, adhésifs câbles, joints, tuyaux et chaussures de sécurité). Les procédés de fabrication font appel notamment au 1,3-butadiène dont les rejets sont évalués à 10 t/an.

La société S3 est une imprimerie de grande importance (locaux de 30000m<sup>2</sup>) spécialisée dans l'impression sur rotative offset labour mais aussi dans l'impression des périodiques ainsi que des catalogues techniques et commerciaux. Elle imprime près de 42 000 tonnes de papier et pourra donc être une source importante de COV à travers l'évaporation des encres et solvants utilisés.

La société S4 est une usine dont la spécialité est la fabrication, le zingage et le vernissage de caddies. Le process fait appel à de nombreux solvants chimiques. Pour exemple, le dégraissage émet 42 t/an de tétrachloroéthylène.

La société S5 est le numéro un mondial dans la fabrication de cloisons mobiles pour l'aménagement des bâtiments du tertiaire. Les émissions de COV sont majoritairement dues aux divers traitements des tôles ainsi qu'aux machines outils qui les traitent, elles sont évaluées à environ 230 t/an.

La société S6 est une imprimerie spécialisée dans l'impression sur rotative offset et ses émissions en COV sont évaluées à 195 t/an.

Les sociétés S7 et S8 sont deux usines (du même groupe) spécialisées dans le café. Les émissions correspondantes sont principalement constituées de composés chlorés (dichlorométhane) qui sont utilisés lors de la décaféination du café. Elles sont évaluées à 120 t/an pour le dichlorométhane pour l'ensemble des deux sites.

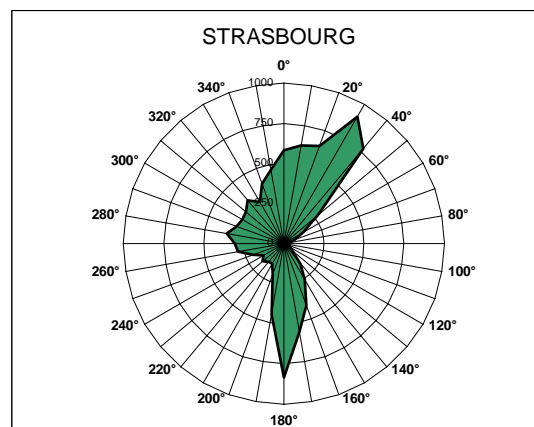
La société S9 est une entreprise spécialisée dans la fabrication d'équipements et de pièces pour automobiles et notamment dans les mousses pour les sièges auto dont le process entraîne 330 t/an d'émissions COV dont 1 t/an de trichloréthylène.

Le port autonome de Strasbourg se situe quant à lui au Sud Est du site récepteur et peut être considéré comme une source non négligeable de COV avec une partie fret (centre et sud du

port autonome) mais surtout le Port aux pétroles (partie Nord du port autonome) qui est un lieu de stockage et d'expédition de produits pétroliers et chimiques.

Enfin l'aéroport de Strasbourg situé à 9,5 km au Sud Ouest de Strasbourg sera une source de COV lié essentiellement à la combustion incomplète de combustibles utilisés dans des carburants, l'évaporation des réservoirs de carburant des véhicules, le transvasement et la respiration des cuves de stockage de combustibles et carburants et enfin de l'utilisation de solvants (peinture, produits de nettoyage ou de maintenance, etc.).

La région Strasbourgeoise est balayée par des vents faibles (inférieur à 5 m/s). Le régime des vents est caractérisé par deux vents forts dominants : nord-nord-est et sud (cf. figure III.7). Les autres directions de vent sont quasiment absentes en raison de la canalisation des vents due à la vallée rhénane. Compte tenu de la localisation des sources, les vents dominants ramènent tour à tour vers le site récepteur la pollution issue des usines se trouvant au nord et au sud.



**Figure III.7 : Rose des vents du site de Strasbourg (occurrence en fonction de la direction)**

#### **4. Site de Grenoble**

Pour la zone couverte par le réseau ASCOPARG, la mesure horaire des COV est conduite sur la station de Champagnier (cf. figure III.8). En plus des teneurs en COV, le site relève les données météorologiques et mesure aussi les concentrations en  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_2$  et  $\text{O}_3$ . C'est une station de type rurale sous influence industrielle. En effet, Champagnier est une commune rurale de 973 habitants, qui se trouve sur un plateau à 400 mètres d'altitude (massif de

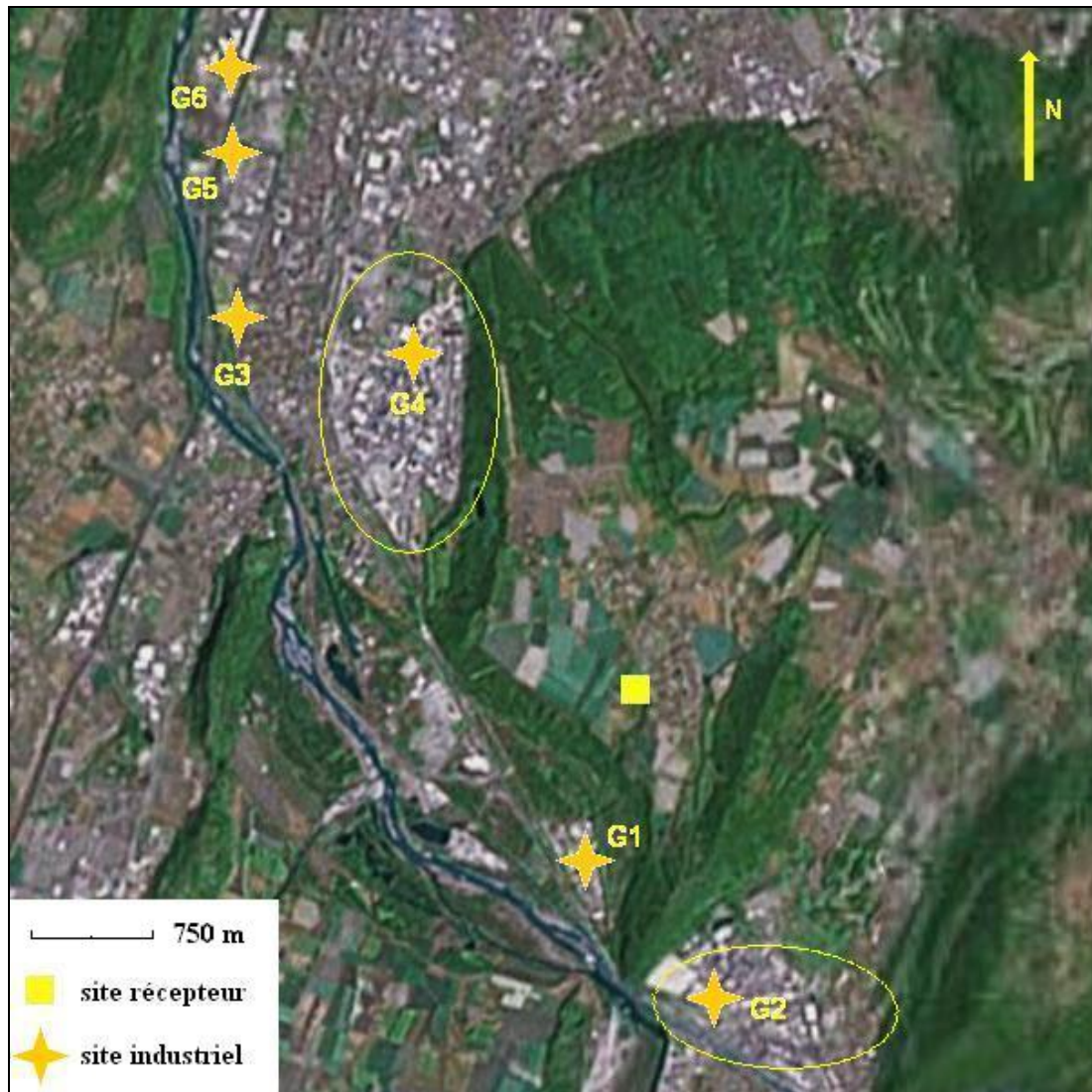
Belledonne) environ, à 10 kilomètres au sud de Grenoble et le site se situe sous l'influence d'une usine chimique et de deux pôles chimiques se trouvant à proximité.



**Figure III.8 : Station de mesure des COV de Champagnier**

Compte tenu du tissu urbain peu dense caractérisant l'environnement de ce site et des sources industrielles proches, les sources susceptibles d'influencer le site de Champagnier vont être séparées en sources proches (situées dans un rayon d'environ un kilomètre) et en sources éloignées (rayon maximal de 5 kilomètres dans lequel se situe de nombreuses industries).

Bien que se trouvant dans un village, le site de mesure peut être qualifié de faiblement influencé. En effet, il ne possède pas d'activités reconnues comme fortement émettrices de COV (blanchisserie, carrosserie, pompe à essence, ...) hormis le trafic automobile relativement limité (celui de la départementale 64). Par conséquent, de part sa situation géographique, la station pourra être soumise principalement à l'action d'une usine qui produit principalement du caoutchouc en polychloroprène (G1, cf. figure III.9). Les émissions relatives à cette usine seront notamment constituées de 1,3-butadiène, chloroprène (2-chloro-1,3-butadiène) et divers dichlorobutènes.



**Figure III.9 : Environnement de la station COV de Champagnier**

La région grenobloise est une région fortement industrialisée et comporte un large éventail d'industries spécialisées avec une part importante pour l'industrie chimique. Les villes et villages jouxtant Grenoble sont riches d'entreprises très polluantes telles que les usines de produits chimiques, d'élastomères, d'encres, de peinture ou de vernis, papier ou plastique. Celles-ci se retrouvent surtout au sud de Grenoble dans les villages de Pont de Claix et Jarrie. Ceci représente l'environnement éloigné du site de mesure (cf. tableau III.2 et figure III.9).

**Tableau III.2 : Liste des sources COV potentielles pour le site de Champagnier**

Société	Distance au site récepteur (km)	Direction par rapport au site récepteur
(G1)	1,1	Sud Sud-Est
<b>POLE DE JARRIE (G2)</b>	entre 2,1-2,5	Sud-Est
(G3)	2,7	Nord-Est
<b>POLE DE PONT DE CLAIX (G4)</b>	entre 1,8-3	Nord-Est
(G5)	3,6	Nord-Est
(G6)	3,9	Nord-Est

Pour une direction de vent Sud-Est, le site pourra être influencé par les émissions du pôle chimique de Jarrie G2 (quatre usines distinctes).

Les activités de la première sont concentrées autour des domaines de la chimie minérale et de la métallurgie. Deux métaux réfractaires y sont produits : le zirconium et l'hafnium. Le principal produit est l'éponge de zirconium, obtenu par attaque du minerai (zircon) au terme de plusieurs opérations. Ce sont les solvants utilisés lors des diverses réactions qui peuvent être à l'origine des émissions de COV.

La deuxième est l'unique société productrice de pierres précieuses synthétiques (fabrication des rubis, saphirs et émeraudes).

La troisième est une usine spécialisée dans la chimie de base (eau de javel, eau oxygénée, chlorate de soude, ...). A titre indicatif les émissions de COV totaux de cette usine ont été évaluées à 494 t/an pour l'année 2003 ce qui en fait le 13<sup>ième</sup> plus gros émetteur de la région Rhône Alpes et la met au niveau des émissions d'une raffinerie. Ces émissions seront notamment constituées de chloroforme et de chlorobenzène.

La quatrième produit de l'oxygène et de l'azote, éléments indispensables pour le fonctionnement des trois autres usines du pôle chimique de Jarrie. Elle alimente également par des canalisations les sites industriels de Champagnier et du Pont de Claix.

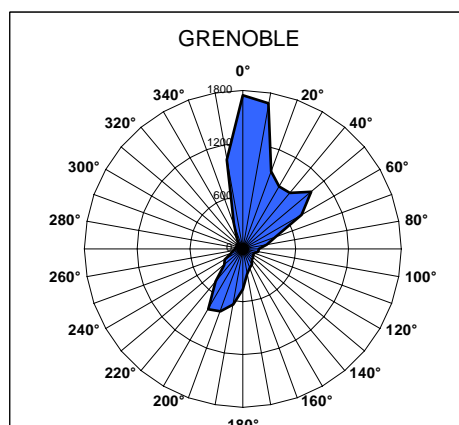
Pour une direction de vent direction Nord-Ouest, le site pourra être influencé par les émissions des industries du Pont de Claix :

- G3, usine spécialisée dans la fabrication de papiers spéciaux et à usages techniques

- Le pôle chimique de pont de Claix (G4) constitué d'usines travaillant avec des composés chlorés
- G5, industrie spécialisée dans les encres
- G6 dont la spécialité est la fabrication de peintures industrielles et notamment les procédés « coil coating » et « spécial coating »

Les industries du pôle chimique (G4) précédemment cité sont notamment spécialisées dans la fabrication de produits chimiques chlorés. A titre d'exemple, l'une d'elles émet des composés tels que le chloroprène, le chloroforme, des dichlorobenzènes et du toluène. Un autre établissement, quant à lui, s'occupe du traitement thermique de déchets liquides et gazeux et notamment des déchets chlorés des autres usines du pôle chimique.

Le village de Champagnier est balayé par des vents modérés (inférieurs à 7 m/s). Le régime des vents est caractérisé par un vent fort dominant soufflant du nord vers le sud et par deux vents modérés contraires: une brise venant de la direction nord-est et une brise venant de la direction sud-ouest (cf. figure III.10). Les autres directions de vent sont absentes en raison de la canalisation des vents due aux reliefs se trouvant à l'est et à l'ouest du site récepteur (cf. figure III.9). Compte tenu de la localisation des sources, le vent dominant est favorable à la dispersion des polluants alors que la brise provenant de la direction Sud apporte les émissions de l'usine de polychloroprène.



**Figure III.10 : Rose des vents du site de Grenoble (occurrence en fonction de la direction)**

### **5. Site de Paris**

Pour la zone couverte par le réseau AIRPARIF, la mesure horaire des COV est conduite sur la station des Halles (cf. figure III.11). En plus des teneurs en COV, le site mesure aussi les concentrations en NO<sub>x</sub>, CO, O<sub>3</sub>, PM2.5 et PM10. Cette station se trouve dans le jardin des Halles situé dans le 1<sup>er</sup> arrondissement de Paris. Comme pour le site de Marseille, c'est une station de type urbain.

Compte tenu du tissu urbain très dense caractérisant l'environnement de ce site et de l'absence de sources industrielles proches, les sources susceptibles d'influencer le site des Halles ne seront pas séparées en sources proches et en sources éloignées comme pour les trois autres sites. Les sources d'émission susceptibles d'influencer le site de mesure sont la circulation automobile des rues adjacentes et notamment des 4 rues principales à proximité : rue du Louvre (❶), rue Etienne Marcel (❷), rue Sébastopol (❸) et rue de Rivoli (❹) mais aussi les sources ponctuelles typiques du tissu urbain (les imprimeries, les pressings, les dépôts de carburants, les carrosseries,...). En dernier lieu, l'ensemble des sources liées au secteur résidentiel (chauffage des particuliers, solvants, produits d'entretien, ...) seront à prendre en considération pour leur contribution aux émissions de COV.



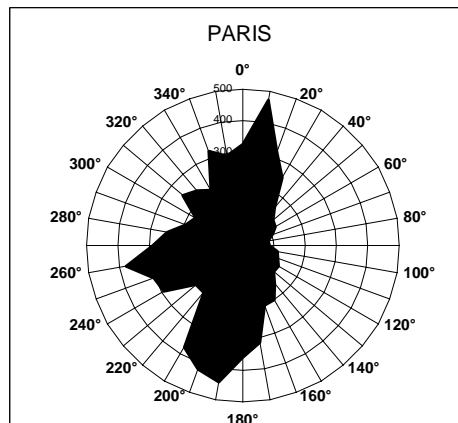
**Figure III.11 : Station de mesure des COV de Paris**



**Figure III.12 : Environnement de la station COV des Halles**

La station de mesure des données météorologiques relative au site de Paris est balayée par des vents modérés (jusqu'à 10 m/s). Le régime des vents est caractérisé par deux vents forts dominants de sens contraires dans la direction nord-sud et par un vent modéré venant de la direction ouest (cf. figure III.13). Les autres directions de vent sont absentes en raison de la canalisation des vents due aux rues (effet dit "rue canyon"). Cependant, compte tenu de la localisation de la station météo par rapport au site récepteur (environ 4,5 km) et de l'importance du maillage urbain sur les directions et les vitesses de vent, les données qui nous ont été fournies ne sont pas obligatoirement représentatives des conditions réelles présentes au niveau du site récepteur. Il conviendra donc d'être très prudent lors de l'utilisation future des données de vent.





**Figure III.13 : Rose des vents du site de Paris (occurrence en fonction de la direction)**

### **6. Architecture des bases de données**

Dans le cadre de ce travail, l'ensemble des données horaires (concentrations en COV et données météo) qui ont été fournies par les différents réseaux ont été intégrées dans une base de données. Avant d'aller plus loin dans l'étude préliminaire des données, une description de la base de données permettant l'étude des jeux de données est nécessaire.

La base de données utilisée, est une base de données ACCESS dont l'architecture a été développée au sein même du laboratoire (Borbon, 2002). Son architecture se compose de 5 tables différentes (reliées par une table dite table de liens) dont les principales sont les tables de concentrations et de données météo (cf. annexe III-2). Le réel avantage de cette base de données par rapport à un tableur classique « type EXCEL » est qu'elle permet de faire des requêtes, parfois très complexes, sur un grand nombre de données. Ainsi, le traitement des données sera plus efficace et plus rapide. A titre indicatif, pour un site mesurant les concentrations de 30 COV toutes les heures, 271560 données seront créées par an auxquelles il conviendra d'ajouter 26280 données météo (vitesse de vent, direction de vent et température). A ce jour, les quatre bases de données réunissent plus de 1 400 000 données COV hors données manquantes. Pour nos bases de données, les concentrations en COV sont exprimées en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , les heures sont calculées par rapport au temps universel, la vitesse de vent est en m/s et sa direction en degré enfin la température est mesurée en degré Celsius.

### **7. Comparaison des jeux de données**

Tout d'abord, les jeux de données de Grenoble (Champagnier) et Strasbourg (Schiltigheim) sont sensiblement identiques : les campagnes de mesures ont commencé à un mois

d'intervalle (respectivement février et mars 2002) sur une liste identique de 31 COV. Le jeu de données de Marseille (Prado) est quant à lui plus important puisque 53 composés sont mesurés depuis juin 2001. Enfin, le jeu de données de Paris est constitué des valeurs de concentrations de 30 COV (le 1-hexène n'est pas mesuré) de l'année 2005.

Une fois l'ensemble des données horaires des concentrations inséré dans les bases ACCESS, le nombre de données manquantes de chaque site de mesure peut être calculé. En terme de taux de fonctionnement pour la mesure des COV, les sites de Strasbourg, Grenoble et Paris présentent des valeurs de 86,02 ; 76,20 et 80,09% respectivement. Celui de Marseille est de seulement 37,4% depuis sa mise en service en juin 2001 (cf. tableau III.3). Le faible taux de fonctionnement de la station de Marseille ne manquera pas de poser des problèmes lors de l'analyse des données et en particulier lors de l'étude des variations saisonnières.

Pour les sites de Strasbourg, de Marseille et de Paris, les données météo intégrées dans la base de données nous sont fournies par des stations de Météo-France (via les réseaux de la surveillance de la qualité de l'air) se trouvant à proximité des sites de mesures des COV. A l'opposé, celles-ci sont relevées directement sur le site de mesure de Champagnier. Le faible pourcentage observé pour les données de vent sur le site de Strasbourg (72,1%) s'explique par le fait que l'ASPA considère que les vents n'atteignant pas 0,5 m/s ne sont pas significatifs et ne sont pas considérés comme valeurs valides. Dans un souci d'homogénéité, pour les quatre sites de mesure, lors de l'utilisation future des données de vents, les données relatives aux vents inférieurs à 0,5 m/s ne seront pas utilisées.

L'ensemble des taux de fonctionnement des données COV et des données météo sont rassemblées dans le tableau III.3 et en annexe III-3 (valeur mois par mois).

**Tableau III.3 : Récapitulatif des taux de fonctionnement**

<b>Site</b>	<b>% valeur de concentration</b>	<b>% valeur de vent</b>	<b>% valeur de température</b>
<b>Grenoble</b>	<b>76,20</b>	<b>97,28</b>	<b>98,93</b>
<b>Marseille</b>	<b>37,38</b>	<b>99,89</b>	<b>99,83</b>
<b>Strasbourg</b>	<b>86,02</b>	<b>72,07</b>	<b>99,77</b>
<b>Paris</b>	<b>80,09</b>	<b>98,70</b>	<b>98,70</b>

Désormais, l'outil analytique qui nous fournit l'ensemble des données de concentrations en COV et les aires d'étude sont parfaitement connus. Ainsi, maintenant que la description géographique des sites, la localisation des sources et les profils d'émissions de ces sources (cf. chapitre I) sont déterminés, nous pouvons passer à l'étape suivante de notre étude : l'analyse du comportement spatio-temporel des COV.



# **Chapitre 4 : Analyse du comportement spatio- temporel des COV**



## **1. Introduction**

Dans cette quatrième partie, nous allons analyser les premiers résultats issus des bases de données précédemment créées (cf. chapitre III, paragraphe 6.). Après une comparaison avec les données d'autres sites de mesure français et internationaux, l'analyse descriptive des données des concentrations va être conduite sur différentes bases de temps (heure, saison) et également en fonction de la direction du vent afin de mettre en évidence, éventuellement, les différentes sources de COV auxquelles les sites de mesure sont susceptibles d'être soumis. Ce travail, qui a été mené pour les quatre sites de mesure et pour l'ensemble des COV mesurés, est particulièrement long. Dans un souci de synthèse, seuls les comportements généraux et quelques cas singuliers permettant de mettre en évidence les potentialités des méthodes développées et d'orienter le travail ultérieur seront exposés.

## **2. Comparaison des valeurs mesurées avec celles d'autres sites français**

### **2.1. Hiérarchisation des sites de mesure**

La mesure horaire de COV sur laquelle s'appuie ce travail, a également été réalisée sur d'autres sites en France (Lille Fives, Lille Liberté et Dunkerque). De manière générale, les sites précédemment cités peuvent être caractérisés comme urbains. Néanmoins, il peut être aussi intéressant de procéder à un comparatif avec des données d'origine rurale. Le dispositif MERA est la structure se chargeant de la mesure de la pollution rurale de fond en France. Ainsi, il dispose de sites de mesure placés volontairement à l'écart de toute source de proximité de pollutions urbaines et industrielles. Parmi les sites du dispositif, trois mesurent notamment les teneurs en COV. Dès lors il est intéressant de comparer pour les années 2002 et 2003, les valeurs mesurées sur ces sites à celles issues des sites de Marseille, Schiltigheim, Champagnier et Paris. Dans cette optique, les données en COV pour les composés communs des sites du Donon (Vosges), de la Tardière (Vendée) et de Peyrusse Vieille (Gers) ont été confondues pour être représentatives des données en site rural de fond en France. Nous allons comparer certaines valeurs caractéristiques de ces huit jeux de données. Nous avons décidé de nous limiter dans un premier temps à la comparaison des médianes et des moyennes des 31 composés communs à tous les sites. Une comparaison plus fine entre deux sites ou deux valeurs d'un même composé nécessitera une analyse plus profonde et devra faire appel à d'autres descripteurs tels que les 25<sup>ème</sup>, 75<sup>ème</sup> et 95<sup>ème</sup> percentiles.

Les différents sites de mesures sont qualifiés de :

- site trafic pour Lille liberté,
- site urbain pour Marseille, Paris, Dunkerque et Lille fives,
- site périurbain pour Schiltigheim,
- site rural sous influence industrielle pour Champagnier,
- site rural de fond pour les 3 sites du dispositif MERA.

Lorsque la somme des concentrations moyennes de l'ensemble des composés est effectuée, il est possible de classer ces sites du plus exposé au moins soumis aux sources de COV (cf. tableau IV.1) :

① Lille Liberté, ② Marseille, ③ Lille Fives, ④ Schiltigheim, ⑤ Dunkerque, ⑥ Paris, ⑦ Champagnier et ⑧ MERA

Les sites de Marseille et Lille Liberté présentent des moyennes bien supérieures à celles relevées dans les autres sites. Il est notamment possible de relever de fortes teneurs en toluène, iso-pentane et méta+para-xylène. Ces composés étant issus en majorité des sources liées au trafic automobile (échappement + évaporation), cela démontre que ce dernier est une des sources prépondérantes de l'ensemble des teneurs mesurées en site trafic. En dépit du fait que le site Marseille (Prado) soit considéré comme un site urbain de fond, les teneurs qui y sont mesurées sont proches de celles de Lille Liberté (site trafic). Cela confirme le fait que le site de Marseille aurait pu être classé trafic si sa canne de prélèvement n'avait pas été éloignée de quelques mètres excédentaires par rapport à l'avenue du Prado. Cependant, pour une large majorité de composés, les valeurs des moyennes restent supérieures sur le site de Lille Liberté.

Les teneurs qui sont mesurées à Lille Fives sont supérieures à celles des sites de Champagnier, de Strasbourg, de Paris et de Dunkerque mais restent bien en deçà de celles des sites de Marseille et de Lille Liberté. Ces teneurs modérées par rapport au site de Lille Liberté peuvent être expliquées par la classification (et donc l'environnement proche) différente de ces deux sites. A contrario, les valeurs plus élevées par rapport à celles des sites de Champagnier, de Strasbourg, de Paris et de Dunkerque mesurées sur le site de Lille Fives peuvent être expliquées par l'antériorité des mesures (parc automobile plus polluant).



Tableau IV.1 : Concentrations moyennes ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) pour 31 COV mesurées sur 8 sites de mesure français

Composé	Marseille Urbain 06/01-12/03		Strasbourg Périurbain 03/02-12/03		Grenoble Rural 02/02-12/03		Paris Urbain 2005		MERA Rural (fond) 2002-2003		Lille Liberté Trafic 05/97-04/99		Lille Fives Urbain 07/99-02/01		Dunkerque Urbain 06/01-12/03	
	méd.	moy.	méd.	moy.	méd.	moy.	méd.	moy.	méd.	moy.	méd.	moy.	méd.	moy.	méd.	moy.
toluène	11,08	14,76	2,26	4,63	3,60	4,97	3,98	5,05	0,50	0,82	10,54	19,63	4,56	8,89	2,99	4,06
iso-pentane	8,40	11,40	2,10	3,00	1,74	2,76	2,18	3,07	0,39	0,52	8,76	15,69	3,18	4,29	1,71	2,82
méta+para-xylène	7,87	11,34	1,67	2,85	1,67	2,50	2,15	2,72	0,22	0,38	6,18	11,31	2,21	3,14	1,68	2,34
n-butane	4,83	6,98	2,10	3,08	1,74	2,32	3,41	4,26	0,46	0,72	5,15	7,42	2,90	3,89	1,74	2,49
éthane	4,37	6,32	3,53	4,09	2,78	3,27	4,08	4,79	2,03	2,19	5,15	6,08	4,03	4,95	4,35	5,50
propane	3,02	4,30	2,21	3,03	1,87	3,37	2,31	2,84	1,01	1,26	3,21	4,55	2,51	3,30	3,01	4,18
benzène	2,70	5,14	1,33	1,68	0,97	1,34	0,98	1,16	0,39	0,51	4,75	7,90	1,98	2,54	1,27	1,72
ortho-xylène	2,55	3,51	0,73	1,14	0,75	1,12	0,71	0,90	0,13	0,17	2,43	4,37	0,80	1,10	0,66	0,88
éthylbenzène	2,48	3,49	0,59	0,93	0,66	0,91	0,67	0,82	0,09	0,14	2,08	3,58	0,84	1,15	0,53	0,75
n-pentane	2,27	3,06	0,99	1,37	0,39	0,56	0,50	0,65	0,27	0,39	2,82	4,53	1,17	1,62	0,78	1,59
iso-butane	2,22	3,29	1,28	2,10	0,72	1,00	1,64	1,99	0,24	0,47	2,61	3,96	1,47	2,10	1,11	1,64
éthylène	2,09	3,30	1,68	3,00	1,99	4,02	1,62	2,14	0,43	0,68	5,45	9,14	2,22	3,17	1,74	3,57
1,2,4-triméthylbenzène	1,90	2,58	0,55	1,03	0,50	0,71	0,76	0,94	0,05	0,11	2,15	3,90	0,70	1,00	0,50	0,70
acétylène	1,44	2,25	0,81	1,36	0,76	1,14	0,79	0,99	0,37	0,51	3,15	5,56	1,20	1,67	0,70	0,94
propène	1,35	2,20	0,93	1,32	0,47	0,86	0,55	0,73	0,18	0,23	1,98	3,52	0,79	1,17	0,63	1,87
n-hexane	1,01	1,36	0,45	0,64	0,11	0,19	0,48	0,58	0,07	0,10	1,15	1,79	0,54	0,82	0,43	0,79
1,2,3-triméthylbenzène	0,90	1,17	0,41	0,59	0,30	0,41	0,56	0,72	0,05	0,14	0,80	1,20	0,30	0,45	0,25	0,35
iso-octane	0,76	0,99	0,37	0,53	0,24	0,40	0,64	0,80	0,05	0,09	0,38	0,62	0,24	0,29	0,14	0,24
n-heptane	0,75	1,00	0,32	0,45	0,17	0,26	0,42	0,50	0,04	0,08	0,92	1,67	0,38	0,58	0,29	0,46
1,3,5-triméthylbenzène	0,66	0,98	0,21	0,38	0,15	0,21	0,28	0,35	0,05	0,06	0,75	1,35	0,25	0,35	0,20	0,25
1-butène	0,54	0,80	0,22	0,35	0,16	0,26	0,18	0,26	0,05	0,11	0,82	1,42	0,33	0,44	0,16	0,33
trans-2-pentène	0,41	0,61	0,17	0,29	0,06	0,13	0,10	0,13	0,03	0,03	0,44	0,93	0,09	0,15	0,09	0,18
1-hexène	0,39	0,51	0,10	0,13	-	0,03	-	-	0,04	0,04	0,25	0,39	0,42	0,42	0,04	0,11
trans-2-butène	0,37	0,57	0,24	0,37	0,14	0,21	0,15	0,20	0,02	0,06	0,77	1,38	0,79	0,86	0,09	0,19
1,3-butadiène	0,36	0,52	0,13	0,29	0,36	2,23	0,13	0,17	0,02	0,03	0,49	0,93	0,16	0,26	0,07	0,16
cis-2-butène	0,36	0,53	0,17	0,28	0,09	0,14	0,13	0,17	0,02	0,05	0,56	1,00	0,30	0,37	0,07	0,16
isoprène	0,34	0,67	0,10	0,19	0,11	0,37	0,12	0,17	0,23	1,06	0,29	0,55	0,09	0,15	0,06	0,09
n-octane	0,29	0,40	0,21	0,27	0,09	0,13	0,16	0,19	0,05	0,08	0,33	0,62	0,19	0,24	0,14	0,24
1-pentène	0,26	0,37	0,10	0,14	0,06	0,10	0,08	0,10	-	-	0,20	0,44	0,06	0,09	0,06	0,09
cis-2-pentène	0,25	0,36	0,09	0,16	0,06	0,08	0,04	0,08	0,03	0,03	0,23	0,47	0,06	0,09	0,03	0,06
Total	66,22	94,76	26,05	39,67	22,71	36,00	29,79	37,47	7,51	11,06	74,77	125,87	34,74	49,54	25,52	38,74

Champagnier, Strasbourg, Paris et Dunkerque sont les sites présentant, en dehors des sites MERA, les plus faibles teneurs. Pour le premier cité, l'explication réside dans le fait qu'il est situé dans un village soumis aux émissions d'une usine se trouvant à proximité. En outre, il est à noter une médiane élevée (non visible sur les autres sites) en 1,3-butadiène sur ce site qui indique très certainement un caractère industriel comme source principale de ce composé. Pour Strasbourg, la zone d'implantation du site de mesure correspond à une zone moyennement habitée, constituée de bureaux, de petites entreprises et d'établissements scolaires. Le site de mesure est donc éloigné des principales sources de COV et sera soumis ponctuellement aux émissions d'industries plus lointaines. Pour Paris, l'implantation du site de mesure au milieu d'un parc et à une distance non négligeable des rues ayant une forte circulation automobile explique les teneurs modérées enregistrées. Enfin, Dunkerque présente de faibles teneurs qui peuvent s'expliquer par la localisation du site. En effet, les directions de vent majoritaires (Sud Ouest – Nord Est) sont favorables au transport des polluants et ramènent au niveau du site des masses d'air venant de zones rurales. (Badol, 2005).

Enfin, les valeurs mesurées dans les sites du dispositif MERA, sont très largement en deçà de celles des autres sites de mesure. Quatorze des trente et un composés présentent notamment des médianes de l'ordre de leur limite de détection. De plus, la hiérarchie des composés majoritaires est totalement bouleversée avec la nette émergence des composés légers au détriment des composés lourds généralement largement présents dans les profils associés au trafic automobile. Globalement, ce sont les composés ayant une durée de vie importante que l'on retrouve avec des teneurs plus fortes. Ainsi l'éthane et le propane, dont les durées de vie sont respectivement de 23 et 5 jours, sont les composés présentant les moyennes les plus fortes.

## **2.2. Comparaison des valeurs mesurées sur les sites de Marseille, Strasbourg, Grenoble, Paris et MERA**

Comparons maintenant les quatre sites de mesure de cette étude grâce aux moyennes, médianes et percentiles 95 de chaque composé. Le percentile 95 a été préféré à la valeur maximale car il permet d'avoir une représentation des maxima sans l'influence des très fortes valeurs exceptionnelles : les outliers. Les valeurs minimales étant, quant à elles, dans la majorité des cas, égales à la limite de détection : environ  $0,05 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . L'ensemble des résultats est présenté dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2 : Valeurs des médianes, des moyennes et des percentiles 95 en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  des composés communs aux trois sites de mesures des COV et aux sites du dispositif MERA

Composé	Marseille (urbain) 06/01-12/03			Strasbourg (périurbain) 03/02-12/03			Grenoble (rural) 02/02-12/03			Paris (urbain) 2005			MERA (rural-fond) 2002-2003		
	méd.	moy.	P95	méd.	moy.	P95	méd.	moy.	P95	méd.	moy.	P95	méd.	moy.	P95
	toluène	11,08	14,76	38,84	2,26	4,63	15,73	3,60	4,97	13,73	3,98	5,05	12,15	0,50	0,82
iso-pentane	8,40	11,40	30,97	2,10	3,00	8,43	1,74	2,76	7,93	2,18	3,07	8,50	0,39	0,52	1,44
méta+para-xylène	7,87	11,34	32,53	1,67	2,85	9,82	1,67	2,50	7,58	2,15	2,72	6,69	0,22	0,38	1,23
n-butane	4,83	6,98	19,92	2,10	3,08	8,59	1,74	2,32	6,15	3,41	4,26	10,17	0,46	0,72	1,88
éthane	4,37	6,32	17,80	3,53	4,09	8,49	2,78	3,27	7,21	4,08	4,79	10,11	2,03	2,19	3,79
propane	3,02	4,30	12,30	2,21	3,03	8,29	1,87	3,37	12,00	2,31	2,84	6,50	1,01	1,26	2,93
benzène	2,70	5,14	18,42	1,33	1,68	4,26	0,97	1,34	3,70	0,98	1,16	2,63	0,39	0,51	1,27
ortho-xylène	2,55	3,51	9,57	0,73	1,14	3,62	0,75	1,12	3,35	0,71	0,90	2,19	0,13	0,17	0,44
éthylbenzène	2,48	3,49	9,91	0,59	0,93	3,04	0,66	0,91	2,60	0,67	0,82	1,95	0,09	0,14	0,44
n-pentane	2,27	3,06	8,23	0,99	1,37	3,81	0,39	0,56	1,56	0,50	0,65	1,71	0,27	0,39	1,02
iso-butane	2,22	3,29	9,53	1,28	2,10	6,46	0,72	1,00	2,63	1,64	1,99	4,45	0,24	0,47	1,18
éthylène	2,09	3,30	10,23	1,68	3,00	9,99	1,99	4,02	14,42	1,62	2,14	5,40	0,43	0,68	2,09
1,2,4-triméthylbenzène	1,90	2,58	6,75	0,55	1,03	3,70	0,50	0,71	2,10	0,76	0,94	2,21	0,05	0,11	0,30
acétylène	1,44	2,25	6,77	0,81	1,36	4,32	0,76	1,14	3,49	0,79	0,99	2,41	0,37	0,51	1,33
propène	1,35	2,20	6,85	0,93	1,32	3,86	0,47	0,86	3,02	0,55	0,73	1,91	0,18	0,23	0,58
n-hexane	1,01	1,36	3,65	0,45	0,64	1,83	0,11	0,19	0,72	0,48	0,58	1,35	0,07	0,10	0,29
1,2,3-triméthylbenzène	0,90	1,17	2,95	0,41	0,59	1,60	0,30	0,41	1,10	0,56	0,72	1,78	0,05	0,14	0,45
iso-octane	0,76	0,99	2,56	0,37	0,53	1,52	0,24	0,40	1,09	0,64	0,80	2,03	0,05	0,09	0,19
n-heptane	0,75	1,00	2,55	0,32	0,45	1,29	0,17	0,26	0,79	0,42	0,50	1,10	0,04	0,08	0,21
1,3,5-triméthylbenzène	0,66	0,98	2,65	0,21	0,38	1,32	0,15	0,21	0,65	0,28	0,35	0,87	0,05	0,06	0,10
1-butène	0,54	0,80	2,27	0,22	0,35	1,06	0,16	0,26	0,84	0,18	0,26	0,72	0,05	0,11	0,14
trans-2-pentène	0,41	0,61	1,78	0,17	0,29	0,91	0,06	0,13	0,38	0,10	0,13	0,37	0,03	0,03	0,03
1-hexène	0,39	0,51	1,35	0,10	0,13	0,35	-	0,03	0,14	-	-	-	0,04	0,04	0,07
trans-2-butène	0,37	0,57	1,63	0,24	0,37	1,01	0,14	0,21	0,58	0,15	0,20	0,54	0,02	0,06	0,05
1,3-butadiène	0,36	0,52	1,49	0,13	0,29	1,03	0,36	2,23	8,77	0,13	0,17	0,47	0,02	0,03	0,09
cis-2-butène	0,36	0,53	1,49	0,17	0,28	0,83	0,09	0,14	0,44	0,13	0,17	0,44	0,02	0,05	0,05
isoprène	0,34	0,67	2,52	0,10	0,19	0,60	0,11	0,37	1,67	0,12	0,17	0,50	0,23	1,06	4,72
n-octane	0,29	0,40	1,20	0,21	0,27	0,67	0,09	0,13	0,33	0,16	0,19	0,40	0,05	0,08	0,19
1-pentène	0,26	0,37	1,08	0,10	0,14	0,41	0,06	0,10	0,29	0,08	0,10	0,26	-	-	-
cis-2-pentène	0,25	0,36	1,02	0,09	0,16	0,50	0,06	0,08	0,23	0,04	0,08	0,21	0,03	0,03	0,03
Total	66,22	94,76	268,81	26,05	39,67	117,34	22,71	36,00	109,49	29,79	37,47	90,02	7,51	11,06	28,82

Quel que soit le site, il est possible de retrouver les 6 mêmes composés majoritaires (éthane, propane, n-butane, isopentane, méta+para-xylène et toluène) auxquels il est nécessaire d'ajouter le benzène pour Marseille et l'éthylène pour Strasbourg et Grenoble. Cependant, la classification de ces composés est différente entre chaque site et ces composés sont généralement associés aux sources relatives au trafic urbain, aux évaporations (essence, fuites de gaz et solvants) ou aux combustions.

Les valeurs des médianes, des moyennes et des percentiles 95 des composés mesurés sur le site de Marseille sont beaucoup plus fortes (1,5 à 5 fois plus) que celles relevées sur les trois autres sites. Cela s'explique par la localisation du site en centre ville de Marseille à proximité d'une artère très passante et par conséquent par la proximité d'une des principales sources de COV : le trafic automobile. Les trois autres sites étant beaucoup moins exposés à ce type de source, de part leur localisation, les teneurs relevées sont sensiblement plus faibles. Il est cependant important de noter que certains composés, tel que le 1,3-butadiène mesuré à Champagnier, ne suivent pas cette évolution.

Les valeurs des moyennes, des médianes et des percentiles 95 n'étant pas du même ordre, il est difficile de prime abord de comparer les quatre sites de mesure. Cependant, l'étude de différents ratios et l'examen attentif de valeurs singulières de chaque site pourra permettre de parvenir à une certaine forme de comparaison. L'ensemble des ratios issus des trois sites est présenté dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3 : Ratios des trois descripteurs pour les quatre sites de mesure**

Rapport	Paris	Marseille	Strasbourg	Grenoble
moyenne/médiane	1,26	1,43	1,52	1,59
percentile95/moyenne	2,40	2,84	2,96	3,04
percentile95/médiane	3,02	4,06	4,50	4,82

Le tableau IV.3 montre que les ratios sont différents sur les quatre sites de mesure. Ainsi, il est possible de constater que les ratios augmentent du site de Paris à celui de Champagnier. Plus les ratios sont importants, et plus les jeux de données sont caractérisés par quelques valeurs hautes et éloignées des valeurs moyennes. Ainsi, le site de Grenoble et dans une

moindre mesure celui de Strasbourg et de Marseille sont probablement caractérisés par de faibles teneurs complétées ponctuellement par de très fortes teneurs issues du tissu industriel se trouvant à proximité.

Le deuxième moyen de comparer les quatre sites de mesure est la mise en avant des valeurs dites « singulières » détectées par le calcul des ratios précédemment cités (non présentés) de chaque composé. Celles-ci sont grisées dans le tableau IV.2. Ainsi chacun des sites possède des composés avec des valeurs se démarquant des autres.

Quel que soit le site de mesure, l'isoprène possède des valeurs pour ses descripteurs assez singulières. L'isoprène mesuré sur le site de Marseille présente les plus fortes moyenne et médiane et le plus fort percentile 95 des trois sites de mesure. Ceci peut paraître paradoxal compte tenu du caractère très urbain du site et de la source majoritairement biotique de ce composé. Compte tenu du faible temps de vie de l'isoprène (moins de 2 heures en considérant la réaction avec le radical OH ; Atkinson et al., 2006), de fortes concentrations doivent être émises à proximité du site de mesure pour être ainsi mesurées sur le site. La latitude très au sud de ce site ( $43^{\circ}16'55''$  N) avec un ensoleillement maximal et des températures plus clémentes peuvent être à l'origine de ce phénomène en privilégiant l'activité de la flore située à proximité du site de mesure de la ville de Marseille. Les sites de Paris et de Strasbourg semblent les moins influencés par les concentrations en isoprène (3,5 fois moins pour la moyenne par rapport au site de Marseille). Cependant les rapports entre leurs descripteurs présentent des valeurs supérieures à celles des autres composés. Pour le site de Grenoble, bien que la médiane soit quasi identique à celle des sites de Paris et Strasbourg, la moyenne et encore plus le percentile 95, ont des valeurs bien supérieures. Ainsi, le site de Grenoble semble fortement influencé par les diverses sources biotiques largement présentes autour du site de mesure. Par conséquent, pour deux sites (Marseille et Grenoble), l'importance des sources biotiques pour les concentrations en isoprène est démontrée.

Pour le site de Marseille, le toluène, l'iso-pentane et le m+p-xylène présentent en moyenne des teneurs de 14,76, 11,4 et 11,34  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  : ce sont les plus fortes valeurs tous composés et tous sites confondus. Le benzène, quant à lui, possède une moyenne et un percentile 95 élevés comparativement à la médiane. Ainsi, ce composé semble affecté ponctuellement par de fortes teneurs augmentant ainsi le ratio moyenne/médiane (1,9 contre 1,43 en moyenne pour

les autres composés) et le ratio p95/médiane (6.82 contre 4,06 en moyenne pour les autres composés). Ceci pourrait être la conséquence de l'apport de sources d'origine industrielle, par conditions météorologiques particulières.

Pour le site de Strasbourg, en dehors de l'isoprène, seul le toluène possède des descripteurs remarquables. En effet, il est le seul composé à posséder une moyenne plus de deux fois supérieure à la médiane ; le percentile 95 est lui aussi anormalement élevé. Comme pour le cas du benzène précédemment cité, un apport industriel ponctuel, augmentant ainsi le ratio moyenne/médiane, peut être avancé pour expliquer cette observation.

Pour le site de Grenoble, le composé le plus singulier est très certainement le 1,3-butadiène avec notamment un ratio moyenne/médiane supérieur à 6 et un percentile 95 très fort. L'apport industriel ponctuel augmentant le ratio moyenne/médiane est dans ce cas démontré. Le pôle industriel se trouvant à proximité du site peut sans risque d'erreur être pointé comme le principal apport aux teneurs mesurées pour ce composé. D'autres composés possèdent des valeurs singulières. Le propane est l'un de ces composés avec notamment un percentile 95 très élevé (proche de celui relevé sur site de Marseille). L'éthylène présente lui aussi un percentile 95 élevé (supérieur à celui de l'éthylène mesuré sur le site de Marseille). Le rapport percentile 95/médiane de ces deux composés (environ égal à 7) est largement supérieur à celui des autres composés. Compte tenu de l'absence de sources industrielles identifiées pour ces deux composés, ceci peut être vraisemblablement attribué à la variation saisonnière de l'éthylène et du propane. La suite des analyses descriptives de ces deux composés permettra de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse.

Pour le site de Paris, aucun composé (mis à part l'isoprène) ne présente de comportement singulier car ses descripteurs fluctuent de manière homogène pour l'ensemble des composés. Ce comportement homogène démontre que l'ensemble des composés sont émis par les mêmes sources caractéristiques d'un site urbain (trafic automobile, fuites de gaz, ...) et que les sources industrielles n'influent vraisemblablement pas le site de Paris.

Enfin, à titre de comparaison, pour chacun des composés mesurés, les 3 descripteurs (médiane, moyenne et percentile 95) ont été confrontés à ceux calculés pour les sites ruraux de fond (MERA). Une fois de plus, il est à noter de manière globale, en zone rurale, une

présence proportionnellement plus importante des composés légers par rapport aux composés lourds. La hiérarchie des composés ayant les teneurs les plus fortes est donc totalement différente (cf. tableau IV.4).

**Tableau IV.4 : Hiérarchie des composés présentant les plus fortes teneurs (d'après la médiane) sur le site MERA et le site de Marseille**

Classement	Marseille	MERA
1	toluène	éthane
2	iso-pentane	propane
3	méta+para-xylène	toluène
4	n-butane	n-butane
5	éthane	éthylène
6	propane	iso-pentane

La convergence de trois phénomènes peut être avancée pour expliquer cette observation :

- la présence en concentrations sensiblement plus faibles en zone rurale des composés lourds principalement liées à l'activité urbaine (trafic automobile, activité industrielle, usage de solvants, ...),
- la présence de sources exclusivement rurales (sylviculture et agriculture)
- l'âge plus important des masses d'air des sites ruraux et la déplétion de certains COV liée à l'activité photochimique au cours du transport de la masse d'air ( $\tau_{(\text{toluène})} = 1$  jour,  $\tau_{(\text{iso-pentane})} = 1,6$  jour et  $\tau_{(\text{méta+para-xylène})} = 10$  heures<sup>[1]</sup>).

Ainsi le rapport médiane-Marseille/médiane-MERA s'échelonne de 35,8 pour le méta+para-xylène à seulement 2,2 pour l'éthane. De même, le rapport moyenne-Marseille/moyenne-MERA s'espace entre 29,8 pour le méta+para-xylène et 2,9 pour l'éthane. Enfin, le rapport percentile95-Marseille/percentile 95-MERA est compris entre 26,4 pour le méta+para-xylène et 4,7 pour le propane (cf. tableau IV.5).

Compte tenu des résultats présentés dans le tableau IV.5, la faible présence des composés lourds en zone rurale peut s'expliquer par la moindre présence de sources potentielles en zone

<sup>[1]</sup>  $\tau$  : temps de vie par rapport au radical OH

rurale et des temps de vie relativement courts. A l'opposé, les temps de vie de l'éthane et du propane se traduisent par une faible déplétion liée à l'activité photochimique au cours du transport de la masse d'air. Enfin, le temps de vie de l'éthylène ne lui permet pas d'être transporté sur de longues distances et la présence de sources exclusivement rurales (sylviculture et agriculture) est certainement à l'origine des concentrations mesurées sur les sites du dispositif MERA.

**Tableau IV.5 : Comparatif des ratios entre composés lourds et composés légers de Marseille et de MERA**

Composé	Rapport Marseille/MERA			Temps de vie $\tau$ avec le radical OH
	médiane	moyenne	percentile 95	
méta+para-xylène	35,77	29,84	26,45	10,0 h
éthylbenzène	27,56	24,93	22,52	19,8 h
éthane	2,15	2,89	4,70	23,3 j
propane	2,99	3,41	4,20	5,3 j
éthylène	4,86	4,85	4,89	16,3 h

### **2.3. Etude de quelques cas particuliers**

La simple étude des valeurs obtenues pour chacun des trois descripteurs pour un même site, telle que réalisée dans le paragraphe précédent, ne permet pas de mettre en évidence l'éventuelle influence d'une source particulière. En effet, sachant que le trafic automobile est plus ou moins important sur les quatre sites de mesures (de quelques dizaines de véhicules par jour pour Grenoble à environ 27000 pour Marseille), l'importance des émissions anthropiques (surfaciques, urbaines et industrielles) sera très variable et très caractéristique des sites d'étude. Par conséquent, dans ce paragraphe, nous avons décidé de mettre en évidence les comportements singuliers de certains composés en étudiant l'évolution de la médiane, de la moyenne et du percentile 95 d'un composé d'un site par rapport aux mêmes descripteurs du même composé pour les autres sites de mesure. Ainsi, nous avons travaillé avec des composés généralement issus de sources n'étant pas liées au trafic automobile (cf. figure IV.1) auxquels nous avons décidé d'ajouter l'iso-pentane, composé presque exclusivement issu des sources liées au trafic automobile (évaporation et échappement), qui nous servira de référence. Pour notre comparatif, l'ajout des trois mêmes descripteurs des sites MERA (regroupés en un seul site caractéristique de ces sites ruraux) a permis de décrire le comportement de fond de

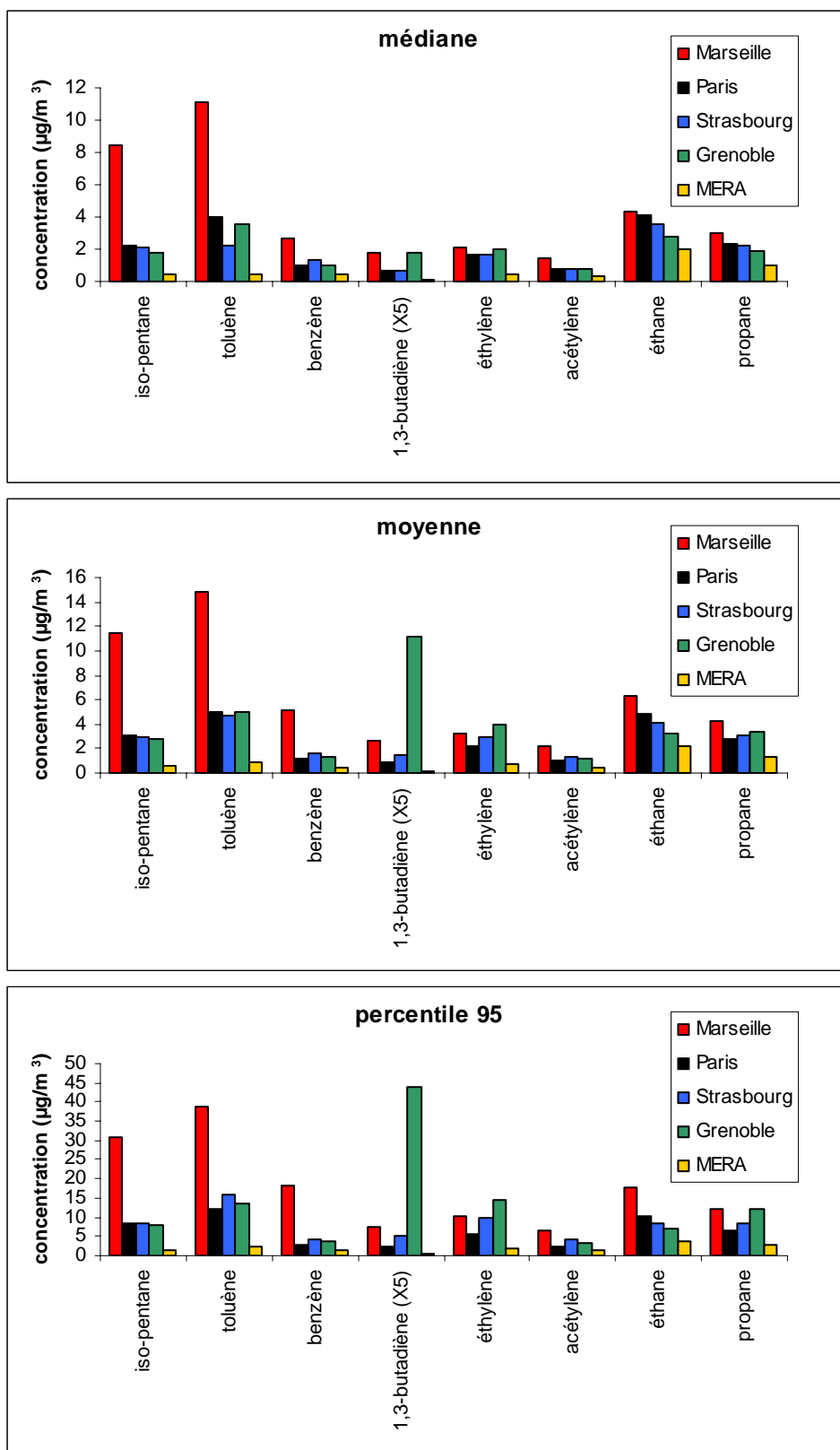


l'ensemble des composés. Pour la suite de notre étude ce regroupement de données sera appelé "site MERA".

L'étude, sur la figure IV.1, des descripteurs de l'iso-pentane permet de mettre en évidence le comportement typique des composés dont la source principale est le trafic automobile. La valeur de la médiane de l'iso-pentane mesuré sur le site de Marseille est nettement supérieure à celles de Paris, Strasbourg et Grenoble (dont les valeurs sont homogènes pour l'iso-pentane) qui sont elles mêmes largement supérieures à la médiane mesurée sur le site MERA. Ce schéma se répète pour la moyenne et le percentile 95. Il est donc possible d'affirmer que les concentrations observées en iso-pentane sont principalement dues à une source commune dont l'intensité est variable pour chaque site. Ceci n'est pas vrai pour tous les composés. Ainsi, il est possible de constater une augmentation relative des valeurs des descripteurs du toluène mesuré sur le site de Strasbourg vis à vis de ceux de Marseille, Paris et Grenoble. En effet, la médiane du toluène mesuré sur ce site est nettement inférieure à celle de Marseille mais aussi à celle de Paris et Grenoble alors que son percentile 95 est supérieur à celui de Paris et Grenoble et bien moins en retrait par rapport à celui de Marseille. Ainsi le rapport descripteur-Marseille /descripteur-Strasbourg passe de 4,90 pour la médiane à seulement 2,47 pour le percentile 95. Par conséquent, il est possible d'affirmer que les teneurs en toluène de Strasbourg sont périodiquement beaucoup plus élevées que la médiane donnant ainsi une moyenne et un percentile 95 élevés. Ceci met en évidence le caractère industriel des émissions à l'origine des teneurs en toluène mesurées à Strasbourg dont les panaches ne sont que périodiquement ramenés au niveau du site récepteur.

De la même façon, l'origine industrielle peut être supposée pour le benzène de Marseille (ratio P95/médiane égal à 4,1) et de manière encore plus flagrante pour le 1,3-butadiène de Grenoble (ratio P95/médiane égal à 24,4).

Une double comparaison permet aussi de mettre en évidence le caractère singulier de l'évolution des teneurs d'un composé. La double comparaison intervient lorsque l'on examine simultanément l'évolution de la médiane, de la moyenne et du percentile 95 d'un composé (comme précédemment) et l'évolution des descripteurs d'un composé connu pour être émis par les mêmes sources.



**Figure IV.1 : Evolution des descripteurs (médiane, moyenne, percentile 95) des composés singuliers pour les 4 sites de mesure**

Par exemple, les composés tels que l'éthylène et l'acétylène, composés issus majoritairement des combustions dues au trafic automobile, sont très corrélés ( $R^2=0,71$ ,  $0,91$  et  $0,92$  pour Marseille, Paris et Strasbourg respectivement) et suivent une progression médiane-moyenne-percentile 95 relativement similaire. Or, sur la figure IV.1, nous pouvons constater que pour le site de Grenoble, l'éthylène ne suit pas la même évolution que l'acétylène avec notamment des valeurs de la moyenne et de la médiane maximales pour ce site.

Ceci nous montre qu'une source émettant plus d'éthylène que d'acétylène est à l'origine d'une partie des émissions pour ce site. C'est le cas du profil d'émission du chauffage domestique avec 21% pour l'éthylène contre seulement 6% pour l'acétylène (cf. profil dans le chapitre I).

Le même raisonnement peut être effectué pour l'éthane et le propane. Généralement, les sources communes de ces composés sont attribuées aux fuites surfaciques diffuses du gaz de ville, à la combustion résidentielle et commerciale (chauffage urbain) et aux échappements automobiles. Dans le cas du propane de Grenoble, il est possible de voir sur la figure IV.1 que l'évolution de ses descripteurs ne suit pas celle des descripteurs du propane mesuré sur les sites de Marseille, Paris et Strasbourg ni celle de l'éthane de Grenoble. Nous pouvons donc en conclure qu'il existe une source annexe pour ce composé qu'il n'est pas possible pour l'instant de pointer avec plus de précision. D'autres exploitations ultérieures telles que les évolutions spatio-temporelles nous permettront certainement de la préciser.

L'ensemble des analyses conduites dans ce paragraphe a permis de confirmer, au travers des comparaisons effectuées sur trois descripteurs (médiane, moyenne et percentile 95), les résultats entrevus dans les sections précédentes. Ainsi, nous avons pu confirmer que le benzène mesuré sur Marseille, le toluène mesuré sur Strasbourg et le 1,3-butadiène, l'éthylène et le propane mesurés sur Grenoble présentaient un comportement singulier non seulement par rapport aux autres composés mesurés sur le même site mais aussi par rapport aux mêmes composés mesurés sur les deux autres sites.

### **3. Comparaison des valeurs mesurées avec celles d'autres sites à travers le monde**

Dans cette partie, les concentrations des sites d'étude français et celles mesurées par d'autres équipes à travers le monde sont comparées. Pour cela, une partie des articles de l'étude

bibliographique faite dans le chapitre I est utilisée. L'exercice comparatif adopté s'appuie sur le parallèle entre les concentrations moyennes ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de huit composés majeurs caractéristiques des atmosphères urbaines (cf. figure IV.2, graphique avec échelle logarithmique). Pour cette comparaison, dans un souci d'homogénéité, nous avons choisi de travailler avec des données dont la mesure a été effectuée en période estivale ou dans les deux mois qui précèdent ou suivent cette période.

Les articles retenus sont ceux de Na et al. (2001), Na et Kim (2001), Lin et al. (2004), Lawrimore et Aneja (1997) et Latella et al. (2005). Les lieux de mesure et la typologie du site de chaque étude sont explicités dans le tableau IV.6.

**Tableau IV.6 : Récapitulatif du lieu de mesure et de la typologie du site de chaque étude choisie pour l'exercice comparatif**

<b>Auteurs</b>	<b>Lieu de mesure</b>	<b>Typologie des sites</b>
Na et al. (2001)	Ulsan, Corée du Nord	1 site urbain
Na et Kim (2001)	Séoul, Corée du Nord	1 site urbain
Lin et al. (2004)	Taiwan	zone résidentielle à proximité d'une raffinerie
Lawrimore et Aneja (1997)	Raleigh, USA	1 site urbain
Latella et al. (2005)	Milan, Italie	1 site urbain

Comme nous pouvons le voir dans le tableau IV.6, quatre sites urbains ont été choisis et pourront, ainsi, servir de point de comparaison avec les sites de Marseille, Paris, Strasbourg et Grenoble. De même, les teneurs mesurées dans une zone résidentielle se trouvant à proximité d'une raffinerie ont été utilisées. Par comparaison avec les valeurs des sites urbains, elles nous permettront de confronter les niveaux de concentrations auxquels les habitants de différentes zones (zones soumises soit à une activité anthropique classique soit à une activité industrielle) sont exposés.

Enfin, pour notre comparatif, l'ajout des valeurs des sites MERA (regroupés en un seul site caractéristique de ces sites ruraux) et des valeurs mesurées sur deux sites du réseau EMEP (un site en Norvège et un site en Espagne) a permis de décrire le comportement de fond de l'ensemble des composés. En outre, l'ajout des valeurs EMEP permettra de comparer les niveaux de fond mesurés sur trois sites du territoire français aux niveaux de fond mesurés sur 2 autres sites européens.

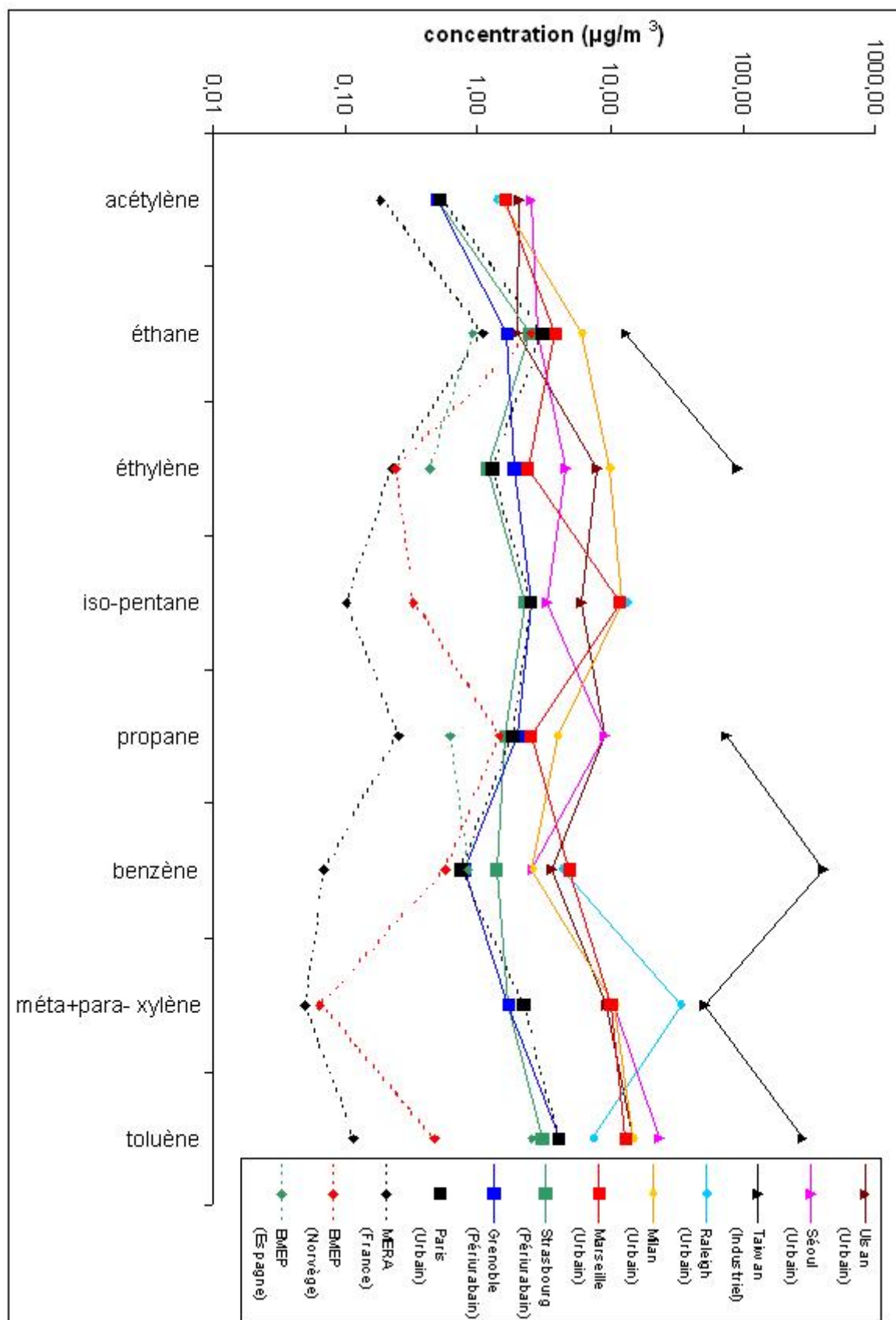


Figure IV.2 : Logarithme de la moyenne ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de 8 composés majeurs mesurés sur 10 sites de mesure à travers le monde

La figure IV.2 montre que la distribution des points représentant les concentrations de 8 composés majeurs mesurés sur 12 sites est constituée de trois parties :

- ❶ Les points représentant le site de Taiwan
- ❷ Les points représentant les sites urbains étrangers + les sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble et Paris
- ❸ Les points représentant les sites ruraux (MERA et EMEP)

Ainsi, quel que soit le composé qui est présenté ici, les concentrations mesurées à proximité de l'unité industrielle (raffinerie) sont très largement supérieures à celles relevées sur tous les autres sites. A titre d'exemple, la concentration en benzène peut atteindre  $400\mu\text{g}/\text{m}^3$ , soit 80 fois la valeur limite pour la protection de la santé humaine imposée en Europe par la directive 2000/69/CE. A l'opposé, les concentrations mesurées sur les sites ruraux (MERA et EMEP) sont les plus faibles. Les valeurs mesurées sur ces sites sont du même ordre bien que celles relevées en France soient sensiblement inférieures. Ainsi, il est possible d'affirmer que la pollution atmosphérique de fond française en COV est moindre que celles de l'Espagne et de la Norvège. Enfin, les sites urbains présentent pour l'ensemble des composés des valeurs relativement proches. Il est tout de même possible de noter que les concentrations des composés mesurés à Paris, Strasbourg et à Grenoble sont globalement toujours plus faibles que celles mesurées sur les cinq autres sites urbains. Cette constatation peut s'expliquer par la situation géographique du site de Paris (parc arboré) et par le caractère moins urbain des deux autres sites.

Parmi les huit composés de cette étude comparative, l'évolution de certains de ces composés sur un ou plusieurs sites peut être qualifiée de singulière. Ainsi, sur le site de Marseille, la concentration moyenne en benzène est supérieure à celle de tous les autres sites urbains. C'est le seul composé où un site français possède la plus forte valeur tous sites urbains confondus. Ces concentrations élevées avaient déjà été mises en évidence dans le paragraphe 2.2. et l'hypothèse selon laquelle un apport industriel ponctuel pourrait être à l'origine de cette observation peut être avancée une nouvelle fois. A contrario, les concentrations moyennes en éthylène des sites de Marseille, Paris, Strasbourg et Grenoble sont en deçà de celle des trois autres sites urbains (il n'y a pas de valeurs pour l'éthylène pour le site Américain). La concentration de ce composé étant de même ordre pour Milan, Séoul et Ulsan, il est possible d'affirmer que ce sont les concentrations des sites français qui sont faibles. Pour expliquer

cela, il est nécessaire de trouver une différence majeure dans les émissions d'éthylène entre les sites français et les autres sites. La bibliographie ne permet pas de mettre en avant le profil d'une source qui serait présente en Italie et en Corée du Sud mais pas en France. Cependant, lorsque l'on étudie la production électrique française, sud-coréenne et italienne, il est possible d'observer de grandes différences. En effet, contrairement à la France, en Italie et en Corée du Sud, la production d'électricité par combustion d'énergies fossiles est largement majoritaire (ministère de l'industrie : [www.industrie.gouv.fr](http://www.industrie.gouv.fr) et [www.worldpress.org](http://www.worldpress.org)). Sachant que l'éthylène est un composé majeur dans les profils relatifs à la combustion d'hydrocarbures, cette différence d'approvisionnement électrique pourrait expliquer en partie la concentration moyenne en éthylène étonnamment basse mesurée sur les sites français. D'autres phénomènes susceptibles d'influencer les concentrations en COV d'une atmosphère urbaine peuvent être aussi envisagés pour expliquer cette concentration moyenne en éthylène. En effet, les différences dans les émissions dues aux diverses motorisations peuvent expliquer une partie des différences relevées. Enfin, la figure IV.1, dont les résultats ont été précédemment discutés, nous avait permis de voir que la concentration moyenne en éthylène du site de Marseille était modeste même vis-à-vis des sites de Grenoble et de Strasbourg. Ainsi, il est possible d'imaginer que l'ensoleillement supérieur sur la ville de Marseille accroît l'activité photochimique et conduit à la destruction accrue (et donc à la diminution de la concentration) par rapport aux trois autres sites français de certains composés réactifs tel que l'éthylène.

Enfin, une nette différence est observable entre les concentrations moyennes des composés légers des sites urbains européens et celles des sites de Séoul et d'Ulsan. Cette différence est particulièrement sensible pour l'éthane, l'éthylène, le propane et l'iso-pentane. L'éthane et l'iso-pentane présentent de faibles teneurs pour le site d'Ulsan et de Séoul alors que la concentration en propane mesurée sur ces sites est 3,7 fois plus forte que celle mesurée, par exemple, sur le site de Marseille. De telles concentrations sont difficiles de prime abord à expliquer. Cependant, nous pouvons faire quelques hypothèses. La faible concentration en iso-pentane pourrait être due par exemple à une composition de carburant différente sur le continent asiatique. Quant aux concentrations paradoxales de l'éthane et du propane (ces deux composés étant généralement corrélés), elles pourraient être dues à l'utilisation moindre dans les villes sud-coréennes du gaz de ville (gaz naturel) au profit du GPL dont le profil montre une prépondérance du propane.

## 4. Description du comportement spatio-temporel des composés mesurés sur les sites de Marseille, Paris, Strasbourg et Grenoble

### 4.1. Evolution temporelle des teneurs

Pour cette étude, dans un premier temps, nous avons décidé d'étudier le comportement temporel de l'ensemble des composés des quatre sites de mesures de COV à travers :

- l'évolution saisonnière des pourcentages de chaque famille de composés (alcènes, alcanes et aromatiques)
- l'évolution journalière et saisonnière de chaque composé

#### 4.1.1. Evolution saisonnière de la part relative des différentes familles de composés

Dans un premier temps, la répartition des teneurs par famille de composés en hiver (décembre-février) et en été (juin-août) a été étudiée. Le nombre de composés mesurés sur le site de Marseille étant plus important que sur les trois autres sites, nous avons décidé de travailler sur une liste commune de 31 COV mesurés sur l'ensemble des sites. La répartition a été déterminée à partir des médianes des composés (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) ; les résultats sont présentés sur la figure IV.3.

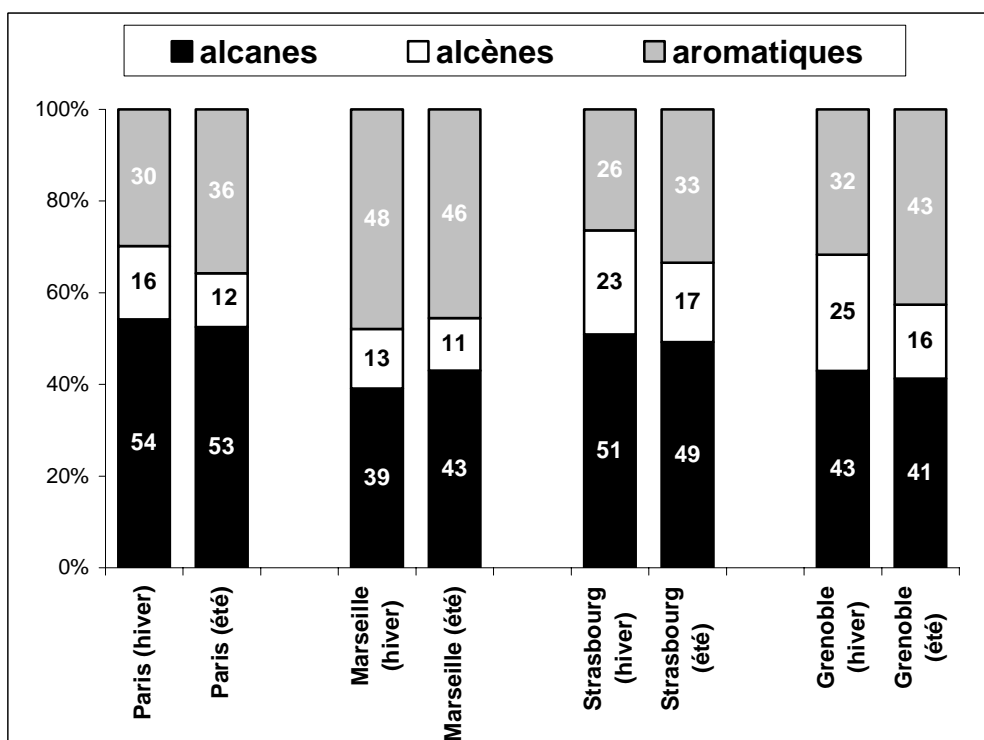


Figure IV.3 : Répartition saisonnière des différentes familles de composés



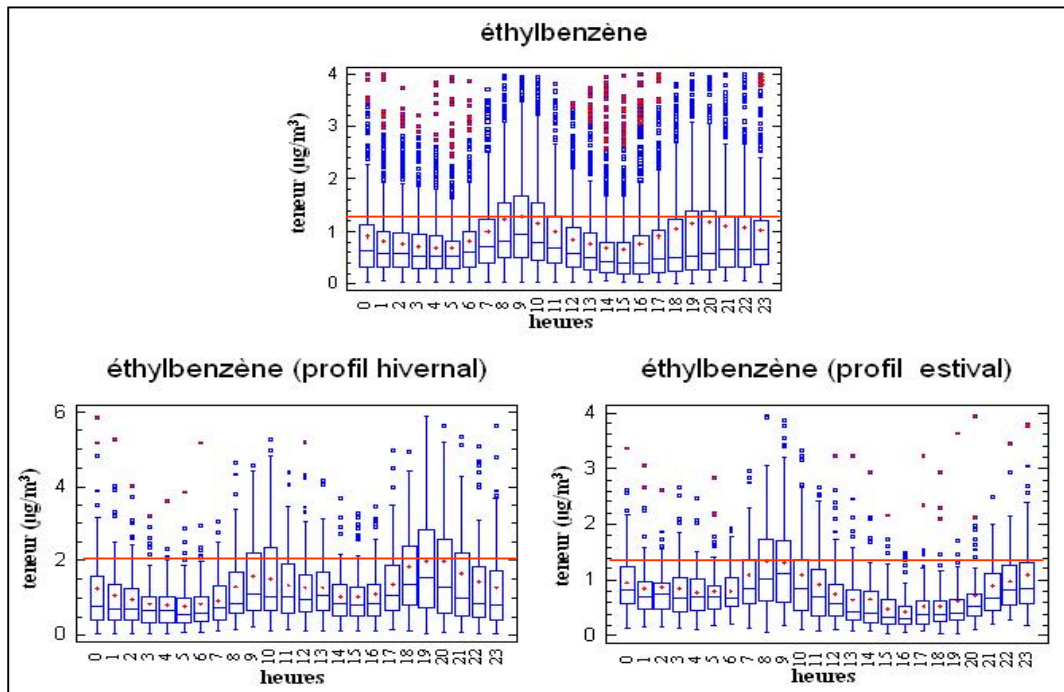
D'après la figure IV.3, la répartition par famille de composés est spécifique de chaque site de mesure. Le site de Marseille est celui qui est le moins affecté par la saisonnalité. Les composés aromatiques avec 48 et 46% selon la saison et les alcanes avec 39 ou 43% sont les composés largement majoritaires. Une proportion aussi importante des composés aromatiques est caractéristique d'un site sous l'influence majoritaire du trafic automobile (45% des émissions de la source échappement automobile sont dus aux composés aromatiques ; Badol, 2005) et de l'utilisation massive de solvants (Passant, 2002). Le site de Paris semble, lui aussi, peu influencé par la saisonnalité. La diminution du pourcentage des alcènes et des alcanes au profit des aromatiques lors du passage des mois d'hiver aux mois d'été peut s'expliquer en partie par la diminution des sources liées au chauffage domestique sur la même période. Enfin, bien que n'ayant pas la même répartition par famille de composés, les sites de Grenoble et de Strasbourg évoluent de manière sensiblement identique. Le passage des mois d'hiver aux mois d'été s'accompagne d'une nette diminution de l'apport des alcènes aux teneurs ambiantes et d'une augmentation correspondante de l'apport des composés aromatiques, la part des alcanes restant, quant à elle, stable. La diminution de la part des alcènes et de l'acétylène est de 6% sur Strasbourg et atteint 9% sur Grenoble. Ces composés sont particulièrement caractéristiques des sources liées aux phénomènes de combustion (profil GENEMIS). La variabilité saisonnière de ces sources et en particulier de la source chauffage domestique pourrait donc être à l'origine de cette diminution. En effet, le chauffage urbain est presque exclusivement utilisé l'hiver expliquant ainsi les différences relevées diminution relevée. Pour le site de Marseille, la part importante des combustions automobiles, la latitude et le phénomène d'îlot de chaleur urbain pourraient expliquer le peu d'influence de la saisonnalité dans la part de chaque famille de composés.

#### **4.1.2. L'évolution temporelle individuelle des teneurs en composés**

##### **4.1.2.1. Evolution générale : évolution dominée par les sources liées au trafic automobile**

Quel que soit le site, la grande majorité des composés présente un profil proche doté d'une « double vague » avec un fort accroissement des valeurs entre 8 et 10h du matin puis une décroissance au cours de la journée avec de nouveau une augmentation, moins importante que la première, en fin de journée entre 17h-20h (cf. figure IV.4, l'éthylbenzène mesuré à Strasbourg). Ceci est spécifique de l'activité anthropique et en particulier du trafic urbain. Les

maxima enregistrés correspondent aux pointes enregistrées par les comptages automobiles réalisés en milieu urbain.

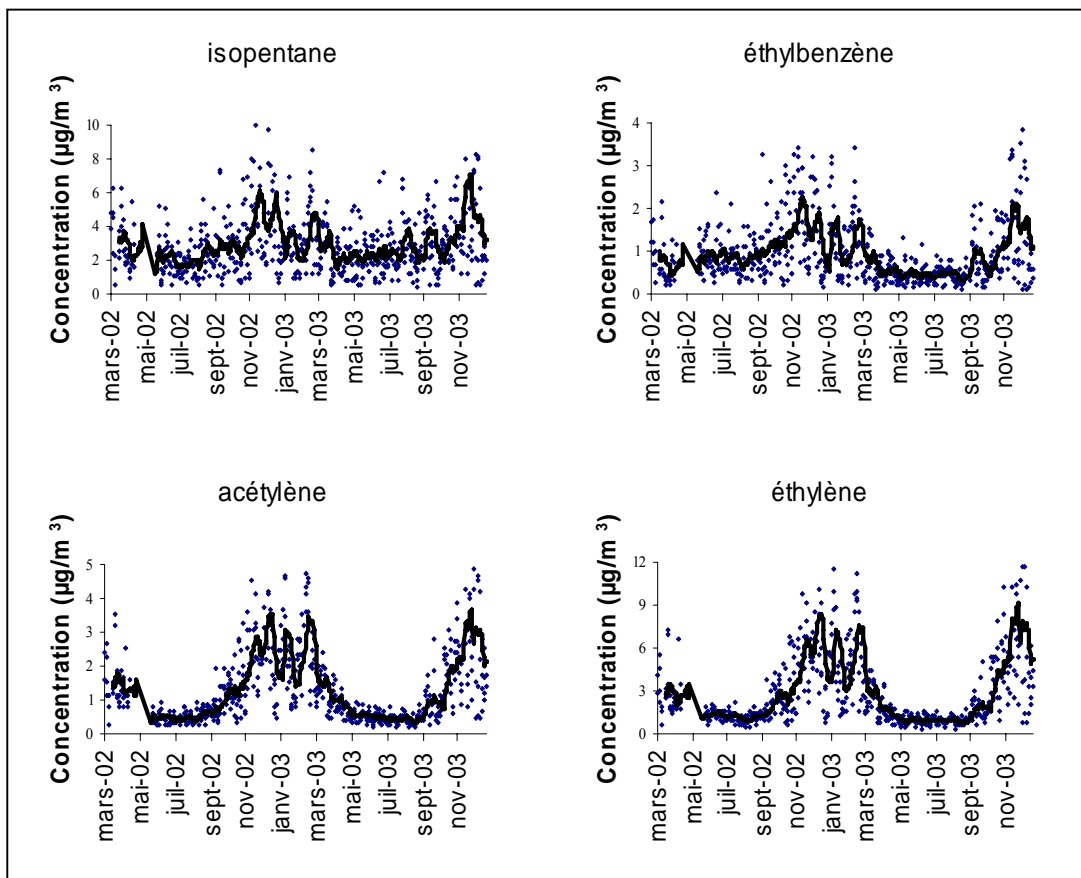


**Figure IV.4 : Evolution journalière type (globale, estivale et hivernale) d'un composé issu majoritairement d'une source liée au trafic automobile (exemple de l'éthylbenzène mesuré à Strasbourg)**

Des observations similaires ont été décrites par Klemp et al. (2002), Borbon et al. (2002) ou Field et al. (1994). De plus, les profils estivaux et hivernaux montrent une substantielle différence pour la deuxième vague. Ainsi, en plus de l'évolution temporelle des sources, les conditions de dispersion peuvent avoir un rôle important sur les concentrations mesurées. La différence saisonnière observée peut être expliquée par une faible hauteur de couche de mélange (hauteur nocturne) pour la fin d'après midi en hiver augmentant les concentrations et une importante hauteur de couche de mélange (hauteur diurne) pour la fin d'après midi en été diminuant les concentrations grâce à un plus important effet de dilution (Seinfeld et Pandis, 1997). Cette explication n'est correcte qu'en considérant une relative stabilité des émissions.

L'évolution saisonnière des composés dont l'évolution est dominée par les sources liées au trafic automobile est marquée par des teneurs plus fortes l'hiver que l'été dues à une activité hivernale accrue mais aussi à une hauteur de couche de mélange environ 2,5 fois moins importante l'hiver (Seinfeld et Pandis, 1997). Ce résultat a déjà été décrit dans d'autres études

(Batterman et al., 2002 ; Borbon et al., 2002). Les composés légers sont plus sensibles à ce phénomène avec une variation saisonnière bien plus marquée que pour les composés lourds à cause, de la conjonction de deux phénomènes : la variation saisonnière de la hauteur de couche de mélange et l'augmentation des émissions en période hivernale dues notamment aux combustions relatives au chauffage (cf. figure IV.5). En outre, la dispersion des teneurs moyennes journalières en période estivale est moins importante pour les composés légers.



**Figure IV.5 : Comparaison de l'évolution saisonnière de composés lourds et légers (exemple de quatre composés sur le site de Strasbourg)**

Certains composés tel que l'isopentane semblent issus d'une autre source dérivée du trafic automobile : l'évaporation d'essence. En effet, l'étude de la figure IV.5 montre que les concentrations hivernales de l'isopentane sont relativement erratiques comparées aux concentrations estivales par rapport à un composé tel que l'éthylbenzène. L'explication probable vient d'une augmentation estivale de l'évaporation due à des températures plus élevées. Cette hypothèse est confirmée par une évolution plus erratique pour les

concentrations estivales de l'isopentane et par une augmentation plus sensible en août 2003, période pour laquelle il y a eu une canicule en France.

Bien évidemment, tous les composés ne possèdent pas les variations temporelles décrites précédemment. Certains, ayant une source secondaire ou une source principale n'étant pas le trafic automobile, présentent des profils sensiblement différents. C'est le cas des composés issus majoritairement de sources telles que le chauffage ou les activités industrielles se trouvant à proximité des sites récepteurs.

#### **4.1.2.2. Evolution dominée par les sources surfaciques**

Les sources surfaciques sont des sources constituées de multiples micro-sources de telle sorte qu'il n'est pas possible de les dénombrer indépendamment. Ainsi, ces sources sont considérées comme étant uniformes sur une aire d'étude donnée. Pour illustrer les évolutions liées à ces sources surfaciques, nous avons suivi l'évolution temporelle de l'éthane et du propane (cf. figure IV.6). Ces deux composés proviennent généralement des fuites de gaz naturel (Na et al., 2004 ; Field et al., 1994), ou sont associés aux sources lointaines (Hellén et al., 2006 ; Buzcu et Fraser, 2005). En effet, ayant de long temps de vie, l'éthane et le propane tendent à s'accumuler dans l'atmosphère et peuvent causer une surestimation des émissions liées au gaz naturel.

L'éthane présente, quel que soit le site, un profil stable avec des valeurs sensiblement plus fortes la nuit qu'au cours de la journée. Ces profils journaliers pourraient être dus à la conjonction de deux phénomènes : la variation de la hauteur de la couche de mélange et la variation journalière de la consommation du gaz de ville (diminution du chauffage dans la journée). En effet, si les sources principales de ces composés sont les fuites diffuses du gaz de ville, alors la hauteur de mélange plus basse et plus stable la nuit conduira à un tel profil. De même, si la source principale de ces composés est le chauffage urbain, alors les teneurs seront plus faibles dans la journée quand la température sera plus élevée (phénomène hivernal).

Le cas du propane est sensiblement différent. En effet, les teneurs mesurés sur les sites de Marseille, de Paris et de Strasbourg présentent un profil avec une hausse des teneurs aux alentours de 9-10h laissant penser que ce composé est aussi soumis à influence d'une source qui pourrait être le trafic automobile.

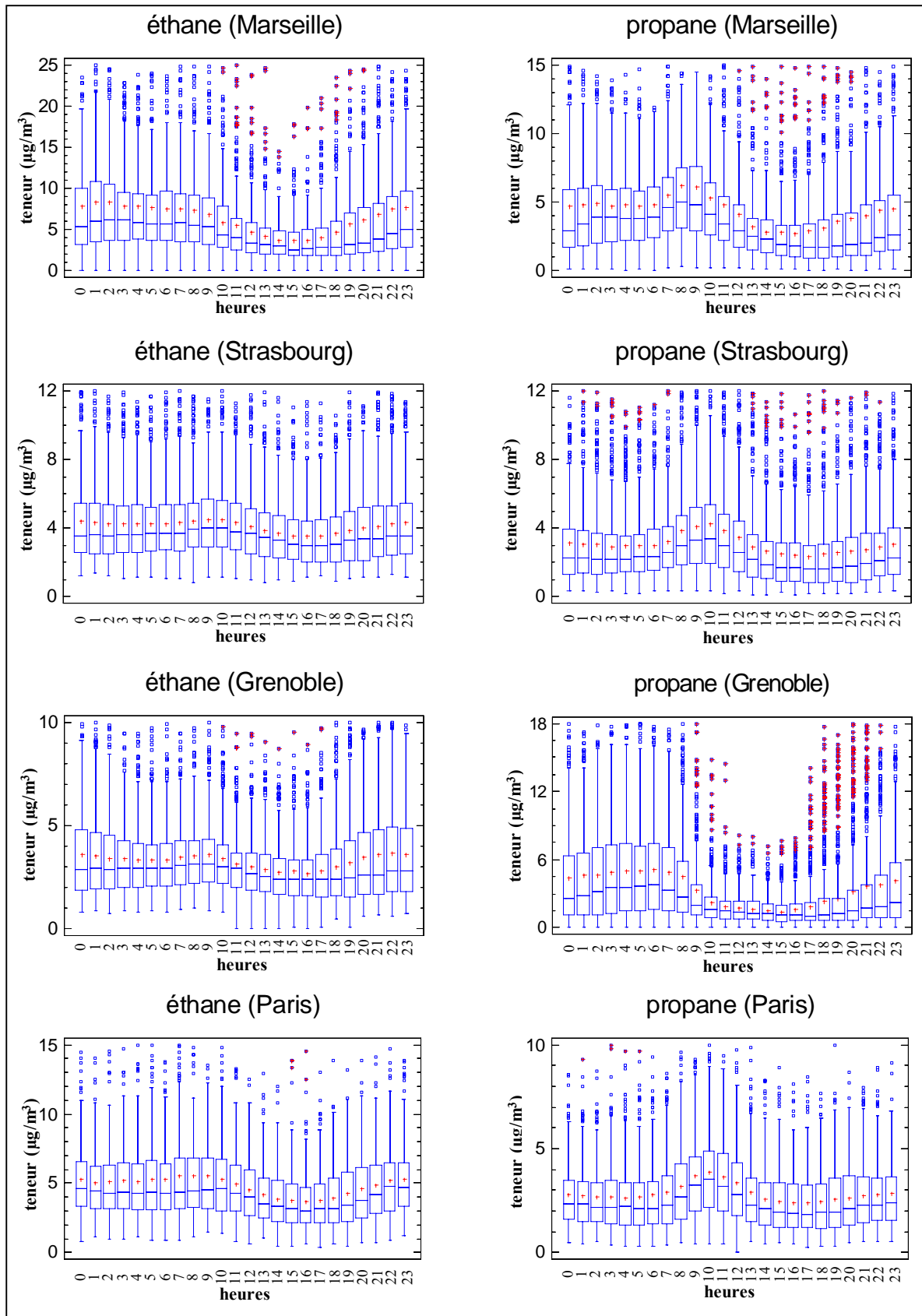


Figure IV.6 : Evolution journalière type des deux principaux composés issus des fuites de gaz naturel

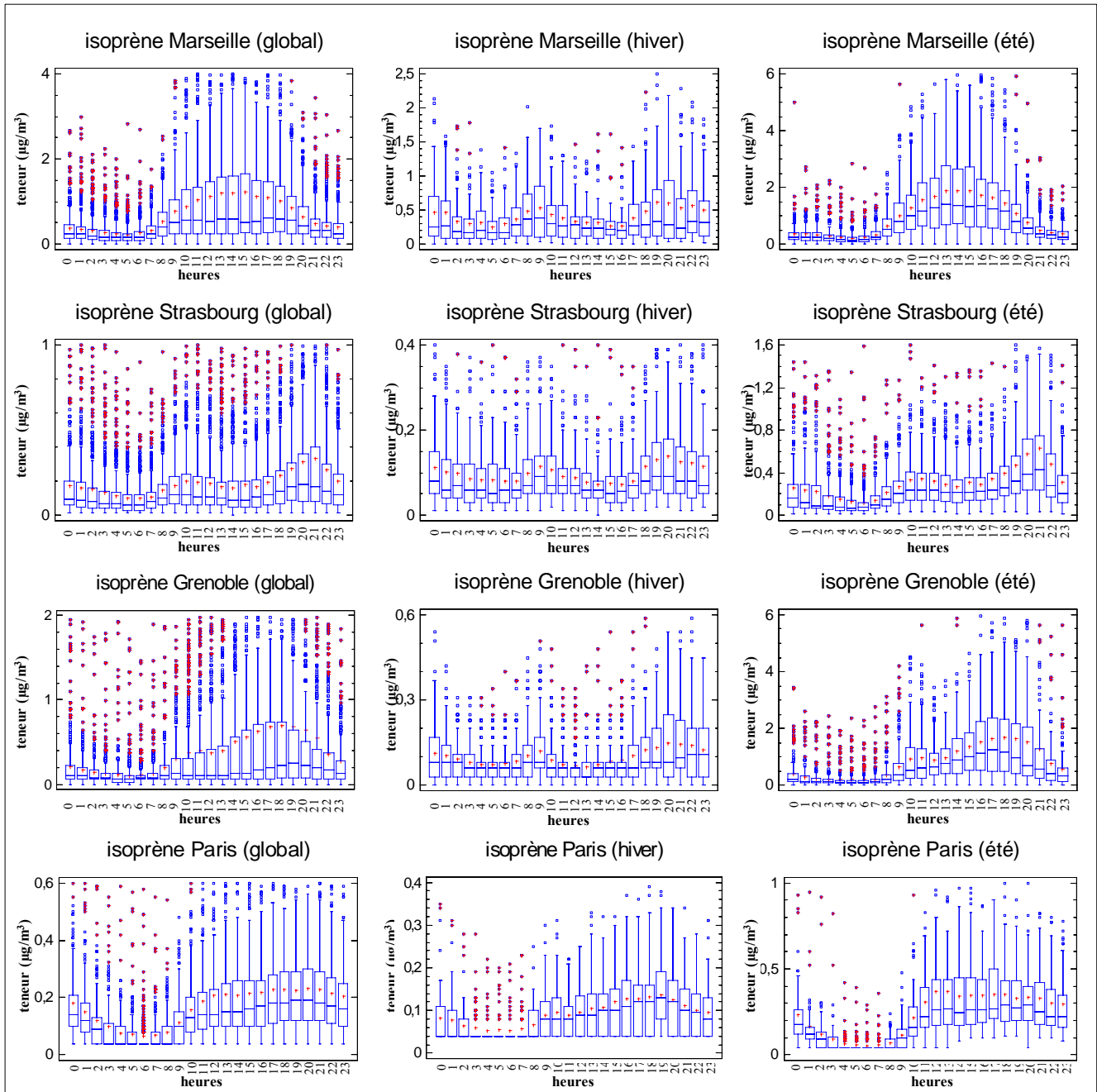
A contrario, le propane mesuré sur le site de Grenoble présente le même profil que l'éthane (même si celui-ci est beaucoup plus accentué) caractéristique des sources surfaciques et d'une hauteur de mélange plus basse et plus stable la nuit. Ainsi le propane mesuré sur le site de Grenoble est relativement moins influencé par le trafic urbain et il existe probablement une ou plusieurs sources additionnelles pour ce composé (le GPL domestique par exemple).

#### **4.1.2.3. Evolution dominée par les sources biotiques**

Parmi les composés mesurés sur les quatre sites, l'isoprène est le seul à posséder une source biotique. En effet, les végétaux produisent ce composé lorsque l'ensoleillement est fort, la température est élevée (Guenther et al., 1993 ; Rasmussen et Khalil, 1988) et lors des périodes végétatives pour les feuillus. Ainsi, l'évolution journalière et les quantités émises sont caractéristiques de l'exposition du site, de la latitude et de la quantité et de la proximité de la flore environnante. Contrairement à ce qui aurait pu être envisagé, les quatre représentations de l'évolution des teneurs en l'isoprène ne sont pas identiques (cf. figure IV.7).

Si le résultat global pour Marseille, Paris et Grenoble est bien celui attendu : augmentation des teneurs avec la présence des fortes teneurs en journée quand la luminosité est maximale, l'évolution des teneurs sur le site de Strasbourg est caractérisée par de faibles valeurs et un profil caractérisé par une double vague. Cela signifie que les teneurs seraient donc issues très majoritairement de l'activité anthropique et non pas de l'activité biotique. L'isoprène est un composé qu'il est possible de retrouver en petite quantité (inférieure à 1%) dans les émissions dues à l'échappement automobile (Borbon, 2001 ; Duffy et al. 1999). Ainsi en l'absence de sources importantes d'origine biotiques (arbre et végétations diverses), l'évolution journalière de ce composé sera soumise à l'évolution des émissions dues au trafic automobile. De plus, à végétation égale, une concentration différente en isoprène sera émise si les conditions de température et d'ensoleillement sont différentes. Ainsi, le fait que le site de Strasbourg soit au nord peut expliquer pourquoi l'ensoleillement (et donc les émissions biotiques) est moins important notamment vis à vis de Marseille. Une autre explication est possible. En effet, la végétation autour du site de Strasbourg est peu dense et partiellement constituée de conifères qui émettent plus de monoterpènes que d'isoprène (Owen et al., 1997). Afin de voir si l'origine biotique des teneurs de l'isoprène pouvait néanmoins être mise en évidence sur le site de Strasbourg, une étude avec discrimination des teneurs estivales et hivernales a été

réalisée. A titre comparatif, le même travail a été effectué avec les données de l'isoprène mesuré à Marseille, Paris et Grenoble.



**Figure IV.7 : Comparaison de l'évolution journalière des teneurs en isoprène sur les quatre sites de mesure**

Pour les quatre sites, les profils estivaux sont quasi-identiques aux profils globaux. Ceci nous montre la prépondérance des teneurs estivales dans les profils de variations journalières. A l'opposé, les représentations graphiques de l'évolution journalière en période hivernale de l'isoprène sur les sites de mesure de Marseille, Strasbourg et Grenoble présentent un profil

identique : le profil à "double vague". Ainsi, avec une durée d'ensoleillement plus courte et une température plus basse, l'influence des sources biotiques décline au profit des sources anthropiques. Par conséquent, sur le site de Strasbourg, les représentations graphiques de l'évolution journalière estivale et hivernale de l'isoprène sont quasi-identiques à celles de l'évolution journalière globale et nous pouvons ainsi conclure à la large prédominance des sources liées au trafic automobile dans les teneurs en isoprène. Inversement, pour Paris la localisation du site, dans un parc, produit des profils estivaux et hivernaux identiques montrant la large prédominance des sources biotiques dans les teneurs en isoprène quelle que soit la saison.

#### **4.1.2.4. Evolution régie par les sources industrielles**

L'influence des sources industrielles peut être très variable d'un site à un autre et selon la proximité de la source. Pour illustrer ceci, le comportement de quelques composés décrivant un profil singulier a été étudié. Le site de Paris n'ayant pas de tels composés aucune description ne portera sur ce site.

##### □ Le toluène et le 1,3-butadiène mesuré sur le site Strasbourg

Le toluène présente un profil journalier avec une double vague caractéristique des composés dont l'origine est principalement associée au trafic automobile et en particulier à l'échappement. Cependant les teneurs nocturnes sont marquées par des moyennes se trouvant au-delà de l'espace interquartile (cf. figure IV.8). Ceci peut être expliqué par la conjonction de trois phénomènes :

- la présence d'une source ponctuelle dont les émissions peuvent être dirigées, sous des conditions spécifiques de dispersion, vers le site récepteur
- une diminution de la hauteur de couche de mélange durant la nuit qui a pour conséquence une augmentation des concentrations
- la diminution de la source relative au trafic urbain durant la nuit qui induit une part relative plus importante des sources industrielles.

Les imprimeries sont reconnues pour émettre un tel composé (Passant, 2002 ; Vega et al., 2000 ; Scheff et al., 1993) et deux industries de ce type sont présentes à l'Est et au Sud du site de mesure. Sur l'ensemble de la période de mesure, les données météorologiques (en terme de direction de vent) montre que 21% des valeurs viennent de la direction sud la nuit (1-7h) alors



que seulement 10% des valeurs viennent de cette direction durant la journée (12-18h). De plus, dans la journée les concentrations sont toujours dans l'espace interquartile. Par conséquent, il semble que les émissions relatives à l'activité de l'imprimerie se trouvant au sud du site de mesure soit largement à l'origine des concentrations en toluène. La rose des vents de ce composé pourra nous permettre de confirmer ou d'infirmer cette hypothèse

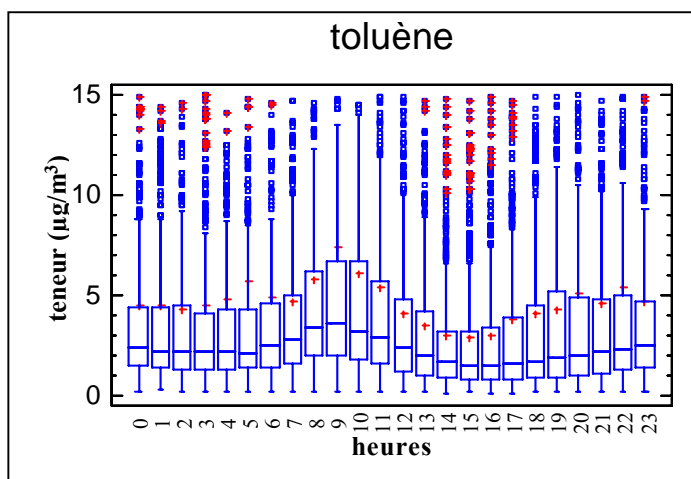


Figure IV.8 : Evolution journalière des teneurs en toluène du site de Strasbourg

Le profil journalier du 1,3-butadiène montre une "double vague" avec une majorité de faibles teneurs (voir médiane) accompagnées de très fortes valeurs au cours de la nuit (cf. figure IV.9). Ainsi les moyennes horaires nocturnes sont hors de l'espace interquartile.

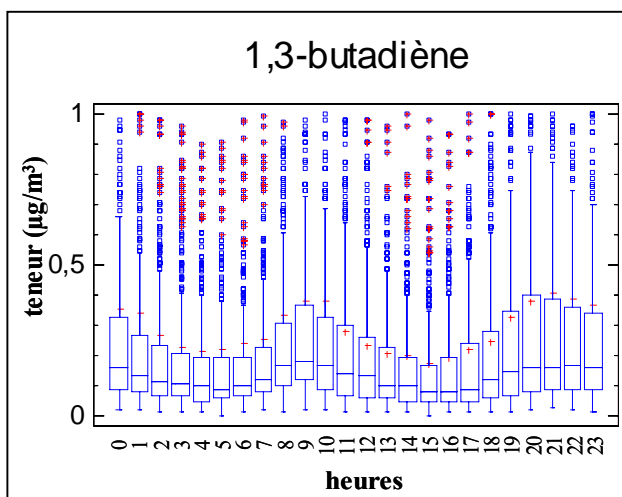
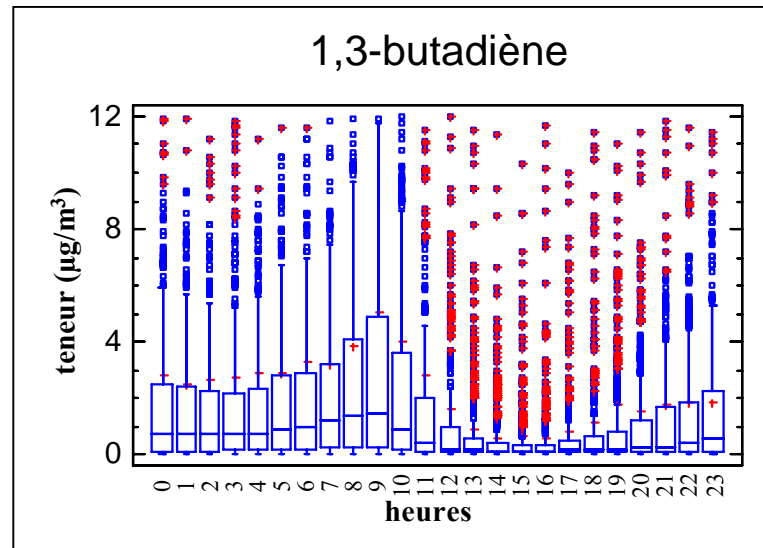


Figure IV.9 : Evolution journalière des teneurs en 1,3-butadiène du site de Strasbourg

Il est a priori difficile d'attribuer une source (qui doit être ponctuelle ou éloignée) à ce composé car il est très certainement issu d'une source nocturne ou d'une source dont le panache est ramené pendant la nuit (régime de vent nocturne). L'étude ultérieure des roses de vents nous permettra de localiser la ou les sources à l'origine de ce phénomène.

□ Le 1,3-butadiène mesuré sur le site de Grenoble

Ce composé présente un profil marqué, d'une part par de très fortes teneurs nocturnes ( $2,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne entre 1h et 7h et jusqu'à une valeur horaire de  $204 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) et des valeurs diurnes plus faibles ( $0,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$  en moyenne entre 12h et 18h), et d'autre part par des moyennes se trouvant au-delà de l'espace interquartile quelle que soit la tranche horaire (cf. figure IV.10).



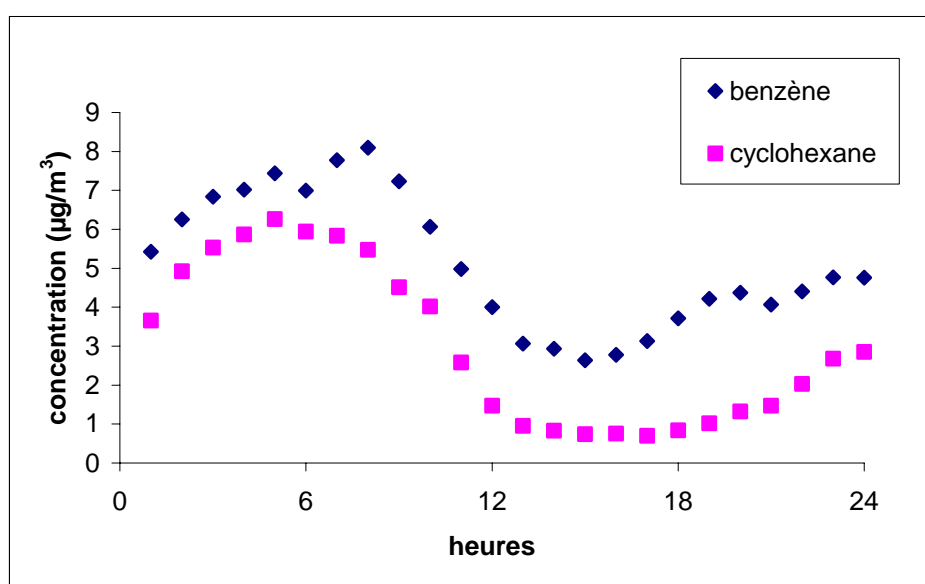
**Figure IV.10 : Evolution journalière des teneurs en 1,3-butadiène du site de Grenoble**

Une source nocturne ou une source dont le panache est ramené essentiellement pendant la nuit par vent favorable pourrait être à l'origine des teneurs enregistrées. Sachant que l'usine de polychloroprène est reconnue pour émettre ce composé, il apparaît que les émissions liées à l'activité industrielle de cette société soient largement à l'origine des concentrations mesurées. L'étude ultérieure des roses de pollution nous permettra d'étayer cette hypothèse.

□ Le benzène et le cyclohexane mesurés sur le site de Marseille

Ces deux composés présentent un profil horaire identique : de très fortes teneurs nocturnes et des valeurs diurnes plus faibles (cf. figure IV.11). Ceci est très singulier car, pour un site

urbain, le benzène possède généralement un profil ressemblant à la plupart des composés : un profil à double vague (Borbon, 2002). Pour ces deux composés, l'hypothèse d'une source additionnelle émettant principalement la nuit ou dont le panache est ramené pendant la nuit vers le site récepteur peut être avancée. L'inventaire du chapitre III nous a permis de mettre en évidence la présence d'une usine d'acide aminé. Cette industrie utilisant dans ses procédés de fortes quantités de benzène (émissions évaluées à 71 kt en 2002, selon la DRIRE PACA, [www.paca.drire.gouv.fr](http://www.paca.drire.gouv.fr)), il est possible, lorsque le vent souffle dans une direction entraînant les émissions liées à cette source vers le site récepteur, qu'une partie des émissions de cette usine soit à l'origine des concentrations mesurées. L'étude ultérieure des roses de pollution nous permettra d'infirmer ou d'affirmer cette hypothèse. Lors de l'examen approfondi de la figure IV.11, il est possible de constater une légère augmentation des teneurs vers 8h et 20h pour le benzène qu'il n'est pas possible de voir pour les teneurs du cyclohexane. Ainsi, une part des teneurs du benzène peut être imputée aux sources liées au trafic automobile alors que pour le cyclohexane la seule source industrielle serait principalement à l'origine des teneurs mesurées au site récepteur.



**Figure IV.11 : Variation des concentrations horaires en benzène et en cyclohexane sur le site de Marseille au cours de la journée**

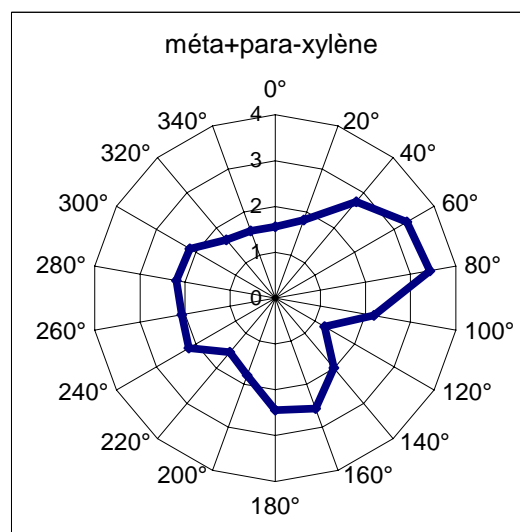
#### **4.2. Evolution spatiale des teneurs**

Le suivi de l'évolution géographique sera réalisé au travers de l'établissement des roses de pollution. Cette représentation géométrique nous permettra de qualifier chacun des sites en

terme de nombre de sources mais aussi nous servira à définir dans certains cas de manière précise les diverses sources à l'origine des teneurs mesurées pour un composé. En effet, la confrontation des observations menées au travers des roses de pollution avec les inventaires des différentes sources réalisés au chapitre III et les analyses précédentes permettront d'attribuer à certains composés des sources précises. Les roses de pollution seront divisées en secteur de  $10^\circ$  pour Marseille et Paris et de  $20^\circ$  pour Grenoble et Strasbourg. Cette méthodologie différente a été choisie pour pouvoir caractériser avec plus d'exactitude les éventuelles sources présentes au sein du tissu urbain plus dense de Marseille et de Paris. Les profils géographiques des concentrations ont été tracés pour l'ensemble des composés des quatre sites de mesure mais seuls quelques profils permettant d'illustrer l'ensemble des comportements seront présentés.

#### 4.2.1. Site de Grenoble

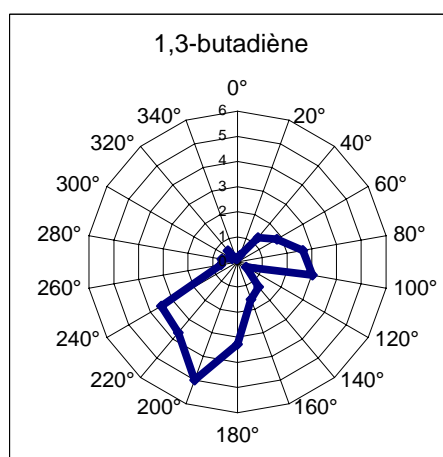
Pour ce site de mesure, les profils des roses de pollution sont très voisins pour tous les composés (cf. figure IV.12). Les concentrations maximales sont observées pour la direction Est. Cette direction correspond à la localisation de la départementale 64 dans le village de Champagnier ainsi qu'à une partie résidentielle de ce même village (cf. chapitre III). Il apparaît donc probable que la majorité des émissions de COV puissent leur être associées. Cependant parmi les 31 composés mesurés, 4 présentent des profils géographiques sensiblement différents : le 1,3-butadiène, l'heptane, l'octane et l'ortho-xylène.



**Figure IV.12 : Empreinte type des roses de pollution du site de Grenoble (concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

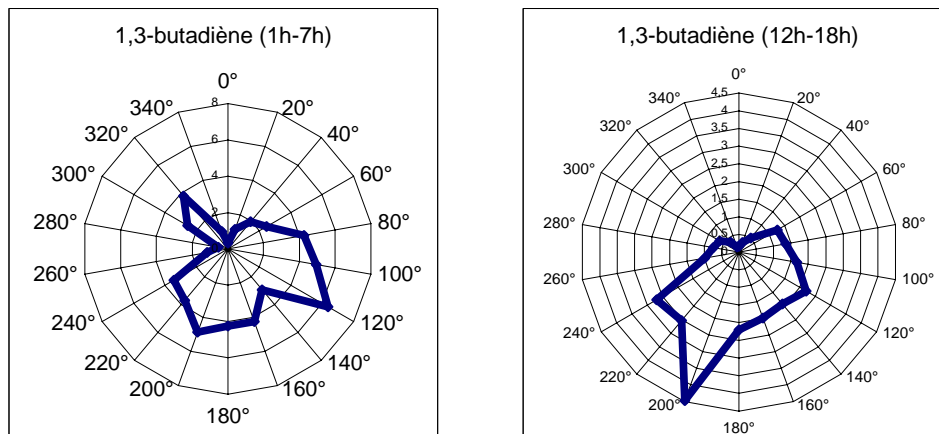
#### □ Le 1,3-butadiène

Pour ce composé, les concentrations sont maximales pour l'ensemble du secteur sud de la rose des vents (cf. figure IV.13). Ce composé étant relativement peu présent (pourcentage massique inférieur à 1%) dans les profils associés aux principales sources (échappements automobiles, combustion, stockage et distribution d'hydrocarbures, ...) et les concentrations moyennes mesurées étant assez élevées, cela signifie que le site est sous l'influence d'un panache étendu dans lequel le 1,3-butadiène est très majoritairement présent. Sachant que la société de polychloroprène se trouve dans le secteur Sud et qu'elle est reconnue pour émettre ce composé (voir fiche sur le site Internet du SPIRAL, [www.lyon-spiral.org](http://www.lyon-spiral.org)), il apparaît que les émissions liées à l'activité industrielle de cette société sont largement à l'origine des concentrations mesurées.



**Figure IV.13 : Rose de pollution du 1,3-butadiène mesuré sur le site de Grenoble (concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

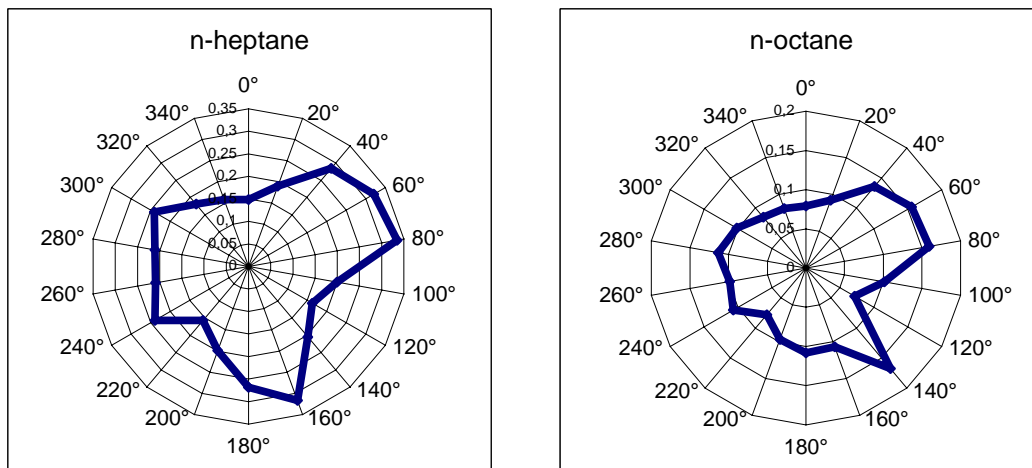
Pour confirmer la thèse émise précédemment selon laquelle une source nocturne ou une source dont le panache est ramené essentiellement pendant la nuit par vent favorable pourrait être à l'origine des teneurs enregistrées, la rose de pollution a été discriminée en 2 roses : une rose établie à partir des données nocturnes et une autre établie à partir des données diurnes (cf. figure IV.14). Pour cela, deux plages horaires de 6 heures ont été choisies en fonction des résultats précédents et de la figure IV.13. D'après la figure IV.14, il est possible de constater que les valeurs diurnes sont très largement influencées par les émissions de l'usine de polychloroprène. Par contre, les valeurs nocturnes (plus importantes en termes de concentrations) sont à la fois dues à cette usine mais aussi à une autre source située direction Sud-Sud-Est dont nous ne pouvons pas préciser la nature.



**Figure IV.14 : Discrimination des valeurs nocturnes et diurnes pour le 1,3-butadiène mesuré sur le site de Grenoble (concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

□ L'heptane et l'octane

Ces deux composés possèdent une rose de pollution très voisine. Le maximum des teneurs est obtenu pour une direction de vent Sud-Sud-Est ; c'est à dire en direction du site industriel de Jarrie. Ces deux composés sont des alcanes linéaires, famille de composés généralement associés aux coupes pétrolières. Ces usines ne rejetant pas à priori ce genre de composés, il est difficile d'attribuer à une activité précise l'origine de ces teneurs.

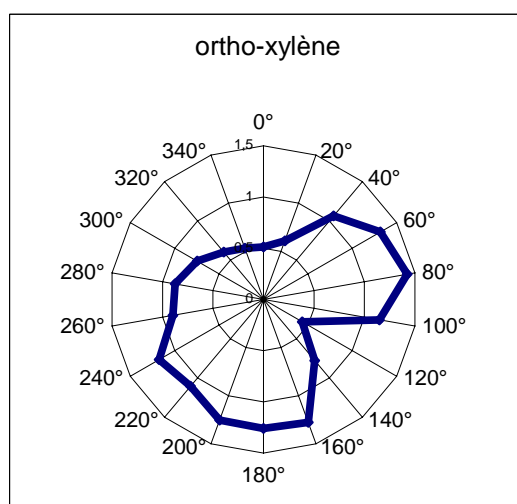


**Figure IV.15 : Rose de pollution de l'heptane et de l'octane mesurés sur le site de Grenoble (concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

□ L'ortho-xylène

L'ortho-xylène possède un profil caractérisé comme la somme du profil "type" de l'ensemble des composés et du profil du 1,3-butadiène. Compte tenu des sources potentielles se trouvant

à proximité du site de mesure et du profil "type" que présente l'éthylbenzène, composé auquel il est habituellement fortement corrélé, aucune explication ne peut être, de prime abord, fournie. Compte tenu des émissions de l'usine de polychloroprène (cf. chapitre III), une partie de la réponse pourrait résider dans le fait qu'il existe une coélution entre l'ortho-xylène et un composé chloré (le 1,1,2,2-tétrachloroéthane ou un dichlorobutène).

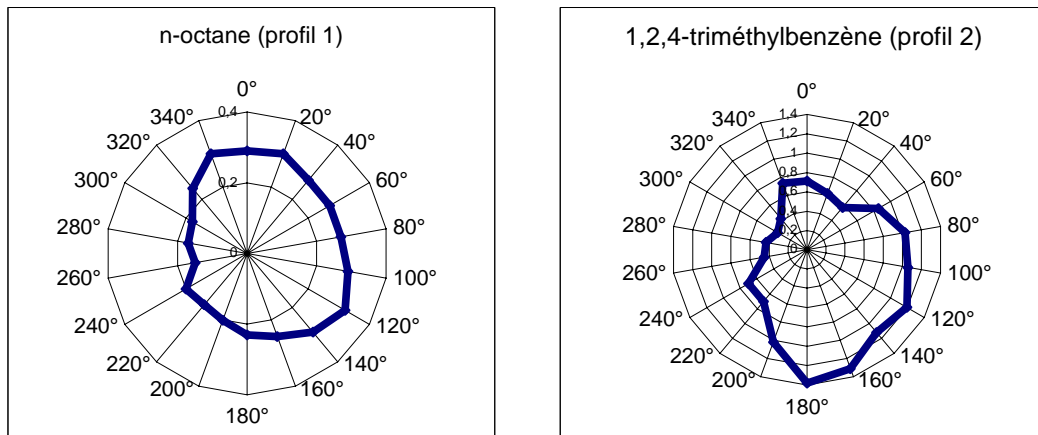


**Figure IV.16 : Rose de pollution de l'ortho-xylène mesuré sur le site de Grenoble (concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

#### **4.2.2. Site de Strasbourg**

Comme pour le site de Marseille, les profils des roses de pollution de l'ensemble des composés présentent une assez grande diversité. Peu de profils possèdent une représentation marquée susceptible d'être expliquée et beaucoup de composés possèdent un des deux profils type présents ci-dessous (cf. figure IV.17).

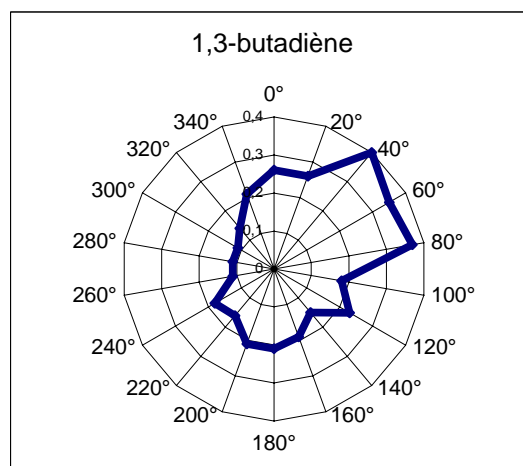
De manière générale, les composés de la famille des alcanes présenteront le profil 1 tandis que les aromatiques et les alcènes présenteront le profil 2. Pour la suite, nous avons choisi d'étudier deux composés ayant une rose de pollution particulière.



**Figure IV.17 : Ensemble des profils type des roses de pollution de Strasbourg (concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

□ Le 1,3-butadiène

Pour ce composé, les concentrations sont maximales pour la direction Nord-Est de la rose de concentration (cf. figure IV.18). Son profil journalier avait montré de très faibles teneurs accompagnées de très fortes valeurs au cours de la nuit. Il en avait été conclu que ce composé était certainement issu d'une source nocturne ou d'une source dont le panache est ramené pendant la nuit vers le site récepteur. Or, la rose des vents de ce composé pointe en direction de l'usine de caoutchouc dont les émissions en 1,3-butadiène sont estimées à 10t/an (DRIRE Alsace). Il apparaît alors que les émissions liées à l'activité industrielle de cette usine soient en partie à l'origine des teneurs mesurées.

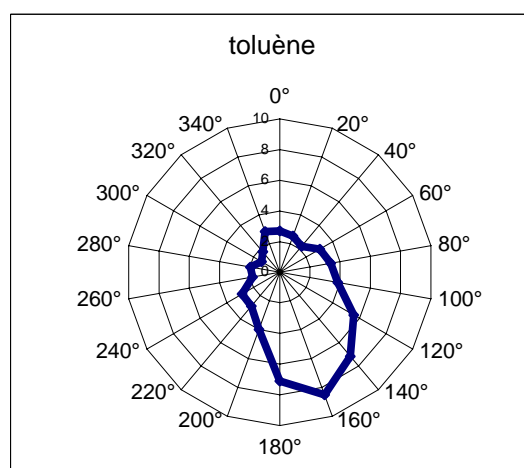


**Figure IV.18 : Rose de pollution du 1,3-butadiène mesuré sur le site de Strasbourg (concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**



□ Le toluène

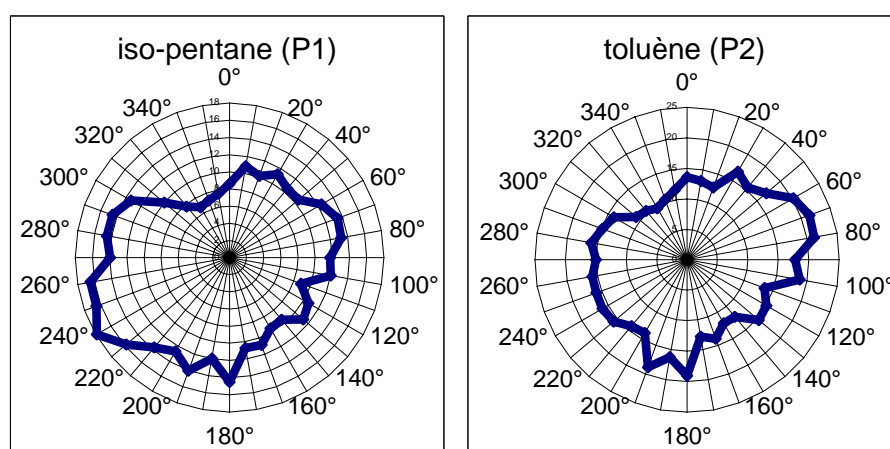
La rose de concentration pointe en direction du Sud (cf. figure IV.19), direction où se trouve une imprimerie. Les imprimeries étant reconnues pour émettre un tel composé, il est dès lors possible d'affirmer une nouvelle fois que les émissions liées à l'activité industrielle de cette imprimerie sont en partie à l'origine des concentrations mesurées.



**Figure IV.19 : Rose de pollution du toluène mesuré sur le site de Strasbourg (concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

#### 4.2.3. Site de Marseille

Les 53 COVNM mesurés sur le site du Prado, présentent, compte tenu du tissu urbain dense et varié en terme de diversité de sources, tout un ensemble de profils de roses de pollution. Il se dégage cependant deux profils type (cf. figure IV.20) et plusieurs profils singuliers.

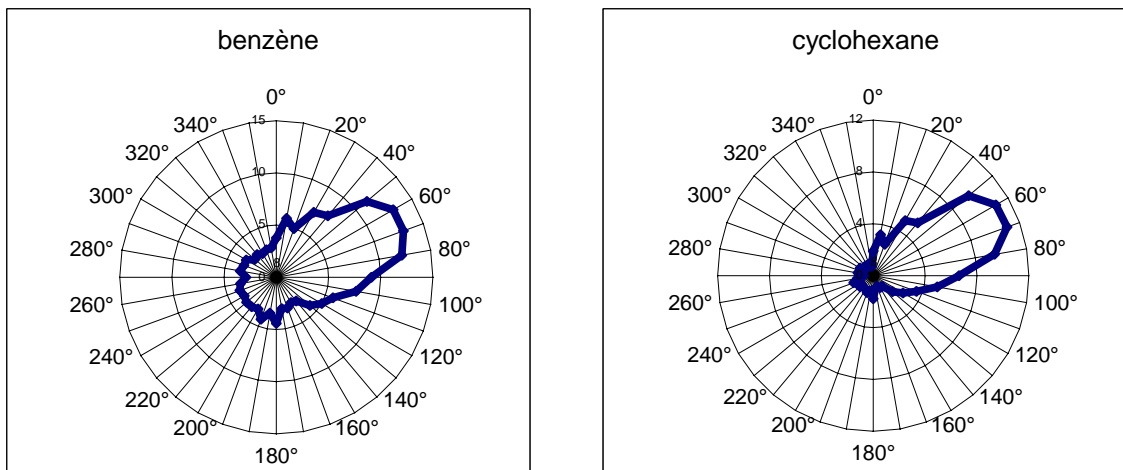


**Figure IV.20 : Ensemble des profils type des roses de pollution de Marseille (concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

Globalement, les alcanes et les alcènes présentent le profil 1 et les aromatiques le profil 2. Par la suite, nous avons choisi d'étudier des profils des composés déjà mis en évidence lors de l'étude des variations temporelles des teneurs et aux composés susceptibles d'être issus d'une source autre que le trafic automobile.

#### □ Le benzène et le cyclohexane

Les roses de pollution de ces deux composés indiquent clairement une direction de vent Nord-Est pour laquelle les teneurs les plus élevées sont mesurées (cf. figure IV.21). Dans cette direction se trouve la vallée de l'Huveaune où se situe l'usine d'acide aminé dont les process utilisent notamment le benzène (émission évaluée à 71 kt en 2002, selon la DRIRE PACA, [www.paca.drire.gouv.fr](http://www.paca.drire.gouv.fr)). Lors de l'étude de la variation temporelle du benzène et du cyclohexane, il avait été mis en évidence que les fortes teneurs pour ces composés étaient mesurées en majorité la nuit. Or, comme nous l'avons précisé dans le chapitre III, sur la ville de Marseille, certaines nuits, une brise de terre souffle d'Est en Ouest. Ainsi les émissions de l'usine seraient transportées par la brise de terre, la nuit, le long du couloir de l'Huveaune jusqu'au site de mesure.

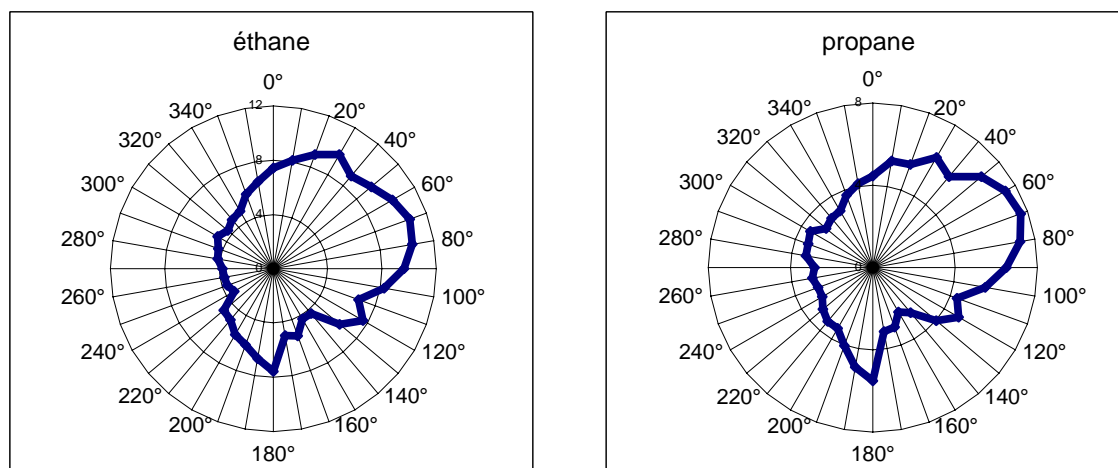


**Figure IV.21 : Rose de pollution du benzène et du cyclohexane mesurés sur le site de Marseille (concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

#### □ L'éthane et le propane

L'éthane et le propane possèdent un profil avec des valeurs maximales dans l'ensemble du secteur Nord-Est (cf. figure IV.22). La discontinuité dans la forme de ces roses de pollution, laisse penser que celles-ci sont les représentations des émissions de plusieurs sources

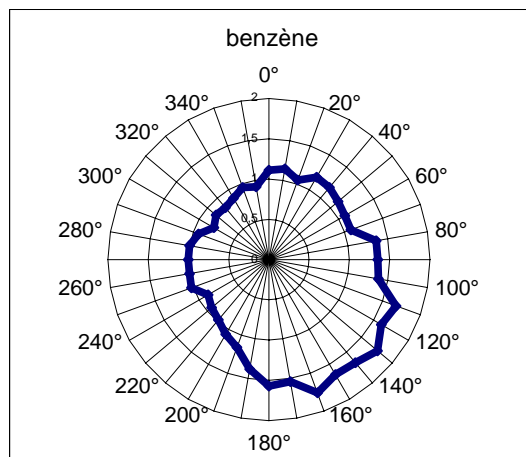
présentes dans ce secteur géographique. Généralement, les sources de ces composés sont attribuées aux fuites diffuses du gaz de ville, à la combustion résidentielle et commerciale (chauffage urbain) et aux échappements automobiles. Or le tissu urbain local est relativement uniforme et ne doit pas permettre l'obtention d'un profil aussi orienté. Le scénario d'une importante fuite de gaz est très improbable ; la piste d'une autre source pour ces deux composés est donc possible.



**Figure IV.22 : Rose de pollution de l'éthane et du propane mesurés sur le site de Marseille (concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

#### **4.2.4. Site de Paris**

Les COV mesurés sur le site des Halles présentent, pour quasiment tous les composés, un même profil pour leur rose de pollution (cf. figure IV.23). Seul l'isoprène de part son origine source biotique et l'éthane dans une moindre mesure montrent un profil très légèrement différent. Ainsi, contrairement aux trois autres sites de mesure, il ne se dégage pas de profils singuliers. Il semble probable que la localisation du site un peu en retrait des sources liées au trafic urbain et l'absence de sources industrielles soient à l'origine de ce phénomène. Ceci explique une nouvelle fois pourquoi les données de concentrations sont peu dispersées pour ce site (cf. étude des ratios au paragraphe 2.2.).



**Figure IV.23 : Empreinte type des roses de pollution du site de Paris (concentrations en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

### **5. Analyses multivariées : utilisation de l'analyse en composantes principales (ACP)**

Grâce aux analyses descriptives effectuées précédemment, quelques sources ont pu être mises en évidence. Nous nous proposons maintenant d'effectuer des analyses en composantes principales (ACP). Ce type d'analyse mathématique se situe à l'interface entre l'analyse descriptive et le calcul des contributions de sources. En effet, la bibliographie indique que la mise en évidence des contributions des sources aux teneurs mesurées sur un site peut être effectuée grâce aux ACP (Anderson et al., 2002 ; Guo et al., 2004). Chaque composante peut être vue comme une source de COV, et le poids des variables (les COV) dans chacune de ces composantes sera la contribution de la source pour chaque composé. Contrairement aux modèles type sources-récepteur ; l'ACP n'est certainement pas l'outil le plus puissant pour calculer la contribution des sources. De plus la possibilité d'obtenir des contributions négatives est un réel problème. Cependant, sa facilité d'utilisation et sa puissance de calcul nous permettront de confirmer certaines hypothèses précédemment évoquées. Le logiciel utilisé est STATGRAPHICS PLUS<sup>®</sup>, logiciel permettant l'insertion de jeux de données présentant des données manquantes (particulièrement adapté aux données horaires environnementales). Ce logiciel possède quelques limites et imperfections qui sont décrites en annexe IV-1.

#### **5.1. Analyse sur l'ensemble des données de Grenoble**

Le site de Grenoble semblant être influencé par un nombre limité de sources, nous avons choisi de travailler, dans un premier temps, sur les données de ce site. Pour cette première

ACP, l'ensemble des données disponibles pour le site de Champagnier sera utilisé. Le seuil des 75 % d'information, limite inférieure généralement admise (cf. chapitre 1, paragraphe 3.2.2.), est atteint pour 5 composantes principales (cf. tableau IV.7).

**Tableau IV.7 : Variance de chaque composante principale : part de l'information expliquée**

Composante	Valeur propre	Pourcentage de variance	Pourcentage cumulé
1	16,1867	53,96	53,96
2	2,71925	9,06	63,02
3	1,49251	4,98	68,00
4	1,14809	3,83	71,82
5	1,05394	3,51	75,34

#### **5.1.1. Le tableau des poids des variables**

Premièrement, nous pouvons observer la présence de valeurs négatives dans le tableau regroupant le poids des variables de chaque composante principale (cf. tableau IV.8) pour chacun des 31 COV mesurés.

La signification physique est que les contributions des sources sont négatives pour certains composés. Cela n'étant pas possible, nous pouvons constater, et ceci comme nous avons pu le craindre précédemment, que dans notre cas l'ACP n'est pas adaptée au calcul de la composition des différentes sources. Cependant, il est possible de tirer quelques informations de cette analyse en composantes principales. Par exemple, les valeurs extrêmes de certains composés par rapport à d'autres pour une composante, nous indiqueront que ces composés sont essentiellement émis à partir d'une source principale.

Au regard de la première composante principale, il est possible de mettre en évidence que la plupart des composés, à l'exception du 1,3-butadiène, du n-octane, de l'iso-butane et de l'isoprène, présentent une valeur positive et significative (autour de 0,15-0,20). Cette composante peut être interprétée comme associée à la source due au trafic automobile (échappement et évaporation). Par conséquent, les 4 composés précédemment cités ne sont peu ou pas issus de cette source ou sont issus majoritairement d'une ou plusieurs autres sources.

**Tableau IV.8 : Poids des valeurs pour chaque composante principale de l'analyse globale effectuée sur les données du site de Grenoble**

Composé	F1	F2	F3	F4	F5
1,3-butadiène	0,0457	-0,0957	-0,2551	-0,359	0,2361
1-butène	0,2212	-0,1247	0,1823	0,0074	-0,0606
1-pentène	0,2122	0,1828	0,0855	-0,0719	-0,0673
acétylène	0,1979	-0,2079	-0,0416	0,1264	-0,129
cis-2-butène	0,2043	-0,0463	0,1254	-0,0392	-0,0498
cis-2-pentène	0,2028	0,2759	0,0889	-0,0799	-0,0585
éthane	0,1662	-0,3425	0,0758	0,0714	-0,1878
éthylène	0,1591	-0,3092	-0,0472	-0,0495	-0,0107
iso-butane	0,0898	-0,1322	0,4666	-0,0336	0,5396
iso-pentane	0,1974	0,314	0,0803	-0,0767	-0,0275
isoprène	-0,0135	0,1358	-0,0965	-0,336	0,5168
n-butane	0,1896	-0,0848	0,3528	-0,0226	0,2834
n-pentane	0,2129	0,233	0,0687	-0,0467	-0,0523
propane	0,1343	-0,2709	0,0322	-0,0628	0,0006
propène	0,1858	-0,284	0,1061	0,0318	-0,0399
trans-2-butène	0,2206	0,0384	0,1848	-0,0412	-0,0566
trans-2-pentène	0,2091	0,2737	0,0841	-0,082	-0,0573
1,2,3-triméthylbenzène	0,175	-0,1275	-0,2684	-0,172	0,111
1,2,4-triméthylbenzène	0,2203	-0,0798	-0,2369	-0,0467	0,0117
1,3,5-triméthylbenzène	0,2144	-0,0451	-0,2375	-0,0183	0,0119
1-hexène	0,1531	0,2281	0,1813	0,0103	-0,1462
benzène	0,2121	-0,1992	0,0765	0,0582	-0,0555
éthylbenzène	0,2255	0,0415	-0,1891	0,0582	0,0137
iso-octane	0,1604	0,1784	-0,0499	0,0941	0,01
méta+para-xylène	0,2212	0,0536	-0,1944	0,0358	0,0087
n-heptane	0,136	0,1412	-0,0772	0,4292	0,1728
n-hexane	0,1607	0,051	0,0005	0,0547	-0,0814
n-octane	0,0575	0,0376	-0,1704	0,6698	0,3804
ortho-xylène	0,1959	-0,0079	-0,3025	-0,1116	0,0962
toluène	0,2248	0,0649	-0,1381	-0,0345	0,0109

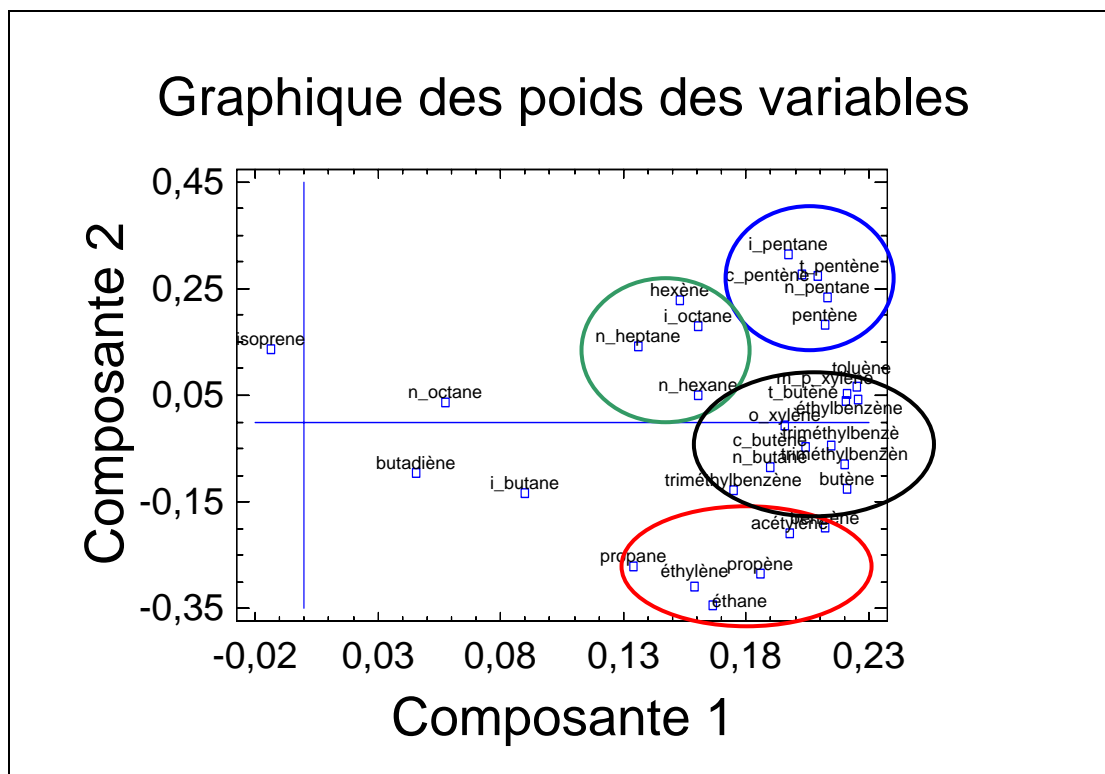
La deuxième et la troisième composante présentent de nombreux composés avec des valeurs qui se démarquent de la majorité. Il semble que ce soit l'image de la conjonction de plusieurs sources qu'il n'est pas possible, pour l'instant, d'identifier.

Enfin, les quatrième et cinquième composantes semblent être le reflet du mélange de toutes les sources des composés dont le comportement avait été décrit comme singulier : 1,3-butadiène, isoprène, n-heptane, n-octane. De plus un nouveau composé émerge : l'iso-butane ; déjà mis en avant dans la première composante principale. Ces deux composantes peuvent

donc être interprétées comme associées aux sources industrielles émises par l'ensemble des usines se trouvant à proximité du site de mesure et à la source biotique.

### **5.1.2. La distribution des variables**

Dans un deuxième temps, après l'étude des poids des variables, il est intéressant de regarder la distribution des variables dans le plan formé par la première et la deuxième composante principale (63% de l'inertie). Cette distribution spatiale, permet de classer l'ensemble des variables par nuages de points (cf. figure IV.24).



**Figure IV.24 : Plan constitué des deux premières composantes principales**

Ainsi nous observons 4 nuages de points distincts auxquels s'ajoutent 4 composés ne présentant pas de corrélations particulières :

Le nuage 1 (rouge) étant formé par les composés les plus légers (à part le benzène), il est probable qu'il puisse être interprété comme associé aux sources issues du chauffage domestique.

Le nuage 2 (vert) est composé de quatre composés ayant de 6 à 8 atomes de carbone. Il est a priori difficile d'attribuer une source à ces composés, cependant le caractère lourd de ces composés peut être le reflet d'une source liée au stockage d'hydrocarbures.

Le nuage 3 (bleu) comporte toute la famille des COV en C<sub>5</sub>. Dans la littérature, aucun profil spécié ne fait état de sources exclusivement composées par ces COV. La provenance de ces composés reste donc inexplicée même si on peut penser que le trafic automobile (et en particulier l'évaporation d'essence) occupe une part prépondérante dans leur origine.

Enfin, tous les composés (11) qui n'ont pas été cités ci-avant sont rassemblés au sein du nuage 4 (noir). Ce sont des composés généralement aromatiques et issus des sources liées au trafic automobile.

Ainsi, nous retrouvons les composés cités lors des analyses descriptives précédentes et de la première partie de l'ACP. Nous remarquons cependant que le n-heptane n'est pas corrélé avec le n-octane comme l'avaient laissé penser les analyses descriptives. Ceci peut s'expliquer par une source différente pour ces deux composés ou une deuxième source pour le n-heptane (celle à l'origine du nuage 2).

### **5.1.3. Conclusion**

En conclusion, nous pouvons dire que les composés qui ont un comportement singulier lors cette analyse sont les mêmes que ceux mis en évidence lors des analyses descriptives des paragraphes précédents. L'iso-butane, dont le comportement spatio-temporel n'avait pas permis de le distinguer des autres composés, est apparu comme étant un COV susceptible d'avoir une source différente de l'ensemble des autres composés. Quelques familles de composés ont commencé à se dessiner, mais, d'autres analyses complémentaires sont à prévoir pour confirmer ceci et extraire de nouvelles informations. Pour aller plus loin, nous procéderons à une discrimination des données. Ainsi, deux analyses supplémentaires seront effectuées : une analyse sur des données estivales et une analyse sur des données hivernales.

### **5.2. Analyse sur les données de l'été 2002 du site de Grenoble**

Pour cette deuxième analyse, compte tenu des conclusions précédentes, l'ensemble du jeu de données de Grenoble a été fractionné de manière à utiliser seulement les données de concentrations de l'été 2002 (juin, juillet et août). Le seuil des 75 % d'information, limite inférieure généralement admise, est atteint pour 3 composantes principales (cf. tableau IV.9).



**Tableau IV.9 : Variance de chaque composante principale : part de l'information expliquée**

Composante	Valeur propre	Pourcentage de variance	Pourcentage cumulé
1	18,0988	60,33	60,33
2	3,45532	11,52	71,85
3	1,84188	6,14	77,99
4	1,20268	4,01	82,00
5	1,09943	3,67	85,66

### 5.2.1. Le tableau des poids des variables

Comme pour l'analyse de l'ensemble des données, nous pouvons observer la présence de valeurs négatives dans le tableau regroupant le poids des variables de chaque composante principale (cf. tableau IV.10) pour chacun des 31 COV mesurés. Une nouvelle fois l'ACP ne pourra pas être utilisée pour modéliser les compositions et les contributions de sources. Cependant, la discrimination saisonnière qui vient d'être effectuée pourra très certainement apporter de nouvelles informations complémentaires.

La première composante principale présente la particularité de posséder uniquement des valeurs positives. A l'exception du 1,3-butadiène, de l'éthane, de l'éthylène, de l'isoprène, du propane et du 1,2,3-triméthylbenzène, les autres composés ont des valeurs positives et significatives se trouvant entre 0,15 et 0,22. Cette composante est associée à la source liée à l'échappement automobile. Les six composés ayant de faibles valeurs pour cette composante ne sont donc peu ou pas issus de cette source ou sont issus majoritairement d'une ou plusieurs autres sources.

La majorité des composés possédant des valeurs positives significatives pour la deuxième composante sont des composés légers en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>. Parmi ces composés, il y a notamment le n-butane, l'iso-pentane et le n-pentane, trois composés majoritairement présents dans le profil "évaporation d'essence". Par conséquent, il est probable que cette composante soit l'image de la source "évaporation d'essence".

**Tableau IV.10 : Poids des valeurs pour chaque composante principale de l'analyse effectuée sur les données estivales du site de Grenoble**

Composé	F1	F2	F3	F4	F5
1,3-butadiène	0,125	-0,213	0,111	-0,429	-0,089
1-butène	0,204	-0,133	0,200	-0,164	-0,009
1-pentène	0,213	0,185	0,089	-0,015	-0,075
acétylène	0,153	-0,198	-0,207	-0,147	-0,133
cis-2-butène	0,196	0,253	0,104	-0,068	-0,003
cis-2-pentène	0,202	0,231	-0,001	0,004	-0,083
éthane	0,079	-0,298	0,432	0,018	-0,077
éthylène	0,034	-0,071	-0,019	-0,309	0,654
iso-butane	0,162	0,079	0,368	0,034	0,129
iso-pentane	0,189	0,298	0,072	0,004	-0,038
isoprène	0,029	0,237	-0,052	-0,318	0,494
n-butane	0,179	0,184	0,268	0,074	0,073
n-pentane	0,207	0,211	0,056	0,096	-0,035
propane	0,052	-0,231	0,458	0,305	0,080
propène	0,157	-0,314	0,122	-0,218	-0,023
trans-2-butène	0,195	0,239	0,075	-0,117	0,002
trans-2-pentène	0,205	0,230	0,017	0,010	-0,107
1,2,3-triméthylbenzène	0,119	-0,172	0,045	0,339	0,402
1,2,4-triméthylbenzène	0,216	-0,078	-0,104	0,194	0,086
1,3,5-triméthylbenzène	0,194	-0,114	-0,159	0,287	0,144
1-hexène	0,182	-0,077	0,114	-0,299	-0,210
benzène	0,206	-0,154	-0,099	-0,127	-0,047
éthylbenzène	0,220	-0,095	-0,180	0,025	0,013
iso-octane	0,209	-0,033	-0,192	0,115	0,014
méta+para-xylène	0,219	-0,091	-0,179	0,066	0,006
n-heptane	0,219	-0,036	-0,187	-0,006	-0,028
n-hexane	0,214	0,131	0,004	0,122	-0,044
n-octane	0,210	-0,111	-0,177	-0,047	-0,018
ortho-xylène	0,205	-0,144	-0,101	0,141	0,030
toluène	0,221	-0,111	-0,105	-0,008	-0,013

La troisième composante présente de fortes valeurs pour l'éthane, le propane, le n-butane et l'iso-butane, le propène, le 1-butène et le 1-hexène. Les quatre premiers composés cités sont les quatre composés majeurs du profil d'émission de la source "fuite de gaz de ville". Cette troisième composante est donc principalement associée à cette source.

La quatrième composante possède des valeurs non négligeables pour le propane, les trois triméthylbenzènes et l'ortho-xylène. A notre connaissance, il n'existe pas, dans la bibliographie, de profils d'émission avec ces composés. Leur provenance reste donc pour le moment inexpliquée.

Enfin, la cinquième composante semble être le reflet du mélange de quelques sources marginales. En effet, elle exhibe de fortes valeurs pour l'isoprène, l'acétylène et le 1,2,3-triméthylbenzène. L'isoprène est le principal composé du profil de la source biotique et l'acétylène est un composé émis en zone rurale par certains végétaux. La valeur du 1,2,3-triméthylbenzène, quant à elle, peut s'expliquer par une coélution avec un pinène.

### **5.2.2. La distribution des variables**

Après l'étude des poids des variables, la distribution des variables dans le plan formé par la première et la deuxième composante principale puis dans le plan formé par la première et la troisième composante principale a été étudiée (soit 78% de l'inertie). Cette distribution en trois dimensions, permet de classer l'ensemble des variables par nuages de points (cf. figure IV.25). Ainsi nous observons 5 nuages de points distincts auxquels s'ajoutent 4 composés ne présentant pas de corrélations particulières :

Le nuage 1 (vert) étant formé par l'éthane et le propane, il est probable qu'il puisse être interprété comme associé à la source "fuites de gaz de ville".

Le nuage 2 (rouge) est composé par le 1,3-butadiène et le 1,2,3-triméthylbenzène. Ces deux composés n'ont, a priori, pas de source commune. Leur proximité dans l'espace semble due au fait qu'ils n'appartiennent pas aux sources associées aux trois premières composantes principales.

Le nuage 3 (rose) est constitué de l'iso-butane et du n-butane. Ces deux composés ayant une contribution non négligeable pour les sources "évaporation d'essence", "échappement automobile" et "fuites de gaz de ville", ils n'appartiennent à aucun des nuages modélisant ces trois sources.

Le nuage 4 (bleu) comporte le reste de la famille des COV en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub>. Les nuages 3 et 4 réunis comporte donc l'ensemble des composés présents dans le profil "évaporation d'essence". Par conséquent, il est probable que le nuage de points 4 soit, d'une part, en partie l'image de la source "évaporation d'essence" et d'autre part la fraction légère de la source "échappement automobile".

Enfin, tous les composés (non solitaires) qui n'ont pas été cités ci-avant sont rassemblés au sein du nuage 5 (noir). Ce sont des composés ayant de 6 à 9 atomes de carbone et qui sont généralement issus des sources liées au trafic automobile. Ils représentent la fraction lourde de la source "échappement automobile".

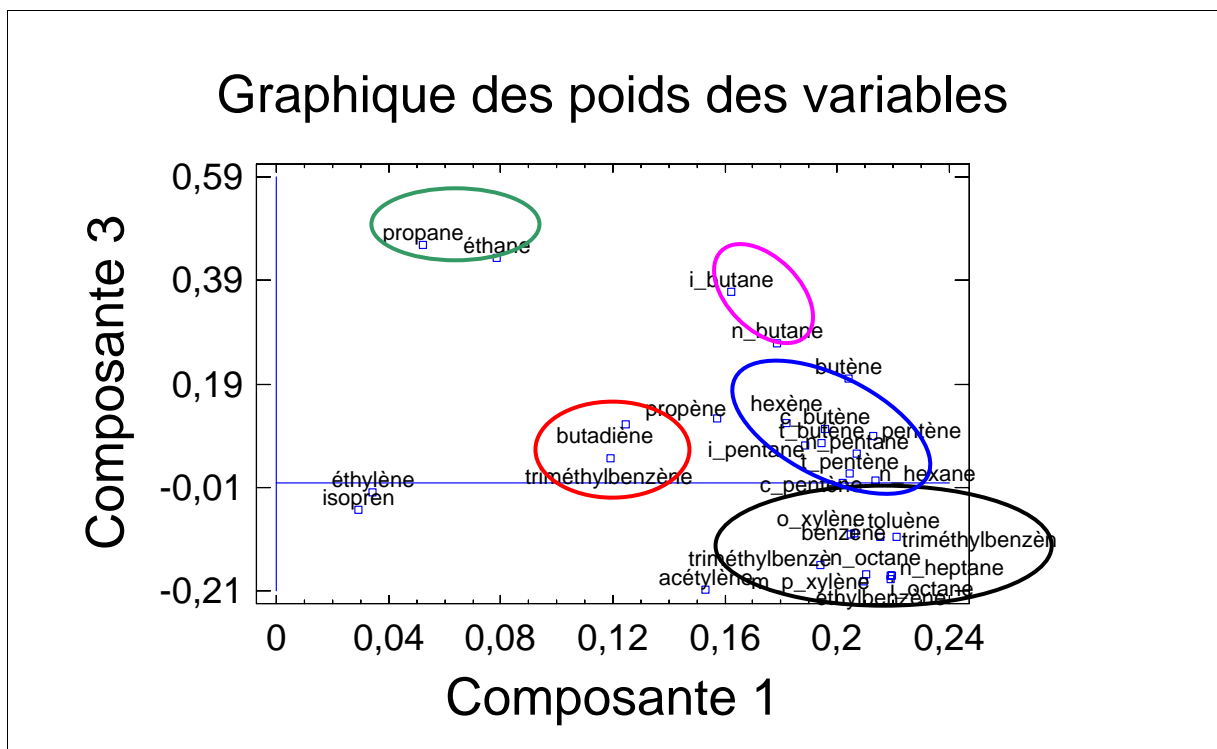
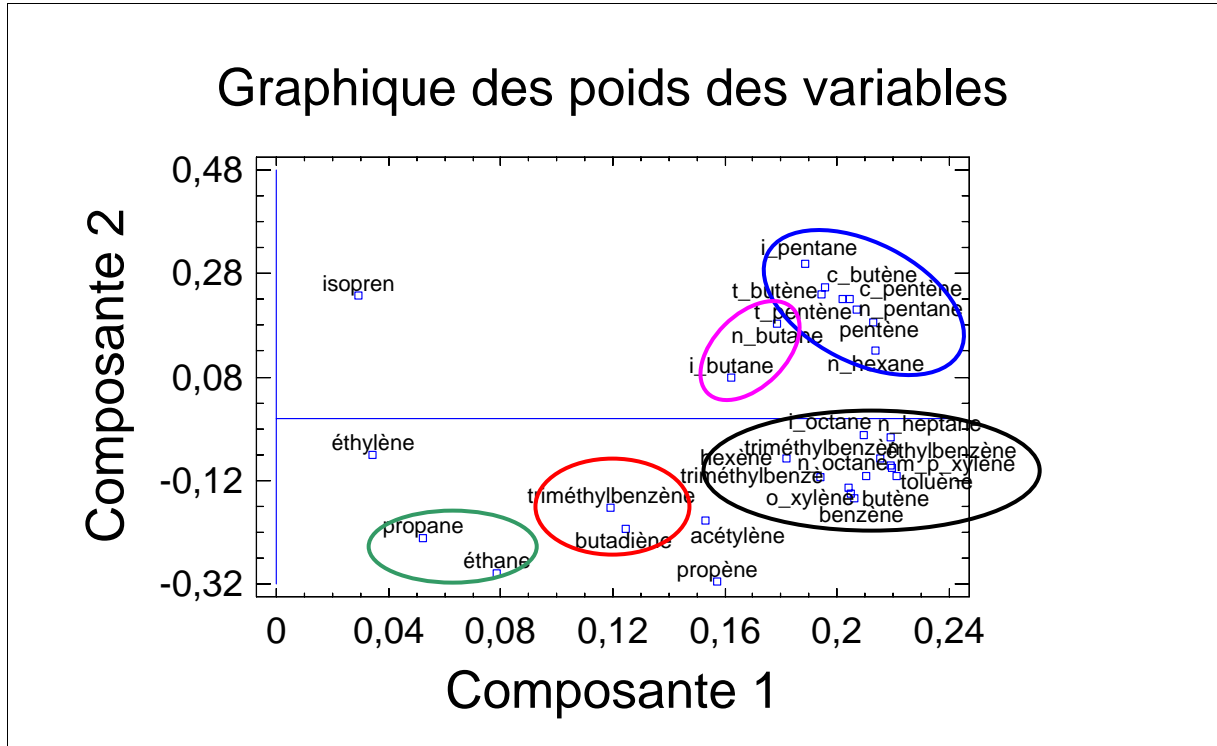


Figure IV.25 : Plans constitués des trois premières composantes principales

### **5.2.3. Conclusion**

Les résultats de l'analyse estivale des données du site de Grenoble ont permis de mettre en évidence que le comportement global (sur l'ensemble des données) de certains composés est totalement différent de celui qu'ils ont pour une période plus ciblée de l'année. Par exemple, le n-octane qui avait présenté un comportement atypique lors de l'analyse globale, n'a plus ce comportement lors de l'analyse estivale. A contrario, l'isoprène et le 1,3-butadiène qui avaient eu un comportement singulier lors des analyses descriptives des paragraphes précédents et de l'analyse globale ont de nouveaux présentés un comportement différent. Enfin, quelques familles de composés ont continué à se dessiner et certaines composantes principales semblent représenter spécifiquement une source ("échappement automobile", "évaporation d'essence" et "fuites de gaz de ville"). Une dernière analyse sera pratiquée sur des données hivernales. Les informations issues de celles-ci pourront donner des renseignements supplémentaires sur des comportements typiquement hivernaux dus à des sources exclusivement hivernales (source "chauffage domestique").

### **5.3. Analyse sur les données de l'hiver 2002-2003 du site de Grenoble**

Pour cette troisième analyse, les données de concentrations de l'hiver 2002-2003 (décembre, janvier et février) seront utilisées. Le seuil des 75 % d'information, limite inférieure généralement admise, est atteint pour 2 composantes principales seulement (cf. tableau IV.11).

**Tableau IV.11 : Variance de chaque composante principale : part de l'information expliquée**

<b>Composante</b>	<b>Valeur propre</b>	<b>Pourcentage de variance</b>	<b>Pourcentage cumulé</b>
1	22,2815	74,27	74,27
2	1,71643	5,72	79,99
3	1,06246	3,54	83,54
4	0,747543	2,49	86,03
5	0,697895	2,33	88,35

### 5.3.1. Le tableau des poids des variables

Contrairement aux deux analyses précédentes, six composantes principales ont été observées. En effet, certains composés ont montré, pour la sixième composante, un comportement caractéristique d'une source originale (cf. tableau IV.12).

**Tableau IV.12 : Poids des valeurs pour chaque composante principale de l'analyse effectuée sur les données hivernales du site de Grenoble**

Composé	F1	F2	F3	F4	F5	F6
1,3-butadiène	0,122	-0,336	-0,022	0,134	-0,618	-0,338
1-butène	0,196	-0,179	-0,062	-0,069	0,145	-0,139
1-pentène	0,175	0,081	-0,178	-0,058	0,200	-0,266
acétylène	0,184	0,102	0,130	-0,065	-0,202	0,389
cis-2-butène	0,204	-0,048	-0,150	0,024	0,112	-0,128
cis-2-pentène	0,193	0,082	-0,195	-0,007	0,033	-0,083
éthane	0,143	-0,413	0,212	-0,286	0,226	0,102
éthylène	0,158	-0,268	0,145	-0,225	-0,075	0,202
iso-butane	0,185	-0,003	0,030	0,023	0,307	-0,026
iso-pentane	0,200	0,147	-0,102	-0,013	0,077	-0,085
isoprène	0,155	-0,247	-0,141	-0,173	-0,084	0,089
n-butane	0,196	0,033	-0,034	-0,002	0,284	-0,067
n-pentane	0,191	0,128	0,054	-0,073	0,172	0,003
propane	0,088	-0,330	0,239	0,830	0,198	0,075
propène	0,190	-0,270	-0,042	-0,097	0,026	-0,005
trans-2-butène	0,200	-0,080	-0,148	0,029	0,147	-0,166
trans-2-pentène	0,200	0,060	-0,198	0,008	0,053	-0,093
1,2,3-triméthylbenzène	0,193	-0,097	-0,053	0,069	0,045	0,082
1,2,4-triméthylbenzène	0,201	0,032	-0,042	0,084	-0,095	0,161
1,3,5-triméthylbenzène	0,198	0,100	-0,057	0,108	-0,108	0,147
1-hexène	0,170	-0,080	-0,127	-0,032	-0,265	-0,363
benzène	0,182	-0,193	0,191	-0,197	-0,054	0,239
éthylbenzène	0,203	0,176	0,034	0,061	-0,076	0,085
iso-octane	0,191	0,214	0,028	0,061	-0,092	0,033
méta+para-xylène	0,202	0,184	0,018	0,080	-0,094	0,090
n-heptane	0,183	0,214	0,169	-0,012	-0,007	0,046
n-hexane	0,090	0,160	0,751	-0,119	0,013	-0,476
n-octane	0,198	0,134	0,087	0,051	-0,129	0,126
ortho-xylène	0,201	0,153	0,007	0,078	-0,148	0,029
toluène	0,205	0,085	0,048	0,030	-0,080	0,043

Comme précédemment, pour la première composante, la plupart des composés présentent une valeur positive et significative se trouvant entre 0,15 et 0,21 Cette composante est, une nouvelle fois, associée à la source "échappement automobile". Le 1,3-butadiène, l'éthane, le

propane et le n-hexane ont de très faibles valeurs pour cette composante et ne sont donc peu ou pas issus de la source "échappement automobile" ou sont issus majoritairement d'une ou plusieurs autres sources.

Une grande partie de la fraction lourde des composés a des valeurs qui se démarquent de la majorité des composés pour la deuxième composante. De même, le n-hexane, l'éthane et le propane sont les composés ayant les plus fortes valeurs dans la troisième composante. Ainsi, la deuxième et la troisième composante présentent de nombreux composés avec des valeurs qui se démarquent de la majorité. Il semble que ces composantes soient la représentation de la conjonction de plusieurs sources qu'il n'est pas possible, pour l'instant, de nommer.

Le propane est le seul composé à présenter une très forte valeur positive pour la quatrième composante. Compte tenu de la large prépondérance de ce composé dans le profil associé à la source "GPL" (surtout dans le GPL appelé communément propane, Na et al., 2001), la quatrième composante sera associée à cette source.

La cinquième composante présente de fortes valeurs pour l'éthane, le propane, le n-butane, le n-pentane et l'iso-butane, le propène, le 1-pentène et le trans-2-butène. Les cinq premiers composés cités étant les cinq composés majeurs du profil d'émission de la source "fuite de gaz de ville", cette cinquième composante sera donc associée à cette source.

Enfin, la sixième composante semble être associée aux sources issues du chauffage domestique. En effet, parmi les composés présentant une valeur positive significative, il y a les quatre composés majeurs (éthylène, éthane, benzène et acétylène) du profil d'émission de la source "chauffage domestique".

### **5.3.2. La distribution des variables**

Pour cette analyse sur des données hivernales, un grand nombre de composés sont réunis dans un seul nuage de points (cf. figure IV.26). Il s'agit de la famille des COV en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> et des composés ayant de 6 à 9 atomes de carbone. Il semble donc qu'en hiver, les températures plus basses font que les composés en C<sub>4</sub> et C<sub>5</sub> sont moins issus de la source "évaporation d'essence". La fraction légère et la fraction lourde de la source "échappement automobile"

sont donc mieux corrélées et forment un nuage de points important de par le nombre d'unités qui le compose.

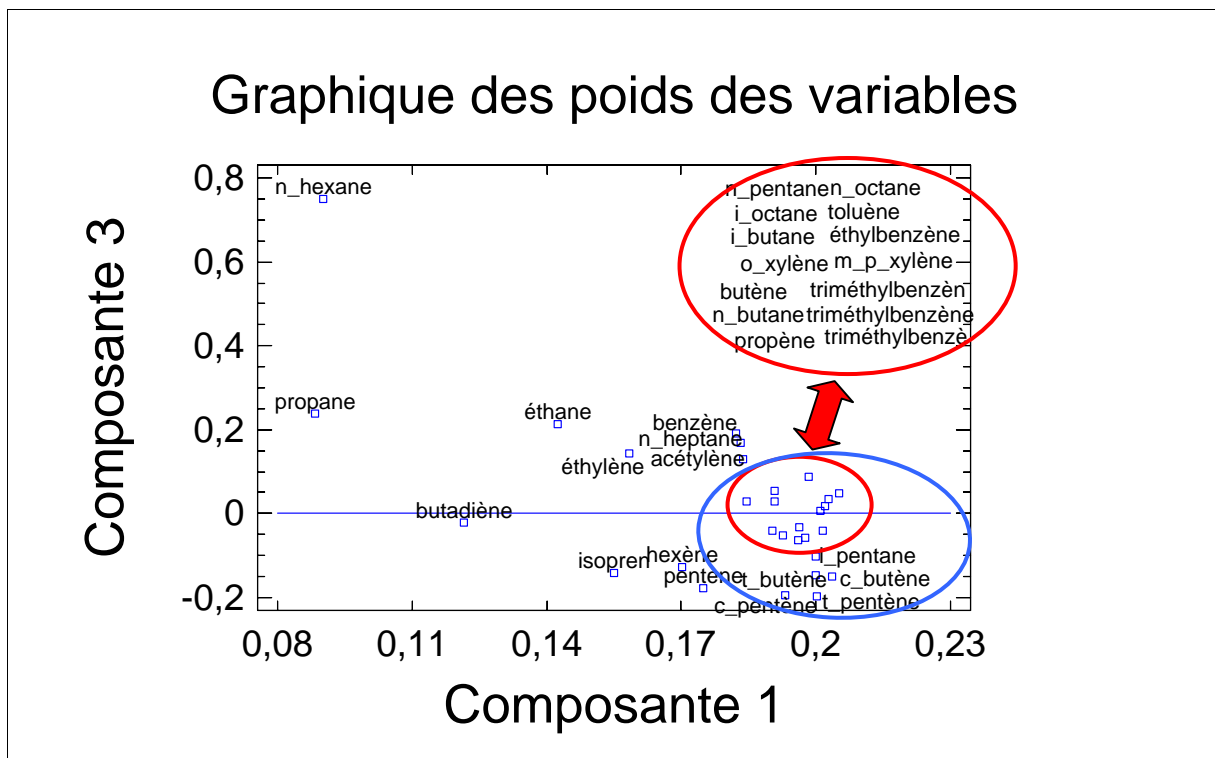
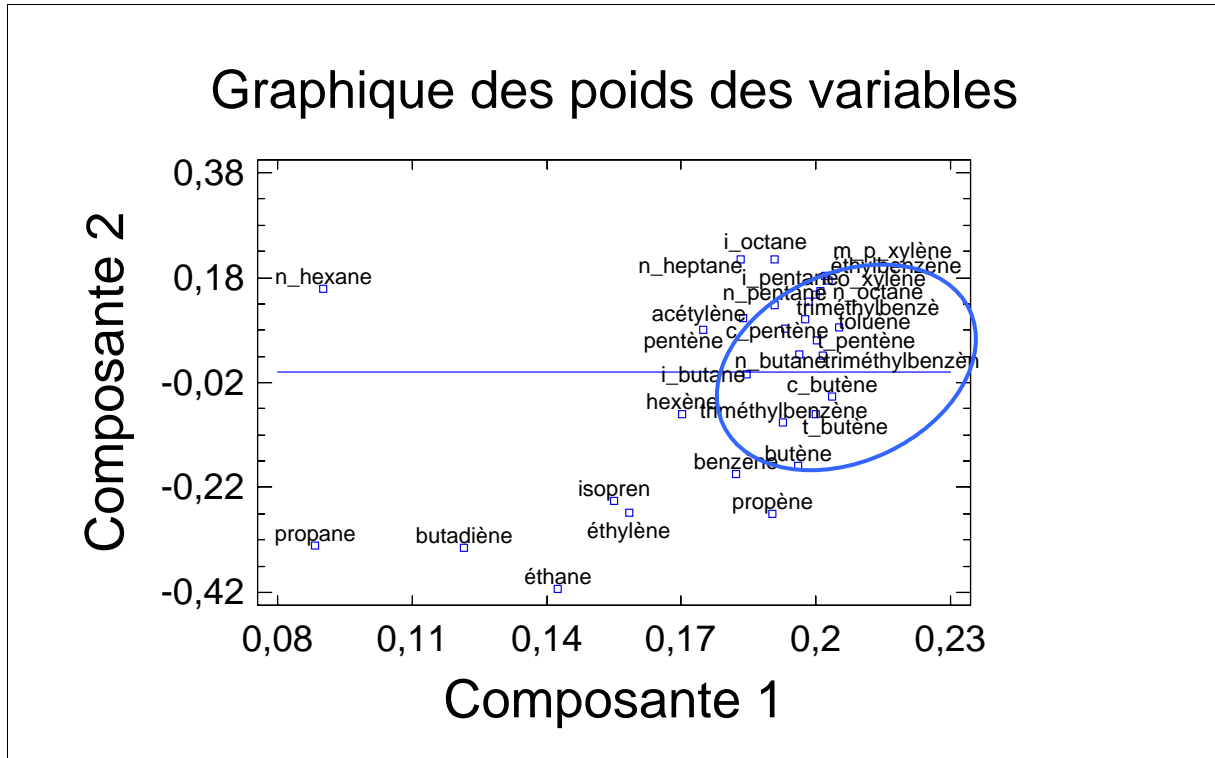


Figure IV.26 : Plans constitués des trois premières composantes principales



Parmi les composés solitaires, il est possible de remarquer que, contrairement à l'analyse estivale, l'éthane et le propane ne sont pas du tout corrélés. Ainsi, en hiver, il existe une source additionnelle aux fuites de gaz de ville pour le propane.

### **5.3.3. Conclusion**

Les résultats de l'analyse hivernale des données du site de Grenoble ont permis de mettre en évidence certaines sources qui n'avaient pas été recensées jusqu'à présent. En effet, après l'étude du tableau des poids des variables, la quatrième composante a été associée à la source "GPL" et la sixième composante aux sources issues du chauffage domestique. De plus le comportement de certains composés est différent entre les périodes estivales et hivernales. Ainsi, contrairement aux résultats de l'analyse estivale, l'éthane et le propane ne sont pas corrélés. Enfin, il semble que la baisse d'influence de la source "évaporation d'essence" permette d'obtenir un nuage de points plus important où une grande partie des composés sont présents.

### **5.4. Conclusion sur les Analyses en Composantes Principales**

Dans ce paragraphe, nous avons effectué trois analyses en composantes principales. La première a été effectuée sur l'ensemble des données du site de Grenoble. L'ensemble des composés qui avaient eu un comportement singulier lors des analyses descriptives des paragraphes précédents a de nouveau présenté un comportement différent. De plus, quelques familles de composés ont commencé à se dessiner. Néanmoins, de part la méthodologie utilisée les résultats se sont révélés être décevants.

Pour aller plus loin, nous avons ensuite procédé à une discrimination des données. Ainsi, deux analyses supplémentaires seront effectuées : une analyse sur des données estivales et une analyse sur des données hivernales.

Les résultats de l'analyse estivale des données du site de Grenoble ont permis de mettre en évidence que le comportement global (sur l'ensemble des données) de certains composés est totalement différent de celui qu'ils ont pour une période plus ciblée de l'année. A contrario, l'isoprène et le 1,3-butadiène qui avaient eu un comportement singulier lors des analyses descriptives des paragraphes précédents et de l'analyse globale ont de nouveau présenté un comportement différent. Enfin, lors de cette analyse, certaines composantes principales ont été associées aux sources "échappement automobile", "évaporation d'essence" et "fuites de gaz de ville".

Les résultats de l'analyse hivernale ont permis de mettre en évidence certaines sources qui n'avaient pas été recensées jusqu'à présent. En effet, après l'étude du tableau des poids des variables, deux composantes principales ont été associées à deux nouvelles sources : la source "GPL" et la source "chauffage domestique". De plus, contrairement aux résultats de l'analyse estivale, l'éthane et le propane ne sont pas corrélés. Enfin, il semble que la saisonnalité influe sur la compacité du nuage de points modélisant la source "échappement automobile".

Cependant, en dépit de ces résultats permettant la confirmation des hypothèses des paragraphes précédents et l'apport de nouveaux résultats, l'ACP ne permet pas une quantification des sources telle que nous souhaitons l'obtenir. Ainsi, les résultats issus des concentrations des sites de Marseille, de Paris et de Strasbourg ne seront pas ici discutés. Néanmoins, ces résultats seront bien évidemment pris en compte pour les futures modélisations (chapitre 5) pratiquées avec les modèles type sources-récepteur.

## **6. Conclusion sur les analyses spatio-temporelles**

Ce quatrième chapitre a permis d'exposer les résultats des analyses descriptives qui ont été réalisées sur les données de Marseille, Paris, Strasbourg et Grenoble. Une comparaison entre les moyennes et les médianes de chaque composé de ces quatre sites de mesure et des données collectées antérieurement sur des sites du Nord de la France, des sites ruraux français et quelques sites internationaux a été effectuée. L'exposition des sites aux sources de COV a ainsi pu être quantifiée. Après comparaison des valeurs des sites français avec des valeurs étrangères, il est possible de voir que les teneurs mesurées pour certains composés sont étonnamment faibles (éthylène) ou fortes (éthane). La relative homogénéité de l'importance relative des différents COV, quel que soit le site de mesure, peut nous laisser penser que les teneurs mesurées sur les trois sites de mesure sont caractéristiques de la qualité de l'air en France. De plus, le site de Marseille présente une exposition moyenne aux COV deux à trois fois plus importante que celles des sites de Grenoble et de Strasbourg.

Trois analyses descriptives distinctes ont ensuite été réalisées pour l'ensemble des composés : les analyses des variations journalières et saisonnières et les roses de pollution. Une grande majorité des composés semble être issue des sources liées au trafic automobile. Pour chaque site, quelques composés ont montré un comportement singulier. Des teneurs nocturnes élevées en benzène et cyclohexane provenant d'une direction Est ont été relevées pour le site de Marseille. Compte tenu de la brise de terre qui souffle d'Est en Ouest sur Marseille, il est

possible d'en déduire que les teneurs nocturnes ont pour principale origine les émissions liées à l'usine d'acide aminé située à l'Est de la ville. De manière comparable, des teneurs nocturnes plus importantes sont observées pour le 1,3-butadiène mesuré sur Grenoble et Strasbourg. Les émissions à l'origine de ces dernières ont été attribuées respectivement à une usine spécialisée dans les élastomères. En dernier lieu, l'isoprène a présenté, pour l'ensemble des analyses et pour les quatre sites, un comportement remarquable. Contrairement aux autres composés qui présentaient des profils saisonniers avec des maxima hivernaux, l'isoprène possède des maxima pendant la période estivale. Le caractère biotique de ce composé avec une production accrue en présence de lumière et lorsque la température s'élève est ainsi, une nouvelle fois, démontrée. Cependant, pour le site de Strasbourg, compte tenu du profil à double vague, les teneurs en isoprène ne semblent pas issues majoritairement des sources biotiques.

Enfin, trois analyses en composante principale ont été effectuées avec le logiciel STATGRAPHICS sur les données du site de Grenoble : une analyse globale, une analyse estivale et une analyse hivernale. Des regroupements de composés (nuages de points) ayant des comportements similaires ont pu être effectués et le comportement singulier de certains composés déjà remarqué dans les analyses descriptives précédentes a pu être confirmé. D'autre part, certaines composantes principales ont pu être parfois associées à des profils de sources tels que "échappement automobile", "évaporation d'essence", "fuites de gaz de ville", " fuite de GPL" ou "chauffage domestique". Cependant, en dépit de ces résultats permettant la confirmation des hypothèses des paragraphes précédents et l'apport de nouveaux résultats, l'ACP n'a pas permis pas une quantification de la contribution des sources telle que nous souhaitions l'obtenir.



# **Chapitre 5 : contribution des sources aux teneurs en COV**



## **1. Introduction**

Grâce aux analyses conduites dans les chapitres III et IV (détermination des sources, détection des comportements singuliers, ...), nos connaissances sur les quatre sites de mesure et leur environnement sont développées en termes de localisation des sources d'émissions et d'influences de ces sources sur les teneurs ambiantes en COV mesurées. Les derniers résultats du chapitre IV ont démontré que l'ACP telle que nous l'avons utilisée n'était certainement pas l'outil le plus puissant ni le plus adapté pour calculer la contribution des sources. La possibilité d'obtenir pour certains profils de sources des contributions négatives pour certains composés est un réel problème. Ainsi, la quantification des contributions des sources telle que nous souhaitons l'obtenir n'a pas pu encore être réalisée. Pour effectuer ces quantifications, dans ce cinquième chapitre, des modèles type sources-récepteur seront employés. Nous utiliserons les modèles CMB et PMF. L'utilisation de ces deux modèles requiert un important travail préparatoire (CMB) et un grand esprit d'analyse et quelques notions de programmation (PMF). C'est pourquoi dans un souci de concision, seules les étapes importantes et les résultats majeurs seront commentés. Dans le but de comparer les résultats des deux modèles, lorsque cela sera possible, un traitement identique sera pratiqué sur les données d'entrées (discrimination sur différents pas de temps). Les données relatives au site de Paris ayant été acquises plus tardivement, les travaux de modélisation ne porteront que sur les données des sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble. Compte tenu de l'abondante bibliographie et de l'expérience acquise au sein du laboratoire (Badol, 2005), nous avons, débuté ce travail d'évaluation des contributions à l'aide du modèle CMB.

## **2. Les modélisations CMB**

### **2.1. Travail préparatoire**

Comme cela a été exposé dans le chapitre III, les jeux de données de Grenoble (Champagnier) et Strasbourg (Schiltigheim) sont sensiblement identiques : les campagnes de mesures ont commencé à un mois d'intervalle (respectivement février et mars 2002) sur une liste identique de 31 COV. Le jeu de données de Marseille (Prado) est quant à lui plus important puisque 53 composés ont été mesurés à partir de juin 2001. Le manque de données dans la littérature sur des profils de sources avec ces 53 composés et la nécessité d'harmoniser les jeux de données nous ont conduit à utiliser, quel que soit le site, une liste commune de 31 COV (ceux de

l'annexe VI de la directive 2002/3/CE) dont la présence dans les profils des sources est mieux renseignée.

### **2.1.1. Mise en forme des données de concentrations**

La mesure horaire sur les trois sites de mesure a permis l'obtention de plusieurs milliers d'échantillons. Une modélisation sur chaque échantillon n'est pas envisageable et une agrégation des données sous forme de moyennes a été pratiquée. Des modélisations ont ainsi été réalisées sur différentes échelles de temps. Compte tenu de la forte sensibilité du jeu de données à la saisonnalité (cf. chapitre IV), une discrimination saisonnière a été réalisée. Ainsi, nous avons obtenu des échantillons de teneurs moyennes représentant des moyennes horaires hivernales et estivales. De même, des moyennes mensuelles ont été réalisées afin de suivre l'évolution de la contribution des sources aux teneurs en COV sur l'ensemble de la campagne de mesure pour les trois sites. Pour ce qui est des incertitudes attribuées aux teneurs ambiantes, suite aux travaux de Badol (2005), elles ont été fixées pour l'ensemble des composés à  $\pm 10\%$ .

### **2.1.2. Les profils de sources**

Comme cela a été exposé au chapitre I lors de l'établissement de quelques profils type, ces derniers regroupent les fractions massiques de chacune des espèces. Cependant, les profils issus de la littérature ne comportent pas toujours les 31 COV de notre étude. A l'opposé, des données sur d'autres composés sont parfois connues. Par conséquent, la somme des fractions massiques n'est pas toujours égale à 1. Or, l'application du modèle CMB implique que cette somme soit égale à 1. Ainsi, pour certains profils, nous avons effectué une normalisation des profils de manière à obtenir les sommes des fractions massiques pour les 31 COV communs à l'ensemble de nos jeux de données égales à 1. L'ensemble des profils de sources est donné en annexe V-1. Pour la suite, nous avons décidé de présenter les profils en fonction de leur provenance.

#### □ Les profils issus de la bibliographie

La majorité des profils que nous avons utilisés pour les modélisations CMB proviennent de la bibliographie (base de données GENEMIS, <http://genemis.ier.uni-stuttgart.de/> ; Fujita et al., 1995 ; Scheff et al. 1996 ; Duffy et al., 1999 ; Passant, 2002 ; Hellen et al., 2003 ; Na et al., 2004). Pour une activité (source d'émission) donnée, la moyenne des profils disponibles est considérée lorsque ces profils sont relativement semblables. Les incertitudes alors associées à



ces nouveaux profils sont définies comme étant les coefficients de variations (CV) de la fraction massique de chacune des espèces. A l'opposé lorsque les profils, pour une même source, sont trop différents, nous avons décidé de ne pas les fusionner (4 profils différents pour la source "chauffage domestique" par exemple). Il existe donc plusieurs profils utilisables pour une même activité lors des modélisations. Pour résumer, les profils des sources "échappement automobile", "évaporation d'essence", "fuites de gaz", "usage de solvants", "chauffage domestique" (voir détail dans le paragraphe 2.2.2.) et "imprimerie" sont issus de la bibliographie.

□ Les profils issus de l'expérience acquise au laboratoire (Badol, 2005)

Pour certaines activités industrielles, les données bibliographiques ne nous permettent pas de disposer des profils associés à leurs émissions de COV. D'autres sont si spécifiques à un pays qu'ils ne sont pas transposables à un pays tel que la France. Lors de ses travaux de thèse sur la région Dunkerquoise, Badol (2005) a établi des profils à partir d'analyses d'échantillons prélevés à l'aide de canisters à proximité des sources dont les profils d'émissions étaient mal renseignés. Ces profils, bien que spécifiques à cette étude, pourront dans une première approximation être appliqués à nos sites de mesure. Dans notre cas, il s'agira notamment de l'utilisation du profil "stockage d'hydrocarbures" qui pourra nous être utile pour modéliser une partie de l'activité du Port au pétrole de Strasbourg.

□ Les profils originaux

Compte tenu du dénombrement effectué au chapitre III, pour certaines industries nous ne disposons pas des profils associés à leurs émissions de COV. Il nous a donc fallu établir différents profils de source à partir de :

- certaines observations et conclusions des analyses du chapitre IV,
- teneurs ambiantes extrêmes mesurées et des proportions relatives des composés majoritaires pouvant être associés aux sources à l'origine de ces teneurs, dans des conditions météorologiques singulières ou des pas de temps caractéristiques.

Ainsi, nous avons notamment établi, deux profils différents pour chacune des sources relatives aux industries suivantes :

- l'usine produisant le polychloroprène (Grenoble),

- l'usine d'acide aminé (Marseille),
- l'usine de caoutchouc synthétique (Strasbourg).

Bien évidemment, compte tenu du caractère rudimentaire avec lequel ont été obtenus ces profils, une grande incertitude a été affectée aux valeurs de ces derniers. Dans le cas particulier de l'usine d'acide aminé de Marseille, la validité du profil établi a été confirmée par des prélèvements effectués à l'aide de canisters à proximité du site industriel concerné (moins de 300m).

## **2.2. Mise en œuvre du modèle CMB**

Dans ce paragraphe, nous présentons la démarche adoptée pour la mise en œuvre du modèle CMB. Tout d'abord, nous décrivons la méthode pour sélectionner les espèces ("*fitting species*") sur lesquelles le CMB procédera à l'ajustement des calculs. Puis, nous exposons la méthode pour sélectionner les profils de sources qui vont intervenir dans la modélisation.

### **2.2.1. La méthode de sélection des espèces**

Le modèle CMB, évalue les contributions des différentes sources d'émission afin d'expliquer au mieux les teneurs mesurées par les contributions et les données des profils de sources. Cette évaluation peut se faire sur l'ensemble des espèces mesurées ou seulement sur une partie d'entre elles suivant la sélection opérée par l'utilisateur. Le modèle calculera alors les paramètres de performance ( $R^2$  et  $\chi^2$ ) uniquement à partir de ces espèces sélectionnées. Les autres espèces participent, cependant, au calcul du pourcentage de masse qui prend en compte l'ensemble des espèces et des ratios R/U et C/M qui sont calculés pour chacune des espèces (cf. annexe I-7).

Le choix des "*fitting species*" ne relève pas d'une méthodologie précise et seule l'expérience et la parfaite connaissance de l'aire d'étude de l'utilisateur lui permettront de valider ou non l'utilisation d'une espèce pour la modélisation. Par exemple, pour son étude à Mexico City, Vega (2000) a sélectionné les espèces majoritaires dans les échantillons d'air ambiant. Ces espèces ont la particularité d'avoir un temps de vie dans l'atmosphère supérieur à celui du toluène ( $\tau_{\text{toluène}} \approx 1$  jour). Dans notre cas, cela impliquerait l'utilisation de seulement 9 composés et par conséquent une telle procédure est à exclure. Compte tenu des distances assez faibles entre les sources influençant les sites récepteurs et ceux-ci, nous choisirons lorsque cela sera possible d'utiliser un maximum d'espèces (entre 25 et la totalité). Nous

resterons, cependant, vigilant pour le site de Marseille où l'activité photochimique est sans doute plus intense que sur les deux autres sites.

### **2.2.2. La méthode de sélection des profils de sources**

Tous les profils des sources influençant une aire d'étude sont insérés dans le fichier des profils de source (PRxxxxxx.TXT). La première modélisation se fera avec l'ensemble des profils des sources susceptibles d'influencer les teneurs sur les sites récepteurs. Cette modélisation est ensuite répétée en ôtant les profils des sources donnant des estimations de contributions 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.

Pour certaines sources, plusieurs profils sont disponibles (cf. paragraphe 2.1.2.). Une première étape de la modélisation consiste à tester l'ensemble des profils disponibles. La deuxième étape consiste à choisir le profil permettant d'atteindre les meilleurs paramètres de performance ( $R^2$ ,  $\chi^2$  et %MASS). A titre d'exemple, nous avons testé, pour chaque site, quatre profils différents pour la source "chauffage domestique" :

- ❶ un profil utilisé par Badol (2005) et qui a été adapté à notre étude (CHAUF 1)
- ❷ le profil "chauffage domestique" issu de la base de données GENEMIS (CHAUF 2)
- ❸ le profil SNAP associé au chauffage domestique (CHAUF 3)
- ❹ un profil spécifique à chaque site tenant compte de la part (sur chaque commune où est implanté le site de mesure) des différents modes de chauffage domestique (CHAUF 4)

Ainsi, pour les profils ❶ et ❹, le profil a été constitué en multipliant la part de chacun des modes de chauffage (fioul, gaz de ville, bois, charbon, ...) par le profil associé à chacun de ces modes de chauffage (cf. chapitre I, paragraphe 2.2.). A l'opposé, les profils ❷ et ❸ sont donnés sans spécification du type de combustible mis en œuvre.

### **2.3. Evaluation des contributions à l'aide du modèle CMB**

De nombreux tests de sensibilité ont été effectués. Ils concernent plus précisément l'influence d'une valeur de concentration ambiante exceptionnelle, des incertitudes liées aux profils de sources et de la composition d'un profil de source étant entendu qu'une diversité importante est parfois observée (cf. paragraphe 2.2.2). L'étude de l'influence d'une valeur exceptionnelle est traitée dans le paragraphe 2.3.2.1.. Pour ce qui est de l'influence de la composition d'un

profil de source (utilisation d'un panel de profil) et des incertitudes associées à cette composition, les sorties de modèles ont montré une grande différence dans la qualité de modélisation individuelle d'un composé pris individuellement. Cependant, les contributions de sources globales calculées n'ont pas subi de modifications majeures (écart inférieur à 15%) indiquant donc que ce modèle peut être considéré comme robuste vis à vis de ces deux paramètres. Dans cette partie, seuls les résultats du CMB issus de données agrégées sur différents pas de temps seront explicités. Nous avons procédé à des modélisations hivernales et estivales pour les trois sites de mesure. De même, des modélisations sur des moyennes mensuelles ont été réalisées afin de suivre l'évolution de la contribution des sources aux teneurs ambiantes en COV sur l'ensemble de la campagne de mesure des trois sites.

Les résultats de chacune des modélisations conduites sont exprimés en sortie de modèle sous la forme d'une concentration globale pour l'ensemble des COV et pour chacune des sources (contribution exprimée en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Afin de pouvoir présenter et expliciter de manière plus aisée ces résultats, nous avons choisi de les exprimer également en pourcentage relatif. Pour gagner en lisibilité, les incertitudes associées aux différentes contributions de sources seront indiquées dans les tableaux de données mais ne seront généralement pas indiquées sur les figures.

Les premières modélisations montrent que quel que soit le site de mesure, peu de sources semblent contribuer aux concentrations ambiantes. De manière globale, cinq sources sont communes (échappement de véhicule, évaporation d'essence, fuites de gaz, biotique et chauffage domestique) auxquelles nous devons ajouter :

- la source due à l'usine de polychloroprène pour Grenoble,
- les sources dues aux imprimeries et à l'usage de solvant (évaporation) pour Strasbourg,
- les sources dues aux imprimeries, à l'usage de solvant (évaporation) et à l'usine d'acide aminé pour Marseille.

A noter que pour le site de Grenoble, suite aux analyses conduites dans le chapitre IV, nous avons choisi d'intégrer un profil supplémentaire associé aux fuites de GPL (propane commercial dans notre cas). Ainsi, pour ce site, la dénomination "fuites de gaz" englobe les fuites de gaz de ville et les fuites de GPL.

L'ensemble des dénominations des sources qui ont influencé les sites récepteurs est donné dans le tableau V.1. L'ensemble des profils utilisés est donné en annexe V-1.

Tableau V.1 : Dénomination des sources

Dénomination	Description
AUTO	source "échappements automobiles"
EVAPES	source "évaporation essence"
FUITES	source "fuites de gaz"
CHAUF	source "chauffage domestique"
BIO	source biotique
USSOLV	source "usage de solvants"
IMPRIM	source "imprimerie"
POLYCHLO	source issue de l'usine de polychloroprène
AAMINE	source issue de l'usine d'acide aminé

### 2.3.1. Modélisations des évolutions saisonnières

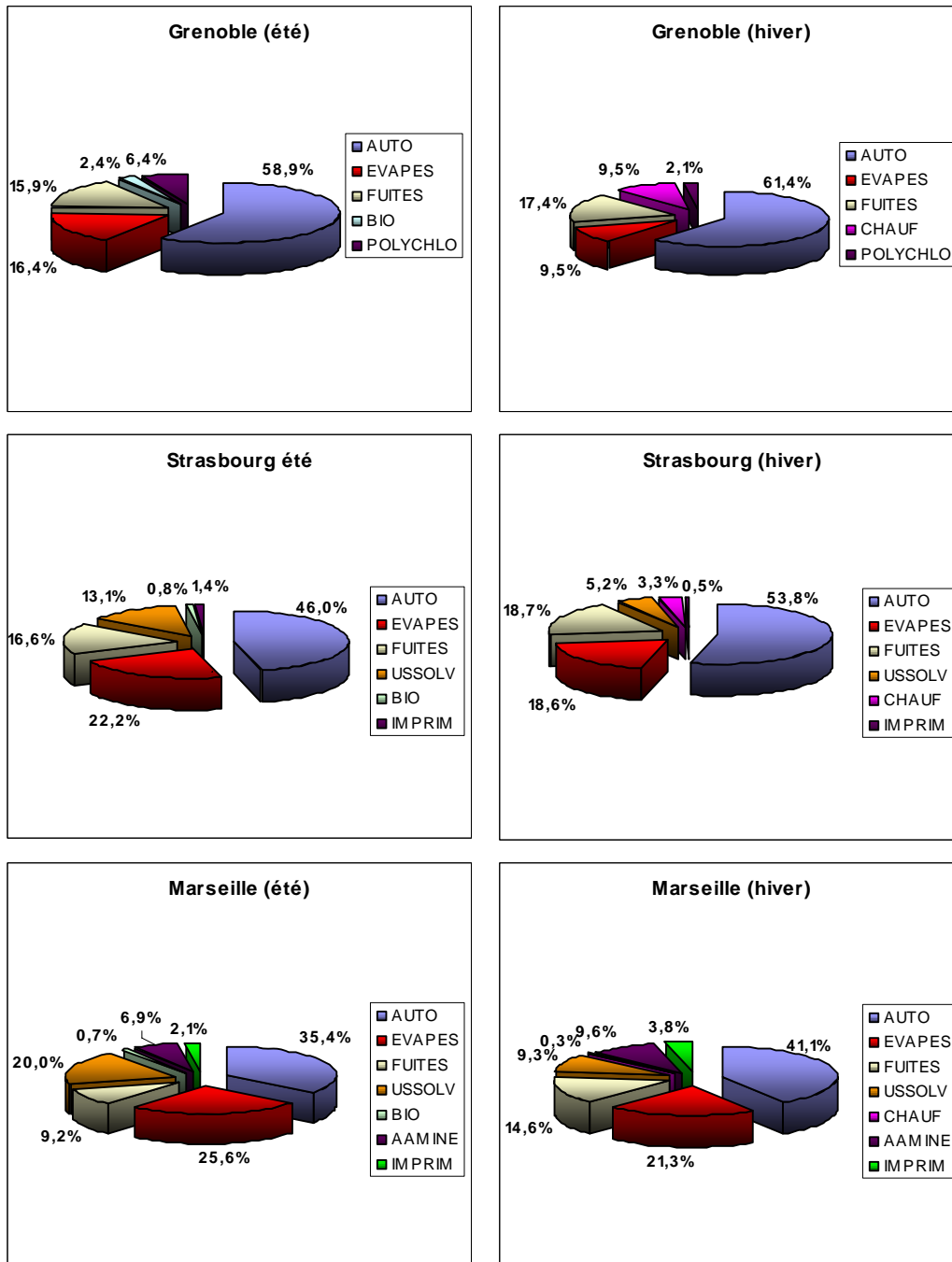
#### 2.3.1.1. Contributions saisonnières globales de chaque source

Pour les trois sites, une variation significative de la contribution de chaque source peut être observée pendant le passage de la période estivale à la période hivernale (cf. figure V.1 et le récapitulatif des valeurs dans le tableau V.2).

Comme il avait été possible de le percevoir dans le chapitre IV, la saisonnalité joue un rôle important notamment dans les contributions établies pour chacune des sources. Nous débuterons l'analyse des contributions par l'étude de la variation saisonnière des contributions des différentes sources pour l'ensemble des sites de mesure. Pour cela deux périodes distinctes seront utilisées : l'été (juin, juillet et août) et l'hiver (décembre, janvier et février).

Tableau V.2 : Récapitulatif du pourcentage relatif de la contribution estivale et hivernale des différentes sources sur les trois sites de mesure

Source	Marseille		Strasbourg		Grenoble	
	été (%)	hiver (%)	été (%)	hiver (%)	été (%)	hiver (%)
Echappement automobile	35,4 ± 7,6	41,1 ± 2,5	46,0 ± 7,0	53,8 ± 6,9	58,9 ± 6,5	61,4 ± 7,5
Evaporation d'essence	25,6 ± 4,9	21,3 ± 3,8	22,2 ± 5,0	18,6 ± 4,4	16,4 ± 7,3	9,5 ± 1,0
Fuites de gaz	9,2 ± 4,3	14,6 ± 4,7	16,6 ± 1,6	18,7 ± 2,4	15,9 ± 5,6	17,4 ± 3,7
Biotique	0,7 ± 0,7	-	0,8 ± 0,5	-	2,4 ± 2,6	-
Chauffage domestique	-	0,3 ± 1,2	-	3,3 ± 4,4	-	9,5 ± 4,8
Usine de polychloroprène	-	-	-	-	6,4 ± 6,6	2,1 ± 1,6
Usage solvants	20,0 ± 4,3	9,3 ± 1,7	13,1 ± 2,5	5,2 ± 0,9	-	-
Imprimerie/encre	2,1 ± 1,6	3,8 ± 1,0	1,4 ± 5,2	0,5 ± 1,9	-	-
Usine d'acide aminé	6,9 ± 1,6	9,6 ± 2,9	-	-	-	-



**Figure V.1 : Contributions estivales et hivernales de l'ensemble des sources influençant les trois sites de mesure**

□ La source "échappement automobile"

Quel que soit le site de mesure, la source échappement automobile est la plus importante (de 35,4 à 61,4% des contributions totales selon la saison et le site) en termes de contribution de sources. De plus, les résultats du tableau V.2 montrent une variation saisonnière du

pourcentage relatif de la source échappement automobile avec des contributions relatives plus fortes pendant les mois d'hiver.

En dépit du fait que le site de Marseille soit le plus exposé aux sources issues du trafic urbain (27000 véhicules par jour), le pourcentage relatif de la contribution de la source "échappement automobile" de Marseille est le plus bas des trois sites. Par conséquent, le pourcentage relatif de la source "échappement automobile" dépend, non seulement de l'intensité du trafic urbain, mais également du nombre et de l'intensité des autres sources auxquelles le site récepteur est soumis. Ainsi, la situation urbaine du site de Marseille, avec de nombreuses sources potentielles, peut être avancée pour expliquer le faible pourcentage relatif de la contribution de la source "échappement automobile".

Comme pour notre étude, la littérature, montre que sur des sites urbains et résidentiels, la source "échappement automobile" représente la source principale de COV. Les contributions varient de 52 à 60 % pour l'étude de Vega (2000) conduite à Mexico, à seulement 28 à 31 % pour l'étude finlandaise de Hellén (2003) conduite à Helsinki. Pour l'étude française de Badol (2005), les contributions varient entre 35 et 48%. Nos résultats sont donc globalement en accord avec ceux de la littérature.

#### □ La source "évaporation d'essence"

Sur chaque site de mesure, la source "évaporation d'essence" est globalement la deuxième plus importante en terme de contribution. Ainsi, le trafic automobile à travers les sources "évaporation" et "échappement" est très majoritairement responsable des teneurs mesurées en COV (entre 61 et 75,3% des teneurs totales). En outre, la contribution de cette source est plus forte en été lorsque la température, plus élevée, permet une plus forte évaporation des hydrocarbures.

En accord avec la plus basse latitude et l'ensoleillement accru du site de Marseille, la contribution de la source "évaporation d'essence" est plus forte sur ce site (25,6% l'été et 21,3% l'hiver). A l'opposé la nette différence entre les pourcentages de cette même contribution pour le site de Strasbourg (22,2% l'été et 18,6% l'hiver) et Grenoble (16,4% l'été et 9,5% l'hiver) peut s'expliquer par la présence d'un dépôt de carburant à proximité du site alsacien (cf. chapitre III).

Pour la source "évaporation d'essence", l'étude d'Hellén et al. (2003) montre des contributions plus faibles pour cette source ( $\approx 10\%$ ) mais proposent également un profil

"carburant liquide". Ce dernier profil représente une source dont le profil serait celui de l'essence liquide. Ainsi, pour cette étude, en ajoutant la contribution de la source "évaporation d'essence" et de la source "carburant liquide", nous obtenons une contribution cumulée variant entre 20 et 25%. Pour l'étude française de Badol (2005), les contributions de la source "évaporation d'essence" varient entre 18 et 34%. Nos résultats se situent donc dans la moyenne de ceux présents dans la littérature.

#### □ La source "fuite de gaz"

Généralement, la source "fuite de gaz" n'est pas celle à laquelle on attribue, généralement, une part importante dans la pollution urbaine. Cependant, l'étude de la bibliographie montre que la part de cette source, dans le cas d'études urbaines, n'est pas négligeable (Badol, 2005 ; Borbon, 2002 ; Vega et al., 2000). Il convient cependant de noter que cette source pose généralement beaucoup de problèmes aux modélisateurs. En effet, compte tenu des temps de vie des deux composés majeurs du profil de cette source ( $\tau_{(\text{éthane})} = 23$  jours et  $\tau_{(\text{propane})} = 5$  jours), il est parfois difficile de discerner la part prise par la contribution de masses d'air qui ont été ramenées par transport de ces masses d'air sur de longues distances vers le site de mesure. Hellén (2003 et 2006) intègre ainsi la notion de sources lointaines dans ses modélisations avec un profil principalement associé à ces deux composés (20 à 24% en masse pour l'éthane et 15 à 18% pour le propane). Ainsi sous la dénomination "fuite de gaz", il coexiste vraisemblablement également une source qui est le transport advectif responsable des contributions dites "de fond" de ces composés.

Pour les trois sites de mesure de cette étude, la source "fuite de gaz" est l'une des sources majeures. Comme pour la source "échappement automobile", le pourcentage le plus faible pour cette source se retrouve pour le site de Marseille. Une nouvelle fois, nous pouvons donc affirmer que la contribution relative d'une source dépend non seulement de son intensité mais également du nombre et de l'intensité des autres sources.

L'étude de Hellén et al. (2003) attribue aux fuites de gaz une contribution allant de 0,4 à 8,5%. A l'opposé, pour l'étude de Badol (2005), la contribution calculée varie entre 18,5 à 25,8%. Par conséquent nos résultats se rapprochent davantage de ceux de l'étude de Badol (2005) et la différence avec les résultats de l'étude finlandaise peut s'expliquer par l'intégration d'un profil relatif aux sources lointaines dans cette étude.



#### □ La source biotique

En ce qui concerne la part de la source biotique dans les concentrations totales en COV, elle n'est quantifiable que pendant la période estivale. Ceci est en accord avec le fait que l'isoprène, composé comptant pour 100% dans le profil de source biotique, est davantage émis lorsque l'ensoleillement est plus intense et que la température est plus élevée. Les résultats du tableau V.2 montre notamment un pourcentage non négligeable (2,4%) pour cette source sur le site de Grenoble. Ce pourcentage est dû au faible nombre de sources (de type urbaines et/ou industrielles) influençant ce site et au tissu végétal dense à proximité (forêts). Etonnamment, sur le site de Marseille, compte tenu de l'intensité et du grand nombre de source et du caractère très urbain du site, la part de la source biotique reste parfaitement quantifiable.

D'après la littérature, seule l'étude d'Hellén (2003) intègre la source biotique dans ses modélisations. Dans cette étude, la contribution de la source biotique est de 1,4%. Nos résultats sont donc en accord avec ceux présents dans la littérature.

#### □ La source "chauffage domestique"

Généralement, cette source est absente des études de répartition des sources par modélisation CMB (Hellén et al., 2006 ; Latella et al., 2005 ; Badol, 2005 ; Vega et al., 2000). Dans notre cas, pour les quatre différents profils testés, seul le profil issu de la base GENEMIS a permis d'évaluer une contribution significative pour cette source. Compte tenu du caractère exclusivement hivernal de cette source, l'apport de la source "chauffage domestique" est quantifiable seulement pendant une saison. A noter, cependant, que le profil chauffage domestique a été inséré pour les modélisations estivales mais que le modèle CMB n'a pas pu alors calculer une contribution significative pour ce profil.

Pour les sites de Marseille et de Strasbourg, le pourcentage modélisé est faible voir très faible. Ces valeurs sont dues notamment au fait que cette source n'a pu être quantifiée seulement que pendant les heures creuses (heures où l'activité anthropique est la plus faible ; cf. paragraphe 2.3.1.2.). Au contraire, sur le site de Grenoble, compte tenu de la densité urbaine plus faible (limitation du nombre de sources influençant le site) et de la température hivernale moyenne très basse (entre 0 et 2°C, la plus basse des trois sites), la source "chauffage domestique" se place au troisième rang des contributions les plus fortes. A noter, que la contribution de la source "chauffage domestique" de notre étude n'a pu être comparée à aucune valeur. En effet,

à notre connaissance, aucune étude de la littérature relative à l'utilisation de modèles sources-récepteur, n'a mis en évidence cette source.

□ La source "usage de solvants"

Cette source n'a pu être quantifiée que sur les sites de Marseille et de Strasbourg. En effet, le site de Grenoble se trouve éloigné de toute activité pouvant utiliser divers solvants. La contribution de cette source de nature évaporable est, comme attendu, plus forte l'été lorsque la température est plus importante.

Pour le site de Marseille, la contribution atteint 20% l'été. La présence de deux carrosseries situées à proximité (cf. chapitre III) pour lesquelles l'utilisation de solvant est avérée peut permettre d'expliquer une contribution aussi importante.

Pour la source "usage de solvants", la bibliographie montre des contributions plus faibles variant de 1,6 à 2,7% pour l'étude d'Hellén et al. (2003) et variant de 4,8 à 11,7% pour l'étude française de Badol (2005). Il semble donc que les valeurs plus fortes calculées pour les sites de Marseille et Strasbourg soient dues à la proximité de sources spécifiques fortement émettrices.

□ Les autres sources

Les trois autres sources qui ont été recensées sont d'origines industrielles. Comme l'ensemble des sources leurs contributions présentent une variation saisonnière.

La source "imprimerie/encre" est présente sur les sites de Marseille et de Strasbourg. La part de cette source est relativement faible quelle que soit la saison. Dans le chapitre IV, l'hypothèse d'un apport ponctuel de cette source notamment au niveau des concentrations du toluène mesuré sur le site de Strasbourg avait été relevée. Ainsi, les contributions très faibles calculées par le CMB (moins de 1,5%) confirment l'extrême rareté de l'apport de la source "imprimerie" sur le site de Strasbourg. Pour Marseille, il semble que ce soit la taille modeste des imprimeries situées à proximité du site qui soit à l'origine de la part relativement faible prise par cette source.

Bien que son profil d'émission ne soit constitué que de deux composés, la contribution de la source relative à l'usine synthétisant le polymère à base de chloroprène de Champagnier a pu être quantifiée pour le site de Grenoble. La contribution saisonnière de cette source varie de 2,7 à 6,4%. Compte tenu du caractère presque exclusif avec lequel est représenté le 1,3-butadiène dans le profil relatif à l'usine de polychloroprène et compte tenu de la dangerosité

de ce composé, nous avons discriminé la part de chacune des sources dans la concentration totale du 1,3-butadiène. Pour les deux saisons, la modélisation de ce composé est optimale (RATIO C/M =1). Ainsi, après calcul, les émissions de l'usine de polychloroprène compte pour 57 et 80% de la concentration totale du 1,3-butadiène respectivement pour les périodes hivernales et estivales.

La dernière source identifiée lors des modélisations est la source relative à l'usine d'acide aminé qui se trouve à l'Est de Marseille. La contribution de cette source est importante et atteint presque 10% en hiver. L'apport de cette source étant directement lié au régime de vent (brise de terre). La plus grande occurrence de ce phénomène en hiver explique la valeur plus forte calculée pour la période hivernale.

Compte tenu du caractère très spécifique de chacune de ces trois sources industrielles aucune comparaison avec les données de la littérature ne pourra être effectuée.

#### **2.3.1.2. Evolution horaire de la contribution relative des sources selon la saisonnalité, étude de cas particuliers**

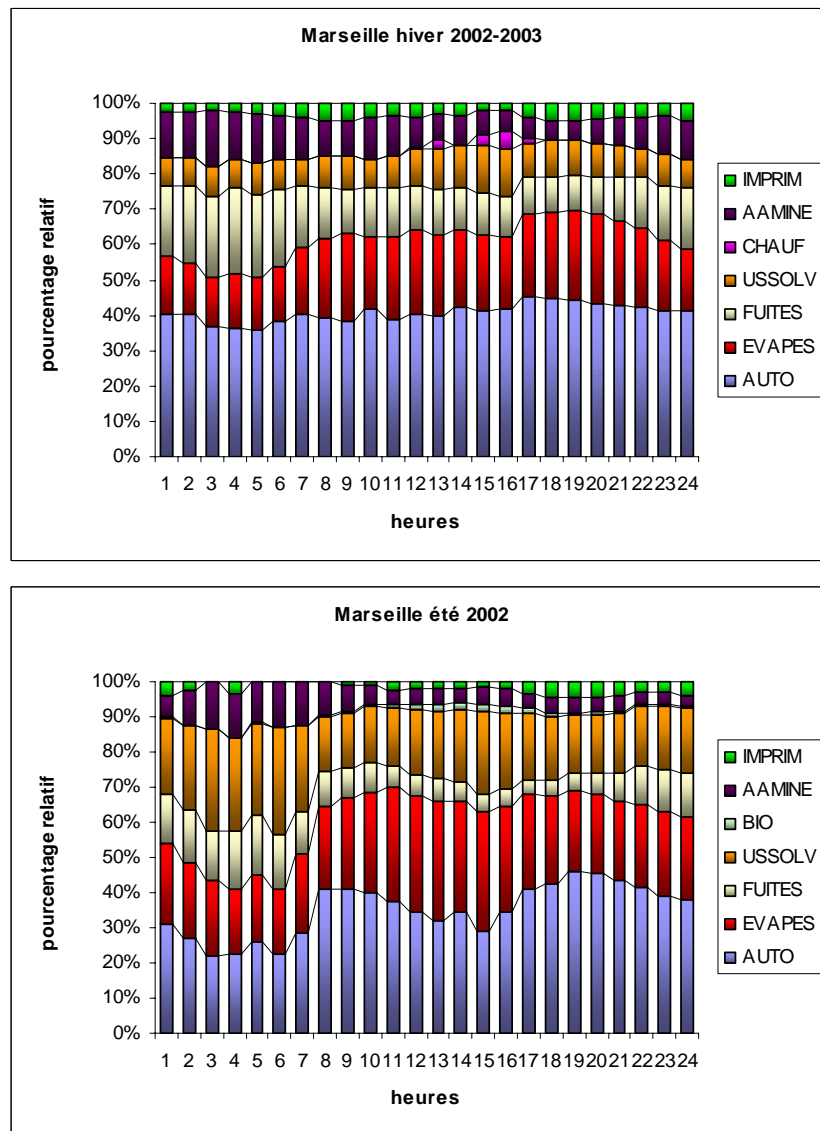
- Evolution horaire de la contribution relative de chaque source en fonction de la saisonnalité

Compte tenu de l'importante variation horaire de l'intensité de certaines sources telles que l'échappement automobile, pour la suite de cette étude, nous avons décidé d'étudier l'évolution horaire de la contribution de chaque source et de discriminer cette étude en fonction de la saison. Pour cela, nous avons effectué des modélisations sur les concentrations moyennes calculées à partir des teneurs mesurées chaque heure de la journée pour les mois d'été (juin, juillet et août) et les mois d'hiver (décembre, janvier et février). A noter qu'à notre connaissance ce type d'étude n'est pas présent dans la littérature.

La figure V.2 montre que, pour le site de **Marseille**, la représentation graphique de cette évolution est très différente entre l'hiver et l'été. En effet, l'évolution journalière hivernale est relativement stable au cours de la journée alors que l'évolution estivale est beaucoup plus marquée.

Ce dernier profil présente notamment une part relative de la source "échappement automobile" directement corrélée avec l'activité automobile (présence d'une double vague caractéristique). En outre, pendant la journée, en été, la contribution de la source "évaporation d'essence" dépasse parfois la contribution de la source "échappement automobile"

(contribution >30%). Ceci est observé en particulier entre 11 et 16h et tend à prouver que les variations de température agissent directement sur les émissions et donc sur la contribution des sources (surtout si elles sont de nature évaporable). La source relative à l'usine d'acide aminé présente, elle aussi, une évolution particulière. En effet, la part nocturne relative à cette source est bien plus importante (x3) que la part diurne. Ceci peut s'expliquer par la convergence de deux phénomènes : des émissions nocturnes plus élevées (cf. profil horaire du 1,3 butadiène dans le chapitre IV) et une diminution de la part des sources issues du trafic automobile.

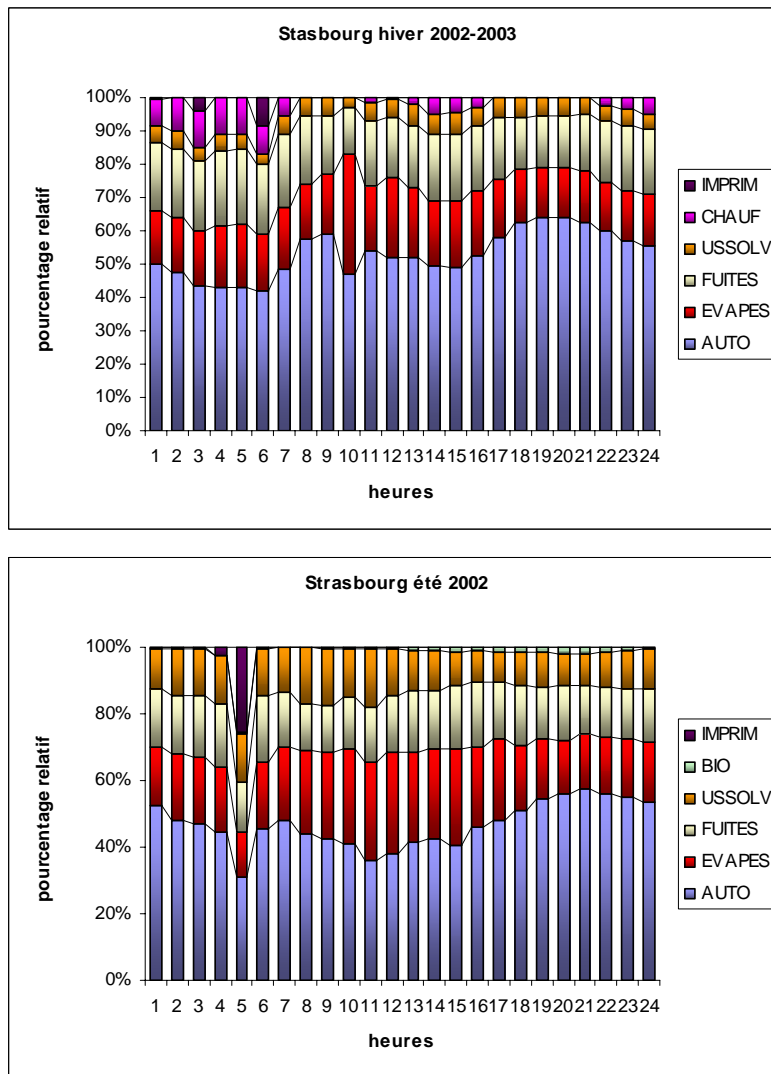


**Figure V.2 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Marseille**

De part sa stabilité, il est plus difficile d'extraire un comportement singulier dans le profil de l'évolution horaire hivernale de contribution des sources d'émission sur le site de Marseille. Cependant, il est possible de remarquer que, pour la source "chauffage domestique", le modèle CMB n'a pu modéliser une contribution de source quantifiable que pendant quatre différentes heures dans la journée (13, 15, 16 et 17h). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que ces heures sont caractérisées par une activité anthropique modérée (trafic automobile moins dense notamment) permettant l'émergence de cette source. Pour la source relative aux fuites de gaz, le profil de variation de l'intensité de la part de cette source est très proche de l'évolution horaire de la teneur en éthane sur ce même site. Ainsi, en considérant une intensité de fuite constante, ce profil de variation peut s'expliquer par une hauteur de couche de mélange plus faible et à une diminution de la part relative des sources issues du trafic automobile.

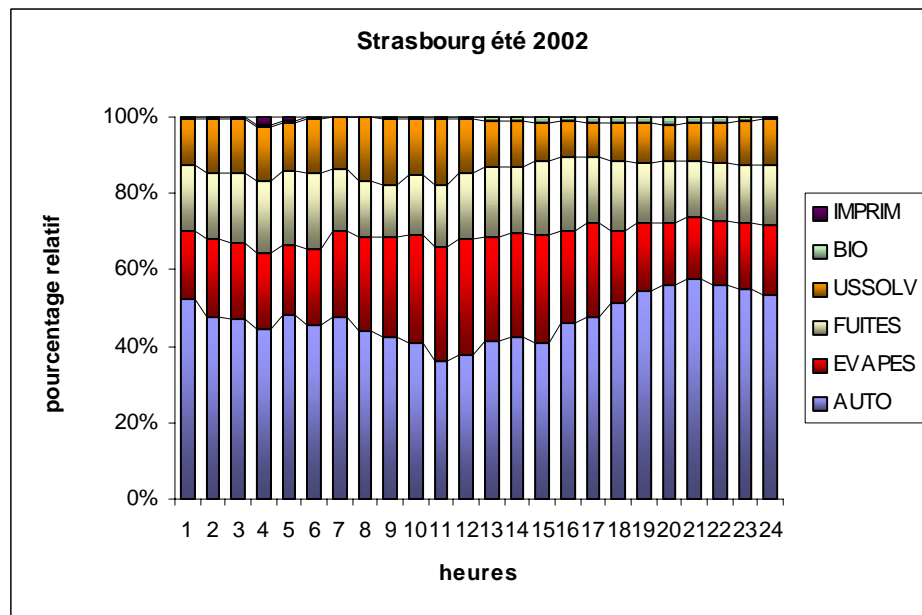
La figure V.3 montre que, pour le site de **Strasbourg**, les représentations graphiques (hivernale et estivale) de l'évolution horaire de la contribution de l'ensemble des sources sont peu différentes. Le profil hivernal est néanmoins un peu plus marqué par l'activité automobile avec, en particulier, une contribution hivernale de la source "échappement automobile" sous la forme d'un profil avec une double vague caractéristique.

Sur les deux représentations graphiques, nous pouvons constater un comportement très singulier pour la source "imprimerie". Il n'est possible de la quantifier significativement que seulement à quatre reprises : à 4 et 5h l'été et à 3 et 6h l'hiver. Ainsi, la part atteinte par cette source dépasse 25% de la concentration totale à 5h durant l'été. Si l'on se réfère aux résultats du chapitre IV, il est possible de confirmer l'hypothèse de rares et très intenses épisodes de forte pollution dus à l'imprimerie se trouvant au Sud du site récepteur. La rareté de ce phénomène est liée à la rareté d'un régime de vent particulier soufflant du Sud vers le Nord dans la région de Strasbourg.



**Figure V.3 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Strasbourg**

Pour expliquer la contribution extrêmement forte de 25% à 5h l'été pour la source "imprimerie", nous avons attentivement examiné les données de concentrations des 31 composés pour cette plage horaire. Le toluène, principal composé du profil de la source "imprimerie", présente une concentration de  $500\mu\text{g}/\text{m}^3$  à 5h le 15 juin 2002. Cette seule teneur multiplie par trois la concentration moyenne du toluène à cette heure. Afin de mieux appréhender l'importance d'une valeur exceptionnelle sur les résultats des modélisations, nous avons effectué une modélisation sans cette valeur exceptionnelle. Le résultat est présenté sur la figure V.4.

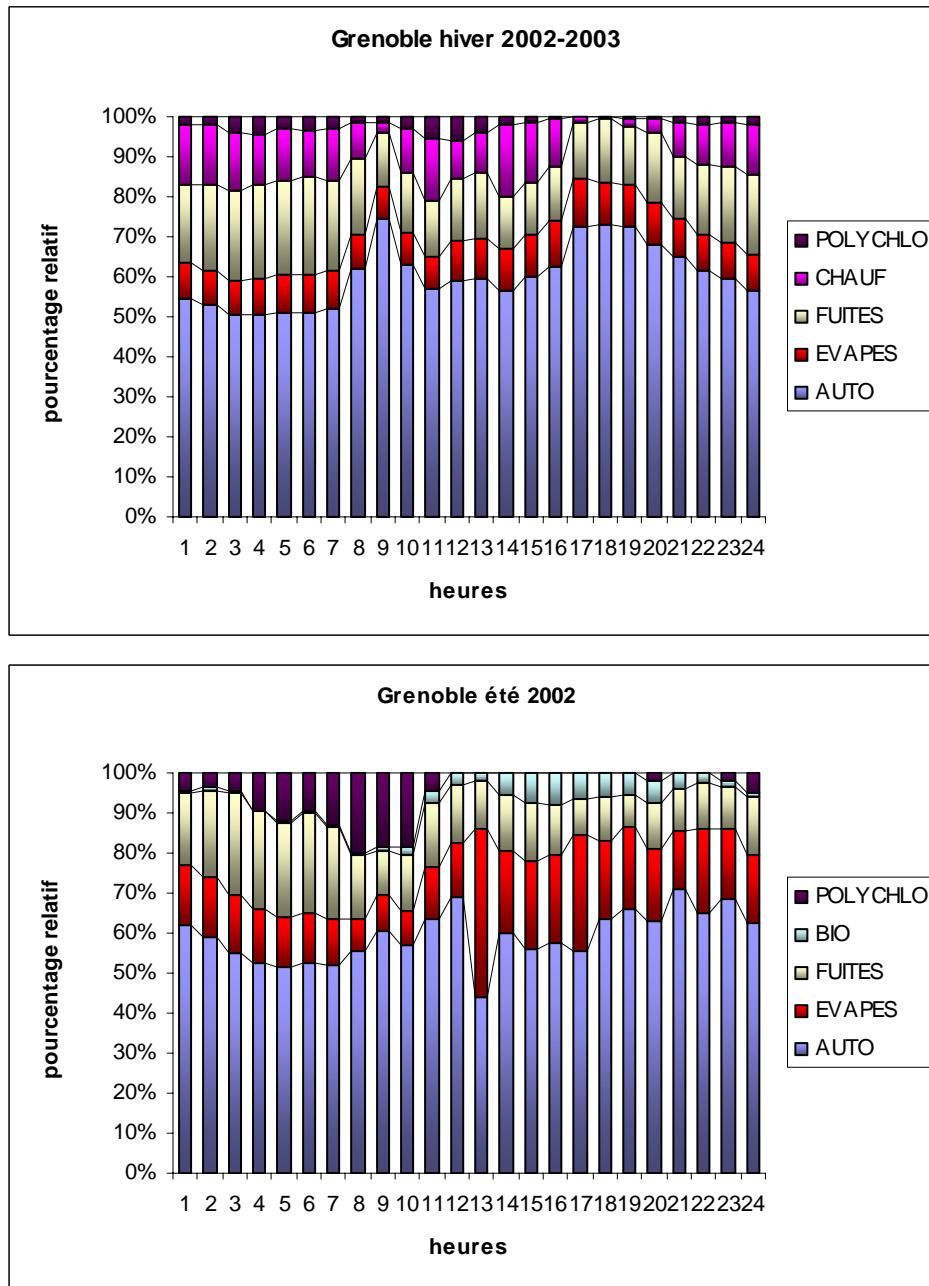


**Figure V.4 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Strasbourg : suppression d'une valeur extrême**

Par comparaison avec la figure V.3, il est possible de constater que la contribution de la source "imprimerie" est passée à 5h de 25% à 1%. Ainsi, une seule teneur exceptionnelle peut très largement influencer la contribution relative d'une source. Par conséquent, il apparaît, au travers de cet exemple, l'importance d'analyser avec précision et attention l'ensemble des résultats obtenus.

Enfin, la figure V.5, à travers la représentation estivale et hivernale des contributions de source du site de **Grenoble**, montre des phénomènes encore non observés jusqu'ici.

Tout d'abord la représentation hivernale permet de mettre en évidence une contribution de la source "chauffage domestique". Cette source est pourtant généralement absente des études de répartition des sources par modèle CMB car elle est très difficile à modéliser. Il semble donc que la relative simplicité du site de Grenoble (peu de sources influençant les teneurs) permet l'émergence de la contribution de cette source. Cette dernière est relativement stable au cours de la journée à l'exception des heures de circulation maximale. En effet, pendant ces heures, la source "échappement automobile" prend beaucoup plus d'importance réduisant ainsi la contribution relative des autres sources. D'autre part, les températures basses mesurées sur le site de Grenoble induisent une contribution minimale de la source "évaporation d'essence" tout au long d'une journée hivernale type. Ainsi, la part de cette source est en moyenne six fois moins élevée que celle de la source "échappement automobile".



**Figure V.5 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Grenoble**

La représentation graphique estivale montre, quant à elle, deux phénomènes liés aux heures de la journée. En effet, pendant les heures diurnes, une proportion non négligeable (jusqu'à 7%) des teneurs totales est expliquée par la source biotique. Cette proportion paraît d'autant plus forte qu'elle n'est due seulement qu'aux teneurs en isoprène, seul composé présent dans le profil de la source biotique. Par conséquent, comme pour la source "chauffage domestique", il semble que le nombre restreint de sources influençant le site récepteur permette la nette



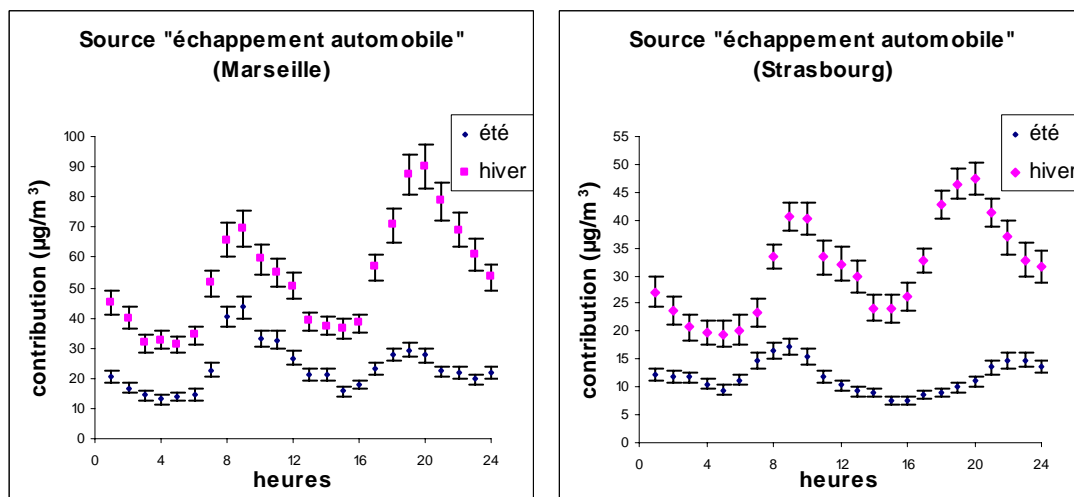
émergence d'une telle source. En outre, le caractère rural du site de Grenoble est un facteur supplémentaire pour l'obtention d'une émission (et donc d'une contribution) accrue de la source biotique.

A l'opposé, la source associée à l'usine de polychloroprène (95% 1,3-butadiène et 5% ortho-xylène) n'influe, sur les teneurs globales, que pendant la période nocturne. Sa contribution est alors importante et dépasse notamment 20% à 8h. Compte tenu du relief à proximité du site récepteur, seuls des phénomènes de convections particuliers peuvent expliquer de tels résultats.

□ Evolution horaire individuelle des sources en fonction de la saisonnalité

Dans cette partie, les variations journalières de la concentration de quelques sources ont été étudiées. Pour cela, nous avons utilisé la concentration modélisée à chaque heure de la journée pour chaque source (une des données de sortie du modèle CMB).

En ce qui concerne l'évolution journalière de la source "échappement automobile", quel que soit le site de mesure, les résultats de la modélisation CMB décrivent un profil avec une "double vague" avec un premier maximum le matin et un second l'après-midi (cf. figure V.6).



**Figure V.6 : Variation saisonnière des contributions estivales et hivernales de la source "échappement automobile" des sites de Marseille et de Strasbourg (barres d'erreurs associées = erreur standard)**

Seule cette source présente un tel comportement. Dans le chapitre IV, la même variation journalière avait caractérisé l'évolution de la concentration de la majorité des composés. Ce

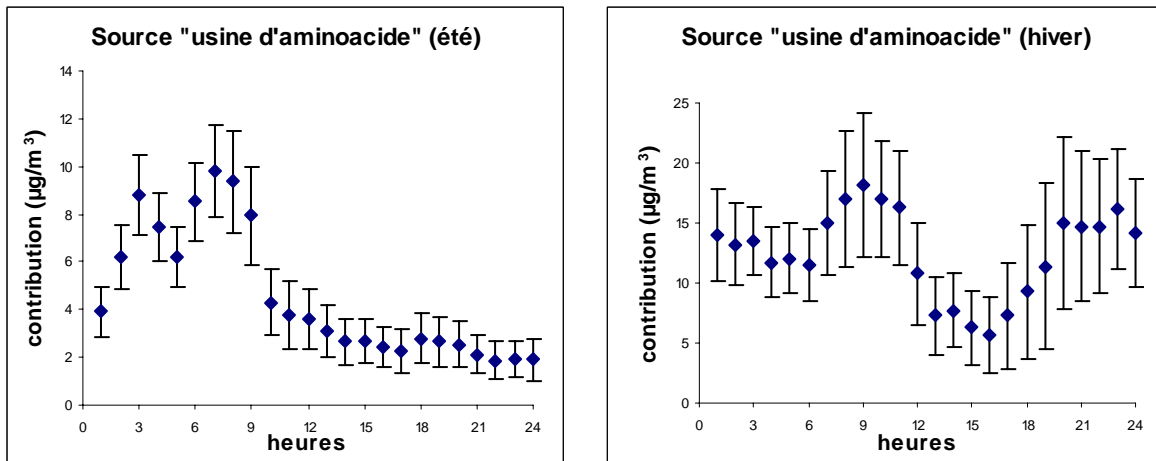
résultat confirme donc les hypothèses émises précédemment : la majorité des composés sont influencés par le trafic urbain et en particulier par la source "échappement automobile" (notamment pour les sites de Grenoble et de Strasbourg). Pour le site de Marseille, cette affirmation semble plus discutable car la part relative de la source "échappement automobile" diminue jusqu'à 35,4% en été. Par conséquent, bien que réduite en été, l'importance de cette source reste suffisamment grande pour influencer le profil journalier de la majorité de composés. A travers ce résultat, nous pouvons voir que l'examen du profil journalier des composés (chapitre IV) n'est pas suffisant pour affirmer que la majorité des composés a pour principale origine le trafic urbain et en particulier l'échappement de véhicule.

L'examen de la figure V.6 montre également que les concentrations modélisées en hiver pour la source "échappement automobile" sont plus fortes que celles modélisées en été. De plus les profils estival et hivernal montrent une différence sensible pour la deuxième vague. Il apparaît donc qu'en plus de la variation horaire de la source, les conditions de dispersion jouent également un rôle important dans les concentrations mesurées. Ainsi, la différence saisonnière observée peut être expliquée (si on considère une relative stabilité de l'émission liée à cette source) par une couche d'inversion basse (nocturne) pour la fin d'après midi en hiver diminuant la hauteur de couche de mélange et entraînant une augmentation des concentrations. A l'opposé, une couche d'inversion élevée (diurne) pour la fin d'après midi en été augmente la couche de mélange et entraîne, ainsi, une diminution des concentrations par un effet de dilution plus important (Seinfeld et Pandis, 1997).

En ce qui concerne l'évolution journalière de la source "usine d'acide aminé" présentée sur la figure V.7, nous pouvons observer un profil singulier avec de fortes concentrations nocturnes et des valeurs diurnes plus faibles (phénomène surtout estival). Un profil d'évolution horaire des concentrations très semblable a déjà été rencontré dans le chapitre IV pour deux composés (benzène et cyclohexane). Par conséquent, en accord avec leur temps de vie atmosphérique (4,7 jours et 20 heures pour le benzène et le cyclohexane respectivement) et leur temps de transport (environ une heure pour une brise de terre de 2m/s), les concentrations de ces composés ont en partie pour origine les émissions liées à l'usine d'acide aminé située à l'Est de Marseille. Comme pour la source "échappement automobile", il est possible d'observer une différence de profil en fin d'après midi. A partir de cette observation, il est possible de mettre

en évidence, une fois de plus, que les teneurs mesurées pour un composé sont le résultat de la conjonction de deux phénomènes principaux :

- une variation de l'intensité des sources d'émission
- une variation des phénomènes de dispersion (variation de la hauteur de couche de mélange notamment)



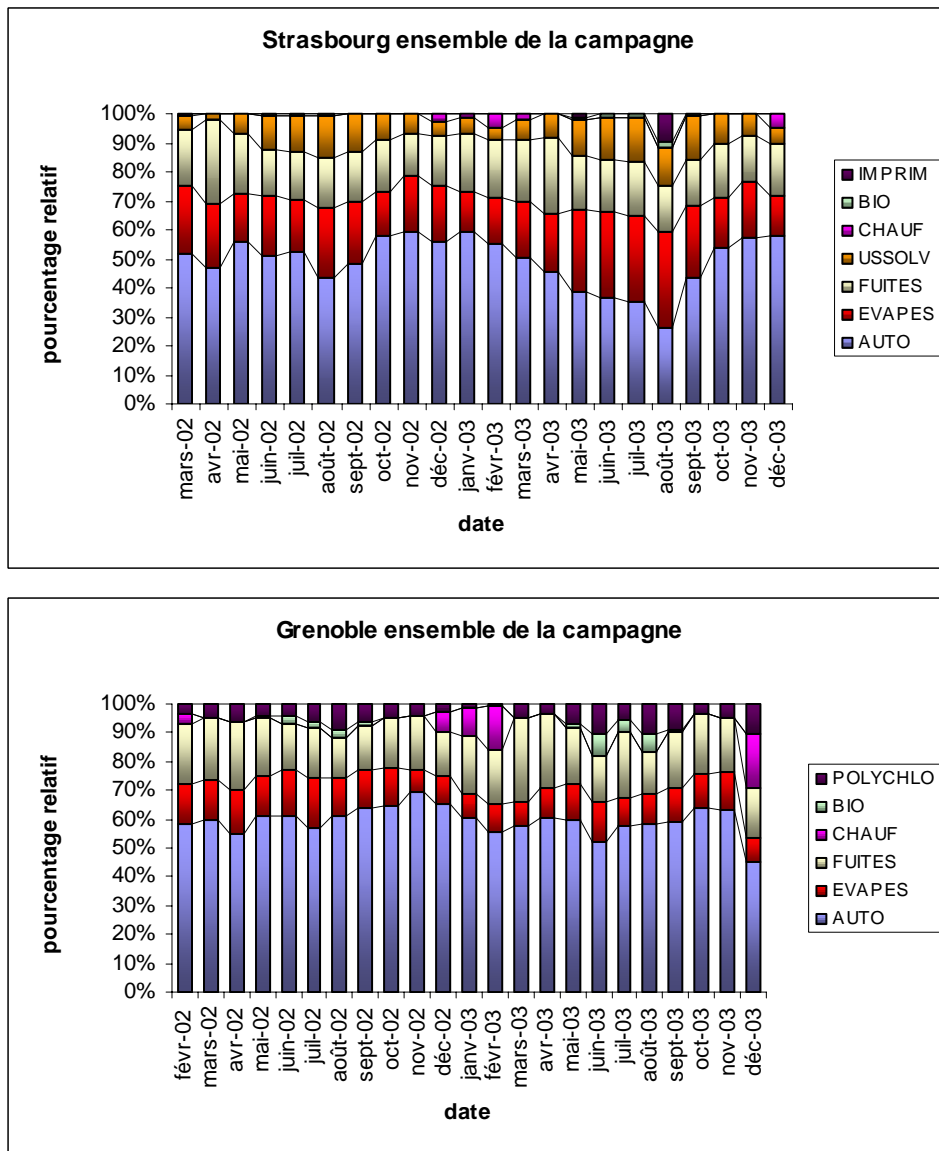
**Figure V.7 : Variation horaire de la contribution de la source "usine d'acide aminé" (AAMINE) du site de Marseille en été et en hiver**

Compte tenu du caractère majoritaire avec lequel est représenté le benzène dans le profil relatif à l'usine d'acide aminé et compte tenu de son caractère cancérigène, nous avons discriminé la part de chacune des sources dans la concentration totale du benzène afin d'évaluer l'apport de la source "usine d'acide aminé". Pour les deux saisons, la concentration de ce composé est surévaluée de 20% (RATIO C/M =1,2). Cependant, si nous considérons que le CMB a surévalué de manière homogène la part de chacune des sources participant aux teneurs en benzène, nous pouvons tout de même calculer l'apport de la source "usine d'acide aminé". Ainsi, après calcul, les émissions de cette usine compte pour 56 et 51% de la concentration totale du benzène respectivement pour les périodes hivernales et estivales.

### **2.3.2. Modélisations des évolutions sur l'ensemble de la campagne**

#### **2.3.2.1. Contributions sur l'ensemble de la campagne de chaque source**

Pour mieux appréhender les variations de la contribution de chaque source durant l'ensemble de la durée de la campagne de mesure sur les trois sites récepteurs, des concentrations moyennes mensuelles ont été calculées. La figure V.8 présente le résultat des modélisations effectuées sur ces moyennes mensuelles.



**Figure V.8 : Contributions relatives de l'ensemble des sources sur toute la campagne pour les sites de Strasbourg et Grenoble**

La base de données issue du site de Marseille est incomplète : neuf mois sur l'ensemble de la campagne (31 mois) ne présente pas de données. Par conséquent, aucune modélisation n'a pu être pratiquée pour les mois de décembre 2001, mars, avril et août 2002 et mars, avril, octobre, novembre et décembre 2003. Ainsi, le suivi mois à mois des contributions des sources est rendu difficile et les résultats ne seront pas exploités.

A partir des résultats des modélisations effectuées sur les moyennes mensuelles des sites de Grenoble et Strasbourg (figure V.8), il n'est pas possible de distinguer une réelle tendance répétitive entre les mêmes mois de deux années différentes pour un même site. Globalement,

la représentation graphique de l'évolution mensuelle des contributions relatives des sources du site de Strasbourg présente un profil plus erratique que celle du site de Grenoble. Cette constatation se justifie par le fait que sur ce dernier peu de sources influencent les teneurs.

Pour le site de Strasbourg, nous pouvons remarquer que la saisonnalité influe beaucoup sur la contribution de trois sources. Par exemple, la source (de nature évaporable) "usage de solvants" présente une contribution nettement plus importante lors des périodes estivales lorsque la température plus élevée permet une évaporation accrue. Il en est de même pour la source "évaporation d'essence" et il est possible de remarquer que la contribution est encore accrue lors de l'été 2003 (canicule).

Enfin, parmi les quatre saisons, seul l'été permet d'avoir une contribution quantifiable pour la source biotique mais elle reste toujours très faible. Ainsi, les températures clémentes printanières et automnales ne suffisent pas à produire assez d'isoprène pour que la source biotique possède une contribution suffisante pour être modélisée correctement par le modèle CMB.

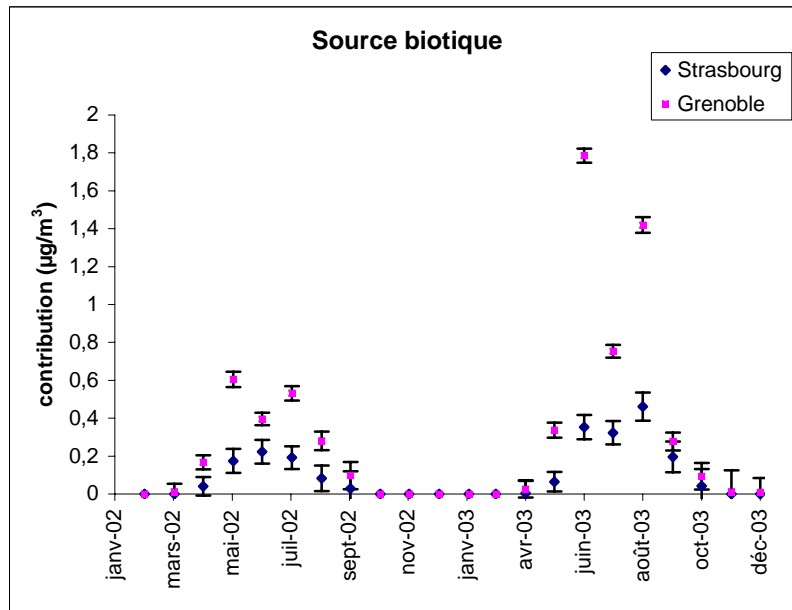
Pour le site de Grenoble, l'élément d'évolution notable concerne les variations de contribution de la source "chauffage domestique" et de la source biotique. En effet, ces sources sont exclusivement présentes sur une seule saison. La source "chauffage domestique" est quantifiable seulement pour les mois de décembre, janvier et février. Ce sont les mois les plus froids de l'année requérant un chauffage accru. La source biotique est, quant à elle, une source exclusivement estivale. En outre, les contributions de cette source sont plus fortes durant l'été 2003, l'été de la canicule.

#### **2.3.2.2. Evolution annuelle de la contribution des sources : application à l'étude d'un phénomène climatique exceptionnel**

Dans cette partie, nous allons, à partir de l'étude de l'évolution mensuelle des contributions (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) des sources pour évaluer l'importance d'un phénomène climatique exceptionnel : la canicule de l'été 2003. Pour cela, l'évolution de la contribution modélisée pour la source biotique sur les sites de Strasbourg et de Grenoble sera utilisée.

La figure V.9 montre qu'en accord avec l'environnement végétal plus dense à proximité du site de mesure, les contributions de la source biotique de Grenoble sont plus élevées que celles modélisées sur le site de Strasbourg. De plus, lors de l'été 2003, les contributions ont été nettement plus fortes, sur le site de Strasbourg comme sur le site de Grenoble, que lors de

l'été 2002. Par exemple, pour le site de Grenoble les valeurs de contributions de juin et août 2003 sont respectivement 5 et 3 fois plus importantes que les valeurs des mois correspondants de l'année 2002. Par conséquent, un phénomène climatique exceptionnel peut profondément influencer les émissions de certaines sources.



**Figure V.9 : Variation de la concentration modélisée de la source biotique sur le site de Strasbourg et de Grenoble**

### **2.3.3. Conclusion sur les évaluations des contributions par le modèle CMB**

Compte tenu des résultats explicités dans le début de ce chapitre V, nous pouvons d'ores et déjà tirer quelques conclusions.

Quelle que soit la saison ou le site de mesure, peu de sources semblent contribuer aux concentrations ambiantes et la source "échappement automobile" est toujours la plus importante (entre 35,4 à 61,4% des concentrations totales selon la saison et le site) en termes de contributions des sources. Globalement la source "évaporation d'essence" est la deuxième plus importante en termes de contributions. Cependant, nous avons pu constater que la saisonnalité influe beaucoup sur la part relative de cette source. Pour les autres sources, leur hiérarchisation varie non seulement avec le site mais aussi avec la saison.

Les modélisations horaires ont montré, pour les trois sites de mesure, que certaines sources présentaient une variabilité importante de leur part relative. Par exemple, sur le site de Marseille pour la période estivale, la part de la source "échappement automobile" varie du

simple au double (de 23 à 45 %) au cours de la journée. De même, pour la période estivale sur le site de Grenoble, la part de la source "usine de polychloroprène" varie de 0 à 20%. En outre, pendant la journée, en été, les contributions relatives aux sources de nature évaporable augmentent fortement. Ainsi, par exemple, pour le site de Marseille, la source "évaporation d'essence" dépasse parfois au cours de la journée la contribution de la source "échappement automobile" (contribution supérieure à 30%).

Lors des modélisations sur la base de moyennes mensuelles, nous avons pu constater que les données "manquantes" dans la base de données issue du site de Marseille étaient une réelle entrave pour le suivi des contributions des sources sur toute la campagne. Ce problème risque de devenir beaucoup plus crucial lors de la mise en œuvre du modèle PMF car ce modèle nécessite un grand nombre de données d'entrée. A l'opposé, les bases de données plus complètes des sites de Strasbourg et de Grenoble, ont permis un suivi sur l'ensemble de la durée des campagnes de mesure sur ces deux sites. Ainsi, pour le site de Strasbourg, nous avons pu remarquer que la source (de nature évaporable) "usage de solvants" présente une contribution nettement plus importante lors des périodes estivales lorsque la température plus élevée permet une évaporation accrue. Il en est de même pour la source "évaporation d'essence". Pour le site de Grenoble, nous avons pu remarquer que la source "chauffage domestique" est quantifiable seulement pour les mois de décembre, janvier et février (mois les plus froids de l'année qui requerront un chauffage accru) alors que la source biotique est, quant à elle, une source exclusivement estivale.

La comparaison de la concentration modélisée pour la source biotique sur deux années différentes a été utilisée pour décrire les conséquences de la canicule de 2003. Nous avons pu en conclure qu'un phénomène climatique exceptionnel pouvait profondément influencer les concentrations émises par certaines sources.

Enfin, les résultats et les hypothèses du chapitre IV ont été vérifiés. Ainsi, l'important travail effectué sur les analyses descriptives, a permis à la fois une mise en œuvre plus rapide de la modélisation (choix des profils à intégrer) mais aussi une compréhension et une explication plus aisée des résultats du modèle CMB.

### **3. Les modélisations PMF**

#### **3.1. Travail préparatoire**

Dans un souci d'uniformité, la mise en forme des données a été faite sur un jeu de 31 COV identique à celui qui a été utilisé lors des modélisations CMB. Compte tenu du mode de fonctionnement du PMF (cf. chapitre I, paragraphe 3.3.3.), le travail préparatoire est réduit. Pour le PMF, la part la plus importante du travail se situe en aval et non en amont de la modélisation. Nous nous sommes donc attachés à produire des fichiers de données dans un format compatible avec le modèle PMF.

La mesure horaire sur les trois sites de mesure a permis la création de plusieurs milliers d'échantillons. L'utilisation du PMF requiert un grand nombre de données d'entrée. Nous devons donc veiller à ne pas trop fractionner le jeu de données. Par conséquent les premières modélisations seront effectuées avec l'intégralité des échantillons. A partir des premiers résultats, une discrimination saisonnière pourra être envisagée avec des échantillons de teneurs représentant des périodes hivernales et estivales. Des modélisations pour des périodes mensuelles ne seront pas réalisées compte tenu du nombre insuffisant de données notamment pour le site de Marseille.

Pour ce qui est des incertitudes attribuées aux teneurs ambiantes, comme pour le CMB, suite aux travaux de Badol (2005), elles ont été fixées pour l'ensemble des composés à  $\pm 10\%$ . Pour les modélisations PMF, un fichier d'incertitudes sera créé. Ainsi, dans le cas où une incertitude de 10% serait insuffisante pour obtenir une modélisation satisfaisante (cf. annexe I-9, GERES) pour un composé, une incertitude différente pourra aisément lui être affectée en modifiant ce fichier d'incertitudes.

#### **3.2. Test de modélisation sur un cas maîtrisé**

Avant d'utiliser le modèle PMF sur les jeux de données des concentrations ambiantes, nous avons décidé de le tester sur un cas maîtrisé (concentrations, contributions et profils de sources connus) tel qu'il est présenté dans l'article de Miller et al. (2005). En effet, la bibliographie montre que les profils trouvés par ce modèle pouvaient être parfois déformés. Pour ce test nous avons donc généré aléatoirement les concentrations des 31 COV pour 200 observations en multipliant les fractions massiques des composés dans 7 sources différentes (utilisation des profils CMB) par les contributions connues de ces mêmes sources. Après



modélisation, les résultats obtenus se sont révélés être très satisfaisants (profils de sources quasi identiques à ceux utilisés pour la génération des 200 observations). Cependant, pour 3 profils, le modèle a calculé pour un composé un pourcentage massique très différent de la valeur initialement introduite (pourcentage multiplié par 11 pour le toluène dans le profil relatif aux émissions du trafic automobile par exemple). Ainsi, même pour un cas maîtrisé, les profils trouvés par le modèle PMF peuvent être parfois déformés et il conviendra donc par la suite d'attribuer avec vigilance une source aux profils de sources modélisés par ce modèle à partir uniquement d'un composé.

### **3.3. Evaluation des contributions à l'aide du modèle PMF**

Pour les premières modélisations PMF, nous avons utilisé l'ensemble des données des sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble. Des résultats peu satisfaisants ont été obtenus tout d'abord à cause d'un mauvais format de données d'entrée puis à cause (certainement) de trop grandes différences entre les contributions de sources pour chaque saison et pour chaque site. Pour la suite, pour obtenir des résultats plus probants, nous avons travaillé avec des données estivales (juin, juillet et août) et hivernales (décembre, janvier et février). La discrimination saisonnière permet une modélisation plus facile pour le PMF.

#### **3.3.1. Contributions saisonnières des sources sur le site de Grenoble**

Pour les modélisations saisonnières, nous avons choisi de travailler, en premier lieu, sur les données de concentration du site de Grenoble. En effet, la localisation du site, l'inventaire des sources à proximité (chapitre III) et les résultats des modélisations CMB montrent que ce site semble être influencé par un nombre limité de sources et par des sources dont le profil est très marqué. Pour chaque modélisation, le nombre de sources optimal et le paramètre de rotation de la solution ( $f_{peak}$ ) ont été choisis selon la méthode décrite par Lee et al. (1999) présentée dans le chapitre I. Pour chaque site, les profils calculés par le PMF seront tout d'abord associés aux sources. Pour cela, les profils modélisés par le modèle PMF seront comparés aux profils que nous avons utilisés comme données d'entrée du modèle CMB. Puis dans un deuxième temps, les contributions relatives des sources seront analysées. Ces dernières étant obtenues en faisant la moyenne des valeurs calculées pour chaque observation. L'incertitude associée à chaque contribution de source sera alors la valeur de l'écart type calculée à partir des valeurs de contribution de chaque observation. Une comparaison avec les résultats du modèle CMB sera faite ultérieurement dans le paragraphe 4.

### 3.3.1.1. Résultats pour la période hivernale

#### □ Identification des profils de source

Lors des différentes modélisations hivernales CMB, l'optimisation du nombre de sources avait permis de mettre en évidence un nombre de sources contribuant significativement aux teneurs mesurées de 6. Les deux sources relatives aux fuites de gaz (propane commercial et gaz de ville) avaient été regroupées et ainsi le tableau V.2 ne comptait que 5 valeurs de contribution. Pour ce qui est du modèle PMF, la bibliographie montre que pour des études effectuées sur des sites urbains et/ou résidentiels (et par conséquent des sites comparables à ceux de notre étude) ce modèle est capable de discriminer le profil dû à l'échappement des véhicules diesel et le profil dû à l'échappement des véhicules essence (Latella et al., 2005 ; Jorquera et Rappenglück, 2004). Par conséquent, pour les modélisations sur les données hivernales de Grenoble, nous avons choisi successivement des essais avec 6, 7, 8, 9 et 10 sources. La figure V.10 montre que le nombre optimal de sources est soit de 7 soit de 10 (brusque chute de IM et IS ; cf. annexe I-9.). Compte tenu des résultats obtenus avec le CMB, la solution la plus probable est celle avec 7 facteurs. En outre, la solution optimale avec 7 facteurs est obtenue avec un paramètre  $f_{peak}$  égal à zéro.

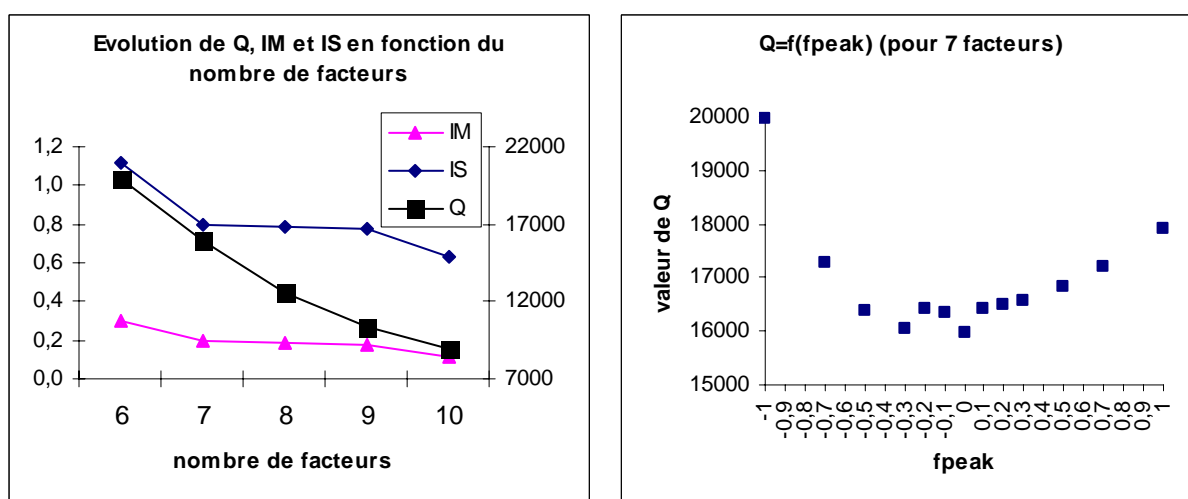
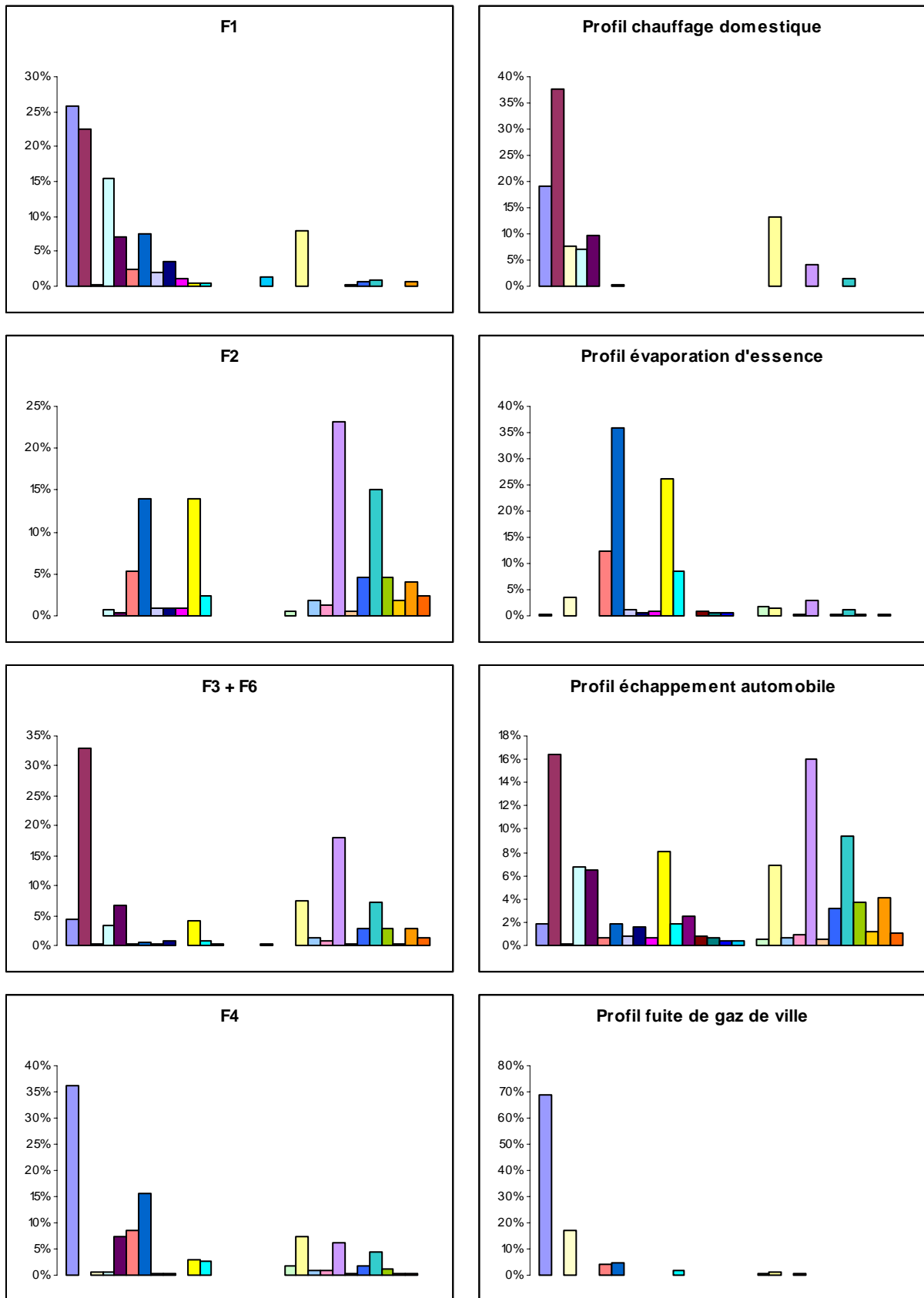
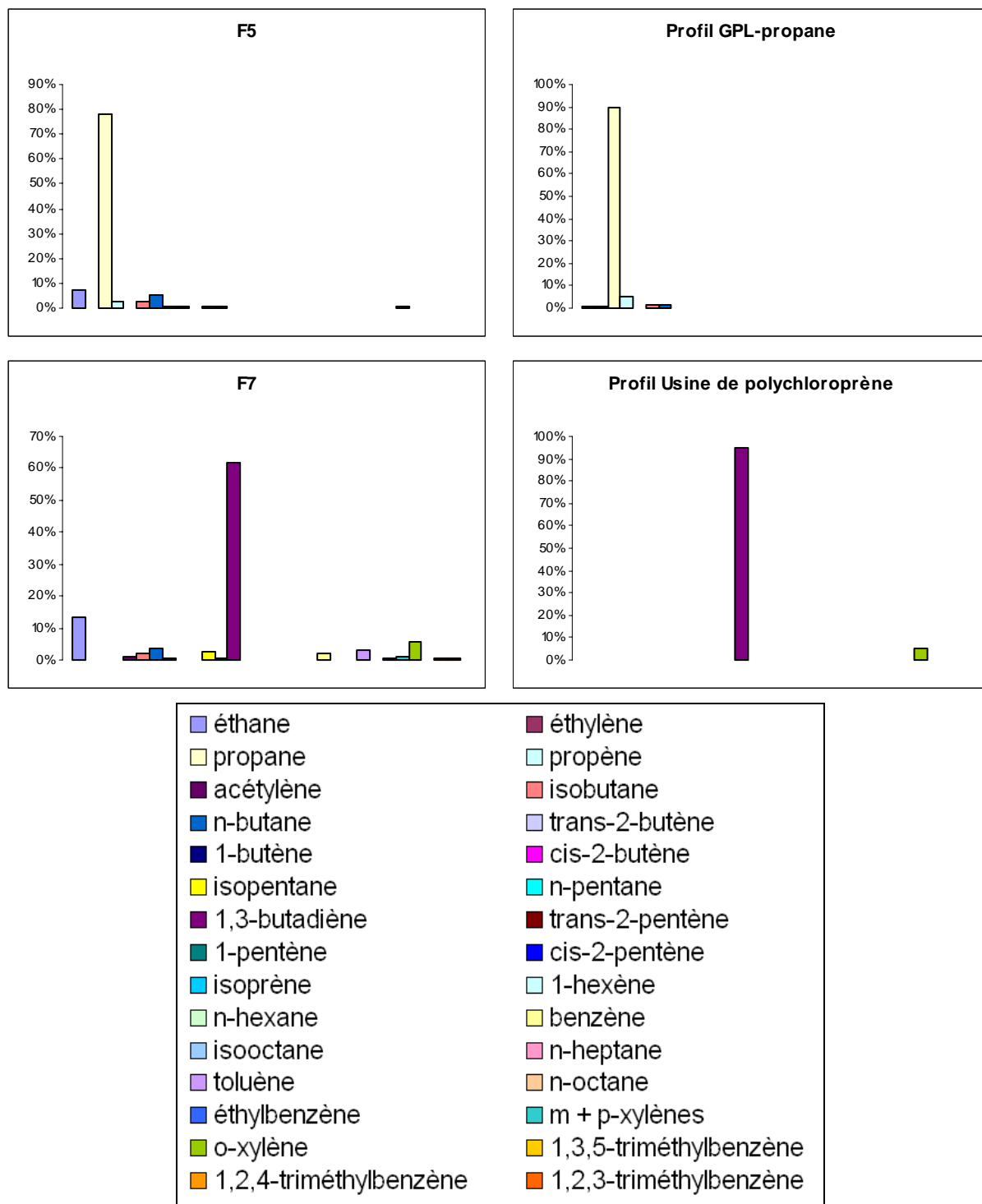


Figure V.10 : Graphiques permettant de trouver le nombre de sources et le  $f_{peak}$  optimal

Les profils modélisés (facteurs) par le modèle PMF ainsi que les profils dont nous nous sommes servis comme données d'entrée du modèle CMB sont présentés sur la figure V.11. Les résultats numériques de l'analyse avec sept sources sont donnés dans le tableau V.3.



**Figure V.11 : Comparaison entre les facteurs (profils des sources) trouvés par le PMF (à gauche) et les profils de sources insérés dans le CMB (à droite) pour l'analyse hivernale de Grenoble**



**Figure V.11 (suite) : Comparaison entre les facteurs (profils de sources) trouvés par le PMF (à gauche) et les profils de sources insérés dans le CMB (à droite) pour l'analyse hivernale de Grenoble**

**Tableau V.3 : Composition des sources (pourcentage massique) modélisées par le PMF pour les données hivernales de Grenoble**

Composé	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)	F6 (%)	F7 (%)
éthane	25,8	0,0	0,0	36,1	7,0	10,3	13,3
éthylène	22,5	0,0	21,6	0,0	0,0	47,8	0,0
propane	0,2	0,1	0,3	0,5	78,0	0,4	0,2
propène	15,4	0,7	3,7	0,6	2,4	2,6	0,0
acétylène	7,0	0,5	9,8	7,3	0,0	2,9	1,2
iso-butane	2,3	5,4	0,0	8,4	2,6	0,4	1,8
n-butane	7,4	14,0	0,7	15,7	5,3	0,0	3,8
trans-2-butène	2,0	1,0	0,2	0,3	0,6	0,0	0,4
1-butène	3,6	0,9	0,9	0,4	0,7	0,5	0,2
cis-2-butène	1,2	0,9	0,2	0,0	0,3	0,0	0,2
iso-pentane	0,4	14,1	7,0	2,8	1,0	0,4	2,8
n-pentane	0,5	2,4	1,4	2,5	0,3	0,0	0,5
1,3-butadiène	0,1	0,0	0,4	0,0	0,0	0,2	61,8
trans-2-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
cis-2-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
isoprène	1,3	0,0	0,2	0,0	0,1	0,1	0,2
benzène	8,0	0,0	7,3	7,4	0,1	7,5	2,0
n-octane	0,1	0,5	0,6	0,4	0,1	0,0	0,1
éthylbenzène	0,7	4,6	4,7	1,9	0,3	0,6	0,3
méta+para-xylène	0,8	15,2	12,2	4,4	0,7	0,8	0,9
n-hexane	0,0	0,6	0,0	1,6	0,0	0,1	0,2
ortho-xylène	0,0	4,5	4,4	1,2	0,2	1,0	5,8
iso-octane	0,0	1,9	2,2	0,8	0,1	0,0	0,0
n-heptane	0,0	1,2	1,4	0,9	0,1	0,0	0,0
toluène	0,0	23,2	18,5	6,3	0,0	17,3	3,1
1,3,5-triméthylbenzène	0,0	1,9	0,0	0,2	0,0	0,8	0,0
1,2,4-triméthylbenzène	0,6	4,1	2,1	0,3	0,0	3,7	0,6
1,2,3-triméthylbenzène	0,0	2,3	0,0	0,1	0,0	2,7	0,5

Le premier facteur (F1) présente d'importants pourcentages pour l'éthane, l'éthylène, le propène, l'acétylène et le benzène. Ces composés étant cinq des six composés majoritaires dans le profil "chauffage domestique", il est probable que le facteur F1 soit l'image de cette source.

Le deuxième facteur présente des pourcentages significatifs pour l'iso-pentane, le n-butane, n-pentane et l'iso-butane mais aussi le toluène et le méta+para-xylène. Les quatre premiers composés cités étant les composés majoritairement présents dans le profil "évaporation d'essence", il est probable que le facteur F2 soit l'image de cette source. La présence de

composés lourds dans le profil du facteur F2 peut s'expliquer par la difficulté du modèle à isoler l'évaporation d'essence de l'échappement automobile en hiver. Ce phénomène avait déjà été décrit lors de l'étude des analyses ACP conduites sur les données du site de Grenoble.

Le troisième et le sixième facteur (F3 et F6) présentent d'importants pourcentages en éthylène, méta+para-xylène et toluène et en éthylène et toluène respectivement. Ainsi il semble que le facteur F3 représente la source "échappement automobile" relative aux véhicules essence alors que le facteur F6 représente la source "échappement automobile" relative aux véhicules diesel. Par comparaison au profil de la source "échappement automobile" utilisé lors des analyses CMB, il semble que la réunion des facteurs F3 et F6 (au prorata de leurs contributions respectives) représente cette source.

Le quatrième et le cinquième facteur (F4 et F5) présentent des pourcentages non négligeables pour l'ensemble des alcanes. Il semble donc que les facteurs F4 et F5 représentent les fuites de gaz :

- F4 représente les fuites de gaz naturel
- F5 représente les fuites de GPL (propane commercial)

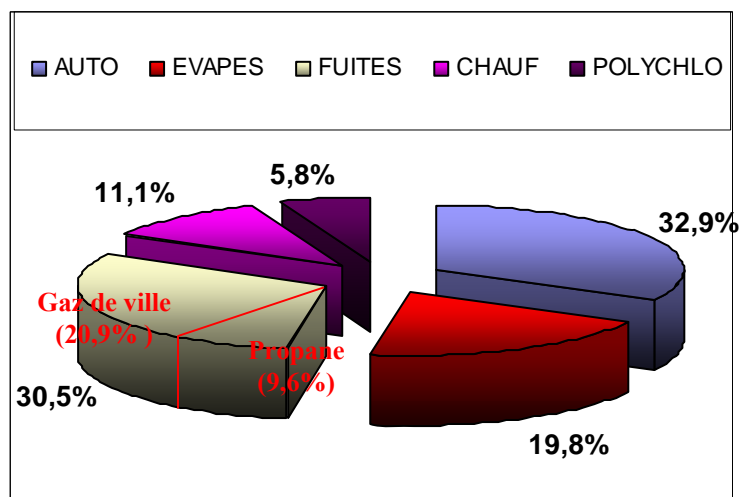
Le 1,3-butadiène est le composé majeur du facteur F7. D'après le dénombrement des sources effectué au chapitre III, le 1,3-butadiène est majoritairement émis par l'usine de polychloroprène. Par conséquent, le facteur F7 paraît être le profil relatif aux émissions de cette usine.

#### □ Contribution des sources

Pour l'analyse hivernale, chacun des facteurs ayant été attribué à une source, nous pouvons maintenant nous intéresser à la contribution calculée par le PMF pour chaque facteur. La figure V.12 récapitule la contribution des sources avec le même code de couleur que celui qui a été utilisé lors des modélisations CMB.

La source "échappement automobile" est la plus importante (32,9% des contributions totales) en termes de contribution de source. Cette contribution est la somme des contributions dues à l'échappement des véhicules essence (F3, 18,5%) et diesel (F6, 14,3%). Par conséquent, la part des véhicules essence représente 56% des émissions totales de la source "échappement

automobile". Pour l'année 2003, le CITEPA estime que les émissions en COV des véhicules essence représentent environ 67% des émissions totales du parc roulant total (rapport d'inventaire national SECTEN). Par conséquent, nos résultats sont relativement en accord avec ces estimations.



**Figure V.12 : Contribution relative des sources pour un jeu de données hivernal du site de Grenoble**

La source "évaporation d'essence" est la troisième plus importante en terme de contribution (19,8%). Ainsi, le trafic automobile à travers les sources "évaporation" et "échappement automobile" est majoritairement responsable des teneurs mesurées en COV (52,7% des teneurs totales). Cependant, pour une période hivernale, le pourcentage calculé pour la source "évaporation d'essence" peut paraître un peu trop fort. La présence excessive de composés lourds dans le profil relatif à cette source (60% en parts cumulées contre 8% dans le profil CMB) peut, en partie, expliquer cette observation. En effet, leur présence, due à la difficulté du modèle à isoler l'évaporation d'essence de l'échappement automobile en hiver, implique une augmentation de la part attribuée à la source "évaporation d'essence". Cette augmentation se fait certainement au détriment de la part calculée pour la source "échappement automobile".

La source "fuite de gaz" est la deuxième plus importante en terme de contribution (30,5%). La répartition pour cette source est de 9,6% pour les fuites dues au GPL domestique (propane) et 20,9% pour les fuites dues au gaz de ville. Ce deuxième pourcentage semble bien surévalué

sachant que le gaz de ville n'est pas distribué sur la commune de Champagnier où se trouve le site de mesure. Comme cela a été vu précédemment, il est parfois difficile de discerner dans la contribution de la source "fuite de gaz" la part prise par la contribution de masses d'air qui ont été ramenées par transport sur de longues distances vers le site de mesure (Hellén et al., 2006 ; Buzcu et Fraser, 2006). Ainsi, il est possible qu'une part non négligeable du pourcentage calculé pour les fuites dues au gaz de ville soit imputable aux masses d'air transportées sur de longues distances.

La source "chauffage domestique" présente une forte contribution (11,1% des contributions totales). Ceci est dû à un nombre de sources influençant le site relativement limité et à la température hivernale moyenne très basse (entre 0 et 2°C, la plus basse des trois sites) du site de Grenoble.

Bien que son profil d'émission ne soit constitué que d'un nombre restreint de composés, la contribution de la source relative à l'usine de polychloroprène a pu être quantifiée pour le site de Grenoble. La contribution hivernale de cette source atteint 5,8%.

### **3.3.1.2. Résultats pour la période estivale**

#### □ Identification des profils de source

Pour obtenir le nombre optimal de sources, nous avons utilisé la même méthodologie que celle employée au paragraphe 3.2.1.1. La meilleure résolution est obtenue avec un nombre de sources égal à 7 et un paramètre  $f_{peak}$  égal à zéro.

Les profils modélisés par le modèle PMF ainsi que les profils qui ont été utilisés comme données d'entrée du modèle CMB sont présentés sur la figure V.13. Les résultats numériques de l'analyse avec sept sources sont donnés dans le tableau V.4.

Le premier facteur (F1) présente d'importants pourcentages pour l'iso-pentane, le n-butane et le toluène (37,8 ; 12,2 et 15,4% respectivement) et des pourcentages non négligeables pour le n-pentane et l'iso-butane. Ces composés étant les cinq majoritairement présents dans le profil "évaporation d'essence", il est probable que le facteur F1 soit l'image de cette source. En outre, ce profil représentant la source "évaporation d'essence" est bien moins "parasité" par les composés lourds que celui trouvé lors de l'analyse sur les données hivernales.



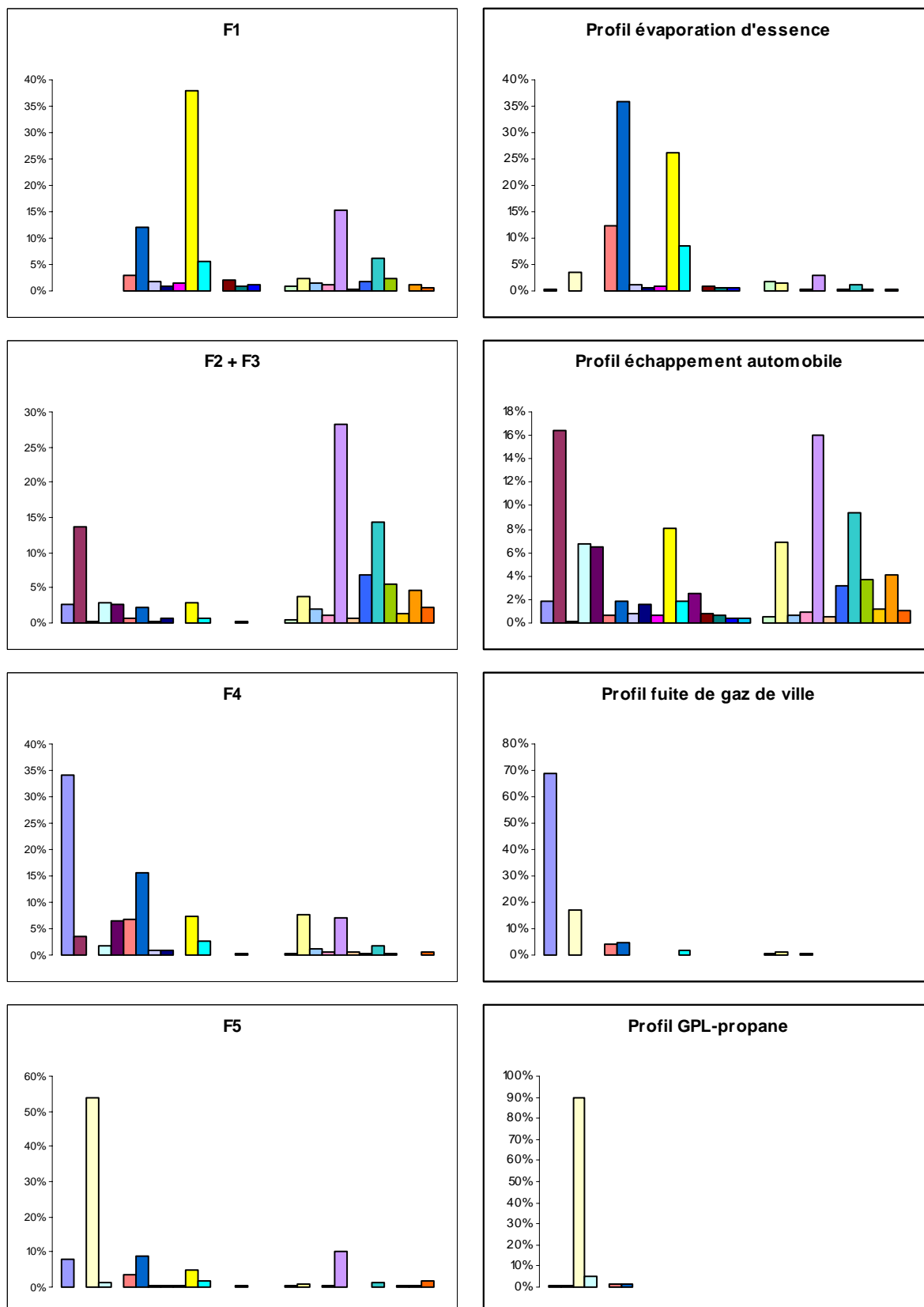
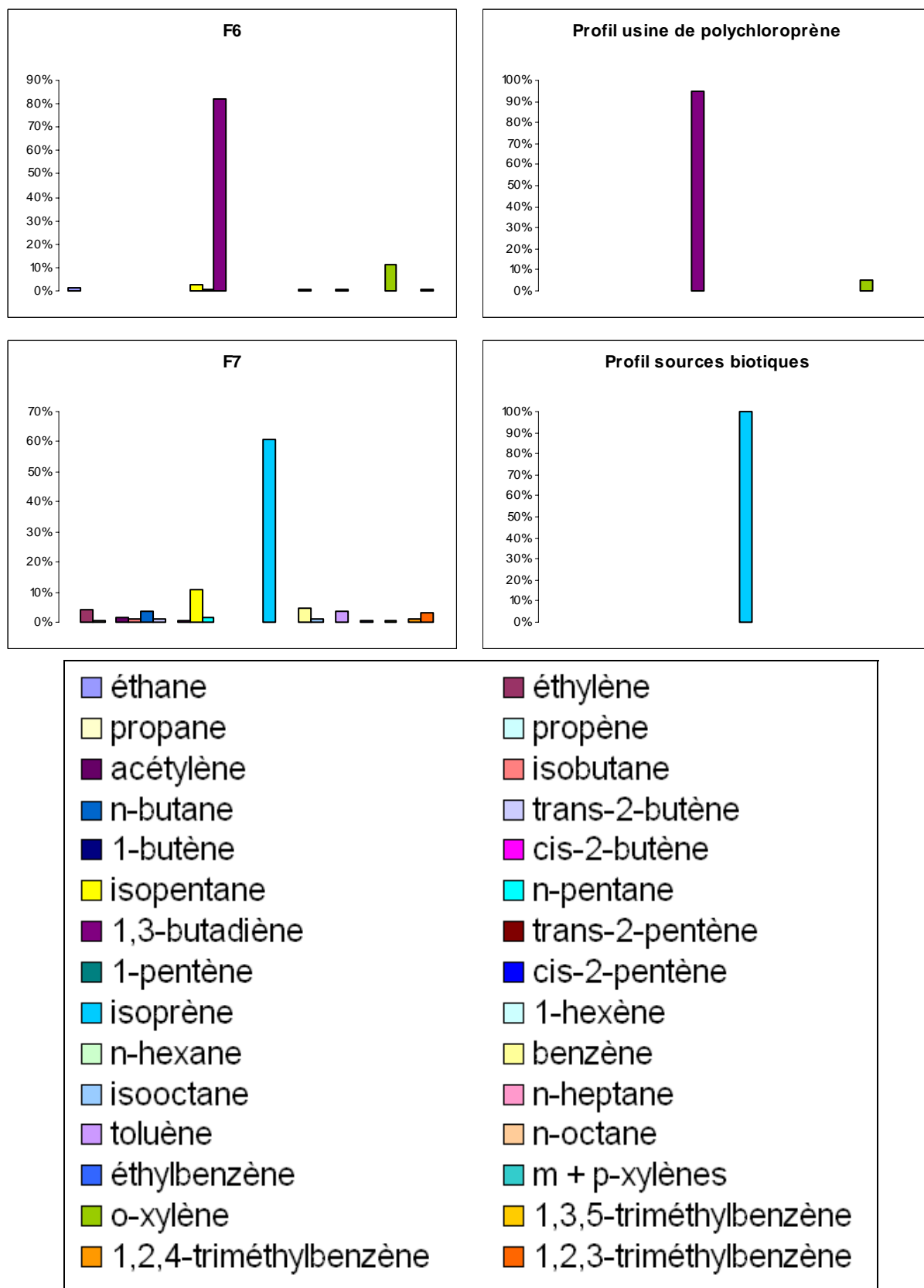


Figure V.13 : Comparaison entre les facteurs (profils de sources) trouvés par le PMF (à gauche) et les profils de sources insérés dans le CMB (à droite) pour l'analyse estivale de Grenoble



**Figure V.13 (suite) : Comparaison entre les facteurs (profils de sources) trouvés par le PMF (à gauche) et les profils de sources insérés dans le CMB (à droite) pour l'analyse estivale de Grenoble**

**Tableau V.4 : Composition des sources (pourcentage massique) modélisées par le PMF pour les données estivales de Grenoble**

Composé	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)	F6 (%)	F7 (%)
éthane	0,0	8,2	0,0	34,1	7,9	1,5	0,0
éthylène	0,0	40,8	1,1	3,5	0,0	0,0	3,9
propane	0,0	0,8	0,0	0,0	54,0	0,0	0,4
propène	0,1	0,7	3,8	1,8	1,3	0,0	0,0
acétylène	0,0	0,0	3,8	6,6	0,0	0,0	1,6
isobutane	3,0	0,0	0,9	6,6	3,4	0,2	0,9
n-butane	12,2	0,0	3,2	15,5	8,7	0,1	3,4
trans-2-butène	1,9	0,4	0,0	0,8	0,5	0,1	1,1
1-butène	0,7	0,3	0,9	0,8	0,4	0,1	0,2
cis-2-butène	1,5	0,3	0,0	0,1	0,4	0,1	0,4
isopentane	37,8	5,7	1,6	7,2	5,0	2,4	10,9
n-pentane	5,5	0,5	0,8	2,6	2,0	0,4	1,4
1,3-butadiène	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	82,0	0,2
trans-2-pentène	2,2	0,2	0,0	0,0	0,2	0,0	0,1
1-pentène	1,0	0,1	0,2	0,3	0,3	0,0	0,2
cis-2-pentène	1,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,2
isoprène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	60,8
n-hexane	0,8	0,3	0,4	0,3	0,4	0,0	0,0
benzène	2,2	7,5	1,8	7,6	0,8	0,4	4,4
isooctane	1,4	0,0	2,8	1,2	0,2	0,0	0,8
n-heptane	1,0	0,0	1,5	0,5	0,3	0,0	0,1
toluène	15,4	19,1	32,4	7,0	10,1	0,5	3,8
n-octane	0,3	0,1	0,8	0,6	0,2	0,0	0,2
éthylbenzène	1,8	0,9	9,5	0,4	0,0	0,1	0,4
m + p-xylènes	6,1	1,9	20,0	1,7	1,5	0,1	0,0
o-xylène	2,3	4,0	6,2	0,2	0,1	10,9	0,7
1,3,5-triméthylbenzène	0,0	0,4	1,6	0,0	0,3	0,0	0,0
1,2,4-triméthylbenzène	1,1	3,9	5,0	0,0	0,3	0,2	0,8
1,2,3-triméthylbenzène	0,5	3,8	1,5	0,5	1,6	0,7	2,8

Le deuxième et le troisième facteur (F2 et F3) présentent d'importants pourcentages en éthylène et toluène et en éthylbenzène, méta+para-xylène et toluène respectivement. Compte tenu du profil de la source "échappement automobile", il semble que la réunion des facteurs F2 et F3 représente cette source.

Le quatrième et le cinquième facteur (F4 et F5) présentent des pourcentages non négligeables pour l'ensemble des alcanes. Il semble donc que les facteurs F4 et F5 représentent les fuites de gaz :

- F4 représente les fuites de gaz naturel

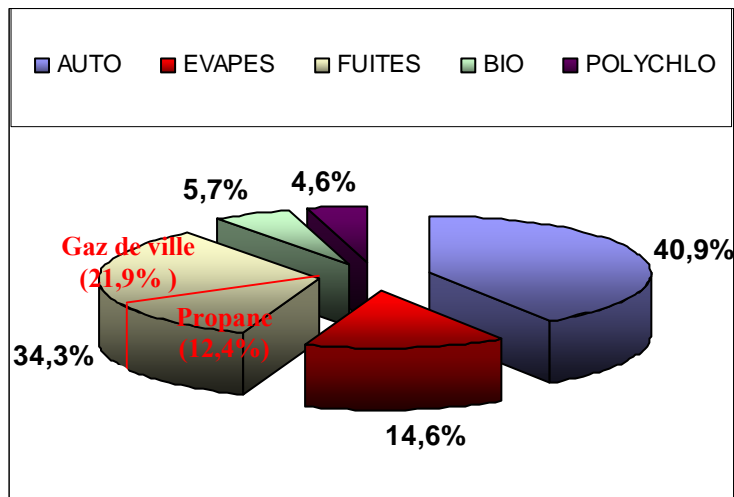
- F5 représente les fuites de GPL (propane commercial)

Le 1,3-butadiène et l'ortho-xylène sont les composés majeurs (92,9% en pourcentage cumulé) du sixième facteur (F6). D'après le dénombrement des sources effectué au chapitre III, le 1,3-butadiène est majoritairement émis par l'usine de polychloroprène. Par conséquent, le facteur F6 paraît être le profil relatif aux émissions de cette usine.

Enfin, le septième facteur (F7) est majoritairement composé par l'isoprène. Compte tenu de la prépondérance de la source biotique dans les émissions de ce composé en été (cf. chapitre IV, paragraphe 4.1.2.3.), il semble que le facteur F7 soit l'image de cette source.

#### □ Contribution des sources

Pour l'analyse estivale, les contributions calculées par le PMF ont été attribuées à chacune des sources (cf. figure V.14). Comme pour l'analyse hivernale, certaines sources ont été regroupées.



**Figure V.14 : Contribution relative des sources pour un jeu de données estival du site de Grenoble**

Comme pour la modélisation PMF hivernale, la source "échappement automobile" est la plus importante (40,9% des contributions totales) en termes de contribution de source. Cette contribution se décompose de la manière suivante :

- 28,2% dus à l'échappement des véhicules essence
- 12,7% dus à l'échappement des véhicules diesel

La source "évaporation d'essence" présente une contribution relative de 14,6%. Ainsi, le trafic automobile à travers les sources "évaporation d'essence" et "échappement automobile" est majoritairement responsable des teneurs mesurées en COV (55,5% des teneurs totales). Le pourcentage estival de la source "évaporation d'essence" est moins élevé que celui calculé pour le jeu de données hivernal (19,8%). Ceci peut paraître paradoxal sachant, qu'à priori, la contribution de cette source est plus forte en été lorsque la température plus élevée permet une augmentation de l'évaporation des hydrocarbures. La quasi-absence de composés lourds dans le profil relatif à cette source (environ 30% du profil total de la source "évaporation d'essence"), notamment par rapport à celui trouvé avec les données hivernales (cf. paragraphe 3.2.1.1.), peut expliquer ce phénomène. En effet, leur plus faible présence n'entraîne plus la surévaluation précédemment évoquée de la part évaluée pour la source "évaporation d'essence".

La source "fuite de gaz" est la deuxième plus importante en termes de contribution (34,3%). La répartition pour cette source est de 12,4% pour les fuites dues au GPL domestique (propane) et 21,9% pour les fuites dues au gaz de ville. Comme cela a été vu précédemment, il est possible qu'une part non négligeable du pourcentage calculé pour les fuites dues au gaz de ville soit imputable aux masses d'air transportées sur de longues distances.

Les résultats de la figure V.12 montrent un pourcentage de 5,7% pour la source biotique. Ce pourcentage est dû à la faible intensité des autres sources (de type urbaines et/ou industrielles) influençant ce site et au tissu végétal dense à proximité (forêts).

La contribution estivale de la source relative à l'usine de polychloroprène a pu être évaluée pour le site de Grenoble à 4,6%. Par conséquent, été comme hiver, les émissions dues à cette usine présentent un poids d'environ 5%.

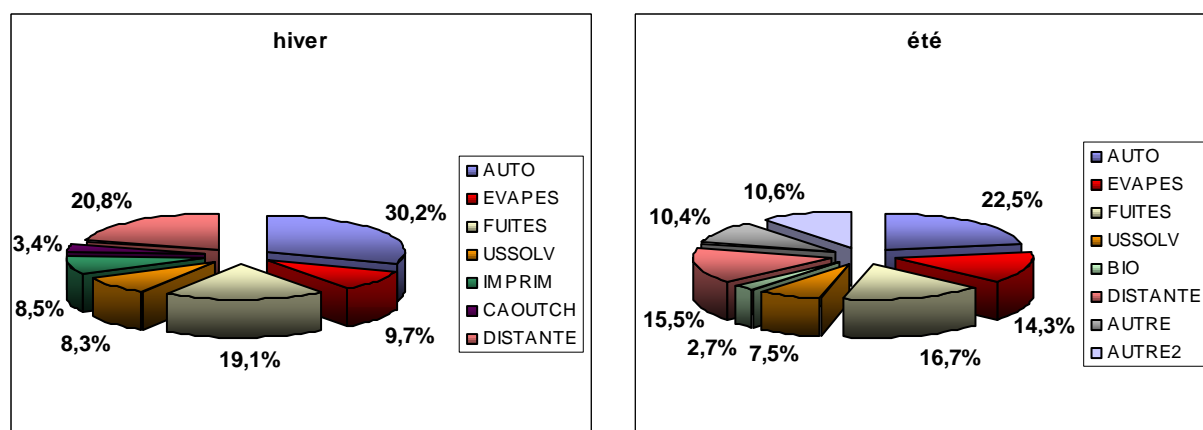
### **3.3.2. Contributions saisonnières des sources sur le site de Strasbourg**

Pour le site de Strasbourg, nous présentons simultanément les analyses hivernales et estivales. Les deux solutions optimales ont été obtenues en utilisant la méthodologie déjà employée pour les données de Grenoble. Le tableau V.5 récapitule le nombre de sources et la valeur du  $f_{peak}$  de la solution optimale pour les données de Strasbourg.

**Tableau V.5 : Récapitulatif des paramètres optimaux de modélisation PMF pour les données du site de Strasbourg**

paramètre	hiver	été
nombre de sources	8	9
paramètre fpeak	0,0	0,2

Comme précédemment, pour l'examen des résultats, les profils calculés par le modèle PMF ont été comparés aux profils qui ont été employés comme données d'entrée du modèle CMB. Les résultats des modélisations ont mis en évidence un facteur pour lequel les principaux composés étaient ceux majoritairement mesurés dans l'air ambiant. Nous avons donc comparé les profils associés à ce facteur à un profil relatif aux sources lointaines (cf. détail au paragraphe 4.). Les résultats numériques et les profils PMF sont donnés en annexe V-2 et V-3. La figure V.15 montre la part relative de chaque source après l'attribution d'une source à chaque facteur.



**Figure V.15 : Contribution relative des sources pour des jeux de données hivernal et estival du site de Strasbourg**

Une nouvelle fois, quelle que soit la saison, la source "échappement automobile" est la plus importante en termes de contributions de source. Cette contribution est due à l'échappement des véhicules essence (14,7%) et à l'échappement des véhicules diesel (15,5%). Compte tenu du plus grand nombre de facteurs identifiés par le modèle PMF pour les données du site de Strasbourg par rapport au site de Grenoble, la contribution relative de la source "échappement automobile" est plus faible comparativement à celle calculée pour le site de Grenoble.

La source "évaporation d'essence" présente une contribution relative de 9,7% l'hiver et 14,3% l'été. Cette augmentation estivale est en accord avec le fait, qu'à priori, la contribution de cette source est plus forte en été lorsque la température plus élevée entraîne une plus forte évaporation des hydrocarbures. Cette cohérence (par rapport aux résultats du site de Grenoble) est due au fait que le facteur hivernal et le facteur estival représentant la source "évaporation d'essence" du site de Strasbourg ne sont peu ou pas "parasités" par des composés lourds (entre 4 et 14% en parts cumulées contre 8% dans le profil CMB) contrairement à ce qui avait été observé pour le site de Grenoble.

Contrairement aux résultats du site de Grenoble, pour le site de Strasbourg, le trafic automobile à travers les sources liées à l'évaporation et l'échappement n'est plus majoritairement responsable des teneurs mesurées en COV.

La source "fuite de gaz" est l'une des plus importante en terme de contribution (16,7 et 19,1%). Pour le site de Strasbourg cette contribution est exclusivement due aux fuites de gaz de ville.

Comme cela a été vu précédemment, il est possible qu'une part non négligeable des teneurs mesurées soit imputable aux masses d'air transportées sur de longues distances. Ces sources distantes ont pu être discernées sur les deux analyses saisonnières (source "DISTANTE") et possèdent une importante contribution (supérieure à 15%).

Pour l'analyse estivale, deux sources supplémentaires n'ont pu être attribuées. En effet, leur profil de source étant très singulier (le benzène et le 1,2,3-triméthylbenzène sont les composés majeurs de ces sources), aucun profil de la bibliographie ne s'en rapproche.

Enfin, il est à noter que la source relative au chauffage domestique n'a pu être modélisé par le PMF.

### **3.3.3. Contributions saisonnières des sources sur le site de Marseille**

Comme précédemment (site de Strasbourg), nous avons conduit conjointement les analyses hivernales et estivales. Le tableau V.6 récapitule le nombre de sources et la valeur du  $f_{peak}$  de la solution optimale. Les résultats numériques et les profils PMF sont donnés en annexe V-4

et V-5. La figure V.16 montre la part relative de chaque source après l'attribution d'une source à chaque facteur.

**Tableau V.6 : Récapitulatif des paramètres optimaux de modélisation PMF pour les données du site de Marseille**

paramètre	hiver	été
nombre de sources	7	8
paramètre fpeak	0,1	-0,1

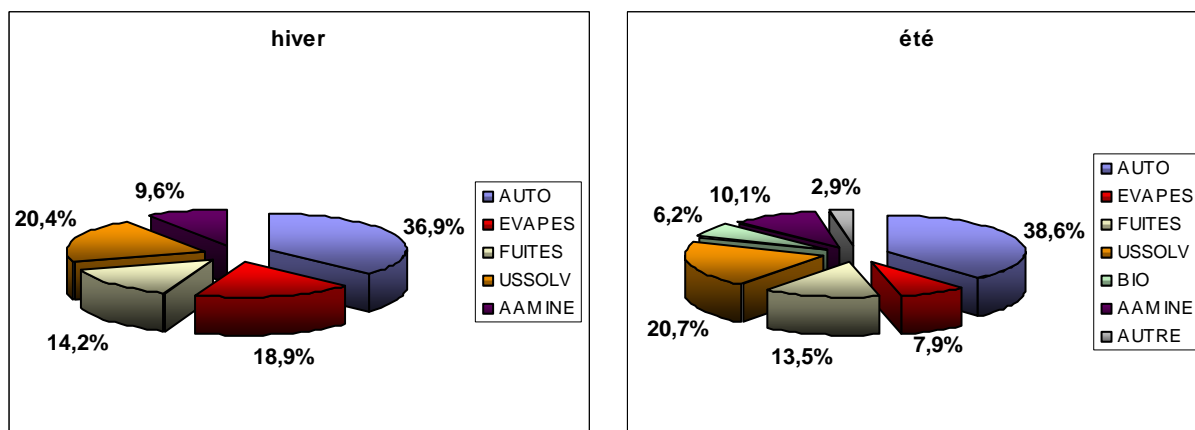
La figure V.16 montre que, quelle que soit la saison, la source "échappement automobile" est très nettement la plus importante en termes de contributions de source. Cette contribution est due à l'échappement des véhicules essence et à l'échappement des véhicules diesel. La part est sensiblement la même pour ces deux types de motorisation (15 à 20%).

La source "évaporation d'essence" présente une contribution relative de 18,9% l'hiver et 7,9% l'été. Cette diminution estivale est très singulière connaissant la nature évaporable de cette source. Cependant, plusieurs explications peuvent être données pour expliquer ce phénomène. En effet, d'une part, le profil relatif à la source "évaporation d'essence" pour la période hivernale présente (de manière comparable à ce qui a été trouvé pour le site de Grenoble) quelques composés supplémentaires (dont les parts cumulées sont supérieures à 40%) à ceux que l'on associe habituellement à ce type de profil. Ainsi, la contribution de cette source se verra augmentée. D'autre part, lors des modélisations estivales, une fraction importante d'alcanes compose le profil de la source biotique (voir plus loin). Ainsi, la contribution de cette source se verra augmentée au détriment de la source "évaporation d'essence".

La source "fuite de gaz" est l'une des plus importante en terme de contribution. Pour le site de Marseille cette contribution est exclusivement due aux fuites de gaz de ville et possède une part relativement stable ( $\approx 14\%$ ).

Pour la source "usage de solvants", la contribution dépasse 20% en hiver comme en été. La présence de deux carrosseries situées à proximité (cf. chapitre III) dont l'utilisation de solvant est avérée permet d'expliquer une contribution aussi importante.





**Figure V.16 : Contribution relative des sources pour un jeu de données hivernal et estival du site de Marseille**

Pour le profil attribué à la source biotique, l'isoprène ne compte que pour 13,1%. Les autres composés de ce profil sont en majorité des alcanes. La bibliographie montre qu'il est possible de retrouver des alcanes (notamment l'iso-pentane) dans les profils relatifs aux sources biotiques (Kim et al., 2005 ; Buzcu et Fraser, 2005). Par conséquent, ce profil est bien l'image de la source biotique mais la contribution calculée pour cette source (6,2%) sera sensiblement augmentée au détriment de la source "évaporation d'essence".

La source relative à l'usine d'acide aminé possède une contribution de l'ordre de 10% en hiver et en été. Malgré son éloignement vis à vis du site récepteur, l'usine d'acide aminé a donc une forte influence sur les teneurs ambiantes.

Pour l'analyse estivale, un facteur n'a pas pu être attribué à une source. En effet, le profil de cette source présente un important pourcentage pour l'iso-pentane, le trans-2-pentène et le toluène. Aucune donnée de la bibliographie ne se rapprochant de ce profil, il nous est impossible de déterminer quelle source est à l'origine d'un tel profil.

Enfin, il est à noter que la source relative au chauffage domestique n'a pu être modélisée par le PMF.

### **3.4. Conclusion sur les évaluations des contributions par le modèle PMF**

Lors de l'utilisation du modèle PMF, compte tenu des nombreux paramètres à optimiser (cf. chapitre I, paragraphe 3.3.3.), les premiers résultats ont été décevants. Cependant, grâce aux

analyses faites sur des jeux de données plus ciblés (jeux de données saisonniers), les résultats suivants se sont révélés beaucoup plus probants. Comme lors de l'utilisation du CMB, la part relative de la source "échappement automobile" est prépondérante. La contribution de la source "évaporation d'essence" étant, elle aussi, significative, le trafic automobile dans sa globalité représente ainsi 40 à 55% des contributions totales. Pour le site de Strasbourg, pour les deux saisons, le PMF a modélisé un profil relatif aux sources lointaines. Seules les modélisations effectuées sur les jeux de données du site de Grenoble, ont permis de calculer une contribution pour la source "chauffage domestique". Globalement, l'ensemble des facteurs modélisés par le PMF a pu être associé à des sources connues. Cependant quelques facteurs sont restés inexplicables et il semble que les périodes estivales soient propices à l'apparition de sources inconnues (cf. résultats estivaux de Marseille et de Strasbourg).

### **Comparaison avec les résultats de la littérature.**

Dans la littérature, les études relatives à l'utilisation du modèle PMF sur des données de concentration en COV sur des sites urbains (sans l'influence excessive des sources industrielles) sont très rares. Nous avons pu en recenser seulement deux : l'étude de Latella et al. (2005) et celle de Jorquera et Rappenglück (2004).

Pour la source "échappement automobile", les contributions varient de 40 à 63 % pour l'étude de Jorquera et Rappenglück (2004) conduite à Santiago du Chili (un site urbain et un site résidentiel), et sont de 51 % pour l'étude Latella et al. (2005) conduite en périphérie de Milan. A noter que la valeur de 63% de l'étude chilienne a été obtenue en ajoutant les parts dues aux véhicules essence et diesel (32%) mais aussi rajoutant la part relative à la source "échappement automobile transporté" (31%). Par conséquent, les résultats de notre étude sont en accord avec ceux de l'étude de Jorquera et Rappenglück (2004). La valeur italienne est légèrement plus élevée que celle calculée pour les trois sites de mesure de notre étude car le site de mesure italien se comporte davantage comme un site de type trafic.

La source "évaporation d'essence" présentent des contributions variant de 17% pour l'étude italienne à 30 % pour l'étude conduite à Santiago du Chili. Pour cette source, les contributions calculées pour les trois sites de mesure français se situent entre 7,9 et 19,8%. Ces valeurs sont donc en accord avec celles trouvées par l'équipe italienne.

Pour les contributions de la source "fuites de gaz", nos valeurs de contributions sont élevées par rapport à celles rapportées dans les études de Latella et al. (2005) et de Jorquera et Rappenglück (2004). Cependant, compte tenu des valeurs d'incertitude élevées (cf. valeurs au

paragraphe 4.), les contributions calculées pour les sites de Marseille et de Strasbourg sont cohérentes avec celles de la bibliographie. A l'opposé, les contributions calculées pour le site de Grenoble sont 3 à 4 fois supérieures à celles de la bibliographie. Ainsi, pour le site de Grenoble, il est possible qu'une part non négligeable du pourcentage calculé pour les fuites de gaz soit imputable aux masses d'air transportées sur de longues distances.

Enfin, la comparaison pour les contributions des autres sources s'est révélée être impossible. En effet, les sources secondaires en termes de contributions relatives sont absentes des deux articles auxquels nous comparons nos résultats. Cependant, il est possible de penser que le pourcentage inexplicé dans les modélisations de ces deux articles (jusqu'à 24% pour l'étude italienne) soit l'image de sources non identifiées mais semblables aux nôtres (source "usage de solvants" par exemple).

#### **4. Comparaison des résultats des calculs de contribution de sources des modèles CMB et PMF**

Les évaluations des contributions à l'aide des modélisations CMB et PMF ont montré des différences sensibles. Nous allons donc comparer les résultats des deux modèles en essayant d'expliquer les éventuelles différences majeures. A cet effet, l'ensemble des contributions calculées par les deux modèles est donné dans le tableau V.7. Les incertitudes liées à ces contributions sont également fournies. Pour les modélisations PMF, l'incertitude associée à chaque contribution globale de source est la valeur de l'écart type calculée à partir de l'ensemble des valeurs des contributions de chaque observation pour chaque source. Pour les modélisations CMB, l'incertitude associée à chaque contribution globale de source est la valeur de l'écart type calculée à partir des valeurs de contribution horaire de chaque source.

##### □ La source "échappement automobile"

L'étude du tableau V.7 montre que la contribution modélisée pour la source "échappement automobile" est presque toujours plus faible lorsque celle-ci est calculée par le modèle PMF. Seules les valeurs de Marseille sont quasiment identiques lorsqu'elles sont calculées par le modèle CMB et le modèle PMF. Pour les sites de Strasbourg et de Grenoble, la diminution de la contribution relative de cette source est supérieure à 20% et atteint 30% pour la modélisation hivernale du site de Grenoble.

Tableau V.7 : Récapitulatif des contributions saisonnières des sources pour les sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble pour les modèles CMB et PMF

Source	Marseille (été)		Strasbourg (été)		Grenoble (été)	
	CMB (%)	PMF (%)	CMB (%)	PMF (%)	CMB (%)	PMF (%)
Echappement automobile	35,4 ± 7,6	38,6 ± 24,2	46,0 ± 7,0	22,5 ± 11,8	58,9 ± 6,5	40,9 ± 21,1
Evaporation d'essence	25,6 ± 4,9	7,9 ± 5,5	22,2 ± 5,0	14,3 ± 11,3	16,4 ± 7,3	14,6 ± 8,7
Fuites de gaz	9,2 ± 4,3	13,5 ± 8,3	16,6 ± 1,6	16,7 ± 10,1	15,9 ± 5,6	34,3 ± 20,1
Biotique	0,7 ± 0,7	6,2 ± 6,4	0,8 ± 0,5	2,7 ± 2,7	2,4 ± 2,6	5,7 ± 4,9
Usine de polymères					6,4 ± 6,6	4,6 ± 6,1
Usage solvants	20,0 ± 4,3	20,7 ± 14,0	13,1 ± 2,5	7,5 ± 7,1		
Imprimerie/encres	2,1 ± 1,6		1,4 ± 5,2			
Usine d'acide-amino	6,9 ± 1,6	10,1 ± 6,5				
Source lointaine				15,5 ± 6,7		
Source inconnue		2,9 ± 2,2				
Source inconnue 2				10,4 ± 8,6		
Source inconnue 3				10,6 ± 7,0		

Source	Marseille (hiver)		Strasbourg (hiver)		Grenoble (hiver)	
	CMB (%)	PMF (%)	CMB (%)	PMF (%)	CMB (%)	PMF (%)
Echappement automobile	41,1 ± 2,5	36,9 ± 21,5	53,8 ± 6,9	30,2 ± 15,4	61,4 ± 7,5	32,9 ± 20,1
Evaporation d'essence	21,3 ± 3,8	18,9 ± 12,0	18,6 ± 4,4	9,7 ± 6,7	9,5 ± 1,0	19,8 ± 11,0
Fuites de gaz	14,6 ± 4,7	14,2 ± 9,5	18,7 ± 2,4	19,1 ± 11,0	17,4 ± 3,7	30,5 ± 22,1
Chauffage domestique	0,3 ± 1,2		3,3 ± 4,4		9,5 ± 4,8	11,1 ± 6,1
Usine de polymères					2,1 ± 1,6	5,8 ± 9,6
Usage solvants	9,3 ± 1,7	20,4 ± 9,6	5,2 ± 0,9	8,3 ± 6,3		
Imprimerie/encres	3,8 ± 1,0		0,5 ± 1,9	8,5 ± 9,3		
Usine d'acide-amino	9,6 ± 2,9	9,6 ± 7,6				
Usine de caoutchouc				3,4 ± 4,8		
Source lointaine				20,8 ± 13,0		

Pour le site de Strasbourg, la diminution peut s'expliquer par le fait que le modèle PMF a identifié plusieurs sources supplémentaires par rapport à celles utilisées lors des modélisations CMB. Ainsi deux sources inconnues (21% des contributions totales en parts cumulées) et une source ayant été identifiée comme la représentation des sources lointaines (présence de composés à durée de vie longue dans le profil) ont été discernées par le PMF. Il est probable que l'émergence de ces trois sources s'est faite au détriment de la source "échappement automobile".

Pour le site de Grenoble, la diminution de la part de la source "échappement automobile" s'est faite en faveur de la source relative aux fuites de gaz et dans une moindre mesure de la source "évaporation d'essence". En effet, il semble que la part due aux fuites de gaz et notamment aux fuites de gaz de ville soit particulièrement forte (Hellén et al., 2003 ; Jorquera et Rappenglück, 2004). La valeur trouvée pour la source "évaporation d'essence" est due à la présence de composés lourds dans le profil modélisé par le PMF (cf. paragraphe 3.2.1.1.).

#### □ La source "évaporation d'essence"

La source "évaporation d'essence" présente une contribution relative plus faible lorsque celle-ci est modélisée par le PMF, à l'exception de la modélisation hivernale de Grenoble. Il est possible qu'une partie de la contribution modélisée par le CMB puisse être imputée aux sources lointaines (identifiées par le PMF, cf. paragraphe suivant) et dont le profil n'a pas été inséré lors des modélisations faites à l'aide de ce modèle.

#### □ la source "fuite de gaz"

Si l'on excepte le site de Grenoble, pour la source "fuite de gaz", les contributions calculées par les modèles CMB et PMF sont, aux incertitudes près, du même ordre de grandeur. Ainsi, nous avons vérifié si le profil qui avait été attribué au gaz de ville pour le site de Grenoble n'était pas en réalité un profil relatif aux sources distantes. Pour cela, nous avons déterminé un profil "source distante" à partir d'observations horaires pour des conditions extrêmes : observations nocturnes (week-end de préférence) avec des vents forts et des concentrations les plus basses possible. La figure V.17 montre le comparatif entre les profils établis à partir des données de concentrations pour les observations avec conditions extrêmes et les profils qui ont été attribués dans un premier temps aux fuites de gaz de ville.

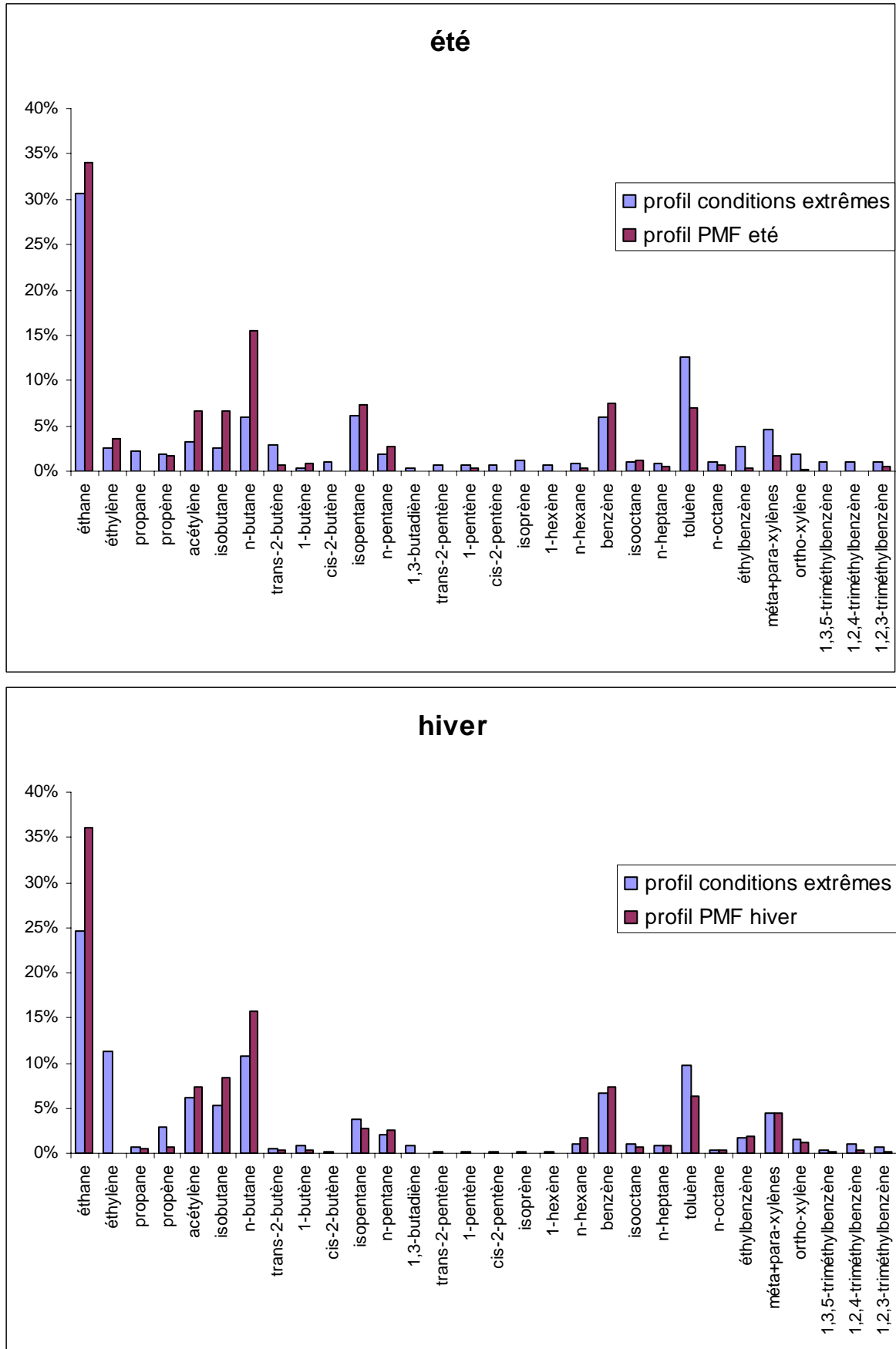


Figure V.17 : Comparatif entre les profils issus des observations avec conditions extrêmes et les profils PMF

Comme il est possible de le constater sur la figure V.17, les profils issus des observations avec conditions extrêmes sont très proches de ceux fournis par le modèle PMF. Par conséquent les contributions relatives à ces derniers (20,9 et 21,9%, cf. paragraphes 3.2.1.1. et 3.2.1.2.) peuvent être attribuées en partie aux sources distantes. Il semble donc que les teneurs en COV des deux sites les moins urbanisés (Grenoble et Strasbourg) soient très influencées par l'apport des sources lointaines. Compte tenu de la différence entre les valeurs calculées par les deux modèles pour les contributions de la source "échappement automobile" et de l'émergence des sources distantes dans des proportions équivalentes à cette différence pour les modélisations PMF, il est donc probable que la contribution calculée par le CMB pour la source "échappement automobile" soit surévaluée.

#### □ La source biotique

Pour la source biotique, les modélisations PMF montrent des contributions trois à neuf fois plus élevées que celles effectuées avec le modèle CMB. Ces pourcentages restent toute fois relativement modérés et la présence d'alcane (notamment d'iso-pentane) dans les profils relatifs aux sources biotiques explique cette surévaluation.

#### □ La source "chauffage domestique"

Pour la source "chauffage domestique", le modèle PMF n'a pu modéliser cette source que sur le site de Grenoble. A l'opposé, le modèle CMB a pu modéliser une contribution pour les trois sites de mesure en période hivernale. Pour les sites de Marseille et de Strasbourg, le pourcentage modélisé est faible voir très faible. Ces valeurs sont dues notamment au fait que cette source n'a pu être quantifiée seulement pendant les heures creuses (heures où l'activité anthropique est la plus faible ; cf. paragraphe 2.3.1.2.). Au contraire, sur le site de Grenoble, compte tenu de la densité urbaine plus faible (limitation du nombre de sources influençant le site) et de la température hivernale moyenne très basse (entre 0 et 2°C, la plus basse des trois sites), le CMB et le PMF ont pu chacun calculer une contribution quasi identique d'environ 10%.

#### □ La source "usage de solvants",

Pour la source "usage de solvants", aux incertitudes près, les contributions calculées par les deux modèles se recourent. Cependant, la contribution calculée pour cette source l'hiver sur le site de Marseille avec le modèle PMF semble particulièrement forte. En effet, le chiffre de

cette contribution devrait être plus faible l'hiver (comparativement à l'été) lorsque l'évaporation des solvants est rendue plus difficile par les températures plus basses. Compte tenu, de la présence d'une large majorité de composés lourds dans les sources "échappement automobile" et "usage de solvants", il est possible que le modèle PMF ait sous-évalué la première source citée au profit de la seconde.

□ La source "encre/imprimerie"

La contribution de la source "encre/imprimerie" a été difficilement calculée par les deux modèles. Pour le site de Strasbourg, pour les deux saisons, le modèle CMB a calculé une contribution faible associée à une forte incertitude. Ceci peut s'expliquer par la rareté des épisodes de forte pollution dus aux deux imprimeries à proximité du site récepteur.

□ Les sources d'origines industrielles

Pour la plus importante source d'origine industrielle des sites de Marseille (usine d'acide aminé) et Grenoble (usine de polychloroprène), les deux contributions saisonnières calculées par les modèles CMB et PMF sont, aux incertitudes près, du même ordre de grandeur. A l'opposé, seul le modèle PMF a été capable de discerner un profil relatif à l'usine de caoutchouc synthétique se trouvant au nord du site de Strasbourg. Compte tenu de la forte propension du modèle PMF à augmenter la contribution des sources mineures (cf. explications relatives à la source biotique), il est probable que la contribution réelle de cette source soit en réalité très faible.

□ Les sources distantes

Une part non négligeable (entre 15 et 20%) des teneurs mesurées a été imputée aux masses d'air transportées sur de longues distances grâce aux modélisations PMF. Ces sources distantes ont pu être discernées sur les deux analyses saisonnières de Grenoble (voir l'explication du paragraphe relatif à la source "échappement automobile"), et de Strasbourg. Il semble donc que le caractère moins urbanisé de ces deux sites implique une plus forte influence des sources lointaines et une contribution relative moins forte pour la source "échappement automobile" que celle prédite par le modèle CMB. A noter, que ces sources sont rarement recensées dans les différentes études de calcul de la contribution des sources. Seule Hellèn (2003, 2006) intègre ces sources dans ses travaux sur le calcul de la contribution des sources.



- Les sources qui n'ont pas été attribuées

Enfin, pour les modélisations estivales, le modèle PMF a discerné une et deux sources inconnues respectivement pour les sites de Marseille et de Strasbourg. Si celle trouvée pour le site de Marseille peut être négligée au vu de sa contribution minimale (2,9%), celles du site de Strasbourg possèdent une contribution cumulée de 21%. Il est difficile d'expliquer ce phénomène ciblé à la modélisation estivale de Strasbourg. Cependant, ceci montre la difficulté que peut avoir l'utilisateur du modèle PMF à affecter une source aux différents facteurs trouvés par ce modèle.

- Discussion

La bibliographie montre que seules deux études comparent des résultats issus des modèles CMB et PMF : l'étude de Latella et al. (2005) et celle de Miller et al. (2002). Cette dernière a été décrite dans le chapitre I et montrait des différences significatives en termes d'évaluation des sources (contributions calculées parfois très différentes et nombres de sources différents). Au final, l'auteur concluait par le fait que le modèle PMF était le meilleur car celui-ci a été capable à partir d'un jeu de données simulées de retrouver les 3 principales sources de COV et de calculer avec une grande justesse leur contribution (à 2% près). Pour l'étude de Latella et al. (2005), les contributions calculées par les deux modèles sont relativement proches. En effet, les différences maximales sont de seulement 8% pour la contribution de la source "échappement véhicules essence" et 9% pour celle de la source "évaporation d'essence". La différence plus importante observée pour les trois sites français peut s'expliquer par une plus grande complexité des environnements de ces sites entraînant l'apparition d'un plus grand nombre de sources contribuant significativement aux teneurs.

### **5. Conclusion sur le calcul de la contribution des sources aux teneurs en COV**

Dans ce chapitre, nous avons pu quantifier les contributions des sources influençant les sites récepteurs. Pour cela nous avons utilisé deux modèles : le CMB et le PMF.

L'utilisation de ces deux modèles est relativement différente. En effet, il est nécessaire d'avoir une bonne connaissance de l'aire d'étude et des sources susceptibles d'influencer les teneurs sur cette aire (obtention de l'ensemble de profils des sources influençant les sites récepteurs) avant de pouvoir réaliser une modélisation CMB. A l'opposé, le modèle PMF demande un travail préparatoire réduit, mais impose une optimisation rigoureuse des paramètres de

modélisation afin d'avoir une solution optimale et ainsi de permettre une attribution plus facile d'une source aux différents facteurs.

En ce qui concerne les résultats, l'adéquation entre les contributions calculées par les deux modèles est très variable selon les sources. Ainsi les sources "usage de solvants", "chauffage domestique", "fuite de gaz" et les sources d'origines industrielles possèdent, aux incertitudes près, pour les deux modèles, des valeurs de contribution cohérentes. A l'opposé, les contributions de la source "échappement automobile" ont été celles qui ont présenté les plus importantes différences. Les valeurs calculées par le CMB, ont, ainsi, semblé particulièrement très fortes. Il semble que les teneurs des deux sites les moins urbanisés (Grenoble et Strasbourg) soient très influencées par l'apport des sources lointaines. A noter que des modélisations CMB ont été effectuées avec un profil supplémentaire relatif aux sources lointaines. L'établissement de ce profil a été précédemment présenté (cf. paragraphe 4). Les résultats relatifs au site de Grenoble qui ont été satisfaisants (bonne adéquation entre les résultats issus des modèles CMB et PMF) ont été, de plus, présentés lors de la conférence Air Pollution à New Forest en mai 2006 (cf. full abstract en annexe V-6). Cependant, les résultats relatifs aux nouvelles modélisations faites par la suite sur les jeux de données de Marseille et Strasbourg ont été moins satisfaisants (contributions calculées très erratiques). Il est donc probable que la contribution calculée par le CMB pour la source "échappement automobile" soit surévaluée de 10 à 15% pour le site de Strasbourg et de 15 à 20% pour le site de Grenoble. Après "correction", pour l'ensemble des sites et pour l'ensemble des saisons, la part réelle de la source "échappement automobile" se situe vraisemblablement entre 35 et 40% pour tous les sites. Pour la source biotique, les deux modèles ont confirmé une contribution significative pour la période estivale de chaque site. Cependant, de part le mode de fonctionnement du modèle PMF, il semble que les contributions de la source biotique soient surévaluées.

Globalement, l'ensemble des résultats et des hypothèses du chapitre IV a été vérifié. Ainsi, l'important travail effectué au travers des analyses descriptives, a permis à la fois une mise en œuvre plus rapide de la modélisation (choix des profils à intégrer dans le modèle CMB) mais aussi une compréhension et une explication plus aisée des résultats du chapitre V (attribution des facteurs évalués par le modèle PMF à des sources).

En conclusion, l'utilisation des deux modèles parallèlement sur des jeux de données équivalents s'est révélée être positive. En effet, chacun de ces deux modèles possède des

défauts qu'il est possible de corriger par l'utilisation de l'autre modèle. Par exemple, certains facteurs évalués par le PMF sont "parasités" par des composés majoritairement quantifiés. Ceci peut générer une déformation importante du facteur et aura pour conséquence une surévaluation de la contribution de la source associée à ce facteur. Pour ce genre de source, le modèle CMB calculera des contributions certainement plus proches de la réalité. A l'opposé, l'utilisation du modèle PMF permettra de s'assurer que toutes les sources majeures sont prises en compte lors des modélisations CMB. En outre le PMF permettra d'identifier ces sources. Compte tenu des explications avancées pour expliquer les différences observées, il conviendra de favoriser les résultats de l'un ou l'autre des modèles à partir de l'expérience acquise par l'utilisateur.



# **Chapitre 6 : Analyses complémentaires et perspectives**



## **1. Introduction**

Dans cette sixième partie, après avoir évalué la contribution des différentes sources sur les différents sites de mesure, nous avons décidé de compléter ce travail au travers de deux analyses complémentaires. Dans un premier temps, nous allons étudier l'impact de la fermeture d'une usine fortement émettrice de COV sur les concentrations ambiantes en COV. Puis, dans un deuxième temps, nous comparerons sur différents exemples, les données des inventaires d'émissions et les données horaires de concentration qui nous ont été fournies par le réseau de surveillance de la qualité de l'air de la région Alsace (ASPA).

## **2. Etude de l'impact de la fermeture de l'usine de polychloroprène sur les concentrations en 1,3-butadiène du site de Grenoble**

Durant l'ensemble de ces travaux de thèse, à l'exception de Paris (données obtenues tardivement), nous avons exploité les données de concentrations mesurées sur la période 2001-2003. Ce choix se justifiait par le fait que seules ces trois années étaient validées au démarrage de ce travail de thèse. Durant l'année 2005, l'usine de polychloroprène située à proximité du site de Grenoble a cessé toute activité. Dès lors, compte tenu de l'importance des émissions de cette usine sur les concentrations ambiantes mesurées sur ce site (cf. résultats des chapitres IV et V), il nous a paru important de confronter les teneurs de la période 2002-2003 à celles des années 2004 et surtout 2005. Pour cela, de manière analogue à la période 2002-2003, l'ensemble des données horaires (concentrations en COV et données météorologiques) nous ont été fournies par le réseau ASCOPARG. Compte tenu de la large prépondérance du 1,3-butadiène dans les émissions de l'usine de polychloroprène par rapport aux autres COV mesurés sur le site de Grenoble, nous ne nous intéresserons qu'à l'évolution des concentrations de ce composé.

### **□ Chronologie des événements**

Afin de mieux appréhender les résultats de cette comparaison, il est nécessaire en premier lieu de décrire succinctement la chronologie des événements qui ont conduit à la fermeture de l'usine de polychloroprène. Cette usine, filiale d'un groupe pétrolier italien ayant accumulé un important déficit, la direction n'a pas entrepris les travaux de maintenance nécessaires. Ainsi de nombreux incidents ont eu lieu : pannes diverses, fuites, explosion du pipeline reliant l'usine au pôle industriel de Pont de Claix, ... A la suite d'une défection de la chaudière, la production de l'usine de polychloroprène (environ 25.000 tonnes de polychloroprène par an),

a été interrompue le 10 septembre 2005. Puis, la production a repris pendant trois semaines, pour transformer le 1,3-butadiène restant dans la cuve de stockage en dichlorobutène. Depuis le 30 septembre 2005 et la fermeture définitive de l'usine, aucun produit n'est sorti des chaînes de production. Seule la maintenance (petits travaux) est assurée. Par conséquent, il est possible d'affirmer qu'à priori la totalité du 1,3-butadiène présent sur le site industriel a disparu au 1<sup>er</sup> octobre 2005.

#### □ Analyse des données

Dans un premier temps, nous avons étudié les niveaux moyens de concentrations annuels du 1,3-butadiène (cf. tableau VI.1). A titre de comparaison, la moyenne obtenue pour la fin de l'année 2005 (octobre, novembre et décembre) a été ajoutée.

**Tableau VI.1 : Evolution de la concentration moyenne en 1,3-butadiène entre 2002 et 2005 pour le site de Grenoble**

Période	2002-2003	2004	2005	Fin 2005
Concentration ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )	2,23	2,80	1,24	0,27

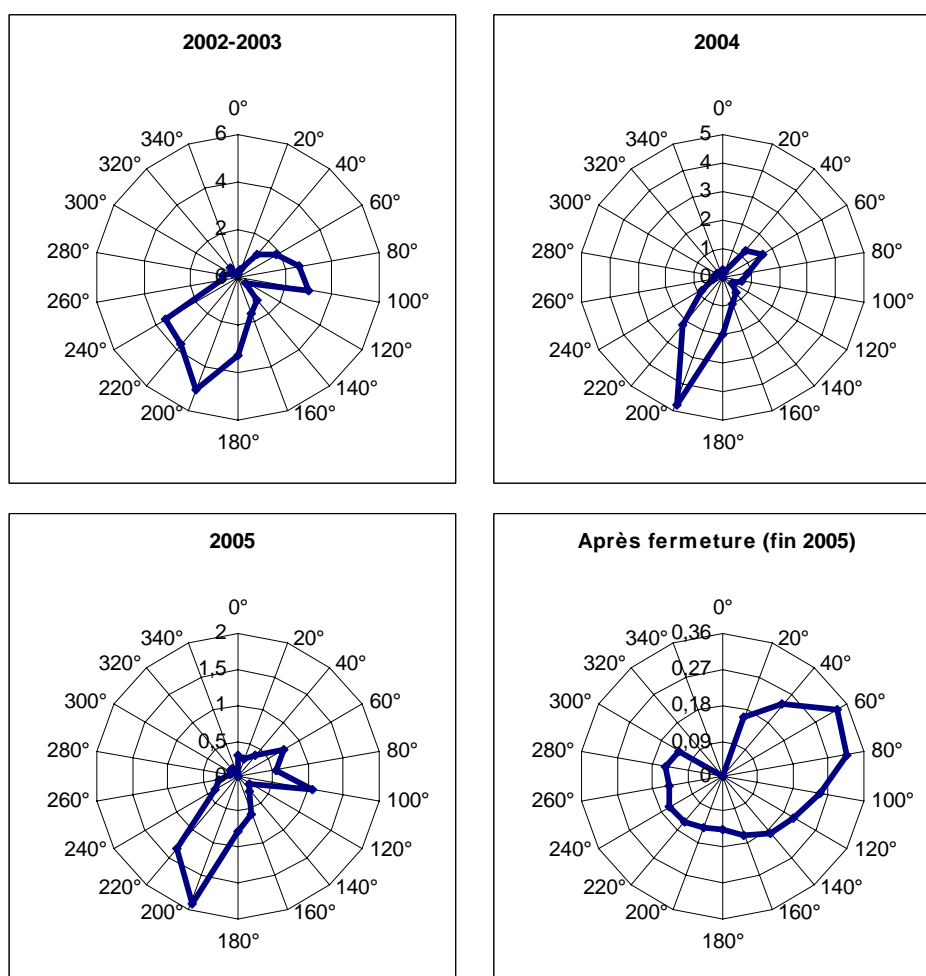
Comme il est possible de le constater dans le tableau VI.1, la valeur de la concentration moyenne du 1,3-butadiène pour l'année 2004 est du même ordre que celle qui avait été trouvée pour la période 2002-2003. A contrario, la valeur pour l'année 2005, bien qu'encore largement supérieure à celles trouvées sur les sites de Marseille, Paris et Strasbourg, est inférieure de moitié. Ainsi, l'arrêt de l'usine de polychloroprène a eu un impact direct et immédiat sur les teneurs en 1,3-butadiène. Ceci est confirmé par la valeur obtenue pour la fin de l'année 2005 ( $0,27 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ) lorsque l'usine avait cessé toutes ses activités. Ainsi les niveaux de teneurs ont été réduits par 10 après la fermeture de l'usine et sont maintenant du même ordre que ceux des sites de Marseille, Paris et Strasbourg (entre  $0,17$  et  $0,52 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ). Par conséquent, il est possible d'affirmer que les émissions de l'usine de polychloroprène comptaient pour environ 90% des teneurs mesurées pour le 1,3-butadiène jusqu'à l'année 2004. Cependant, cette valeur est supérieure à celle trouvée lors des modélisations CMB (57% en hiver et 80% en été). Cet écart peut s'expliquer par la convergence de deux phénomènes :



- le caractère approximatif avec lequel a été calculé la valeur 90% (simple observation des valeurs du tableaux VI.1)
- la surévaluation probable de la part relative (environ 60%) à la source "échappement automobile" (dont le profil contient environ 2,5% de 1,3-butadiène) par le modèle CMB diminuant ainsi la part relative à l'usine de polychloroprène

Quelle que soit la valeur retenue (entre 60 et 90%), une nouvelle fois, la prépondérance des émissions de l'usine de polychloroprène dans les concentrations de 1,3-butadiène est avérée jusqu'à l'année 2004.

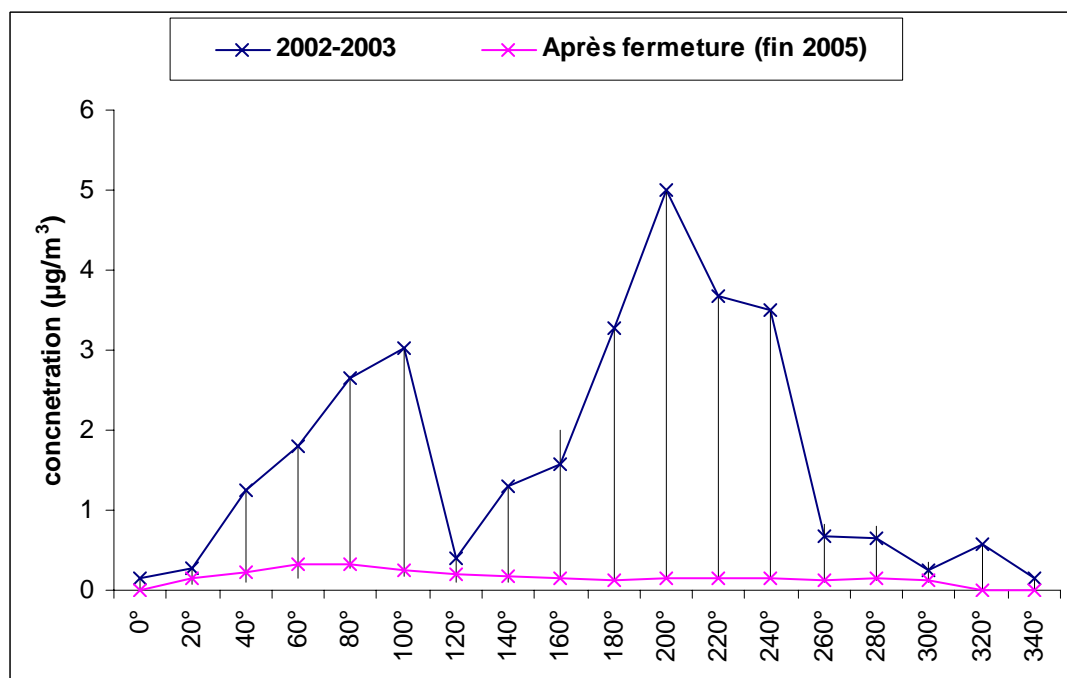
Pour vérifier les conclusions précédentes, nous avons tracé les roses de pollution du 1,3-butadiène pour les années 2004 et 2005 (global et après fermeture pour 2005) et nous les avons comparées avec celle de la période 2002-2003 (cf. figure VI.1).



**Figure VI.1 : Evolution de la rose de pollution du 1,3-butadiène sur la période 2002-2005 pour le site de Grenoble (concentration en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )**

Ainsi il est possible de constater que les roses de pollution ont un profil identique si la comparaison est faite sur une base annuelle. L'intensité de la pointe qui se trouve en direction de l'usine de polychloroprène (direction 200°) est identique pour les années 2002-2003 et 2004. Pour l'année 2005, comme pour les valeurs des concentrations moyennes annuelles, l'intensité de la pointe est divisée par deux. Ainsi, la diminution des concentrations peut une nouvelle fois être directement imputée à la fermeture de l'usine. La rose relative à la période fin 2005 présente, quant à elle, un profil très différent avec des concentrations relativement faibles. La pointe indiquant l'usine de polychloroprène a totalement disparu et la rose de pollution obtenue ressemble à l'empreinte type des roses de pollution du site de Grenoble (cf. chapitre IV, paragraphe 4.2.1.). Ainsi, pour la fin 2005, en l'absence de source industrielle, la source principale pour les concentrations en 1,3-butadiène semble être devenue celle de la majorité des composés mesurés sur le site de Grenoble : le trafic automobile.

Afin de conclure cette étude, nous avons déterminé la diminution relative de la concentration en 1,3-butadiène en comparant les niveaux de concentration avant et après fermeture pour chaque direction de vent (cf. figure VI.2).



**Figure VI.2 : Comparaison des concentrations moyennes du 1,3-butadiène avant et après fermeture par directions de vent (barres noires=étendue entre le percentile 25 et le percentile 75 des données pour les années 2002-2003)**

La figure VI.2 montre, en l'absence des émissions industrielles dues à l'usine de polychloroprène la forte diminution des concentrations en 1,3-butadiène, quelle que soit la direction de vent. Cette diminution est relativement hétérogène car elle varie de -97% pour la direction où se trouve l'usine à -50% pour les directions de plus faibles concentrations (20°, 120°, ...). De plus, les fortes concentrations venant de la direction Est (60°-100°) dont la source n'avait pas pu être identifiée lors des analyses du chapitre IV ont diminué dans des proportions proches de celles provenant de la direction où se trouve l'usine de polychloroprène. Compte tenu de ces observations, il est probable que la source n'ayant pas pu être identifiée soit, elle aussi, l'usine de polychloroprène : les émissions étant ramenées par un régime de vent différent (vent d'Est).

#### □ Conclusion

L'étude de la fermeture de l'usine de polychloroprène nous a permis de mieux appréhender l'impact des émissions d'une usine fortement émettrice en COV sur les concentrations ambiantes. Dans ce cas, grâce au suivi sur plusieurs années des concentrations en 1,3-butadiène, la contribution de l'usine de polychloroprène pour ce composé a pu être évaluée à 90%. Cependant, la fermeture d'une usine telle que celle-ci est un fait exceptionnel et le calcul des contributions tel que réalisé dans ce chapitre ne peut se faire qu'après l'arrêt total des émissions. De manière plus générale, pour le calcul des contributions, la méthodologie et les outils décrits dans le chapitre V restent les moyens les plus efficaces. A noter, enfin, qu'une des imprimeries proche du site de Strasbourg et fortement émettrice en COV (notamment en toluène) a arrêté définitivement ses activités durant le mois de juin 2006 et qu'une étude d'un même type que celle qui vient d'être pratiquée pourra être envisagée.

### **3. Comparaison des résultats des contributions des sources aux inventaires d'émissions pour le site de Strasbourg**

Dans cette dernière partie, les données des inventaires d'émission et les données de contributions évaluées à partir des concentrations mesurées sur le site récepteur ont été comparées. Pour cela, parmi les 4 réseaux de mesure dont nous avons étudié les teneurs pour ce travail de thèse, nous avons choisi de travailler en partenariat avec le réseau de surveillance de la qualité de l'air de l'ASPA. Ce choix s'est imposé compte tenu d'avantages inhérents à l'utilisation des données de ce réseau :

- taux de fonctionnement important pour le site de prélèvement des 31 COV
- inventaire d'émission de l'année 2001 partiellement complété en 2003 (d'après la base EMISSAIR\_A2001\_V2003) avec spéciation des COV selon les types d'activités disponibles avec une résolution spatiale pouvant atteindre 1 km<sup>2</sup>
- outil facilitant les requêtes à partir des tables des inventaires d'émission (MANAG'AIR)

A noter qu'il a été nécessaire à l'ASPA d'intégrer dans son outil les profils IER (ADEME 2003) pour disposer en données de sortie de l'ensemble des 31 COV et que l'année relative aux émissions de l'inventaire est cohérente avec la période de mesure des COV (2002-2003).

#### **3.1. Objectifs de la comparaison**

L'ensemble des travaux conduits au cours de cette étude ont visé à caractériser le comportement spatio-temporel des COV sur différents sites de l'espace urbain et péri-urbain au travers de l'étude de quatre sites de mesure différents. La cinquième partie a permis d'évaluer les contributions des différentes sources sur trois des quatre sites étudiés avec la mise en œuvre de deux modèles différents. Cependant, comme cela a été évoqué dans le paragraphe 2.2, une autre approche peut être envisagée au travers de l'estimation de la contribution des différentes sources à la somme des COV ou à un seul COV spécifiquement à partir des données des inventaires d'émissions.

En effet, ces inventaires d'émission permettent d'établir sur une zone géographique donnée la liste de l'ensemble des émissions de cette zone au travers d'une part de la spatialisation de ces sources au sein d'un cadastre et d'autre part de l'attribution à chacune des sources inventoriées d'un profil spécifique à l'activité considérée. Chaque source peut ainsi être

qualifiée en termes d'émissions et les niveaux émis seront modélisés en multipliant les profils d'émissions spécifiquement associés à une source par les quantités émises par cette source.

Compte tenu de ces éléments, il a été jugé intéressant de comparer les données des inventaires d'émission et les données des contributions évaluées à partir des concentrations mesurées sur le site récepteur et pour ce faire deux actions successives ont été engagées :

- déterminer la représentativité du site de mesure vis-à-vis des mailles situées à proximité,
- comparer les contributions issues de l'inventaire à celles calculées au travers de la mise en œuvre des modèles de type sources-récepteurs.

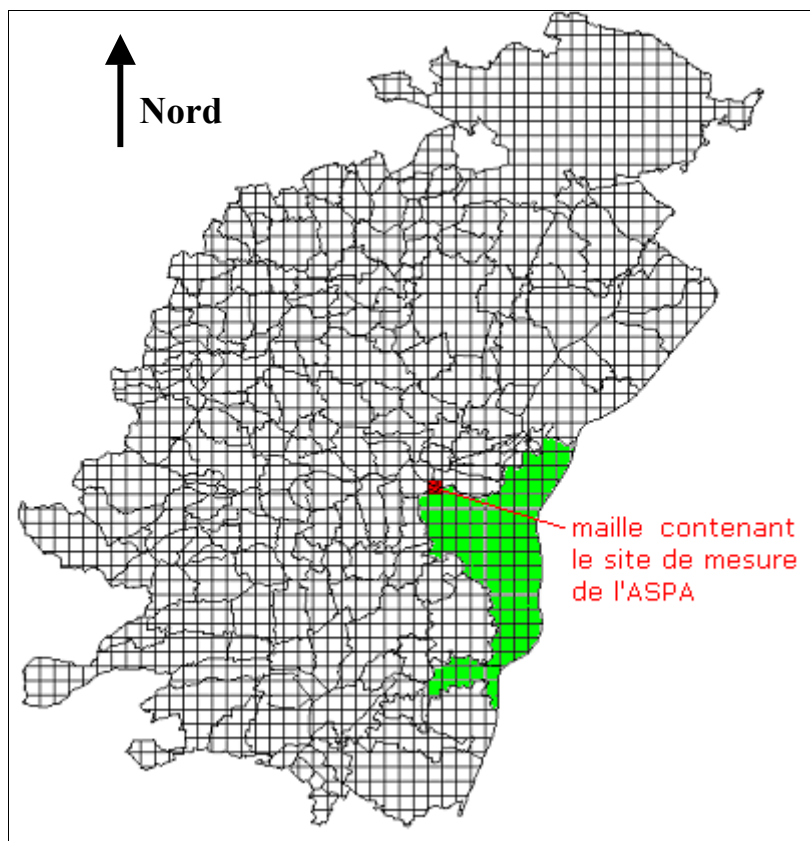
### **3.2. Etude de la représentativité du site de mesure**

Pour étudier la représentativité du site de mesure vis à vis des mailles environnantes, plusieurs étapes ont été nécessaires :

- dans un premier temps, la zone d'étude a été choisie compte tenu des éléments recueillis au cours des précédentes analyses du jeu de données,
- puis le calcul de la part des différentes familles de composés a été réalisé à partir des données issues de l'inventaire d'émission,
- en dernier lieu cette part des différentes familles a été comparée à ce qui a été mesuré sur le site de mesure au cours de la période d'observation étudiée. A noter qu'une discrimination saisonnière des données a été réalisée compte tenu de la sensibilité importante du jeu de données de concentrations qui a été démontrée dans les chapitre IV et V.

#### **3.2.1. Présentation des données des inventaires et de la zone d'étude**

Comme cela a été démontré par les résultats des analyses des chapitres IV et V, le site de mesure de Strasbourg semble peu ou pas influencé par les sources situées à plus de 20 km. Nous avons donc décidé de nous limiter aux émissions des sources situées sur les communes se trouvant dans un rayon de 20 km (en France seulement) autour du site de mesure des COV de Strasbourg. Cette zone d'étude a été divisée en 2380 mailles distinctes (cf. figure VI.3) correspondant à la mise en place d'un maillage fin (1km x 1km).



**Figure VI.3 : Carte comportant les contours des communes se trouvant à moins de 20 km du site de mesure de l'ASP (communauté urbaine de Strasbourg en vert) et un maillage kilométrique (1km x 1km)**

Pour ce travail, l'ASP nous a fourni pour l'ensemble des mailles et pour chaque code SNAP relatif aux activités recensées dans la maille, la masse émise (en kilogrammes) de chacun des 31 COV (cf. figure VI.4). En outre, plusieurs clés de répartition temporelle sont disponibles pour permettre de pondérer les émissions des différentes activités :

- une clé de répartition mensuelle
- une clé de répartition journalière (jours de la semaine, samedis, dimanches et jours fériés)
- une clé de répartition horaire

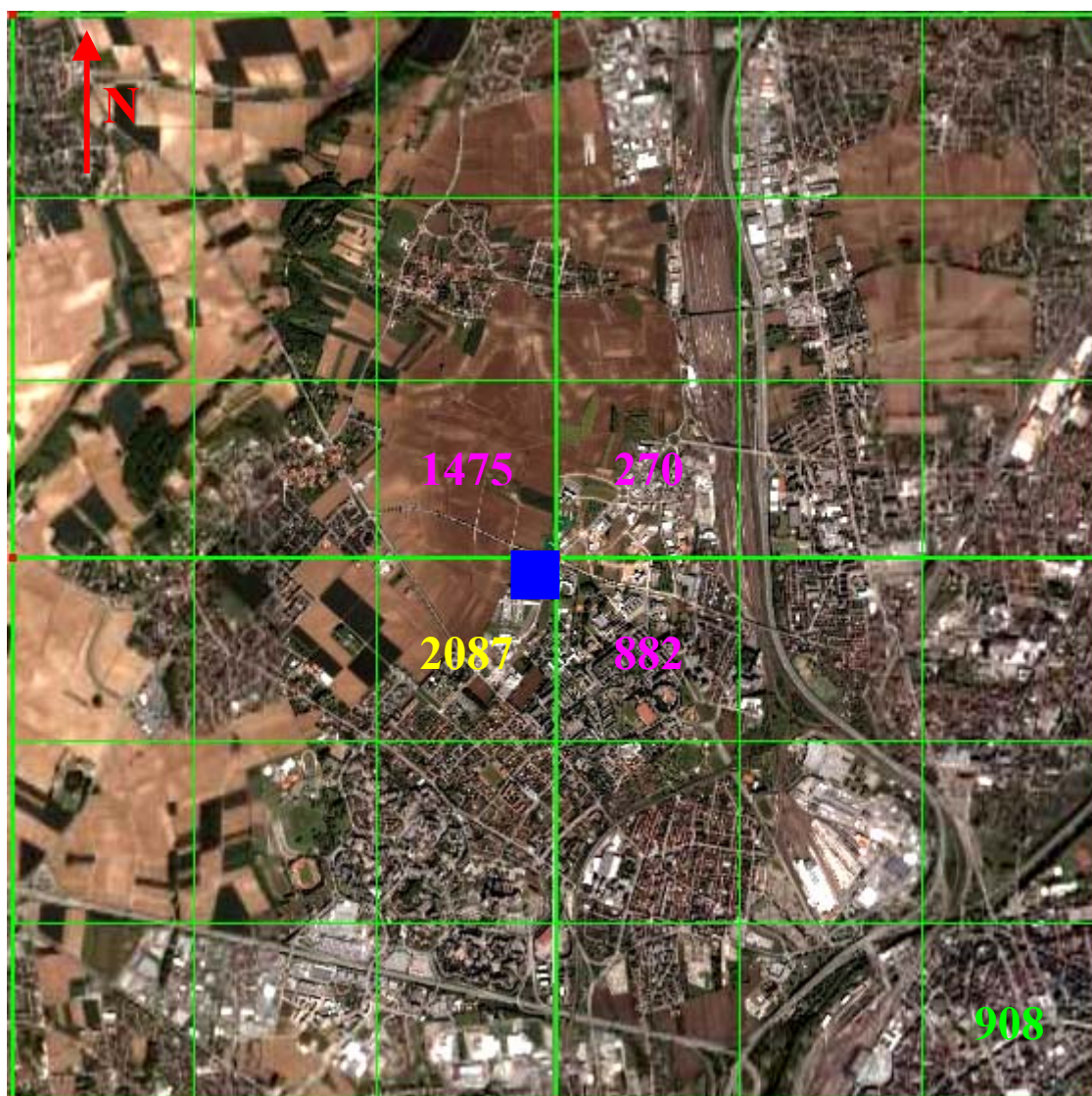
Nous avons décidé d'axer notre travail de comparaison sur les données des mois de décembre, janvier, février, juin, juillet et août. Ainsi, des jeux de données hivernaux et estivaux sont disponibles et nous pourrions plus facilement comparer nos résultats à ceux des chapitres IV et V.

maille	type jour	heure	SNAP	COV totaux (kg)	éthane (kg)	éthylène (kg)	propane (kg)
241	1	8	0701	0,032807779	0,001337135	0,003664227	0,000214409
241	1	8	0702	0,002390127	4,9458E-05	0,000730491	5,53313E-06
241	1	8	0703	0,001520381	3,48167E-05	0,000563909	4,10503E-06
241	1	8	0704	0,009617013	8,84765E-05	0,000718391	4,23149E-05
241	1	8	0706	0,012585709	0,000294506	0,004048823	4,02743E-05
241	1	8	0803	0	0	0	0
241	1	8	0806	0,039499455	9,24E-04	0,012706975	0,000126398
241	1	8	1001	0	0	0	0
241	1	8	1002	0	0	0	0
241	1	8	1004	0	0	0	0
241	1	8	1005	0	0	0	0
241	1	8	1006	0,007157497	0	0	0
241	1	8	1009	0	0	0	0
241	1	9	0701	0,029600315	0,001206409	0,003305993	0,000193447
241	1	9	0702	0,002156455	4,46227E-05	0,000659075	4,99218E-06
241	1	9	0703	0,001371741	3,14129E-05	0,000508779	3,7037E-06
241	1	9	0704	0,008676802	7,98266E-05	0,000648157	3,81779E-05
241	1	9	0706	0,011355262	0,000265713	0,003652988	3,63368E-05
241	1	9	0803	0	0	0	0
241	1	9	0806	0,060006547	0,001404153	0,019304106	0,000192021
241	1	9	1001	0	0	0	0
241	1	9	1002	0	0	0	0
241	1	9	1004	0	0	0	0
241	1	9	1005	0	0	0	0
241	1	9	1006	0,007157497	0	0	0
241	1	9	1009	0	0	0	0
241	2	1	0701	0,004975517	0,000202785	0,000555704	3,25165E-05
241	2	1	0702	0,000376278	7,78619E-06	0,000115001	8,71082E-07
241	2	1	0703	0,000105304	2,41147E-06	3,90574E-05	2,84322E-07
241	2	1	0704	0,001458484	1,34181E-05	0,000108949	6,41733E-06
241	2	1	0706	0,001908706	4,46637E-05	0,000614031	6,10786E-06
241	2	1	0803	0	0	0	0
241	2	1	0806	0,017729036	0,000414859	0,005703431	5,67329E-05
241	2	1	1001	0	0	0	0
241	2	1	1002	0	0	0	0
241	2	1	1004	0	0	0	0
241	2	1	1005	0	0	0	0
241	2	1	1006	0,007157497	0	0	0
241	2	1	1009	0	0	0	0

**Figure VI.4 : Extrait de l'inventaire fourni par l'ASPA**

Le site de mesure des COV de Strasbourg est implanté au poste central de l'ASPA qui se trouve à l'extrême Nord-Est de la maille 2087 (en jaune sur la figure VI.5) à proximité immédiate des mailles 270, 882 et 1475. Ainsi, par la suite, pour les analyses, nous prendrons en compte les mailles 270, 882, 1475 et 2087 afin d'étudier la représentativité du site de mesure. Nous pouvons d'ores et déjà remarquer sur la figure 6.5 que le lieu d'implantation du site de mesure peut se caractériser comme étant à la jonction d'une zone plutôt urbanisée

située à l'est et au sud du site d'implantation et d'une zone plutôt peu urbanisée située au nord ouest du site de mesure. Afin d'évaluer ultérieurement l'importance de la source liée au trafic automobile, nous avons également choisi de travailler avec la maille 908 (maille se trouvant à l'extrême Sud-Est sur figure VI.5) qui est représentative d'une zone urbanisée fortement influencée par le trafic et avec une super maille mesurant 6km x 6km (intégralité de la figure VI.5) centrée sur le site de mesure de l'ASPA.



**Figure VI.5 : Situation exacte du site de mesure de l'ASPA (carré bleu) par rapport au maillage 1km x 1km**

Parmi l'ensemble des activités recensées par l'ASPA et incluses dans l'inventaire d'émission, certaines n'ont cependant pas contribué aux émissions des 31 COV lors des diverses analyses



que nous avons menées sur la zone d'étude choisie. Le tableau VI.2 récapitule les activités (par code SNAP) ayant contribué au moins une fois aux résultats sur au moins une maille et une analyse.

**Tableau VI.2 : Récapitulatif des activités (code SNAP) contribuant aux émissions de COV sur l'aire d'étude**

Activité	code SNAP	Description
combustion industrie de l'énergie	102	chauffage urbain
	201	commercial et institutionnel
	202	résidentiel
combustion hors industrie	203	agriculture, sylviculture et aquaculture
	301	chaudières, turbines à gaz et moteurs fixes
	303	procédés énergétiques avec contact
	402	procédés de la sidérurgie et des houillères
	403	procédés de l'industrie des métaux non-ferreux
	405	procédés de l'industrie chimique organique
combustion industrie manufacturière	406	autres procédés des industries
	504	distribution de combustibles liquides (hors essence)
	505	distribution d'essence
	506	réseaux de distribution de gaz
	601	application de peinture
	602	dégraissage nettoyage à sec et électronique
utilisation de solvants et autres produits	603	fabrication et mise en œuvre de produits chimiques
	604	Autres utilisations de solvants
	701	voitures particulières
	702	véhicules utilitaires légers
transport routier	703	poids lourds
	704	motocyclettes et motos
	706	évaporation d'essence des véhicules
	802	trafic ferroviaire
autres sources mobiles et machines	806	engins spéciaux - agriculture
	808	engins spéciaux - sylviculture
	809	engins spéciaux - loisirs jardinage
	902	incinération des déchets
traitement et élimination des déchets	909	crémation
	910	autres traitements des déchets
	1001	culture avec engrais
Agriculture et sylviculture	1002	culture sans engrais
	1006	utilisation de pesticides

### **3.2.2. Etude de la part relative des différentes familles de composés**

Afin d'avoir une première idée de la représentativité du site de mesure, nous avons étudié l'évolution saisonnière de la part de chaque famille de COV. L'idée est donc ici de calculer pour chacune des mailles précédemment choisies (cf. paragraphe 3.2.1.), les émissions totales (en kg/jour) pour une journée type et ensuite la part de chacune des familles composant ces émissions totales. Les familles étant les mêmes que celles renseignées précédemment lors de l'étude des concentrations ambiantes (cf chapitre IV, paragraphe 4.1.1).

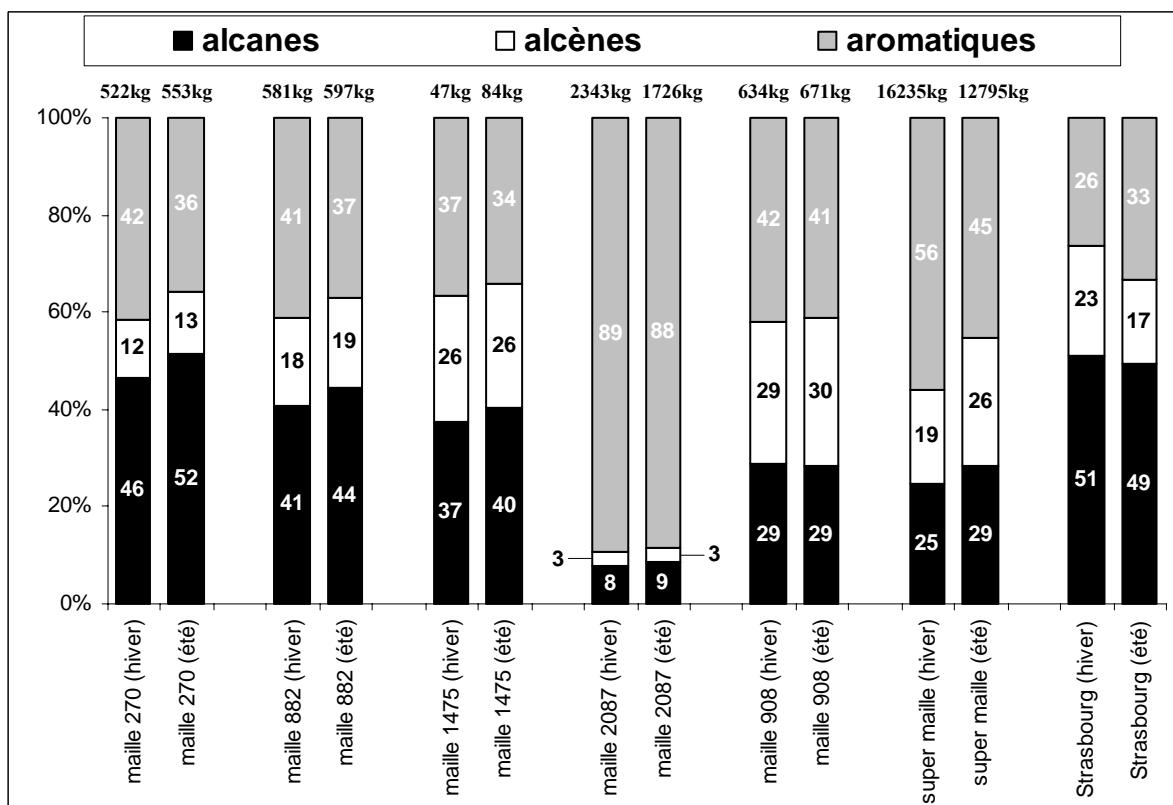
Pour cela, nous avons, dans un premier temps, calculé pour une journée type d'hiver et d'été, les émissions de chaque activité de la façon suivante :

- addition des émissions des mois d'hiver ou d'été de chaque activité pour chaque type de jour,
- addition des émissions obtenues pour chaque activité au prorata de l'occurrence de chaque jour (5/7 pour les jours de semaine, 1/7 pour les samedis et les dimanches et prise en compte des jours fériés).

Ainsi, à partir de l'inventaire pour une maille donnée et pour une journée type, la somme des émissions horaires pour un composé  $i$  pour toutes les sources répertoriées dans la maille considérée :  $E_i$ , a été faite. Ensuite pour chacune des familles de composés (alcane, alcène, aromatique) la somme des  $E_i$  a été calculée et il a ainsi été possible d'évaluer  $E_f$  qui représente la somme des émissions d'une famille de composés pour toutes les sources présentes dans une maille donnée. Au final, pour évaluer la part relative de chacune des familles a été calculée  $P_{inv}$  qui représente pour une maille donnée la part relative de chacune des familles de composés à partir des données de l'inventaire d'émissions:

$$P_{inv} = \frac{E_f}{\sum_{k=1}^3 E_f}$$

A noter que ce calcul a été réalisé en période hivernale (décembre-février) et en période estivale (juin-août) pour les mailles 270, 882, 1475, 2087, 908, et la super maille 6km x 6km. Les répartitions de chacune des familles de COV obtenues à partir des données d'inventaire d'émissions sont récapitulées sur la figure VI.6 où sont également indiquées les émissions totales (en kg/jour) pour une journée type Elles sont comparées aux répartitions établies à partir des teneurs ambiantes mesurées sur le site de Strasbourg.



**Figure VI.6 : Evolution saisonnière de la part relative de chaque famille de composés dans les émissions sur les mailles 270, 882, 1475, 2087, 908, la super maille et le site de mesure horaire de Strasbourg**

D'après la figure VI.6, deux mailles unitaires se distinguent au niveau de la masse de COV émise : la maille 1475 située dans une zone non urbanisée (cf. figure VI.7) et la maille 2087 dans laquelle les émissions de COV émises sont environ 4 fois plus importantes que dans les autres mailles unitaires correspondant à des zones urbanisées (mailles 270, 882 et 908). Une forte différence entre la répartition des différentes familles de COV est également observée entre la maille 2087 et les autres mailles. En effet, la part due aux composés aromatiques est très largement majoritaire pour la maille 2087.



**Figure VI.7 : Vue aérienne du tissu urbain à proximité du site de mesure de l'ASPA (carré bleu)**

La comparaison des répartitions des familles de COV dans les émissions et dans l'air ambiant, fait apparaître que le site de mesure est assez peu représentatif de la maille 2087 dans laquelle il est implanté mais il est plus représentatif des autres mailles étudiées (mailles 270 et 882). La conjonction des deux observations (émission sur la maille et répartition des différentes familles) nous indique très certainement la présence d'une source industrielle dans la maille 2087. La faible influence observée en termes de répartition des différentes familles de cette maille sur les teneurs ambiantes peut s'expliquer par la faible occurrence des vents (20%) venant de la direction Sud-Ouest (180-240°).

Pour la maille 908, la répartition des différentes familles de composés, est relativement différente de celle observée pour le site de mesures horaires des COV. Il est donc possible de constater que le site de Strasbourg est plutôt représentatif d'une zone périurbaine (adéquation avec les résultats des mailles péri-urbaines 270 et 882) que d'une zone urbaine fortement influencée par le trafic (inadéquation avec les résultats de la maille très urbanisée 908).

La super maille (6kmx6km) possède, elle aussi, une répartition des différentes familles de composés, relativement différente de celle observée pour le site de mesures horaires des COV.

En première approche, le site de mesure est donc peu représentatif de cette maille relativement étendue (36 km<sup>2</sup>).

Enfin, la figure VI.6 montre que les pourcentages d'émission des différentes familles dans les mailles évoluent selon la saison de manière contradictoire par rapport à ceux établis à partir des mesures de concentrations. En effet, pour les différentes mailles, durant le passage de l'hiver à l'été, les proportions des alcanes et des alcènes augmentent et celles des composés aromatiques diminuent alors que le phénomène inverse se produit pour les proportions obtenues à partir des données de concentrations du site de Strasbourg. Cette évolution contraire est difficilement compréhensible compte tenu des hypothèses émises dans le chapitre IV (cf. paragraphe 4.1.1.).

Pour essayer de comprendre les différences observées pour la part relative de chaque famille de composés dans les émissions des différentes mailles, nous avons discriminé les émissions de nos mailles d'étude par activités (code SNAP). L'ensemble des émissions par code SNAP est donné dans le tableau VI.3.

Le tableau VI.3 montre que la maille 2087 est principalement influencée par l'activité "application de peinture" (code SNAP 601, qui représente jusqu'à 80% des émissions totales en hiver). Cependant, en l'absence de cette activité fortement émettrice, les émissions totales de cette maille seraient du même ordre que celles des mailles 270 et 882. Ces deux dernières mailles sont, quant à elles, notamment fortement influencées par l'activité "autres procédés des industries".

Etant influencée globalement par les mêmes activités, il est normal que l'évolution saisonnière de la part relative de chaque famille de composés dans les émissions sur les mailles 270 et 882 soit relativement homogène. En accord avec son caractère rural, la maille 1475 est influencée à plus de 30% par l'activité "culture avec engrais" durant la période estivale. De même, l'influence du trafic automobile (ensemble des codes SNAP 700) est visible à travers les émissions de la maille 908. Enfin, les émissions de la super maille sont relativement équilibrées entre les émissions relatives aux solvants (codes 601 et 604), les émissions dues aux véhicules particuliers (code 701) et les sources relatives à l'évaporation d'essence (code 706).

Tableau VI.3 : Emissions par code SNAP pour une journée "type" estivale et hivernale pour les mailles 270, 882, 1475, 2087, 908 et la super maille

SNAP	maille 270		maille 882		maille 1475		maille 2087		maille 908		super maille	
	été	hiver	été	hiver	été	hiver	été	hiver	été	hiver	été	hiver
	31 COV (kg) 31 COV (kg)	31 COV (kg) 31 COV (kg)	31 COV (kg) 31 COV (kg)	31 COV (kg) 31 COV (kg)	31 COV (kg) 31 COV (kg)	31 COV (kg) 31 COV (kg)	31 COV (kg) 31 COV (kg)	31 COV (kg) 31 COV (kg)	31 COV (kg) 31 COV (kg)	31 COV (kg) 31 COV (kg)	31 COV (kg) 31 COV (kg)	31 COV (kg) 31 COV (kg)
102	0,0	0,0	0,4	0,6	0,0	0,0	0,3	0,3	0,8	1,0	12,0	20,4
201	0,4	3,1	0,4	3,5	0,0	0,1	0,4	3,6	0,2	1,9	4,6	53,7
202	0,0	0,3	0,9	7,5	0,0	0,3	0,5	3,9	1,2	9,4	16,0	163,4
203	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
301	3,9	3,9	2,6	2,6	0,2	0,2	2,0	2,0	0,0	0,0	33,3	43,6
303	0,1	0,1	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,2	0,0	0,0	9,1	10,2
401	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
402	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	4,8	6,2
403	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,2
405	0,7	0,7	0,4	0,4	0,0	0,0	1,3	1,3	0,0	0,0	0,0	26,6
406	234,5	171,9	158,3	132,8	9,5	6,9	92,2	71,0	0,0	0,0	691,2	780,3
504	0,0	0,0	0,8	0,8	0,0	0,0	2,1	2,1	0,0	0,0	169,9	222,4
505	35,3	35,3	44,0	44,0	1,8	1,8	45,8	45,8	31,7	31,7	559,6	727,8
506	2,4	2,4	2,9	2,9	0,1	0,1	2,4	2,4	1,9	1,9	30,7	40,1
601	43,3	64,9	22,4	27,1	1,2	1,9	1247,7	1871,6	0,0	0,0	1975,2	2958,9
602	7,1	10,7	4,6	8,6	0,3	0,4	2,9	4,4	0,0	0,0	130,6	198,6
603	39,9	48,3	21,4	31,0	1,1	1,4	61,5	74,4	0,0	0,0	781,6	1131,8
604	83,7	101,3	122,9	178,6	4,6	5,6	116,0	140,5	102,2	123,7	1785,9	2579,5
701	35,3	30,9	79,0	72,4	14,6	12,8	57,0	50,0	275,0	241,1	2836,1	3307,3
702	2,9	2,3	6,4	5,3	1,1	0,9	4,7	3,8	22,9	18,2	256,8	269,3
703	2,0	1,6	4,2	4,4	0,6	0,5	3,2	2,6	14,0	11,6	249,7	300,7
704	3,8	3,3	7,7	7,1	3,0	2,6	6,1	5,4	26,5	23,3	294,5	343,1
706	32,7	28,7	109,3	100,2	5,0	4,4	55,1	48,3	194,2	170,3	2439,1	2847,2
802	0,5	0,5	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,2	0,2	16,3	21,7
806	1,6	1,7	0,1	0,1	5,0	5,3	2,3	2,5	0,0	0,0	44,8	58,1
808	9,9	10,5	6,7	7,1	0,4	0,4	3,4	3,6	0,0	0,0	20,4	26,9
809	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,6	1,6	1,7	0,0	0,0	60,3	78,4
902	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1	0,0	0,0	5,2	7,2
909	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	0,1
910	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,6	1,5	0,0	0,0	3,2	4,4
1001	8,8	0,0	0,7	0,0	27,2	0,0	13,0	0,0	0,0	0,0	266,0	0,0
1002	4,1	0,0	0,4	0,0	7,7	0,0	1,9	0,0	0,0	0,0	72,6	0,0
1006	0,1	0,1	0,0	0,0	0,7	0,7	0,4	0,4	0,0	0,0	5,3	6,8
Total	552,8	522,5	597,0	637,2	84,8	46,9	1725,7	2343,3	670,9	634,3	12795,4	16235,3

Compte tenu de la prépondérance de l'activité application de peinture dans les émissions relatives à la maille 2087 et de la part relative de chaque famille de composés très particulière obtenue pour cette maille, nous avons décidé d'étudier avec minutie le profil lié au code SNAP 601. Le tableau VI.4 montre le comparatif entre le profil relatif au code 601 et le profil équivalent utilisé lors des modélisations CMB.

**Tableau VI.4 : Comparaison entre le profil relatif à l'activité "application de peinture" (code 601) et le profil équivalent utilisé lors des modélisations CMB**

Composé	% massique		Composé	% massique	
	profil code 601	profil CMB		profil code 601	profil CMB
éthane	0,0	0,0	cis-2-pentène	0,0	0,0
éthylène	0,0	0,0	isoprène	0,0	0,0
propane	0,0	0,1	1-hexène	0,0	0,0
propène	0,0	0,0	n-hexane	0,0	3,8
acétylène	0,0	0,0	benzène	0,0	0,8
isobutane	0,0	0,3	isooctane	0,0	0,0
n-butane	0,0	2,2	n-heptane	0,1	0,7
trans-2-butène	0,0	0,0	toluène	5,0	78,9
1-butène	0,0	0,0	n-octane	1,0	0,4
cis-2-butène	0,0	0,0	éthylbenzène	0,7	0,7
isopentane	0,0	1,8	méta+para-xylènes	29,3	6,2
n-pentane	0,0	2,5	ortho-xylène	15,8	1,0
1,3-butadiène	0,0	0,0	1,3,5-triméthylbenzène	12,1	0,5
trans-2-pentène	0,0	0,0	1,2,4-triméthylbenzène	25,1	0,0
1-pentène	0,0	0,1	1,2,3-triméthylbenzène	10,9	0,0

Comme il est possible de le constater dans le tableau VI.4, les deux profils sont constitués très majoritairement par des composés aromatiques. Cependant, la composition des deux profils est très différente. Le profil CMB est composé à presque 80% de toluène alors que celui relatif au code 601 est composé à presque 50% des triméthylbenzènes. Par conséquent, bien que cela n'affecte pas la part relative des familles de composé décrite précédemment, la conjonction des fortes émissions relatives au code SNAP 601 et la part très importante des triméthylbenzènes dans le profil de ce code SNAP, pourra entraîner une surmodélisation des émissions en triméthylbenzènes.

Compte tenu de l'ensemble des observations et des premières conclusions obtenues, nous pouvons d'ores et déjà émettre quelques affirmations et hypothèses.

❶ Le site de mesure des COV de Strasbourg est assez peu représentatif de la maille 2087 qui est la maille de son implantation à cause de fortes émissions de solvants (code SNAP 601) inventoriées dans cette maille. En revanche, il est plus représentatif des trois autres mailles situées à sa proximité qui ont un comportement plus proche de celui mis en évidence lors des analyses de le chapitre V.

❷ Pour les différentes mailles, les répartitions relatives de chacune des familles de COV établies à partir des données d'émissions estivales sont plus proches de celle des concentrations mesurées que celles établies à partir des données d'émissions hivernales.

❸ Compte tenu de l'importante prise par les triméthylbenzènes dans le profil relatif au code SNAP 601 (environ 48%) dans le tableau VI.4, il conviendrait d'analyser avec finesse les profils d'émission introduits dans l'inventaire.

Pour la suite de l'étude, le calcul des contributions de sources qui peut être réalisé à partir de l'inventaire des émissions est comparé à celui obtenu dans le chapitre VI avec les modèles CMB et PMF. Cela nous permettra de confirmer ou d'infirmer les affirmations et les hypothèses qui viennent d'être avancées.

### **3.3. Comparaison des contributions de sources calculées à partir de l'inventaire d'émission et modélisées à partir des concentrations mesurées sur le site récepteur**

Dans cette partie, nous nous proposons de calculer à l'aide des données de l'inventaire d'émissions les contributions hivernales et estivales des différentes sources pour les mailles 882, 2087, 908 et la super maille. Pour cela, nous avons, dans un premier temps, déterminé, comme précédemment, pour une journée type d'hiver et d'été, les émissions de chaque activité de la façon suivante :

- addition des émissions des mois d'hiver ou d'été de chaque activité pour chaque type de jour,
- addition des émissions obtenues pour chaque activité au prorata de l'occurrence de chaque jour (5/7 pour les jours de semaine, 1/7 pour les samedis et les dimanches et prise en compte des jours fériés).

Il a ainsi été possible de calculer les valeurs de la somme des émissions horaires des 31 COV pour une source  $k$ , notée  $E_k$ . Dans un deuxième temps, ces émissions ont été judicieusement regroupées (cf. annexe VI-1) de manière à pouvoir comparer les contributions des sources



calculées à partir de l'inventaire avec les contributions calculées par les modèles CMB et PMF. Il a ensuite été possible de calculer pour chacune des sources la contribution relative de cette source  $S_{k,inv}$  qui représente cette contribution calculée à partir des données de l'inventaire d'émissions.

$$S_{k,inv} = \frac{E_k}{\sum_{k=1}^n E_k}, \text{ où } n \text{ est le nombre de sources}$$

Il s'agit ensuite de comparer les contributions calculées à partir des données de l'inventaire d'émissions ( $S_{k,inv}$ ) aux données évaluées à partir des modèles CMB et PMF (cf. chapitre V). L'ensemble des contributions des sources des mailles 882, 2087, 908 et de la super maille est fourni dans le tableau VI.5, à titre de comparaison les contributions des sources calculées par les deux modèles y ont été ajoutées.

**Tableau VI.5 : Contributions hivernales et estivales des sources pour la maille 2087, 882, 908 et la super maille + contributions calculées par les modèles PMF et CMB**

Source	hiver %					
	maille 2087	maille 882	maille 908	super maille	PMF	CMB
échappement automobile	2,6	14	46,4	26	30,2 ± 15,4	53,8 ± 6,9
évaporation d'essence	4	22,6	31,8	22	9,7 ± 6,7	18,6 ± 4,4
fuites de gaz	0,1	0,5	0,3	0,2	19,1 ± 11,0	18,7 ± 2,4
utilisation de solvants	89,2	38,5	19,5	42,3	8,3 ± 6,3	5,2 ± 0,9
chauffage/combustion	0,4	2,2	1,9	1,8	-	3,3 ± 4,4
divers industries	3,1	20,9	0	5	3,4 ± 4,8	0,5 ± 1,9
divers	0,5	1,3	0	2,6	20,8 ± 13	-
<b>masse totale (kg)</b>	<b>2343,3</b>	<b>581</b>	<b>634,3</b>	<b>16235,3</b>		

Source	été %					
	maille 2087	maille 882	maille 908	super maille	PMF	CMB
échappement automobile	4,1	16,3	50,4	28,4	22,5 ± 11,8	46,0 ± 7,0
évaporation d'essence	5,8	25,7	33,7	23,4	14,3 ± 11,3	22,2 ± 5,0
fuites de gaz	0,1	0,5	0,3	0,2	16,7 ± 10,1	16,6 ± 1,6
utilisation de solvants	82,8	28,7	15,2	36,5	7,5 ± 7,1	13,1 ± 2,5
chauffage/combustion	0,2	0,7	0,3	0,6	-	-
divers industries	5,4	26,6	0	5,6	-	1,4 ± 5,2
divers	1,5	1,5	0	5,2	36,5 ± 22,3	-
<b>masse totale (kg)</b>	<b>1725,7</b>	<b>597</b>	<b>670,9</b>	<b>12795,4</b>	-	-

Le résultat du calcul des différentes contributions de la maille 2087 montre que l'utilisation de solvants est la source largement prépondérante dans les concentrations totales. A contrario, la

contribution des sources liées au trafic automobile (échappement automobile + évaporation d'essence) ne représente qu'une contribution relative de 6,6% en hiver et 9,9% en été. Comme pour les analyses précédentes, ces résultats sont en profond désaccord avec les modélisations CMB et PMF. En outre, il est possible de constater que les fuites de gaz ne représentent qu'une faible partie des concentrations totales pour la maille 2087 alors que les modèles CMB et PMF avaient calculé une contribution oscillant entre 16 et 19% selon la saison pour cette source. La large prédominance de la source relative à l'utilisation de solvants ne suffit certainement pas à expliquer des contributions aussi faibles pour la source "fuite de gaz". Il est donc possible que l'inventaire d'émission sous-estime dans une certaine mesure les émissions relatives aux fuites de gaz.

Le tableau VI.5 montre également que pour la maille 882 qui être semblait en cohérence avec la représentativité du site de mesure, l'utilisation de solvants est, une nouvelle fois, la source prépondérante dans les concentrations totales (entre 28,7 et 38,5%). Ainsi les sources dites évaporables (utilisation de solvants + évaporation d'essence) contribuent entre 50 et 60% des contributions totales. Pour cette maille, les fuites de gaz continuent de ne représenter qu'une faible partie des concentrations totales (0,5%). Il est aussi possible de constater que la contribution du trafic automobile est beaucoup plus importante que celle trouvée pour la maille 2087. Cependant, les contributions trouvées pour la source "échappement automobile" restent très en retrait (valeurs divisées par 3 et 4) par rapport à celles calculées par les modèles CMB et PMF.

Il est également possible de constater que contrairement aux résultats précédents, la source "échappement automobile" est la source majeure pour la maille 908. Les fortes contributions ainsi calculées sont de l'ordre de celles auxquelles on peut s'attendre pour une maille très influencée par le trafic automobile. Cependant, les contributions relatives à la source "évaporation d'essence" semblent particulièrement fortes (supérieure à 30%) notamment vis à vis des contributions de la source "échappement automobile". Une nouvelle fois, les fuites de gaz ne représentent qu'une faible partie des concentrations totales (0,2%). Bien que la source relative à l'usage de solvants, ne soit plus majoritaire, celle-ci possède une contribution non négligeable oscillant entre 15 et 20%. Une nouvelle fois, malgré le caractère trafic très marqué de la maille 908, les sources évaporables contribuent à environ 50% des contributions totales. Les observations précédentes ne sont pas totalement en adéquation avec ce qui était

attendu mais il est possible de constater une meilleure cohérence avec les résultats des modélisations CMB et PMF avec notamment une contribution due au trafic automobile largement prépondérante. Ainsi, les divergences entre les émissions dans la maille 2087 et les données de concentrations du site de mesure semblent donc plus liées à une singularité de cette maille plutôt qu'à une non-pertinence de l'inventaire d'émission. Cependant, compte tenu de la cohérence des résultats de contribution de la maille 908 avec les résultats des modélisations CMB et PMF et des nettes différences observées pour la part relative des différentes familles de composés, il est possible que les profils de sources utilisés dans l'inventaire ne soient pas très pertinents.

Le résultat du calcul des différentes contributions dans la super maille montre que l'utilisation de solvants reste la source prépondérante dans les concentrations totales. Par rapport à la maille 2087, il est cependant possible de constater une forte diminution du pourcentage de cette source au profit des sources liées au trafic automobile. Par conséquent, bien que réduite l'influence de la maille 2087 est toujours perceptible (14% des émissions totales et 30% des émissions relatives à la source "utilisation de solvants"). Les contributions relatives à la source "évaporation d'essence" semblent, une nouvelle fois, particulièrement fortes (supérieure à 20%) notamment vis à vis des contributions de la source "échappement automobile" et la différence saisonnière nous semble particulièrement peu marquée. Les fuites de gaz ne représentent toujours qu'une faible partie des concentrations totales. Quelle que soit la maille, il est donc probable que l'inventaire d'émission sous-estime les émissions relatives aux fuites de gaz.

Globalement, les résultats du calcul des différentes contributions de source dans la super maille et dans la maille 908 sont ceux qui se rapprochent le plus des résultats obtenus avec les modèles CMB et PMF. Compte tenu des résultats des calculs de contributions, il semble que le site de récepteur soit peu représentatif des mailles environnantes (882 et 2087). Cependant, il s'est avéré que l'extension du domaine pris en compte (super maille) permettait d'améliorer les résultats. Néanmoins, il faudrait compléter ce travail en élargissant la taille de la super maille pour conclure sur la représentativité du site de mesure.

### **3.4. Discussion**

#### □ Bilan

Pour terminer cette étude, nous avons comparé sur différents exemples, les données des inventaires d'émission et les données de concentrations mesurées. Pour cela, nous avons choisi de travailler en partenariat avec l'ASPA car ce réseau possède notamment un inventaire d'émission très complet et un outil facilitant les requêtes pour son exploitation. Dès les premières analyses des différences sont apparues entre les résultats obtenus avec les données des inventaires d'émission et les données de concentrations mesurées. Premièrement, de fortes émissions de solvants sur la maille 2087 influent fortement sur les résultats des analyses de cette maille. Deuxièmement, le choix des profils utilisés dans les inventaires doit être analysé avec plus de précision et la représentativité relativement limitée du site de mesure de Strasbourg vis à vis des mailles 270, 882, 1475 et 2087 peut être évoquée. Troisièmement, les résultats du calcul des différentes contributions de source sur la super maille et sur la maille 908 sont ceux qui se rapprochent le plus des résultats obtenus avec les modèles CMB et PMF.

#### □ Perspectives et suggestions d'améliorations

Pour les inventaires d'émissions, plusieurs améliorations pourraient être envisagées :

❶ **Une modification des clés de répartition temporelle afin de mieux rendre compte de l'évolution saisonnière des sources dont les émissions sont corrélées à la température.** En effet, les analyses des contributions de source ont montré, par exemple, peu de changements pour la source "évaporation d'essence" entre la période estivale et la période hivernale.

❷ **Une réévaluation des émissions relatives aux fuites de gaz et à l'utilisation de solvants.** Lors des diverses analyses, quelle que soit la maille, par comparaison aux résultats des modélisations CMB et PMF et à ceux de littérature (Hellén et al., 2003), les émissions relatives aux fuites de gaz ont semblé dans une certaine mesure être sous-estimées alors que celles relatives à l'utilisation de solvants sont apparues être relativement fortes.

❸ **Une étude de la pertinence de certains profils utilisés.** Certains profils tels que ceux relatifs aux activités "application de peinture" (code SNAP 601) et "dégraissage et nettoyage à sec" (code SNAP 602) présentent d'étonnants et très forts pourcentages pour les triméthylbenzènes, composés pourtant souvent considérés très minoritaires dans ce genre de profil (Passant, 2002). Ceci peut paraître étonnant étant donné que les profils relatifs aux activités "fabrication et mise en œuvre de produits chimiques" (code SNAP 603) et "autre

utilisations de solvants" (code SNAP 604) sont eux en adéquation avec la bibliographie (Passant, 2002).

Au niveau de l'établissement des contributions de sources à partir de l'inventaire, d'autres voies de recherches peuvent être envisagées :

❶ **Augmenter l'aire d'étude et pondérer les émissions en fonction de leur provenance et de leur éloignement.** Les travaux sur les contributions des sources du paragraphe 3.3. ont montré qu'au plus l'aire d'étude était grande au plus les résultats issus des données des inventaires d'émission et des données de concentration mesurées étaient proches. Par conséquent, il serait intéressant d'augmenter le nombre de mailles prises en compte pour les différents calculs. En outre, pour tenir compte de la dilution, une pondération des émissions des mailles pourrait être réalisée en fonction de l'éloignement de la source et surtout en fonction de l'occurrence des vents pouvant ramener les émissions de ces mailles vers le site récepteur. Cette pondération pourrait être effectuée manuellement ou grâce à l'utilisation d'un modèle de dispersion de type Gaussien, Langrangien ou Eulérien.

❷ **Tenir compte de la photochimie.** Lors de nos analyses, nous avons comparé des émissions d'un inventaire d'émission à des données mesurées. Or, avant d'être mesurés, durant leur transport la concentration de certains composés réactifs (notamment les alcènes) diminue sous l'action de la photochimie. Bien que limité, ce phénomène pourrait être compensé en intégrant un facteur correctif (Junninen et al., 2005).

#### **4. Conclusion sur les analyses complémentaires**

Dans une première partie, grâce au suivi sur plusieurs années des concentrations, nous avons pu mieux appréhender l'impact des émissions d'une usine fortement émettrice en COV sur les concentrations ambiantes. Ainsi, la fermeture de l'usine de polychloroprène de Grenoble s'est traduite par une forte chute des concentrations en 1,3-butadiène. En comparant les concentrations avant et près fermeture, la contribution de l'usine de polychloroprène pour ce composé a pu être évaluée à environ 90%. Il a été aussi permis de confirmer les hypothèses et affirmations faites dans les chapitres IV et V.

Dans une deuxième partie, nous avons comparé sur différents exemples les données des inventaires d'émission aux données mesurées sur le site de Strasbourg. La comparaison de la répartition des différentes familles de COV dans les émissions et dans l'air ambiant a fait

apparaître que le site de mesure est assez peu représentatif de la maille sur laquelle il est implanté (fortes émissions de solvants sur la maille 2087) mais est plus représentatif des autres mailles situées juste à proximité de son site d'implantation. Après l'étude des différences entre les contributions des différentes sources évaluées à partir des données des inventaires d'émissions ou à partir des données de concentrations mesurées sur le site récepteur, il est apparu que certains aspects des inventaires d'émission pouvaient expliquer les divergences constatées (évolution saisonnière peu marquée pour les sources de nature évaporable, émissions relatives aux fuites de gaz faibles, choix de certains profils utilisés discutables, ...). Cependant, pour mieux juger l'inventaire d'émission, il sera à terme nécessaire d'utiliser une méthodologie moins rudimentaire en traitant les émissions des mailles différemment selon leur éloignement et leur situation par rapport au site récepteur et en essayant de tenir compte de la photochimie. Ainsi, les émissions d'une maille susceptibles d'être ramenées vers le site récepteur par le régime de vent devront avoir un poids supérieur. Ce traitement pourra être effectué manuellement (pondération) ou grâce à l'utilisation d'un modèle de dispersion de type Gaussien, Langrangien ou Eulérien.

# **Conclusion générale**





Ce travail s'est organisé autour de deux axes. Un des objectifs étant l'adaptation de la chaîne de mesure et des conditions analytiques développées pour 31 COV à la mesure de composés supplémentaires : les COV toxiques chlorés. Un autre objectif étant le développement des connaissances sur la pollution de l'air due aux COV à travers la meilleure connaissance de la contribution des sources des COV aux concentrations ambiantes.

Le premier chapitre a été dédié à l'étude de la bibliographie des COV. Ainsi les composés organiques volatils ont été caractérisés en termes de sources, de dispersion, de réactions photochimiques et d'impacts notamment sur la santé de l'homme.

Le bilan concernant la mesure des COV dans le monde a mis en évidence l'utilisation de techniques analytiques variées notamment au niveau de l'échantillonnage (canisters, tubes contenant des adsorbants et la technique "en ligne"). La solution technique employée sur les sites de mesure de Marseille, Paris, Strasbourg et Grenoble (préconcentration suivie d'une mesure "en ligne" en chromatographie en phase gazeuse avec détection par FID) est généralement utilisée pour une surveillance en continu des teneurs horaires en COV sur de longues périodes.

Une large partie a ensuite été consacrée aux méthodes mathématiques et statistiques qui ont été utilisées au cours de ces travaux. Chaque méthode apporte une information particulière : les boîtes à moustaches permettront la visualisation de la variation journalière des teneurs de chaque composé, les moyennes mobiles sont utilisées afin de dégager une tendance à partir des évolutions saisonnières et les roses de pollutions indiquent les directions de vent pour lesquelles les teneurs sont maximales.

Enfin, les modèles de type sources-récepteur ont été décrits en terme de données d'entrées et de données de sorties. En outre, l'aspect mathématique des trois modèles type sources-récepteur (CMB, PMF et UNMIX) a été rapidement expliqué. D'après la littérature, le modèle PMF est celui qui permet d'obtenir les résultats les plus probants en termes de dénombrement et de détermination de la contribution des sources.

Le deuxième chapitre a été consacré à la chaîne analytique de mesure des COV. La première partie a permis de décrire la chaîne de mesure des 31 COV habituellement mesurés dans les réseaux de la surveillance de l'air alors que la deuxième a présenté l'ensemble des manipulations qui a permis d'évaluer les conditions nécessaires à la mise en place de la mesure en continu des composés chlorés.

Tout d'abord, en raison d'une rétention totale de trois composés chlorés légers sur la colonne Plot Alumine habituellement utilisée dans les réseaux de surveillance de la qualité de l'air, il a été nécessaire d'adapter les colonnes chromatographiques. Le choix définitif s'est porté sur les colonnes Plot  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$  et CP Sil 5CB. Les conditions analytiques d'échantillonnage et de séparation chromatographique utilisées habituellement pour la mesure des 31 COV ont été validées pour la mesure des organochlorés et les éventuelles coélutions de ces derniers avec les composés de la liste des 31 COV et avec d'autres HCNM majoritairement présents en atmosphère urbaine ont été examinées.

Pour la plupart des composés, les limites de détection sont suffisantes (de l'ordre de la dizaine de ppt) et la linéarité garantie jusqu'à des teneurs de 50 ppb, de sorte que leur mesure dans l'air ambiant peut être envisagée. Les coefficients de réponse pratiques seront utilisés de préférence aux coefficients de réponse théoriques, ce qui nécessitera un étalonnage régulier de l'analyseur par des bouteilles étalon comportant la totalité des composés à quantifier. Deux composés, le chlorométhane et le chloroéthane, ont cependant manifesté un comportement singulier et une mesure fiable de leur concentration nécessitera l'utilisation d'autres méthodes ou d'autres techniques analytiques.

Compte tenu des 4 coélutions mettant en jeu des composés chlorés et du comportement atypique (manque de répétabilité et/ou de sensibilité important) du chlorométhane et du chloroéthane, l'analyse qualitative en continu dans l'air ambiant de 11 des 17 composés chlorés de la liste de l'US-EPA est aujourd'hui possible dans le cadre de la surveillance des 31 COV précurseurs de l'ozone.

Le troisième chapitre a permis, dans un premier temps, de caractériser les différentes aires d'étude : les sites ont été décrits en termes de sources proches (sources se trouvant à moins d'un kilomètre du site de mesure) et de sources lointaines (sources se trouvant entre un et quinze kilomètres du site de mesure). Les quantités de COV émises par les principales industries ont été notés lorsque cela a été possible. Dans un deuxième temps, les bases de données ont été décrites : elles se composent de 5 tables différentes (reliées par une table dite table de liens) dont les principales sont les tables de concentrations et de données météo.

Enfin, une étude préliminaire des valeurs de chaque base de données nous a permis de caractériser les trois jeux de données. A ce jour, les quatre bases de données réunissent plus de 1 400 000 données de concentrations en COV.

Le quatrième chapitre présente les résultats des analyses descriptives qui ont été réalisées sur les données de Marseille, Paris, Strasbourg et Grenoble et les interprétations qui ont été réalisées. Une comparaison entre les moyennes et les médianes de chaque composé de ces quatre sites de mesure et des données collectées antérieurement sur des sites du Nord de la France, des sites ruraux français et de quelques sites internationaux a été effectuée. Ainsi, quel que soit le site de mesure (Marseille, Paris, Strasbourg ou Grenoble), nous avons pu constater une relative homogénéité de l'importance relative des différents COV. En outre, le site de Marseille présente une exposition moyenne aux COV deux à trois fois plus importante que les sites de Paris, Grenoble et de Strasbourg.

Trois analyses descriptives distinctes ont ensuite été réalisées pour l'ensemble des composés : les analyses des variations journalières et saisonnières et les roses de pollution. Une grande majorité des composés semble largement influencée par les sources liées au trafic automobile. Pour chaque site, quelques composés ont montré un comportement singulier. Des teneurs nocturnes élevées en benzène et cyclohexane provenant d'une direction Est ont été relevées pour le site de Marseille. Compte tenu de la brise de terre qui souffle d'Est en Ouest sur Marseille, les teneurs nocturnes ont donc été attribuées à des émissions liées à l'usine d'acide aminé à l'Est de la ville. De manière comparable, des teneurs nocturnes plus importantes sont observées pour le 1,3-butadiène mesuré sur Grenoble et Strasbourg. Les émissions liées à ces teneurs ont été attribuées à deux usines spécialisées dans les élastomères. Enfin, trois analyses en composantes principales ont été effectuées sur les données du site de Champagnier. Des regroupements de composés (nuages de points) ayant des comportements similaires ont pu être effectués et le comportement singulier de certains composés déjà remarqué dans les analyses descriptives précédentes a pu être confirmé. D'autre part, certaines composantes principales ont pu être parfois associées à des profils de sources tels que "échappement automobile", "évaporation d'essence", "fuites de gaz de ville", " fuite de GPL" ou "chauffage domestique".

Le cinquième chapitre a permis de calculer la contribution relative de chaque source sur les sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble.

Les premières modélisations ont été pratiquées avec le modèle CMB. Ainsi, il est possible d'affirmer que quelle que soit la saison ou le site de mesure, très peu de sources semblent capables d'influencer les concentrations ambiantes et la source "échappement automobile" est toujours la plus importante (35,4 à 61,4% des concentrations totales selon la saison et le site)

en termes de contribution de source. Globalement la source "évaporation d'essence" est la deuxième plus importante en termes de contribution. Cependant, nous avons pu constater que la saisonnalité influe beaucoup sur cette source. Ainsi, la contribution estivale des sources de nature évaporable est accrue. A contrario, la contribution de la source "chauffage domestique" n'est quantifiable que pendant la période hivernale. En outre, la comparaison de la concentration modélisée pour la source biotique sur deux années différentes a été utilisée pour décrire les conséquences de la canicule de 2003. Nous avons pu en conclure qu'un phénomène climatique exceptionnel peut profondément influencer les concentrations émises par certaines sources.

Lors de l'utilisation du modèle PMF, la plupart des résultats du modèle CMB ont été confirmés. Globalement, l'ensemble des facteurs modélisés par le PMF a pu être associé à des sources connues. Cependant, quelques facteurs pour les modélisations estivales sont restés inexplicables. De nouveau, la part relative de la source "échappement automobile" s'est révélée être prépondérante. La contribution de la source "évaporation d'essence" étant, elle aussi, significative, le trafic automobile dans sa globalité représente ainsi 40 à 55% des contributions totales. Seules les modélisations effectuées sur les jeux de données du site de Grenoble, ont permis de calculer une contribution pour la source "chauffage domestique". Pour le site de Strasbourg, pour les deux saisons, le PMF a modélisé un profil relatif aux sources lointaines.

Puis, la comparaison des résultats des modélisations CMB et PMF a montré une certaine cohérence. Cependant, il semble que les teneurs des deux sites les moins urbanisés (Grenoble et Strasbourg) soient très influencées par l'apport des sources distantes et il est probable que la contribution calculée par le CMB pour la source "échappement automobile" soit surévaluée de 10 à 15% pour le site de Strasbourg et de 15 à 20% pour le site de Grenoble.

Par conséquent, les résultats et les hypothèses du chapitre IV ont été vérifiées. Ainsi, l'important travail descriptif rapporté dans ce chapitre, a permis à la fois une mise en œuvre plus rapide de la modélisation (choix des profils à intégrer) mais aussi une compréhension et une explication plus aisée des résultats du chapitre V.

Enfin, le sixième chapitre a été consacré à la description des résultats de deux analyses complémentaires.

Dans une première partie, nous avons pu mieux appréhender l'impact des émissions d'une usine fortement émettrice en COV sur les concentrations ambiantes. Ainsi, la fermeture de

l'usine de polychloroprène de Grenoble s'est traduite par une forte chute des concentrations en 1,3-butadiène et la contribution de l'usine de polychloroprène (lorsque celle-ci était encore en activité) pour ce composé a pu être évaluée à 90%.

Dans une deuxième partie, nous avons comparé les données issues des inventaires d'émissions aux données de concentrations mesurées sur le site de mesure de Strasbourg. La comparaison de la répartition des différentes familles de COV dans les émissions et dans l'air ambiant a fait apparaître que le site de mesure est assez peu représentatif de la maille sur laquelle il est implanté (fortes émissions de solvants sur la maille 2087). Après l'étude des différences entre les contributions des différentes sources évaluées à partir des données des inventaires d'émissions ou à partir des données de concentrations mesurées sur le site récepteur, il est apparu que certains aspects des inventaires d'émissions pouvaient expliquer les divergences constatées (évolution saisonnière peu marquée pour les sources de nature évaporable, émissions relatives aux fuites de gaz faibles, choix de certains profils utilisés discutables, ...).

### **L'apport de ces travaux de thèse**

Globalement, grâce aux approches pluridisciplinaires utilisées, notre travail a permis de faire progresser les connaissances sur les COV.

Tout d'abord, les résultats du volet métrologique de ce travail (chapitre II) permettent la mesure de 8 composés chlorés sans aucune modification de la chaîne analytique présente dans les réseaux de mesure. Sachant que de nombreux composés organo-chlorés font aujourd'hui partie de la liste des polluants atmosphériques dangereux établie par l'agence américaine de l'environnement (US-EPA), leur analyse devient essentielle.

Dans le deuxième volet de cette étude, les différentes analyses statistiques effectuées sur les données de concentrations horaires de COV mesurés sur quatre sites français ont permis non seulement de qualifier les comportements spatio-temporels des composés mais aussi par comparaisons mutuelles d'évaluer certains comportements à l'échelle française (faibles concentrations en éthylène par exemple). De plus, cette étude a été la première à traiter de l'utilisation du modèle PMF sur des données COV françaises. Par extension, cette étude est, par conséquent, la première à comparer les résultats des modèles CMB et PMF. Ce travail a aussi permis de confronter nos résultats aux inventaires d'émissions. Ce genre de confrontation, très rarement renseignée dans la bibliographie a permis de juger la qualité des

inventaires et de notamment de vérifier la pertinence des clés de répartition qui modélisent les variations temporelles des émissions.

Par rapport aux recommandations de la directive 2002/3/CE, (au moins un site de mesure des COV précurseurs de l'ozone par pays), la France a su se donner les moyens d'avoir une mesure intensive et fiable qui nous permet aujourd'hui de procéder à une étude comparative rarement renseignée dans la bibliographie. Cependant, il est normal de s'interroger sur la pertinence de posséder un tel parc d'analyseurs en continu. Compte tenu de l'expérience acquise lors des diverses analyses pratiquées sur les jeux de données des quatre sites de mesure, il nous semble important de posséder un panel de différents type de sites. Au niveau international, le fait que les concentrations en COV de la capitale française soient mesurées semble une évidence. De plus, le caractère très urbain de fond du site de Paris avec l'absence d'influences de sources industrielles est très intéressant. De part l'important taux de fonctionnement de l'analyseur du site de Strasbourg, il est possible d'imaginer de continuer l'analyse horaire pendant plusieurs années afin d'évaluer les tendances des précurseurs d'ozone et de vérifier l'efficacité des stratégies de réduction des émissions. La poursuite de la mesure sur le site de Strasbourg permettra donc, à terme, de répondre aux deux premiers points du quadruple objectif de la directive 2002/3/CE. Le site de Marseille permet, quant à lui, d'évaluer les concentrations dans une zone très influencée par le trafic automobile tout en surveillant l'impact de fortes émissions industrielles (usine de polychloroprène). Enfin, la mesure effectuée sur le site de Grenoble illustre parfaitement l'importance des campagnes de durées moyennes (2-3 ans) effectuées sur des zones sensibles telles que des zones résidentielles situées à proximité de forts émetteurs industriels.

### **Perspectives**

Tout comme ces travaux de thèse, les perspectives de travaux futurs se divisent en 2 axes :

- un axe relatif à la métrologie des COV,
- un axe relatif à l'utilisation des données des concentrations des COV.

Pour l'aspect métrologique, une nouvelle extension de la gamme des COV mesurés pourra être envisagée. Ainsi, il serait intéressant de mesurer les composés oxygénés dont la toxicité est avérée ou des composés spécifiques et bons traceurs de certaines activités anthropiques (les diméthylbutanes ou les méthylpentanes par exemple). De plus, une mise en place généralisée dans les réseaux de la méthode analytique développée dans cette étude pour les

composés chlorés (composés pouvant être d'excellents traceurs) permettra de travailler sur des jeux de données plus complets.

Pour l'axe relatif à l'utilisation des données de concentrations horaires des COV, deux pistes sont envisageables. D'une part, des modélisations CMB sur des données agrégées par direction de vent pourraient être effectuées afin de mieux tenir compte de l'aspect spatial des contributions. D'autre part, pour parfaire la comparaison entre les données des inventaires d'émissions et les données mesurées sur le site de mesure de Strasbourg telle qu'elle est réalisée au chapitre VI, il sera à terme nécessaire d'utiliser une méthodologie moins rudimentaire. Ainsi, nous pourrions essayer de tenir compte de la photochimie et surtout traiter les émissions des mailles différemment selon leur éloignement et leur situation par rapport au site récepteur. Ainsi, l'utilisation d'un modèle de dispersion de type Gaussien, Lagrangien ou Eulerien pourra être envisagée.





## Références



**ADEME**, (2002), Classification et critères d'implantation des stations de surveillance de la qualité de l'air, ADEME Editions, Paris, 63p., disponible sur <http://www.ademe.fr/> (<http://www.ademe.fr/htdocs/publications/publipdf/classification.htm>)

**ADEME**, (2004), Sources d'émissions des COV, disponible sur <http://www.ademe.fr/> (<http://www.ademe.fr/entreprises/polluants/polluants/polluant.asp?ID=46&o=1>)

**Anderson M.J., Daly E.P., Miller S.L., Milford J.B.**, (2002), Source apportionment of exposures to volatile organic compounds: II. Application of receptor models to TEAM study data, *Atmospheric Environment*, **36**(22), 3643-3658.

**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., Arey J.**, (2003), Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chemical Reviews*, **103**(12), 4605-4638.

**Atkinson R., Baulch D. L., Cox R. A., Crowley J. N., Hampson R. F., Hynes R. G., Jenkin M. E., Rossi M. J., Troe J.**, (2006), Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume II - Gas phase reactions of organic species, *Atmospheric Chemistry and Physics*, **6**(11), 3625-4055.

**Badol C., Borbon A., Locoge N., Galloo J. C.**, (2004), An automated monitoring system for VOC ozone precursors in ambient air: development, implementation and data analysis, *Analytical and bioanalytical Chemistry*, **378**(7), 1815-1827.

**Badol C.**, (2005), Caractérisation des composés organiques volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle: de l'identification à la contribution des sources, *thèse de doctorat*, présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

**Batterman S. A., Peng C. Y., Braun J.** (2002), Levels and composition of volatile organic compounds on commuting routes in Detroit, Michigan, *Atmospheric Environment*, **36**(39-40), 6015-6030.

**Borbon A., Fontaine H., Veillerot M., Locoge N., Galloo J.C., Guillermo R.**, (2001), An investigation into the traffic-related fraction of isoprene at an urban location, *Atmospheric Environment*, **35**(22), 3749-3760.

**Borbon A., Locoge N., Veillerot M., Galloo J. C., Guillermo R.**, (2002), Characterisation of NMHCs in a French urban atmosphere: overview of the main sources, *The Science of The Total Environment*, **292**(3), 177-191.

**Borbon A.**, (2002), Le comportement des hydrocarbures non méthaniques en zone urbaine : identification et contributions des sources, *thèse de doctorat* présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

**Bouscaren R.**, (1992), *Modelisation des Emissions de Polluants dans l'Atmosphère avec une Haute Résolution d'Inventaire*, programme MEHARI

**Buzcu B., Fraser M. P.**, (2006), Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX, *Atmospheric Environment*, **40**(13), 2385-2400.

**Carter W.P.L.**, (1994), Development of ozone reactivity scales for Volatile Organic Compounds, *Air & Waste*, **44**, 881-889.

**CCFA**, (2004), Analyse et statistiques – Edition 2004 disponible sur <http://www.ccfa.fr/> ([www.ccfa.fr/publications/analyses.htm](http://www.ccfa.fr/publications/analyses.htm))

**Chan Y.C., Simpson R.W., Mctainish G.H., Volwes P.D., Cohen D.D., Bailey G.M.**, (1999), Source apportionment of PM<sub>2.5</sub> and PM<sub>10</sub> aerosols in Bisbane (Australia) by receptor modelling, *Atmospheric Environment*, **33**(19), 3251-3268.

**Chen L.W.A., Dobbridge B.G., Dickerson R.R., Chow J.C., Henry R.C.,** (2002), Origins of fine aerosols mass in Baltimore-Washington corridor: implications from observation, factor analysis, and ensemble air parcel back trajectories, *Atmospheric Environment*, **36**(28),4541-4554.

**Choi Y.J, Ehrman J.H.,** (2004), Investigation of sources of volatile organic carbon in the Baltimore area using highly time resolved measurements, *Atmospheric Environment*, **38**(5), 775-791.

**Christensen C.S., Skov H., Nielsen T., Lohse C.,** (2000), Temporal variation of carbonyl compound concentrations at a semi-rural site in Denmark, *Atmospheric Environment*, **34**(2), 287-296.

**CITEPA,** Emissions dans l'air - Données annuelles nationales, COVNM disponible sur <http://www.citepa.org/> ([http://www.citepa.org/emissions/nationale/Aep/aep\\_covnm.htm](http://www.citepa.org/emissions/nationale/Aep/aep_covnm.htm))

**CITEPA,** Rapport d'inventaire national SECTEN, disponible sur <http://www.citepa.org/> ([http://www.citepa.org/publications/secten\\_fevrier\\_2006.pdf](http://www.citepa.org/publications/secten_fevrier_2006.pdf))

**Colòn M., Pleil J.D., Hartage T.A., Guardani M.C., Martins M.H.,** (2001), Survey of volatile organic compounds associated with automotive emissions in the urban airshed of São Paulo, Brazil, *Atmospheric Environment*, **35**(23), 4017-4031.

**Crunaire S.,** (2005), Développement d'un spectromètre cw-CRDS et son application à l'étude de mécanismes de réaction en chambre de simulation atmosphérique, *thèse de doctorat*, présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille.

**Décret n°2002-213 du 15 février 2002** relatif à la surveillance de la qualité de l'air et de ses effets sur la santé et sur l'environnement, aux objectifs de qualité de l'air, aux seuils d'alerte et aux valeurs limites, JO 42.

**Décret n°98-373 du 11 Mai 1998** portant publication du protocole à la Convention sur la pollution atmosphérique transfrontière à la longue distance de 1979 relatif à la lutte contre les

émissions des composés organiques volatils ou leurs flux transfrontières, fait à Genève le 18 Novembre 1991 et signé par la France le 19 Novembre 1991.

**Derwent R. G., Jenkin M. E., Saunders S. M., Pilling M. J.**, (1998), Photochemical ozone creation potentials for organic compounds in northwest Europe calculated with a master chemical mechanism, *Atmospheric Environment*, **32**(14-15), 2429-2441.

**Derwent R. G., Davies T. J., Delaney M., Dollard G. J., Field R. A., Dumitrean P., Nason P. D., Jones B. M. R., Pepler S. A.**, (2000), Analysis and interpretation of the continuous hourly monitoring data for 26 C2-C8 hydrocarbons at 12 United Kingdom sites during 1996, *Atmospheric Environment*, **34**(2), 297-312.

**Directive Européenne 1999/13/CE**, (1999), relative aux émissions de composés organiques volatils dues à l'utilisation de solvants organiques dans certaines activités et installations, *Journal officiel des Communautés Européennes*, L85/-L188- L87.

**Directive Européenne 2000/69/CE**, (2000), relative aux valeurs limites pour le benzène et le monoxyde de carbone dans l'air ambiant, *Journal officiel des Communautés Européennes*, L313/12.

**Directive Européenne 2001/81/CE**, (2001), relative aux plafonds nationaux relatifs au SO<sub>2</sub>, aux NO<sub>x</sub>, aux COVNM et au NH<sub>3</sub> rejetés par l'ensemble des sources anthropiques, *Journal officiel des Communautés Européennes*, L309/22.

**Directive Européenne 2002/3/CE**, (2002), relative à l'ozone dans l'air ambiant, *Journal officiel des Communautés Européennes*, L67/14-L67/30.

**DRIRE Alsace**, (2003), Industrie et environnement en Alsace – Bilan 2003, disponible sur <http://www.alsace.drire.gouv.fr/> (<http://www.alsace.drire.gouv.fr/Environnement/bilan2004/>)

**DRIRE PACA**, La qualité de l'air en PACA, disponible sur <http://www.paca.drire.gouv.fr/> ([http://www.paca.drire.gouv.fr/environnement/publications/Et\\_at\\_2004/Version%20d%C3%A9finitive/EI04chair.pdf](http://www.paca.drire.gouv.fr/environnement/publications/Et_at_2004/Version%20d%C3%A9finitive/EI04chair.pdf))

**Duffy B. L., Nelson P. F., Ye Y., 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**(2), 291-307.

**Dumas S.,** (2003), Les composés organiques volatils : Influence de leur réactivité dans la création d'ozone photochimique et identification de leurs sources d'émissions, *Rapport de stage d'ingénieur-maître*, Université de Provence Aix-Marseille 1.

**EPA,** EPA-CMB8.2 User's Manual, disponible sur [http://www.epa.org/](http://www.epa.org/http://www.epa.gov/scram001/models/receptor/EPA-CMB82Manual.pdf) (<http://www.epa.gov/scram001/models/receptor/EPA-CMB82Manual.pdf>)

**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.

**Fontaine H.,** (2000), Les Composés Organiques Volatils dans les gaz d'échappement des automobiles : Etablissement de profils d'émissions représentatifs des différentes conditions de conduite, *thèse de doctorat* présentée à l'Université de Technologies de Compiègne.

**Fujita E.M, Watson J.G, Chow J.C.,** (1995), Receptor model and emissions inventory source apportionments of nonmethane organic gases in California's San Joaquin valley and San Francisco bay area, *Atmospheric Environment*, **29**(21), 3019-3035.

**GENEMIS,** Base de données, *Institute for Energy Economics and Rational Use of Energy*, Université de Stuttgart, description disponible sur <http://genemis.ier.uni-stuttgart.de/>

**Guenther A., Zimmerman P., Harley P., Monson R., Fall R.,** (1993), Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluation and sensitivity analyses, *Journal of Geophysical Research*, **98**(D7), 12609-12671.

**Guo H., Wang T., Louie P. K. K.,** (2004), Source apportionment of ambient non-methane hydrocarbons in Hong Kong: Application of a principal component analysis/absolute

principal component scores (PCA/APCS) receptor model, *Environmental Pollution*, **129**(3), 489-498.

**Hakola H., Tarvainem V., Laurica T., Hiltunen V., Hellén H., Keronen P.,** (2003), Seasonal variation of VOC, concentrations above a boreal coniferous forest, *Atmospheric Environment*, **37**(12), 1623-1634.

**Haselmann K.F., Ketola R.A., Laturus F., Lauritsen F.R., Gron C.,** (2000), Occurrence and formation of chloroform at Danish forest sites, *Atmospheric Environment*, **34**(2), 187-193.

**Hellén H., Hakola H., Laurila T.,** (2003), Determination of source contributions of NMHCS in Helsinki (60°N, 25°E) using chemical mass balance and the UNMIX multivariate receptor models, *Atmospheric Environment*, **37**(11), 1413-1424.

**Hellén H., Hakola H., Pirjola L., Laurila T., Pystynen K.-H.,** (2006), Ambient Air Concentrations, Source Profiles, and Source Apportionment of 71 Different C2-C10 Volatile Organic Compounds in Urban and Residential Areas of Finland, *Environmental Science and Technology*, **40**(1), 103-108.

**Henry R.C.,** (2000) *UNMIX Version 2 Manual*. US Environmental Protection Agency, March.

**Hopke P.K., Song X.-H.,** (1997), The chemical mass balance as a multivariate calibration problem, *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, **37**(1), 5-14.

**Hsieh C.-C., Tsai J.-H.,** (2003), VOC concentration characteristics in Southern Taiwan, *Chemosphere*, **50**(4), 545-556.

**INERIS,** Trichloréthylène, tétrachloréthylène et chlorure de vinyle dans l'air : Sources, mesures et concentrations, disponible sur <http://www.ineris.fr> (<http://www.ineris.fr/index.php?module=doc&action=getFile&id=23292329>)



**Jorquera H., Rappenglück B.,** (2004), Receptor modelling of ambient VOC at Santiago, Chile, *Atmospheric Environment*, **38**(25), 4243-4263.

**Junninen H., Borbon A., Astorga C., Locoge N., Larsen B. R.,** Source apportionment of ozone precursor VOCs in urban atmospheres by receptor modelling. *Urban air quality*, Valencia (Espagne), 29-31 Mars 2005.

**Kelly T.J., Holdren M.W.,** (1995) Applicability of canisters for sample storage in the determination of hazardous air pollutants, *Atmospheric Environment*, **29**(19), 2595-2608.

**Kim E., Brown S. G., Hafner H. R., Hopke P. K.,** (2005), Characterization of non-methane volatile organic compounds sources in Houston during 2001 using positive matrix factorization, *Atmospheric Environment*, **39**(32), 5934-5946.

**Klemp, D., Mannschreck, K., Patz, H. W., Habram, M., Matuska, P., Slemr, F.,** (2002), Determination of anthropogenic emission ratios in the Augsburg area from concentration ratios: results from long-term measurements, *Atmospheric Environment*, **36**(Supplement 1), 61-80.

**Latella A., Stani G., Cobelli L., Duane M., Junninen H., Astorga C., Larsen B. R.,** (2005), Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003, *Journal of Chromatography A*, **1071**(1-2), 29-39.

**Lawrimore J.H., Aneja P.,** (1997), A chemical mass balance analysis of nonmethane hydrocarbon emissions in North Carolina, *Chemosphere*, **35**(11), 2751-2765.

**Lawton C.L., Sylvestre E.A.,** (1971), Elimination of linear parameters in nonlinear regression, *Technometrics*, **13**(3), 461-467.

**Leach J., Blanch A., Bianchi A.C.,** (1999), Volatile organic compounds in an urban airborne environment adjacent to a municipal incinerator, waste collection centre and sewage treatment plant, *Atmospheric Environment*, **33**(26), 4309-4325.

**Le Cloirec P.**, (1998), *Les composés organiques volatils (COV) dans l'environnement*, Colet, Condé sur Noireau, 734p.

**Lee E., Chan C.H, Paatero P.**, (1999), Application of positive matrix factorization in Source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, **33**(19), 3201-3212.

**Lin T.-Y., Sree U., Tseng S.-H., Chiu K. H., Wu C.-H., Lo J.-G.**, (2004), Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan, *Atmospheric Environment*, **38**(25), 4111-4122.

**Locoge N., Galloo J.C.**, (2001), Assistance et formation du personnel des réseaux à la mesure des COV, *Rapport d'activités LCSQA n°3 de l'EMD*, Décembre 2001, Etude n°10, convention n°43/2000.

**Lu D., Moran E., Bastitella M.**, (2003), Linear mixture model applied to Amazonian vegetation classification, *Remote Sensing of Environment*, **87**(4), 456-469.

**Lyly O., Riki V., Syrjälä V.**, (2000), *Annual emissions of volatile organic compounds (VOC) in Helsinki area 1998-1999*, City of Helsinki Environment centre, Publications of city Helsinki Environment Centre 91200, Helsinki, 34p.

**Mc Clenny W. A., Pleil J. D., Evans G. F., Oliver K. D., Holdren M. W., Winberry W.T.**, (1991), Canister-based method for monitoring toxic VOCs in ambient air, *Journal of the Air waste and Management Association*, **41**, 1308-1318.

**Miller S.L., Anderson M.J., Daly E.P., Milford J.B.**, (2002), Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data, *Atmospheric Environment*, **36**(22), 3629-3641.

**Ministère de l'Aménagement du Territoire et de l'Environnement**, (1998), Arrêté du 2 Février 1998 relatif aux prélèvements et à la consommation de l'eau ainsi qu'aux émissions

de toute nature des installations classées pour le protection de l'environnement soumises à autorisation, *Journal Officiel*, 52.

**Ministère de l'Ecologie et du Développement durable**, (2003), Arrêté du 24 décembre 2002 relatif à la déclaration des émissions polluantes des installations classées soumises à autorisation, *Journal Officiel*, 56, 4004.

**Ministère de l'Economie, des Finances et de l'Industrie**, Bilan énergétique de la France en 2004, disponible sur <http://www.industrie.gouv.fr> (<http://www.industrie.gouv.fr/cgi-bin/industrie/recherche.pl>)

**Mohamed M. F., Kang D., Aneja V. P.**, (2002), Volatile organic compounds in some urban locations in United States, *Chemosphere*, **47**(8), 863-882.

**Na K., Kim Y.P.**, (2001), Seasonal characteristics of ambient volatile organic compounds in Seoul, Korea, *Atmospheric Environment*, **35**(15), 2603-2614.

**Na K., Kim Y.P., Moon K., Moon I., Fung K.**, (2001), Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea, *Atmospheric Environment*, **35**(15), 2747-2756.

**Na K., Kim Y. P., Moon I., Moon K.-C.**, (2004), Chemical composition of major VOC emission sources in the Seoul atmosphere, *Chemosphere*, **55**(4), 585-594.

**Norme Française NF X 07-001**, (1994), Normes fondamentales. Vocabulaire international des termes fondamentaux et généraux de métrologie.

**Norme Française NF XP T 90-210**, (1999), Qualité de l'eau - Protocole d'évaluation d'une méthode alternative d'analyse physico-chimique quantitative par rapport à une méthode de référence.

**Owen, S.; Boissard, C.; Street, R. A.; Duckham, S. C.; Csiky, O.; Hewitt, C. N.**, (1997), Screening of 18 Mediterranean plant species for volatile organic compound emissions, *Atmospheric Environment*, **31**(Supplement 1), 101-117.

**Paatero P., Tapper U.**, (1994), Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, **5**, 111-126.

**Pankow J.F., Luo W., Bender D.A., Isabelle L.M., Hollingsworth J.S., Chen C., Asher W.E., Zogorski J.S.**, (2003), Concentrations and co-occurrence correlations of 88 volatile organic compounds (VOCs) in the ambient air of 13 semi-rural to urban locations in the United States, *Atmospheric Environment*, **37**(36), 5023-5046.

**Passant N. R.**, (2002), Speciation of UK emissions of non-methane volatile organic compounds, février 2002.

**Plass-Dulmer C., Michl K., Berresheim H.**, (2002), C2-C8 Hydrocarbon measurement and quality control procedures at the Global Atmosphere Watch Observatory Hohenpeissenberg, *Journal of chromatography A*, **953**, 175-197.

**Raes F., Dingenen R. V., Vignati E., Wilson J., Putaud J.-P., Seinfeld J. H., Adams P.**, (2000), Formation and cycling of aerosols in the global troposphere, *Atmospheric Environment*, **34**(25), 4215.

**Ramadan Z., Song X.H., Hopke P.K.**, (2000), Identification of sources of Phoenix aerosol by positive matrix factorization, *Journal of the Air and Waste Management Association*, **50**, 1308-1320.

**Rasmussen R. A., Khalil M. A. K.**, (1988), Isoprene over the Amazon Basin, *Journal of Geophysical Research*, **93**(D2), 1417-1421.

**Roemer M., Builtjes P., Esser P., Guicherit R., Thijsse T.**, (1999), C2-C5 Hydrocarbon measurements in the Netherlands 1981-1991, *Atmospheric Environment*, **33**(22), 3579-3595.

**Scheff P. A., Wadden R. A.**, (1993), Receptor modeling of volatile organic compounds: 1. Emission inventory and validation, *Environmental Science and Technology*, **27**(4), 617-625.

**Scheff P.A, Wadden R.A., Kenski D.M et al.,** (1996), Receptor model evaluation of the Southwest Michigan Ozone Study ambient NMOC measurements, *Journal of the Air and Waste Management Association*, **46**, 1048-1057.

**Seila R.L., Main H.H., Arriaga J.L., Martinez V.G., Ramadan A.B.,** (2001), Atmospheric volatile organic compound measurements during the 1996 Paso del Norte Ozone Study, *The Science of the total Environment*, **276**(1-3), 153-169.

**Seinfeld J. H., Pandis S. N.,** (1997), *Atmospheric chemistry and physics*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1326p.

**Seinfeld J. H., Pankow J. F.,** (2003), organic atmospheric particulate material, *Annual Review of Physical Chemistry*, **54**(1), 121-140.

**Singh H.B, Salas L., Viezee W., Sitton B., Ferek R.,** (1992), Measurement of volatile organic chemicals at selected sites in California, *Atmospheric Environment*, **26A**(16), 2929-2946.

**Société Française de Chimie**, La production française de caoutchouc, disponible sur <http://www.sfc.fr/>. (<http://www.sfc.fr/Donnees/mater/caou/texcaou.htm>)

**SPIRAL**, Fiche de renseignements de l'entreprise Polimeri Europa Elastomères, disponible sur <http://www.lyon-spiral.org/> ([http://www.lyon-piral.org/application/campagne\\_2003/b\\_grenoble/f\\_Polimeri\\_ptdeclaix.html](http://www.lyon-piral.org/application/campagne_2003/b_grenoble/f_Polimeri_ptdeclaix.html))

**Srivastava A., Joseph A. E., Patil S., More A., Dixit R. C., Prakash M.,** (2005), Air toxics in ambient air of Delhi, *Atmospheric Environment*, **39**(1), 59-71.

**Steffen C., Auclerc M. F., Auvrignon A., Baruchel A., Kebaili K., Lambilliotte A., Leverger G., Sommelet D., Vilmer E., Hémon D., Clavel J.,** (2004), Acute childhood leukaemia and environmental exposure to potential sources of benzene and other hydrocarbons; a case-control study, *Occupational and Environmental Medicine*, **61**(9), 773-778.

**Tanaka T., Samukawa T.,** (1996), The source characterization and chemical change of ambient aromatic hydrocarbons, *Chemosphere*, **32**(11), 2247-2261.

**TAREB,** Energie dans l'environnement urbain disponible sur <http://www.learn.londonmet.ac.uk/> ([http://www.learn.londonmet.ac.uk/packages/tareb/docs/lea/lea\\_ch4\\_fr.pdf](http://www.learn.londonmet.ac.uk/packages/tareb/docs/lea/lea_ch4_fr.pdf))

**Tham K. W., Zuraimi M. S., Sekhar S. C.,** (2004), Emission modelling and validation of VOCs' source strengths in air-conditioned office premises, *Environment International*, **30**(8), 1075-1088.

**Tranchant J., Gardais J.F, Gorins P. et al.,** (1982) *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson, 3<sup>e</sup> édition, Paris, 504p.

**Tranchant J., Arpino P., Prévôt A., Serpinet J., Vergnol A., Witier P.,** (1995), *Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse*, Masson, 4<sup>e</sup> édition, Paris, 700p.

**Vega E., Mugica V., Carmona R., Valencia E.,** (2000), Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using chemical mass balance receptor model, *Atmospheric Environment*, **34**(24), 4121-4129.

**Veillerot M., Locoge N., Galloo J.C., et al.,** (1998), Multidimensional capillary gas chromatography for the monitoring of individual non-methane hydrocarbons in air, *Analisis magazine*, **26**, 38-43.

**Veillerot M., Locoge N.,** (2001), Etude de la mise au point de la mesure des COV sur un site industriel, *Rapport d'activités LCSQA n°3 de l'EMD*, Décembre 2001, Etude n°9, convention n°43/2000.

**Watson J.G., Cooper J.A., Huntzicker J.J.,** (1984), The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model, *Atmospheric Environment*, **18**(7), 1347-1355.

**Watson J.G, Chow J.C., T.G, P.,** (1991), *Receptor modelling for air quality management*, Elsevier ed., Hopke, P.K., Vol.7, 83-112.

**Watson J.G., Robinson N.F, Fujita E.M., Chow J.G., T.G., Lewis C., Coulter T.,** (1998), *CMB8 Applications and validation protocol for PM<sub>2.5</sub> and VOCs*, Desert Research Institute Document N°1808.2D1.

**Watson J.G., Chow J.C., Fujita E.M.,** (2001), Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, *Atmospheric Environment*, **35**(9), 1567-1584.

**WHO,** (2000), Air Quality Guidelines for Europe, WHO Regional Publications, European Series n°91, Copenhagen

**Worldpress,** la production électrique en Italie, disponible sur <http://www.worldpress.org/> (<http://www.worldpress.org/profiles/Italy.cfm>)

**Worldpress,** la production électrique en Corée du Sud, disponible sur <http://www.worldpress.org/> ([http://www.worldpress.org/profiles/Korea\\_south.cfm](http://www.worldpress.org/profiles/Korea_south.cfm))

**Xie Y.L., Hopke P.K., Paatero P., Barrie L.A., Li S.M.,** (1999), Identification of source nature and seasonal variations of Arctic aerosol by the multilinear engine, *Atmospheric Environment*, **33**(16), 2549-2562.

**Xie Y., Berkowitz C. M.,** (2006), The use of positive matrix factorization with conditional probability functions in air quality studies: An application to hydrocarbon emissions in Houston, Texas, *Atmospheric Environment*, **40**(17), 3070-3091.

**Yamamoto N., Okayasu H., Murayama S., Mori S., Hunahashi K., Suzuki K.,** (2000), Measurement of volatile organic compounds in the urban atmosphere of Yokohama, Japan, by an automated gas chromatographic system, *Atmospheric Environment*, **34**(26), 4441-4446.

**Yuan Z., Lau A. K. H., Zhang H., Yu J. Z., Louie P. K. K., Fung J. C. H., (2006),** Identification and spatiotemporal variations of dominant PM10 sources over Hong Kong, *Atmospheric Environment*, **40**(10), 1803-1815.

**Zou S. C., Lee S. C., Chan C. Y., Ho K. F., Wang X. M., Chan L. Y., Zhang Z. X., (2003),** Characterization of ambient volatile organic compounds at a landfill site in Guangzhou, South China, *Chemosphere*, **51**(9), 1015-1022.



## **Table des illustrations**

## LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Profil d'émission automobile pour le parc roulant .....	33
Tableau I.2 : Les 10 composés majoritaires du profil "évaporation essence" (cf. calcul en annexe I-3).....	33
Tableau I.3 : Les composés majoritaires de quelques profils d'émission du "chauffage domestique" (Passant, 2002* et GENEMIS**) .....	34
Tableau I.4 : Les 10 composés majoritaires du profil "fuites de gaz naturel" (Passant, 2002)	35
Tableau I.5 : Les composés majoritaires du profil d'émission "imprimerie" (procédé offset, Passant, 2002).....	36
Tableau I.6 : Profil d'émission "usage de solvants" (moyenne de 5 profils, cf. détail du calcul en annexe I-4).....	36
Tableau I.7 : Exemple de la mesure des COV dans le monde .....	40
Tableau I.8 : Avantages et inconvénients de l'utilisation des modèles CMB, PMF et UNMIX .....	55
Tableau II.1 : Liste de l'ensemble des composés chlorés visés .....	73
Tableau II.2 : Temps de rétention des composés chlorés.....	76
Tableau II.3 : Coélutions observées entre les composés chlorés et les 31 COV.....	77
Tableau II.4 : Liste complémentaire des HCNM .....	78
Tableau II.5 : Coélutions observées entre les composés chlorés et les 35 HCNM .....	79
Tableau II.6 : Liste des composés chlorés étudiés présents dans la bouteille étalon TO-14 ...	81
Tableau II.7 : Coefficient de réponse du propane et du benzène .....	86
Tableau II.8 : Coefficients de réponse théoriques en $Ua.ppb^{-1}$ pour l'ensemble des composés chlorés .....	86
Tableau II.9 : Coefficients de réponse pratiques en $Ua.ppb^{-1}$ pour l'ensemble des composés chlorés pour les 6 bouteilles étalon du laboratoire.....	87
Tableau II.10 : Récapitulatif des coefficients de réponse théoriques et des coefficients de réponse pratiques de l'ensemble des composés chlorés.....	89
Tableau II.11 : Récapitulatif des limites de détection obtenues par les deux méthodes de calcul .....	90
Tableau III.1 : Liste des sources COV potentielles éloignées pour le site de Schiltigheim...	104
Tableau III.2 : Liste des sources COV potentielles pour le site de Champagnier.....	109
Tableau III.3 : Récapitulatif des taux de fonctionnement .....	115
Tableau IV.1 : Concentrations moyennes ( $\mu g/m^3$ ) pour 31 COV mesurées sur 8 sites de mesure français.....	121
Tableau IV.2 : Valeurs des médianes, des moyennes et des percentiles 95 en $\mu g/m^3$ des composés communs aux trois sites de mesures des COV et aux sites du dispositif MERA .....	123
Tableau IV.3 : Ratios des trois descripteurs pour les quatre sites de mesure .....	124
Tableau IV.4 : Hiérarchie des composés présentant les plus fortes teneurs (d'après la médiane) sur le site MERA et le site de Marseille.....	127
Tableau IV.5 : Comparatif des ratios entre composés lourds et composés légers de Marseille et de MERA.....	128

Tableau IV.6 : Récapitulatif du lieu de mesure et de la typologie du site de chaque étude choisie pour l'exercice comparatif .....	132
Tableau IV.7 : Variance de chaque composante principale : part de l'information expliquée .....	157
Tableau IV.8 : Poids des valeurs pour chaque composante principale de l'analyse globale effectuée sur les données du site de Grenoble.....	158
Tableau IV.9 : Variance de chaque composante principale : part de l'information expliquée .....	161
Tableau IV.10 : Poids des valeurs pour chaque composante principale de l'analyse effectuée sur les données estivales du site de Grenoble .....	162
Tableau IV.11 : Variance de chaque composante principale : part de l'information expliquée .....	165
Tableau IV.12 : Poids des valeurs pour chaque composante principale de l'analyse effectuée sur les données hivernales du site de Grenoble.....	166
Tableau V.1 : Dénomination des sources .....	181
Tableau V.2 : Récapitulatif du pourcentage relatif de la contribution estivale et hivernale des différentes sources sur les trois sites de mesure .....	181
Tableau V.3 : Composition des sources (pourcentage massique) modélisées par le PMF pour les données hivernales de Grenoble .....	205
Tableau V.4 : Composition des sources (pourcentage massique) modélisées par le PMF pour les données estivales de Grenoble.....	211
Tableau V.5 : Récapitulatif des paramètres optimaux de modélisation PMF pour les données du site de Strasbourg .....	214
Tableau V.6 : Récapitulatif des paramètres optimaux de modélisation PMF pour les données du site de Marseille .....	216
Tableau V.7 : Récapitulatif des contributions saisonnières des sources pour les sites de Marseille, Strasbourg et Grenoble pour les modèles CMB et PMF.....	220
Tableau VI.1 : Evolution de la concentration moyenne en 1,3-butadiène entre 2002 et 2005 pour le site de Grenoble .....	232
Tableau VI.2 : Récapitulatif des activités (code SNAP) contribuant aux émissions de COV sur l'aire d'étude .....	241
Tableau VI.3 : Emissions par code SNAP pour une journée "type" estivale et hivernale pour les mailles 270, 882, 1475, 2087, 908 et la super maille .....	246
Tableau VI.4 : Comparaison entre le profil relatif à l'activité "application de peinture" (code 601) et le profil équivalent utilisé lors des modélisations CMB .....	247
Tableau VI.5 : Contributions hivernales et estivales des sources pour la maille 2087, 882, 908 et la super maille + contributions calculées par les modèles PMF et CMB.....	249

## LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Répartition par type de sources des émissions anthropiques de COVNM en France métropolitaine pour l'année 2005 (d'après les données CITEPA, 2006).....	17
Figure I.2 : Schéma synthétique de la formation d'une brise de mer et d'une brise de terre (d'après Pedelaborde, 1985).....	20
Figure I.3 : Schéma synthétique d'un îlot de chaleur urbain .....	21
Figure I.4 : Cycle de Chapman (D'après Crunaire, 2005) .....	26
Figure I.5 : Evolution des émissions anthropiques de COV en France métropolitaine de 1988 à 2005 (CITEPA) .....	31
Figure I.6 : Exemple de calcul de moyenne mobile d'ordre 3 .....	45
Figure I.7 : Exemple de représentation graphique d'une rose de pollution .....	46
Figure I.8 : Projection d'un nuage de points dans un espace à trois dimensions .....	48
Figure II.1 : Schéma synthétique du dispositif analytique .....	62
Figure II.2 : Système de commutation de colonnes (montage en série puis en parallèle) (Badol, 2005).....	63
Figure II.3 : Vérification des volumes de perçage de quelques-uns des 31 COV .....	65
Figure II.4 : Vérification de la linéarité du benzène .....	67
Figure II.5 : Calcul de la limite de détection à partir du bruit de fond.....	70
Figure II.6 : Exemple de contrôle Chart de la réponse de l'analyseur .....	72
Figure II.7 : Dispositif d'injection de gaz .....	74
Figure II.8 : Vérification des volumes de perçage de quelques composés chlorés.....	80
Figure II.9 : Influence de la température de thermodésorption.....	83
Figure II.10 : Influence de la membrane Nafion.....	84
Figure II.11 : Exemples de tests de conservation de composés chlorés dans des canisters .....	92
Figure III.1 : Site de mesure des COV de Marseille .....	97
Figure III.2 : Environnement proche de la station COV de Marseille .....	99
Figure III.3 : Sources de pollution éloignées du site récepteur.....	100
Figure III.4 : Rose des vents du site de Marseille (occurrence en fonction de la direction)..	102
Figure III.5 : Station de mesure des COV de Schiltigheim.....	102
Figure III.6 : Environnement de la station COV de Schiltigheim.....	103
Figure III.7 : Rose des vents du site de Strasbourg (occurrence en fonction de la direction)	106
Figure III.8 : Station de mesure des COV de Champagnier.....	107
Figure III.9 : Environnement de la station COV de Champagnier.....	108
Figure III.10 : Rose des vents du site de Grenoble (occurrence en fonction de la direction)	110
Figure III.11 : Station de mesure des COV de Paris .....	111
Figure III.12 : Environnement de la station COV des Halles .....	112
Figure III.13 : Rose des vents du site de Paris (occurrence en fonction de la direction).....	113
Figure IV.1 : Evolution des descripteurs (médiane, moyenne, percentile 95) des composés singuliers pour les 4 sites de mesure .....	130
Figure IV.2 : Logarithme de la moyenne ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) de 8 composés majeurs mesurés sur 10 sites de mesure à travers le monde .....	133
Figure IV.3 : Répartition saisonnière des différentes familles de composés .....	136

Figure IV.4 : Evolution journalière type (globale, estivale et hivernale) d'un composé issu majoritairement d'une source liée au trafic automobile (exemple de l'éthylbenzène mesuré à Strasbourg).....	138
Figure IV.5 : Comparaison de l'évolution saisonnière de composés lourds et légers (exemple de quatre composés sur le site de Strasbourg).....	139
Figure IV.6 : Evolution journalière type des deux principaux composés issus des fuites de gaz naturel.....	141
Figure IV.7 : Comparaison de l'évolution journalière des teneurs en isoprène sur les quatre sites de mesure .....	143
Figure IV.8 : Evolution journalière des teneurs en toluène du site de Strasbourg.....	145
Figure IV.9 : Evolution journalière des teneurs en 1,3-butadiène du site de Strasbourg.....	145
Figure IV.10 : Evolution journalière des teneurs en 1,3-butadiène du site de Grenoble .....	146
Figure IV.11 : Variation des concentrations horaires en benzène et en cyclohexane sur le site de Marseille au cours de la journée.....	147
Figure IV.12 : Empreinte type des roses de pollution du site de Grenoble (concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).....	148
Figure IV.13 : Rose de pollution du 1,3-butadiène mesuré sur le site de Grenoble (concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) .....	149
Figure IV.14 : Discrimination des valeurs nocturnes et diurnes pour le 1,3-butadiène mesuré sur le site de Grenoble (concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) .....	150
Figure IV.15 : Rose de pollution de l'heptane et de l'octane mesurés sur le site de Grenoble (concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) .....	150
Figure IV.16 : Rose de pollution de l'ortho-xylène mesuré sur le site de Grenoble (concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) .....	151
Figure IV.17 : Ensemble des profils type des roses de pollution de Strasbourg (concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).....	152
Figure IV.18 : Rose de pollution du 1,3-butadiène mesuré sur le site de Strasbourg (concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) .....	152
Figure IV.19 : Rose de pollution du toluène mesuré sur le site de Strasbourg (concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).....	153
Figure IV.20 : Ensemble des profils type des roses de pollution de Marseille (concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).....	153
Figure IV.21 : Rose de pollution du benzène et du cyclohexane mesurés sur le site de Marseille (concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) .....	154
Figure IV.22 : Rose de pollution de l'éthane et du propane mesurés sur le site de Marseille (concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) .....	155
Figure IV.23 : Empreinte type des roses de pollution du site de Paris (concentrations en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).....	156
Figure IV.24 : Plan constitué des deux premières composantes principales .....	159
Figure IV.25 : Plans constitués des trois premières composantes principales.....	164
Figure IV.26 : Plans constitués des trois premières composantes principales.....	168
Figure V.1 : Contributions estivales et hivernales de l'ensemble des sources influençant les trois sites de mesure .....	182
Figure V.2 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Marseille .....	188
Figure V.3 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Strasbourg .....	190

Figure V.4 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Strasbourg : suppression d'une valeur extrême.....	191
Figure V.5 : Variation saisonnière de la contribution horaire des sources du site de Grenoble .....	192
Figure V.6 : Variation saisonnière des contributions estivales et hivernales de la source "échappement automobile" des sites de Marseille et de Strasbourg (barres d'erreurs associées = erreur standard) .....	193
Figure V.7 : Variation horaire de la contribution de la source "usine d'acide aminé" (AAMINE) du site de Marseille en été et en hiver .....	195
Figure V.8 : Contributions relatives de l'ensemble des sources sur toute la campagne pour les sites de Strasbourg et Grenoble.....	196
Figure V.9 : Variation de la concentration modélisée de la source biotique sur le site de Strasbourg et de Grenoble .....	198
Figure V.10 : Graphiques permettant de trouver le nombre de sources et le fpeak optimal..	202
Figure V.11 : Comparaison entre les facteurs (profils des sources) trouvés par le PMF (à gauche) et les profils de sources insérés dans le CMB (à droite) pour l'analyse hivernale de Grenoble .....	203
Figure V.12 : Contribution relative des sources pour un jeu de données hivernal du site de Grenoble.....	207
Figure V.13 : Comparaison entre les facteurs (profils de sources) trouvés par le PMF (à gauche) et les profils de sources insérés dans le CMB (à droite) pour l'analyse estivale de Grenoble.....	209
Figure V.14 : Contribution relative des sources pour un jeu de données estival du site de Grenoble.....	212
Figure V.15 : Contribution relative des sources pour des jeux de données hivernal et estival du site de Strasbourg .....	214
Figure V.16 : Contribution relative des sources pour un jeu de données hivernal et estival du site de Marseille .....	217
Figure V.17 : Comparatif entre les profils issus des observations avec conditions extrêmes et les profils PMF .....	222
Figure VI.1 : Evolution de la rose de pollution du 1,3-butadiène sur la période 2002-2005 pour le site de Grenoble (concentration en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) .....	233
Figure VI.2 : Comparaison des concentrations moyennes du 1,3-butadiène avant et après fermeture par directions de vent (barres noires=étendue entre le percentile 25 et le percentile 75 des données pour les années 2002-2003) .....	234
Figure VI.3 : Carte comportant les contours des communes se trouvant à moins de 20 km du site de mesure de l'ASPA (communauté urbaine de Strasbourg en vert) et un maillage kilométrique (1km x 1km).....	238
Figure VI.4 : Extrait de l'inventaire fourni par l'ASPA .....	239
Figure VI.5 : Situation exacte du site de mesure de l'ASPA (carré bleu) par rapport au maillage 1km x 1km.....	240
Figure VI.6 : Evolution saisonnière de la part relative de chaque famille de composés dans les émissions sur les mailles 270, 882, 1475, 2087, 908, la super maille et le site de mesure horaire de Strasbourg .....	243
Figure VI.7 : Vue aérienne du tissu urbain à proximité du site de mesure de l'ASPA (carré bleu).....	244

## **ANNEXES**

## LISTE DES ANNEXES

ANNEXE I-1 : Durée de vie et indices PCOP et MIR des 31 COVNM commun aux trois sites de mesure.....	289
ANNEXE I-2 : Conséquences de l'exposition prolongée aux COV et/ou aux fortes doses ponctuelles .....	290
ANNEXE I-3 : Calcul détaillé du profil "évaporation d'essence" .....	291
ANNEXE I-4 : Calcul détaillé du profil "usage de solvants" .....	292
ANNEXE I-5 : Schémas de divers dispositifs d'échantillonnage (www.ineris.fr) .....	293
ANNEXE I-6 : Schéma descriptif d'une boîte à moustache .....	294
ANNEXE I-7 : Description d'un fichier de données de sorties CMB + données d'entrée et de sortie.....	295
ANNEXE I-8 : Description de la région potentielle définie par les contraintes naturelles et physiques (d'après Henry) + données d'entrée et de sortie .....	300
ANNEXE I-9 : Description des premières lignes d'un fichier INI du modèle PMF + données d'entrée et de sortie.....	302
ANNEXE II-1 : Liste et teneur des composés présents dans l'une des bouteilles étalon TO-14 utilisées .....	307
ANNEXE II-2 : Empreinte des 17 composés chlorés sur colonne Plot Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl .....	308
ANNEXE II-3 : Courbes temps de rétention = f(température d'ébullition).....	312
ANNEXE II-4 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés sur colonne Plot Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl.....	313
ANNEXE II-5 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/HCNM supplémentaires sur colonne Plot Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KCl.....	317
ANNEXE II-6 : Vérification des volumes de perçage des composés chlorés.....	322
ANNEXE II-7 : Influence de la température de thermodesorption.....	324
ANNEXE II-8 : Influence de la membrane Nafion.....	326
ANNEXE II-9 : Tests de linéarité (2 graphes par composé : hautes et basses teneurs).....	328
ANNEXE II-10 : Stabilité des 17 composés chlorés dans un canister .....	334
ANNEXE III-1 : Port autonome de Marseille (source : <a href="http://www.marseille-port.fr/">http://www.marseille-port.fr/</a> ) .....	337
ANNEXE III-2 : Schéma de l'architecture type des bases de données COV .....	338
ANNEXE III-3 : Taux de fonctionnement des sites de mesure COV et des données météo .....	339
ANNEXE IV-1 : Abréviations et définitions des représentations graphiques des ACP .....	343
ANNEXE V-1 : Tableau récapitulatif des profils de l'ensemble des sources (fraction massique + incertitude).....	344
ANNEXE V-2 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Strasbourg .....	347
ANNEXE V-3 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival de Strasbourg.....	351
ANNEXE V-4 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Marseille .....	355
ANNEXE V-5 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival de Marseille .....	358
ANNEXE V-6 : Full abstract de la conférence Air pollution 2006.....	362
ANNEXE VI-1 : Tableau récapitulatif des activités regroupées pour modéliser les sources définies au chapitre V .....	373



**ANNEXE I-1 : Durée de vie et indices PCOP et MIR des 31 COVNM commun aux trois sites de mesure**

Composés	temps de vie $\tau$ avec le radical OH (a)	temps de vie $\tau$ avec le radical NO <sub>3</sub> (a)	temps de vie $\tau$ avec O <sub>3</sub> (a)	PCOP (b)	MIR (c)
1,2,3-triméthylbenzène	4,2 h	12,2 j	4,5 a	117	8,9
1,2,4-triméthylbenzène	4,3 h	12,9 j	4,5 a	120	8,8
1,3,5-triméthylbenzène	2,4 h	26,3 j	4,5 a	115	10,1
1,3-butadiène	2,1 h	5,6 h	2,6 j	-	10,9
1-butène	4,4 h	1,7 j	1,7 j	95,9	8,9
1-hexène	3,8 h	1,3 j	1,5 j	-	4,4
1-pentène	4,4 h	1,5 j	1,6 j	105,9	6,2
acétylène	5,4 j	0,6 a	4,5 a	16,8	0,5
benzène	4,7 j	2,1 a	4,5 a	18,9	0,42
cis-2-butène	2,5 h	1,6 h	3,2 h	99,2	10
cis-2-pentène	2,1 h	2,0 h	3,1 h	93	8,8
éthane	23,3 j	6,3 a	4526,9 a	8,2	0,25
éthylbenzène	19,8 h	38,6 j	4,5 a	59,3	2,7
éthylène	16,3 h	112,9 j	10,4 j	100	7,4
iso-butane	2,7 j	0,6 a	4526,9 a	31,5	1,21
iso-octane	1,7 j	0,7 a	4526,9 a	-	0,93
iso-pentane	1,6 j	142,9 j	4526,9 a	29,6	1,38
isoprène	1,4 h	47,6 m	1,3 j	-	9,1
méta-xylène	6,0 h	89,0 j	4,5 a	99,3	8,2
n-butane	2,5 j	1,4 a	4526,9 a	41,4	1,02
n-heptane	0,9 j	154,3 j	4526,9 a	52,9	0,81
n-hexane	1,1 j	0,6 a	4526,9 a	42,1	0,98
n-octane	0,7 j	121,8 j	4526,9 a	49,3	0,6
n-pentane	1,5 j	0,7 a	4526,9 a	40,8	1,04
ortho-xylène	10,2 h	56,5 j	4,5 a	66,6	6,5
para-xylène	9,7 h	46,3 j	4,5 a	88,8	6,6
propane	5,3 j	0,9 a	4526,9 a	42,1	0,48
propène	5,3 h	2,4 j	1,6 j	103	9,4
toluène	1,0 j	0,9 a	4,5 a	56,3	2,7
trans-2-butène	2,2 h	1,4 h	2,1 h	99,2	10
trans-2-pentène	2,1 h	2,0 h	2,5 h	93	8,8

(a) pour  $[OH] = 2 \times 10^6$  molécules/cm<sup>3</sup>,  $[NO_3] = 5 \times 10^8$  molécules/cm<sup>3</sup> et  $[O_3] = 7 \times 10^{11}$  molécules/cm<sup>3</sup> (Atkinson et Arey, 2003 ; Atkinson et al., 2006)

(b) valeurs issues du tableau présent en annexe 4 du décret n°98-373 du 11 mai 1998

(c) incrément d'activité en grammes d'ozone formée par gramme de COV émis ; valeurs issues du tableau p.888 et 889 d'AIR & WASTE, Carter W. P. L., Vol. 44, Juillet 1994

**ANNEXE I-2 : Conséquences de l'exposition prolongée aux COV et/ou aux fortes doses ponctuelles**

<b>Troubles perceptibles</b>	<b>COV impliqués</b>
<b>Action cancérogène et mutagène</b>	<b>BTEX hydrocarbures insaturés (alcènes, oléfines...) hydrocarbures halogénés en C<sub>2</sub> et C<sub>3</sub> certains composés aromatiques (styrène)</b>
<b>Irritations cutanées</b>	<b>hydrocarbures halogénés ou aromatiques</b>
<b>Irritations des organes respiratoires</b>	<b>hydrocarbures aromatiques</b>
<b>Irritations des yeux</b>	<b>hydrocarbures aromatiques non substitués noyaux benzéniques substitués</b>
<b>Maux de tête</b>	<b>la plupart des COV</b>
<b>Troubles cardiaques</b>	<b>toluène chloroforme méthylchloroforme</b>
<b>Troubles digestifs</b>	<b>benzène toluène hydrocarbures halogénés (CH<sub>3</sub>Cl, CCl<sub>4</sub>, ...)</b>
<b>Troubles rénaux et hépatiques</b>	<b>les BTEX cumène hydrocarbures halogénés haliphatiques</b>
<b>Troubles du système nerveux</b>	<b>di et tri chlorométhane toluène benzène 1,1,1-trichloroéthane</b>

## ANNEXE I-3 : Calcul détaillé du profil "évaporation d'essence"

Composé	Hellen		Schett		Fujita		Speciate		Schett		Harley		Duffy		Duffy		moyenne	profil CMB	CV CMB		
	Helinski, Finlande	2003	Helinski, Finlande	2003	Michigan, USA	1996	Sari Francisco, USA	1995	USA	1993	Chicago, USA	1993	California , USA	1992	Australie	1999				Australie	1999
1,3-butadiène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,22	0,11	0,11	0,04	0,00039	0,00077	
1-butène	1,14	1,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,51	0,00	0,00	0,00	0,00	1,64	0,00	1,09	0,00	0,80	0,80	0,70	0,00697	0,00602	
1-pentène	0,00	0,00	2,67	2,29	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,55	0,00551	0,01098	
acétylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,11	0,01	0,00013	0,00038	
cis-2-butène	0,00	0,00	1,83	1,38	0,00	0,00	1,38	4,11	0,00	0,00	0,00	1,77	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,00985	0,01403	
cis-2-pentène	0,00	0,00	1,67	2,44	0,00	0,00	2,44	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33	0,23	0,23	0,46	0,00457	0,00926	
éthane	0,00	1,10	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,25	0,00	0,00	0,00	0,23	0,23	0,21	0,00212	0,00358	
éthylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,23	0,04	0,00038	0,00080	
isobutane	9,09	8,79	6,81	3,82	0,00	0,00	3,82	21,46	0,00	14,55	14,38	14,38	20,57	10,76	10,76	10,76	10,76	12,25	0,12246	0,06006	
isopentane	15,91	12,09	33,61	40,99	0,00	0,00	40,99	27,05	0,00	34,09	28,12	28,12	23,18	21,28	21,28	21,28	21,28	26,26	0,26257	0,09210	
isoprène	0,00	0,00	0,00	0,27	0,00	0,00	0,27	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,05	0,00055	0,00094	
n-butane	50,00	63,74	29,73	16,76	0,00	0,00	16,76	43,52	0,00	32,79	37,83	7,94	29,82	18,08	18,08	18,08	18,08	35,81	0,35806	0,15018	
n-pentane	9,09	3,30	11,54	13,63	0,00	0,00	13,63	0,00	0,42	14,33	7,94	2,65	7,94	3,38	3,38	3,38	3,38	8,57	0,08573	0,04617	
propane	3,41	5,49	1,20	0,84	0,00	0,00	0,84	0,00	0,00	0,42	2,65	0,00	10,88	5,61	5,61	5,61	5,61	3,39	0,03390	0,03493	
propène	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,01	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,03	0,00026	0,00049	
trans-2-butène	2,27	2,20	2,18	1,38	0,00	0,00	1,38	0,00	0,00	0,00	1,39	1,39	1,20	0,92	0,92	0,92	0,92	1,28	0,01279	0,00872	
trans-2-pentène	1,14	0,00	3,05	4,55	0,00	0,00	4,55	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,98	0,00979	0,01684	
1,2,3-triméthylbenzène	0,00	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,13	0,00	0,00	0,00	0,13	0,13	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,03	0,00029	0,00058	
1,2,4-triméthylbenzène	0,00	0,00	0,08	0,60	0,00	0,00	0,60	0,00	0,00	0,00	0,38	0,38	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,33	0,00332	0,00600	
1,3,5-triméthylbenzène	0,00	0,00	0,03	0,19	0,00	0,00	0,19	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,46	0,46	0,08	0,00075	0,00157	
1-hexène	0,00	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,07	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,01	0,00008	0,00025	
benzène	1,14	0,00	0,98	1,51	0,00	0,00	1,51	1,30	0,00	0,54	0,88	0,88	0,98	5,72	5,72	5,72	5,72	1,45	0,01450	0,01660	
éthylbenzène	0,00	0,00	0,13	0,36	0,00	0,00	0,36	0,13	0,04	0,04	0,00	0,00	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,22	0,00225	0,00404	
isooctane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000	
méta+para-xylène	1,14	1,10	0,39	1,14	0,00	0,00	1,14	0,00	0,04	0,04	0,13	0,13	0,54	5,61	5,61	5,61	5,61	1,12	0,01120	0,01746	
n-heptane	0,00	0,00	0,28	0,57	0,00	0,00	0,57	0,00	0,00	0,00	0,25	0,25	0,11	0,11	0,11	0,11	0,11	0,18	0,00185	0,00217	
n-hexane	2,27	0,00	2,21	2,64	0,00	0,00	2,64	2,37	2,17	2,17	1,39	1,39	0,87	2,29	2,29	2,29	2,29	1,80	0,01800	0,00871	
n-octane	0,00	0,00	0,05	0,12	0,00	0,00	0,12	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,23	0,23	0,04	0,00044	0,00080	
ortho-xylène	0,00	0,00	0,13	0,43	0,00	0,00	0,43	0,00	0,04	0,04	0,00	0,00	0,22	1,83	1,83	1,83	1,83	0,29	0,00295	0,00594	
toluène	3,41	1,10	1,86	3,38	0,00	0,00	3,38	0,00	0,98	0,98	0,88	0,88	1,52	12,59	12,59	12,59	12,59	2,84	0,02835	0,03826	
TOTAL	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	1,00000		

## ANNEXE I-4 : Calcul détaillé du profil "usage de solvants"

Composé	Lawrence	Fujita	Fujita	Scheff	Scheff	moyenne	profil CMB	CY CMB
	North Carolina, USA 1997	Californie, USA 1995	Texas, USA et Mexico 2001	Michigan, USA 1996	Chicago, USA 1993			
1,3-butadiène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
1-butène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
1-pentène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
acétylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
cis-2-butène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
cis-2-pentène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
éthane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
éthylène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
isobutane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
isopentane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
isoprène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
n-butane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
n-pentane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
propane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
propène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
trans-2-butène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
trans-2-pentène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
1,2,3-triméthylbenzène	0,00	0,00	20,77	0,00	0,00	4,15	0,04154	0,09288
1,2,4-triméthylbenzène	0,00	0,00	7,73	0,00	0,00	1,55	0,01545	0,03455
1,3,5-triméthylbenzène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
1-hexène	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
benzène	0,00	0,00	0,00	0,26	0,28	0,11	0,00109	0,00149
éthylbenzène	1,16	13,12	7,13	1,32	1,45	4,83	0,04834	0,05274
isooctane	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00000	0,00000
méta-para-xylène	8,04	7,93	28,74	7,81	8,38	12,18	0,12180	0,09258
n-heptane	0,00	0,00	2,93	6,49	0,00	1,88	0,01885	0,02872
n-hexane	0,00	63,17	0,00	0,00	0,00	12,63	0,12634	0,28250
n-octane	0,00	0,00	6,42	0,00	0,00	1,28	0,01284	0,02871
ortho-xylène	9,59	0,00	13,40	8,37	8,90	8,05	0,08049	0,04914
toluène	81,21	15,78	12,89	75,75	81,00	53,33	0,53328	0,35675
<b>TOTAL</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>	<b>1,00000</b>	

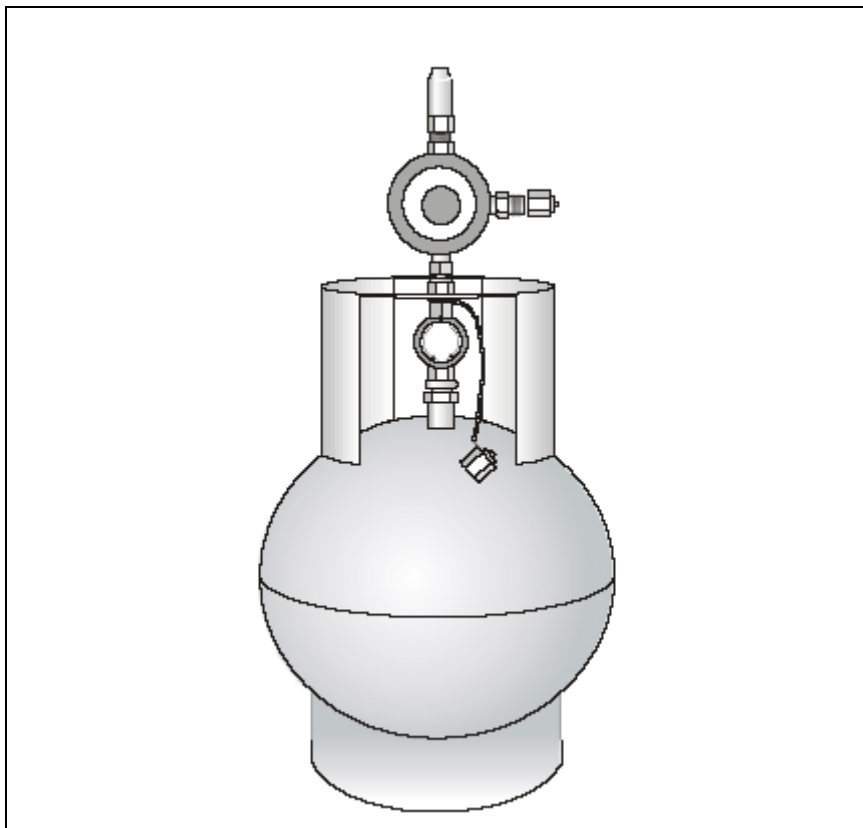
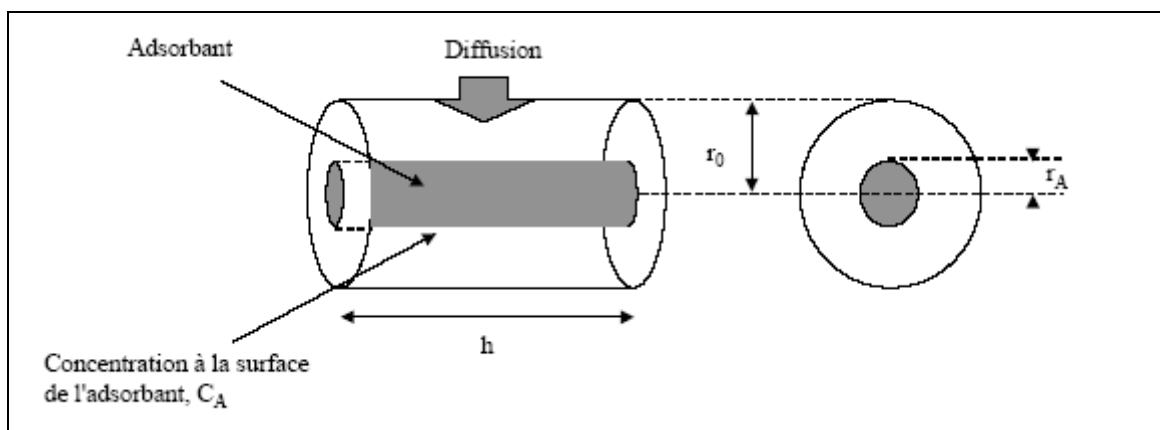
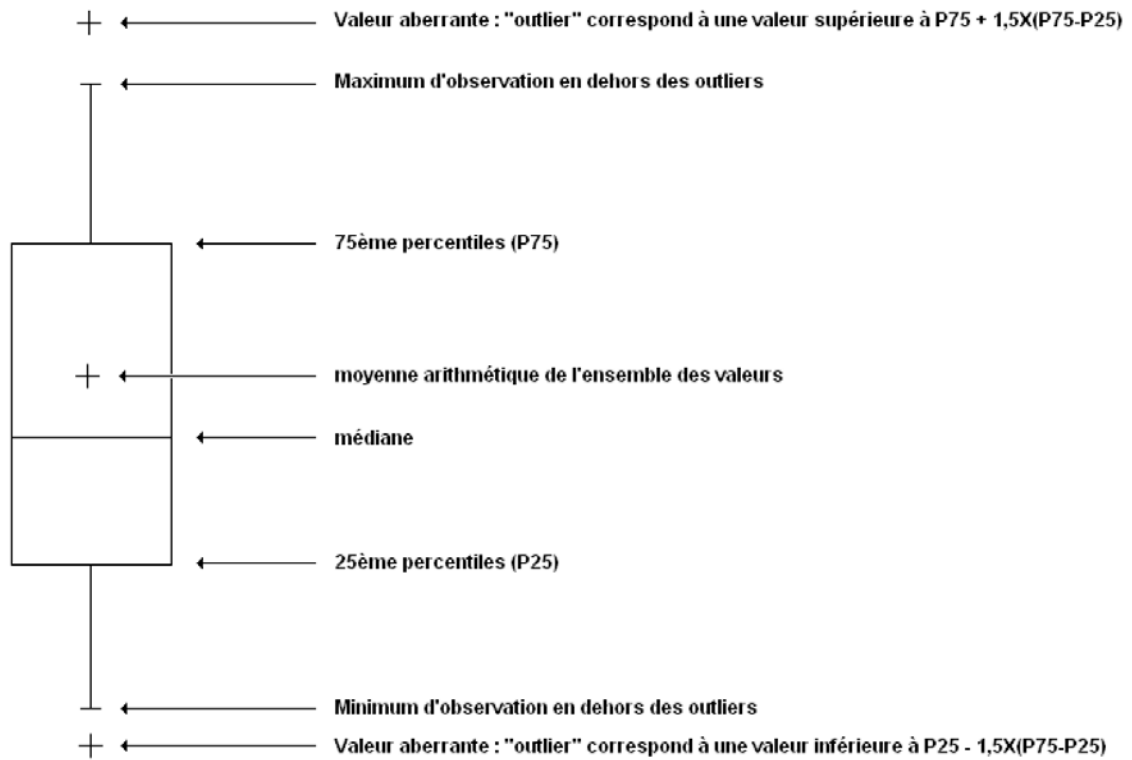
ANNEXE I-5 : Schémas de divers dispositifs d'échantillonnage ([www.ineris.fr](http://www.ineris.fr))

Schéma d'un canister



Principe du tube passif (diffusion radiale)

**ANNEXE I-6 : Schéma descriptif d'une boîte à moustache**

**ANNEXE I-7 : Description d'un fichier de données de sorties CMB + données d'entrée et de sortie**

SPECIES CONCENTRATIONS - SITE: TOT05      DATE: 01/06/01      CMB 8.0

SAMPLE DURATION 24      START HOUR 0      SIZE: VOC

**R SQUARE** 0.90      **PERCENT MASS** 97.1

**CHI SQUARE** 2.57      DF 23

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 MAUR01	AUTO	20.53606	2.06392	9.95001
YES MAUR02	EVAPES	12.89391	2.96768	4.34477
YES MAUR03	FUITES	10.52409	1.17100	8.98723
YES MAUR04	USSOLV	12.72847	1.58954	8.00766
YES MABI01	BIO	0.13268	0.21693	0.61164
YES MAIN01	POLIME	2.67891	0.79570	3.36675
YES MAIN04	ATOFI2	12.56982	2.25402	5.57663

SPECIES	MEAS	CALC	RATIO C/M	RATIO R/U
TMAC TMAU	74.22900+- 7.42300	72.06394+- 3.86975	0.97+- 0.11	-0.3
1C 1U *	0.32500+- 0.03300	0.51658+- 0.23025	1.59+- 0.73	0.8
2C 2U *	0.52300+- 0.05200	0.44483+- 0.22936	0.85+- 0.45	-0.3
3C 3U *	0.24600+- 0.02500	0.19755+- 0.25418	0.80+- 1.04	-0.2
4C 4U *	1.26600+- 0.12700	1.34350+- 0.27952	1.06+- 0.25	0.3
5C 5U *	0.29400+- 0.02900	0.28091+- 0.27867	0.96+- 0.95	0.0
6C 6U *	0.20000+- 0.02000	0.15319+- 0.24222	0.77+- 1.21	-0.2
7C 7U *	7.76600+- 0.77700	7.70441+- 0.22254	0.99+- 0.10	-0.1
8C 8U *	2.18100+- 0.21800	3.39098+- 0.45250	1.55+- 0.26	2.4
9C 9U *	1.85500+- 0.18600	2.16758+- 0.80220	1.17+- 0.45	0.4
10C 10U *	6.21900+- 0.62200	5.04322+- 1.20805	0.81+- 0.21	-0.9
11C 11U *	0.22500+- 0.02200	0.22500+- 0.21553	1.00+- 0.96	0.0
12C 12U *	4.18400+- 0.41800	5.53949+- 1.94785	1.32+- 0.48	0.7
13C 13U *	2.08500+- 0.20900	1.66734+- 0.63121	0.80+- 0.31	-0.6
14C 14U *	4.69000+- 0.46900	4.69119+- 0.49668	1.00+- 0.15	0.0
15C 15U *	1.65000+- 0.16500	1.53354+- 0.30515	0.93+- 0.21	-0.3
16C 16U *	0.32300+- 0.03200	0.35332+- 0.23991	1.09+- 0.75	0.1
17C 17U *	0.33600+- 0.03400	0.29298+- 0.30904	0.87+- 0.92	-0.1

## ANNEXE I-7 : Description d'un fichier de données de sorties CMB + données d'entrée et de sortie (suite)

### □ Les données d'entrée

L'utilisation du modèle CMB (CMB 8 dans notre cas) requiert 6 fichiers pour pouvoir fonctionner. Chacun d'entre eux se doit d'être construit et nommé d'une manière précise (cf. guide utilisateur disponible sur [www.epa.gov](http://www.epa.gov)). Le plus important d'entre eux, le "*control file*", contient le nom des 5 autres fichiers. Pour être reconnue par l'application CMB 8, ce fichier de contrôle doit être nommé "INxxxxxx.IN8", avec x caractère alphanumérique. La dénomination et la fonction des 5 autres fichiers sont données ci-après.

### - Les fichiers de sélection

❶ Le fichier de sélection des échantillons (DSxxxxxx.SEL) contient le nom des échantillons et permet de sélectionner le ou les échantillons sur lesquels l'utilisateur va travailler. Ce fichier étant redondant avec certaines fonctionnalités du CMB, sa présence n'est pas véritablement nécessaire.

❷ Le fichier de sélections des composés (POxxxxxx.SEL) contient le nom de chaque composé. Pour chaque modélisation, une partie ou l'intégralité des composés pourra être choisie. Les espèces ainsi sélectionnées seront appelées "*fitting species*" et les calculs du modèle se feront uniquement à partir de celles-ci.

❸ Le fichier de sélection des profils de sources (SOxxxxxx.SEL) contient les noms de l'ensemble des profils dont l'utilisateur dispose pour effectuer sa modélisation. Comme pour le choix des composés, l'utilisateur pourra choisir, pour chaque modélisation, une partie ou l'intégralité des profils de sources.

Ces trois fichiers sont importants pour le bon fonctionnement du CMB, cependant la notion de choix d'échantillon, de composés ou de sources n'est pas obligatoire à ce stade et pourra se faire ultérieurement dans les menus du CMB.



## ANNEXE I-7 : Description d'un fichier de données de sorties CMB + données d'entrée et de sortie (suite)

### - Les fichiers de données

- ① Le fichier des données de concentration (ADxxxxxx.TXT) contient les teneurs (issues généralement de moyenne effectuée à partir des concentrations) et les incertitudes de chaque espèce.
- ② Le fichier des données de profils de sources (PRxxxxxx.TXT) contient les fractions massiques de chaque espèce pour chacune des sources.

La qualité des modélisations CMB dépendrait grandement de la qualité de ces 2 fichiers de données.

### □ Les données de sortie

Sous le nom générique de données de sorties sont regroupés à la fois les paramètres de performances de la modélisation et les résultats. De plus, certaines données de sortie concernent l'ensemble de la modélisation alors que d'autres sont spécifiques à chacune des espèces. Un exemple de fichier brut de sortie CMB est donné en annexe I-7. L'ensemble des paramètres de performances de la modélisation et les résultats seront par la suite décrits dans l'ordre d'apparition dans le fichier de sortie.

### - Le coefficient de détermination $R^2$

Le coefficient de détermination est le principal paramètre de performance globale de la modélisation CMB. Sa valeur varie entre 0 et 1. Au plus sa valeur est proche de 1 au plus les concentrations calculées par le CMB sont proches des concentrations mesurées (cf. chapitre I paragraphe 3.2.1., la régression linéaire simple). Pour une modélisation CMB, la corrélation est considérée comme satisfaisante pour  $R^2$  supérieur à 0,8.

**ANNEXE I-7 : Description d'un fichier de données de sorties CMB + données d'entrée et de sortie (suite)****- Le pourcentage de Masse**

Il se définit comme la concentration totale modélisée divisée par la concentration totale mesurée. Pour la modélisation CMB, la concentration totale modélisée est la somme des contributions modélisées de chacune des sources. Généralement une modélisation correcte sous entend un pourcentage de masse variant au maximum de 20% autour de la concentration réelle (concentration totale mesurée).

$$\%MASSE = 100\% \pm 20\%$$

**- Le  $\chi^2$** 

Le  $\chi^2$  est le deuxième paramètre de performance globale de la modélisation CMB. Il est défini comme la somme des carrés des différences entre les concentrations mesurées et modélisées divisée par la variance effective et le degré de liberté (cf. principe CMB). Généralement une bonne modélisation sous attend un  $\chi^2 < 4$ . Si ce n'est pas le cas, cela peut signifier que l'utilisateur a omis d'insérer une source ou au contraire a produit une modélisation avec une ou plusieurs sources n'affectant pas le site récepteur. En outre, il est possible qu'un  $\chi^2$  trop élevé puisse être dû à des incertitudes ou des données erronées dans les profils de sources et de teneurs mesurées.

**- Les contributions de chaque source et leur incertitude**

Les contributions de sources sont les principales informations demandées par l'utilisateur. Pour les modélisations CMB, celles-ci sont disponibles sous forme de contribution en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  de chacune des sources. Pour une lecture plus aisée, ces contributions seront converties en pourcentage par division par la masse totale modélisée. Outre les contributions, chaque valeur modélisée sera accompagnée de l'incertitude associée.

**- Le test statistique t (TSTAT)**

Le test statistique t est le ratio de l'estimation sur la contribution d'une source sur la déviation standard. Un TSTAT  $< 2$  indique que l'évaluation de contribution de source est au niveau ou au-dessous de la limite de détection. Une faible valeur pour la statistique t pour plusieurs sources peut être due à la colinéarité entre leur profil.

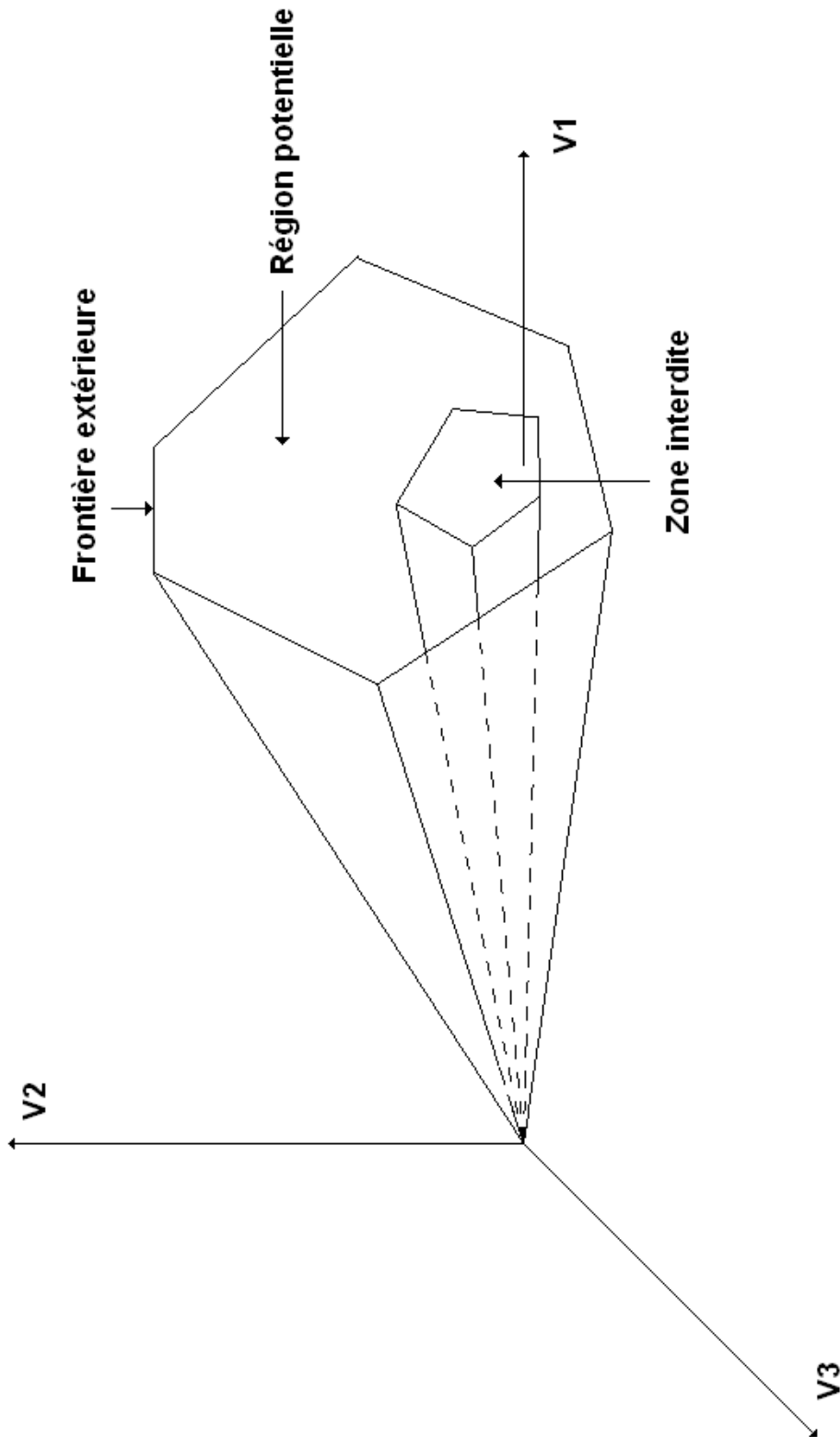
**ANNEXE I-7 : Description d'un fichier de données de sorties CMB + données d'entrée et de sortie (suite)****- Le RATIO C/M**

Pour chaque composé, ce ratio est calculé en divisant la concentration modélisé ("*Calculated concentration*") par la concentration mesurée ("*Measured concentration*"). Une erreur standard est généralement associée à ce rapport. Si le CMB a parfaitement modélisé les teneurs d'un composé alors son ratio C/M est égal à 1.

**- Le RATIO R/U**

Comme pour le ratio C/M, le ratio R/U est un paramètre de performance de la modélisation spécifique à chacune des espèces. Il est le résultat de la différence entre la teneur modélisée et la teneur mesurée ("*Residue*") divisé par l'incertitude ("*Uncertainty*"). Pour le ratio R/U, l'incertitude est prise comme la racine carrée de la somme des carrés de l'incertitude des concentrations calculées et mesurées. Si la valeur du ratio R/U est positive, alors la valeur modélisée par le CMB est sur-évaluée. A contrario, si celle-ci est négative alors la valeur modélisée par le CMB est sous-évaluée.

**ANNEXE I-8 : Description de la région potentielle définie par les contraintes naturelles et physiques (d'après Henry) + données d'entrée et de sortie**



---

**ANNEXE I-8 : Description de la région potentielle définie par les contraintes naturelles et physiques (d'après Henry) + données d'entrée et de sortie (suite)**

Les données d'entrée sont :

- la concentration de l'ensemble des composés pour plusieurs observations ainsi que l'incertitude liée à ces concentrations
- le nombre de sources désiré pour la modélisation
- un composé traceur d'une activité

Les données de sortie du modèle seront :

- les contributions de chaque source et leur incertitude
- les coefficients de détermination ( $R^2$ ) de chaque composé entre valeur prédite et valeur mesurée et leur incertitude
- les ratios signal/bruit de fond pour tous les composés
- la pourcentage massique total expliqué par l'ensemble des sources et son incertitude

**ANNEXE I-9 : Description des premières lignes d'un fichier INI du modèle PMF + données d'entrée et de sortie**

```

##PMF2 GE.INI for PMF analysis of Gauss-Exponential data

## Monitor code M: if M>1, PMF2 writes output every Mth step

## For finding errors, use M<1 to output debug information

##   M    PMF2 version number
##   -1    4.2

## Dimensions: Rows, Columns, Factors. Number of "Repeats"
##           500    30    5    1

## "FPEAK" (>0.0 for large values and zeroes on F side)
##           0

## Mode (T:robust, F:non-robust) Outlier-distance
##           T           4.000

## Codes C1 C2 C3 for X_std-dev, Errormodel EM=[-10 ... -14]
##           0.0100  0.0000  0.0000           -12

## G Background fit: Components Pullup_strength
##                   0           0.0000

## Pseudorandom numbers: Seed Initially skipped
##                   1           0

## Iteration control table for 3 levels of limit repulsion "lims"
## "lims" Chi2_test Ministeps_required Max_cumul_count
## 1.00000 0.50000           4           100
## 0.10000 0.50000           4           150
## 0.01000 0.30000           4           200

```

## **ANNEXE I-9 : Description des premières lignes d'un fichier INI du modèle PMF + données d'entrée et de sortie (suite)**

### □ Les données d'entrée

Contrairement au modèle CMB, le PMF est beaucoup moins exigeant en termes de données d'entrée. Pour fonctionner ce dernier exige "seulement" la présence d'un "*control file*" où tous les paramètres de la modélisation seront explicités et des données de concentrations. Pour être reconnue par l'application PMF, ce fichier de contrôle doit être un fichier ".INI". Le format des données de concentrations est beaucoup plus libre. L'utilisateur peut fournir des pseudo-fichiers Excel (fichiers CSV) ou bien des fichiers type WORDPAD ou BLOCNOTE. Les seules contraintes sont de mettre les données au format anglo-saxon (un point pour les décimales) et de supprimer toute entête (fichiers avec uniquement des données). Pour la suite, nous allons nous intéresser à quelques paramètres fondamentaux du fichier de contrôle ("xxxxxxx.INI", avec x caractère alphanumérique). Un exemple de fichier INI est fourni en annexe I-9.

#### - Le nombre de lignes et de colonnes

Le PMF étant quasiment totalement paramétrable, il est indispensable de lui indiquer le nombre de lignes et de colonnes de la matrice des données de concentrations. Ce paramètre peut devenir intéressant dans le cas de données de concentrations peu fiables ou extrêmement faibles pour un composé. En effet, il suffira de mettre ce composé dans la dernière colonne de la matrice des données de concentrations et d'ajuster le nombre de colonnes dans le "*control file*" de manière à utiliser ou non cette colonne pour les modélisations.

## ANNEXE I-9 : Description des premières lignes d'un fichier INI du modèle PMF + données d'entrée et de sortie (suite)

### - Le nombre de facteurs

Dans le cas de la modélisation PMF, l'utilisateur choisit lui même le nombre de sources (p) qu'il désire introduire. Il n'existe pas vraiment de méthodologies capables de donner le nombre exact de sources et seul l'expérience de l'utilisateur pourra aider celui-ci à choisir entre plusieurs solutions. Cependant, trois paramètres peuvent aider à choisir entre différents nombre de sources afin d'obtenir le nombre de sources optimal (Lee et al., 1999).

- ❶ la quantité Q (voir principe)
- ❷ le paramètre IM : "*the maximum individual column mean*"

$$IM = \max_{j=1\dots m} \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \varepsilon_{ij} \right)$$

- ❸ le paramètre IS : "*the maximum individual column standard deviation*"

$$IS = \max_{j=1\dots m} \left( \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\varepsilon_{ij} - \bar{\varepsilon}_j)^2} \right)$$

Lorsque le nombre de facteurs (sources) atteint une valeur critique, alors les valeurs de IM et IS chutent brutalement. Par conséquent, nous pouvons obtenir un nombre de sources optimal lorsque la quantité Q est faible et IM et IS chutent.

### - Le "FPEAK"

Lors de l'utilisation du modèle PMF, un paramètre appelé FPEAK (r) permet de contrôler les rotations. Si r est supérieur à zéro alors les valeurs de la matrice F diminueront et celles de G augmenteront et vice et versa. La limite de ces diminutions est la valeur 0 dans les matrices car au delà les contraintes de non négativité des sources et des contributions ne seront plus respectées. Chaque valeur de r fera varier la quantité Q et conduira à une solution différente. Il n'y a pas de méthode particulière pour choisir la valeur du FPEAK et, seul l'œil critique de l'utilisateur pourra déterminer quelle solution lui convient le mieux. Par défaut, pour les utilisateurs débutants, Paatero conseille de laisser la valeur du FPEAK à 0.



### ANNEXE I-9 : Description des premières lignes d'un fichier INI du modèle PMF + données d'entrée et de sortie (suite)

#### - Le mode robuste et la distance des points lointains

Le mode robuste et la distance des outliers sont deux paramètres intimement liés. En effet, l'utilisation du mode robuste repose sur la définition des points lointains. Un point lointain est défini comme un point ayant un  $\alpha$  supérieur à une valeur fixée par l'utilisateur.

$$\alpha = \frac{\left| x_{ij} - \sum_{k=1}^p g_{kj} f_{ik} \right|}{\sigma_{ij}}$$

Une valeur  $\alpha$  correcte se situe autour de 3 sachant qu'une solution satisfaisante est atteinte lorsque le résidu de chaque composé se situe entre plus ou moins trois fois la déviation standard c'est à dire quand  $\alpha < 3$  (dans le cas contraire, le nombre de sources doit être réexaminé). Le mode robuste propose de donner plus de poids aux valeurs de concentrations possédant un  $\alpha$  inférieur à la valeur fixée par l'utilisateur. Le calcul de Q est ainsi influencé.

$$Q = \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^m \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{h_{ij} \sigma_{ij}} \right)^2$$

où

$$h_{ij}^2 = 1 \quad \text{si} \quad \left| \frac{\varepsilon_{ij}}{\sigma_{ij}} \right| \leq \alpha \quad \text{et} \quad h_{ij}^2 = \frac{\left| \frac{\varepsilon_{ij}}{\sigma_{ij}} \right|}{\alpha} \quad \text{dans les autres cas}$$

#### - Les codes de déviation standard et le paramètre "Errormodel"

Pour la modélisation PMF, l'utilisateur a le choix de fournir ou non aux modèles les incertitudes liées aux mesures de concentrations. S'il choisit de le faire, le fichier d'incertitude devra être construit de manière identique au fichier de données de concentrations : même nombre de colonnes et même nombre de lignes. Dans le cas contraire, le modèle PMF pourra créer des incertitudes à l'aide des paramètres de déviation standard  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$ . C'est l'utilisateur qui doit fournir les valeurs de  $C_1$ ,  $C_2$  et  $C_3$  et selon la valeur du paramètre "Errormodel" utilisé le calcul de la déviation standard sera différent. Par défaut le paramètre "Errormodel" est égal à -12 et la déviation standard est calculée comme suit :

$$\sigma_{ij} = C_1 + C_2 \sqrt{|x_{ij}|} + C_3 |x_{ij}|$$

**ANNEXE I-9 : Description des premières lignes d'un fichier INI du modèle PMF + données d'entrée et de sortie (suite)**

## □ Les données de sortie

Sous le nom générique de données de sorties sont regroupés à la fois les paramètres de performances de la modélisation et les résultats. Certains paramètres de performances seront directement affichés dans la fenêtre DOS où le PMF aura été lancé ce qui permettra de connaître immédiatement la qualité de la modélisation. L'ensemble de toutes les données de sorties est consigné dans divers fichiers créés à cet effet.

- Les fichiers des compositions de source F et contributions de source G

Ces deux fichiers contiennent respectivement la composition des sources et la contribution de chacune de ces sources pour chaque observation. Ces données peuvent être obtenue brutes ou normalisées.

- Le fichier RESIDUAL

Dans ce fichier, sont reprises les valeurs de concentrations (ensemble de la matrice) et les déviations standard qu'elles soient fournies par l'utilisateur ou créées par le modèle (cf. le paragraphe sur les données d'entrée). En outre, le modèle calcule le résidu qui se définit comme étant le rapport entre la valeur résiduelle et la déviation standard représentant l'incertitude de la mesure.

$$r_{ij} = \frac{\varepsilon_{ij}}{\sigma_{ij}}$$

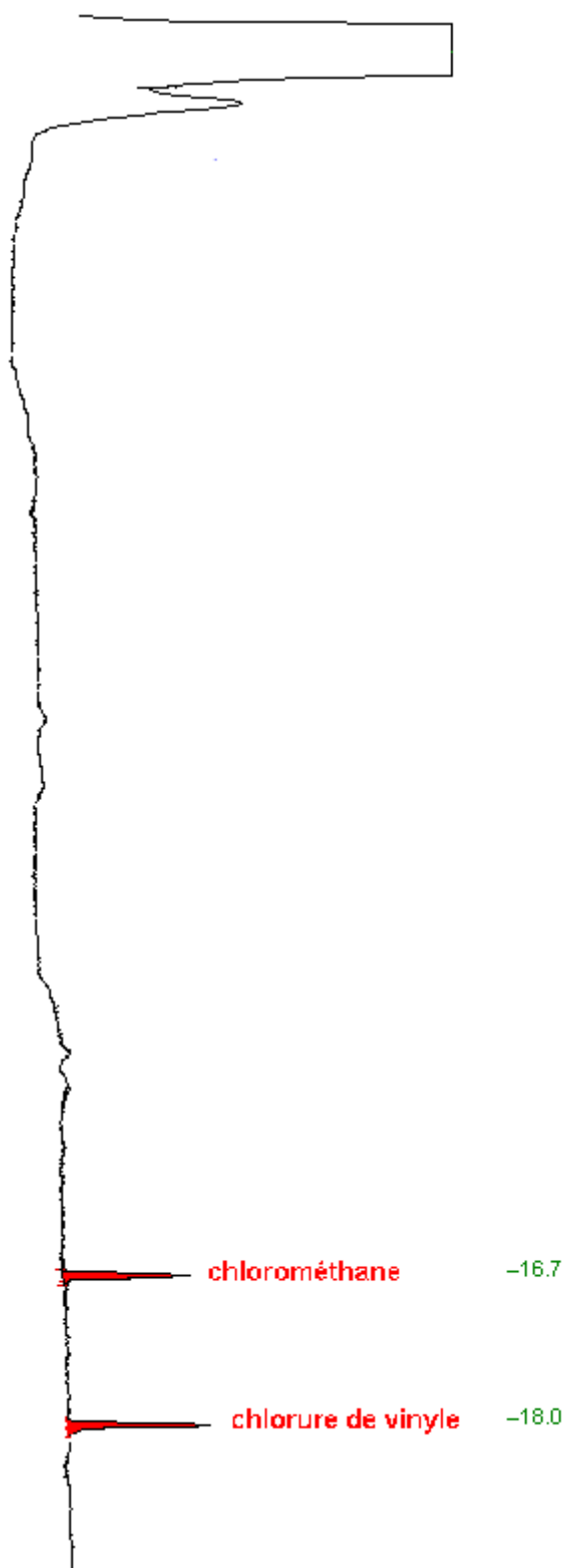
Il est ainsi possible pour l'utilisateur de connaître les valeurs de concentrations pour lesquelles  $\alpha$  dépasse la valeur limite et donc de connaître les teneurs responsables des valeurs extrêmes.

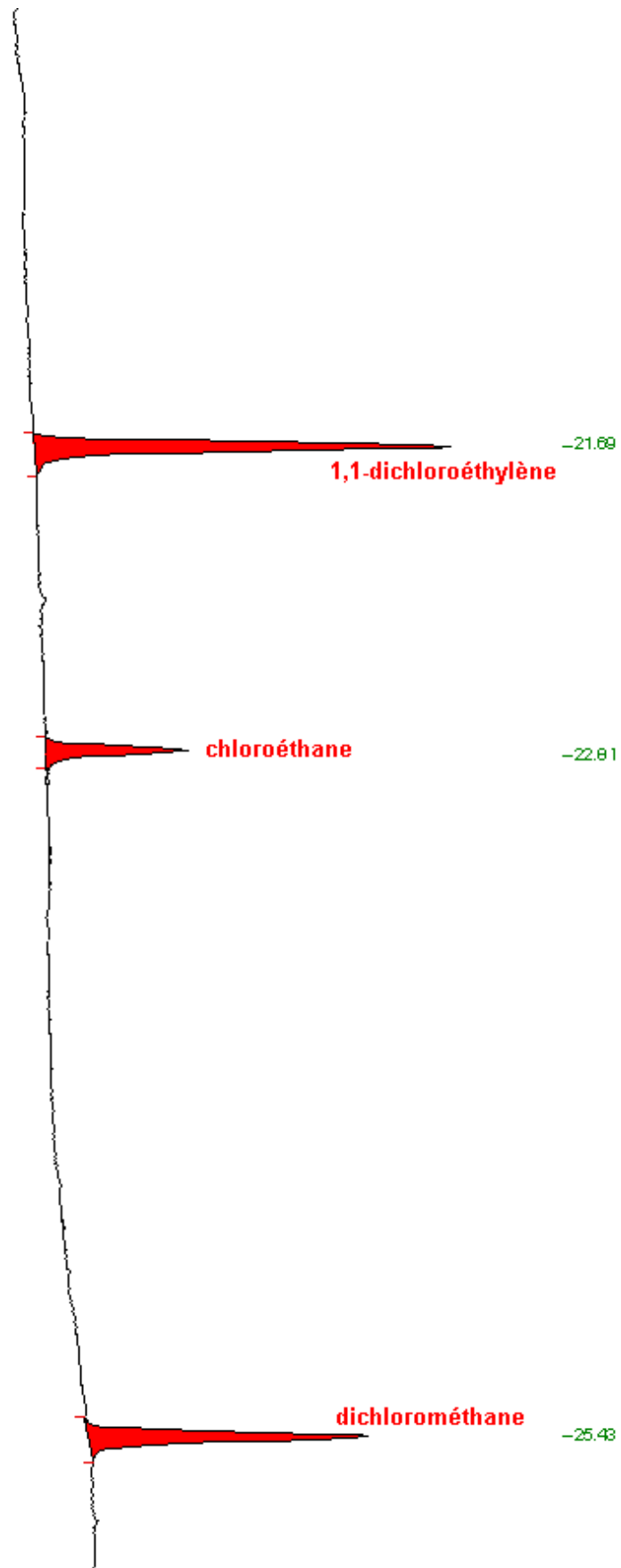
- Le fichier GERES

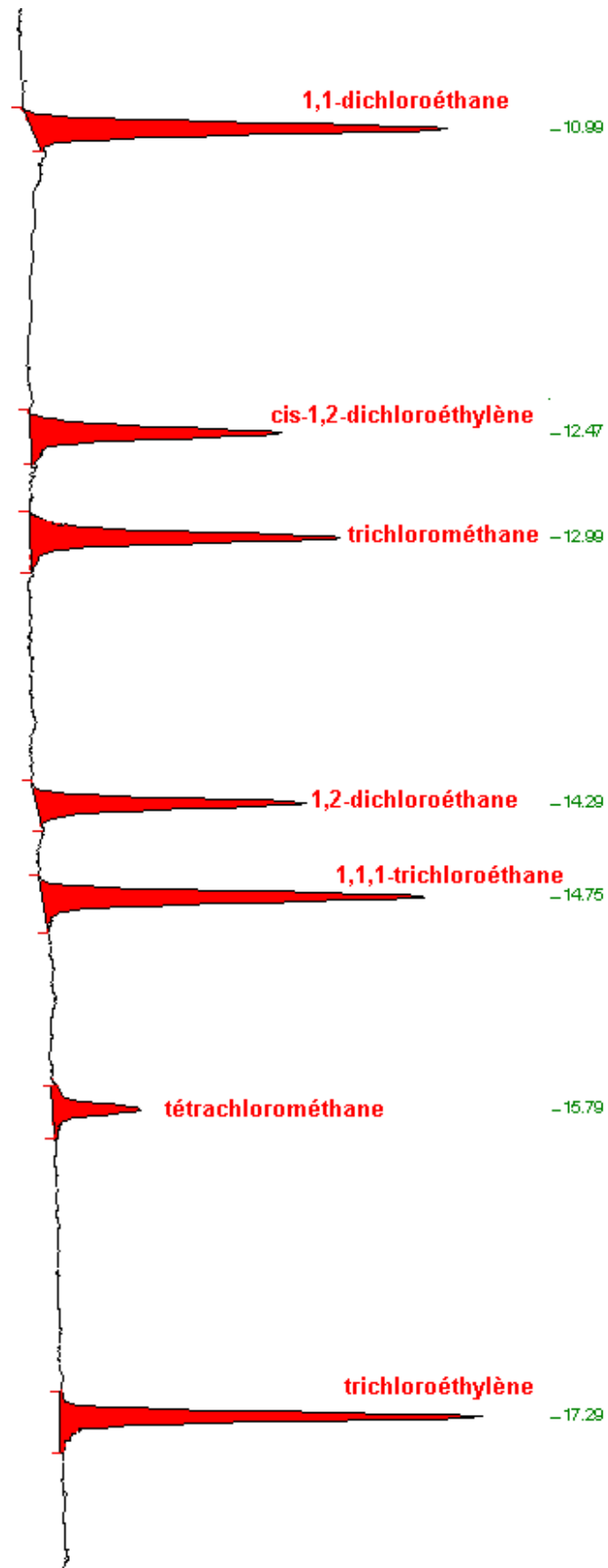
Dans ce dernier fichier de sortie, le modèle PMF consigne la déviation standard de G modélisée, la déviation standard modélisée pour chaque composé et chaque source (celles associées aux données du fichier F) et la quantité Q, le principal paramètre de performance de la modélisation PMF. En outre, il est possible de vérifier si chaque composé pris individuellement est bien modélisé par l'intermédiaire de la valeur du pourcentage de la concentration non modélisée par les différents facteurs.

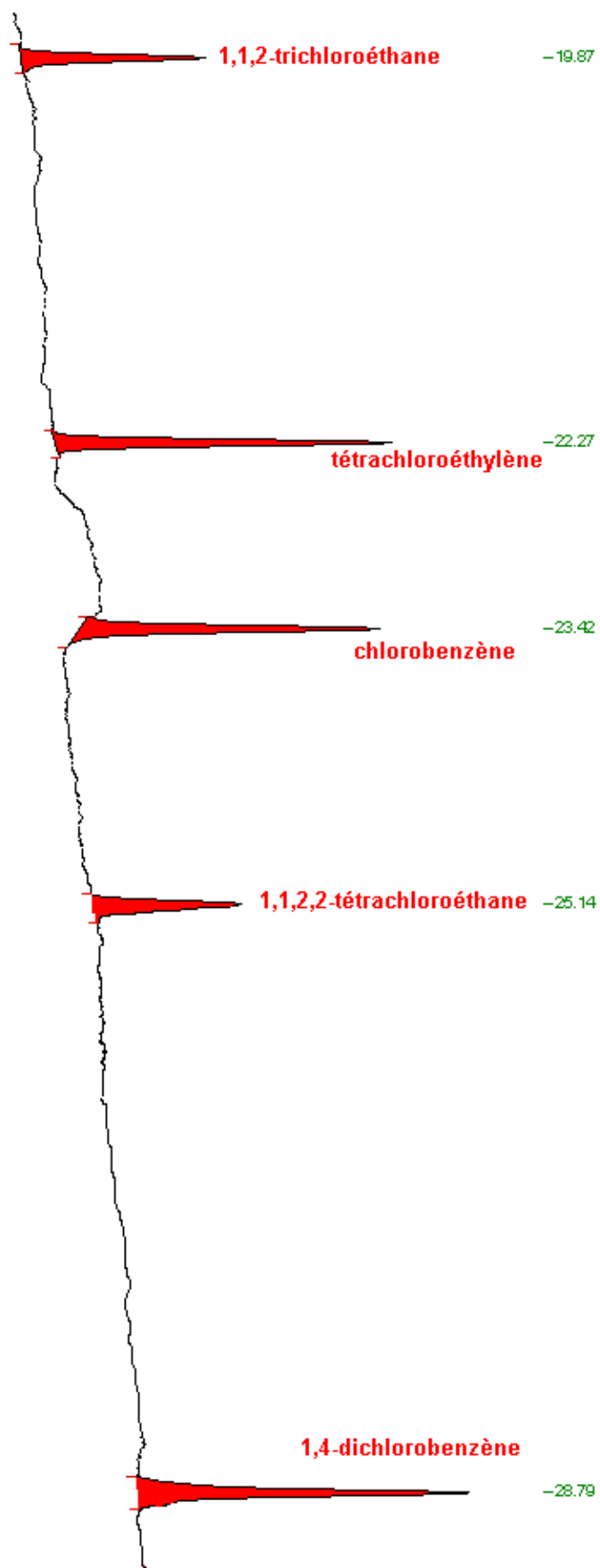
**ANNEXE II-1 : Liste et teneur des composés présents dans l'une des bouteilles étalon TO-14 utilisées**

N°	Composé	Teneur (ppm)
1	dichlorodifluorométhane	1,06
2	chlorométhane	1,15
3	1,2-dichloro-1,1,2,2-difluoroéthane	1,06
4	chlorure de vinyle	1,08
5	bromométhane	1,03
6	chloroéthane	0,98
7	trichlorofluorométhane	1,10
8	1,1-dichloroéthylène	1,06
9	dichlorométhane	0,84
10	1,1,2-dichloro-1,2,2-difluoroéthane	1,03
11	1,1-dichloroéthane	0,93
12	1,2-dichloroéthylène	1,00
13	trichlorométhane	0,95
14	1,2-dichloroéthane	0,94
15	1,1,1-trichloroéthane	0,93
16	benzène	0,94
17	tétrachlorométhane	0,94
18	1,2-dichloropropane	0,84
19	Trichloroéthylène	0,93
20	cis-1,3-dichloropropène	1,20
21	trans-1,3-dichloropropène	1,17
22	1,1,2-trichloroéthane	1,08
23	toluène	1,06
24	1,2-dibromoéthane	1,20
25	tétrachloroéthylène	1,05
26	chlorobenzène	1,08
27	éthylbenzène	1,11
28	m+p-xylène	2,16
29	styrène	1,10
30	tétrachloroéthane + o-xylène	1,17
31	1,3,5-triméthylbenzène	1,15
32	1,2,4-triméthylbenzène	1,15
33	m-dichlorobenzène	1,12
34	p-dichlorobenzène	1,03
35	o-dichlorobenzène	1,03
36	1,2,4-trichlorobenzène	0,81
37	hexachlorobutadiène	0,81

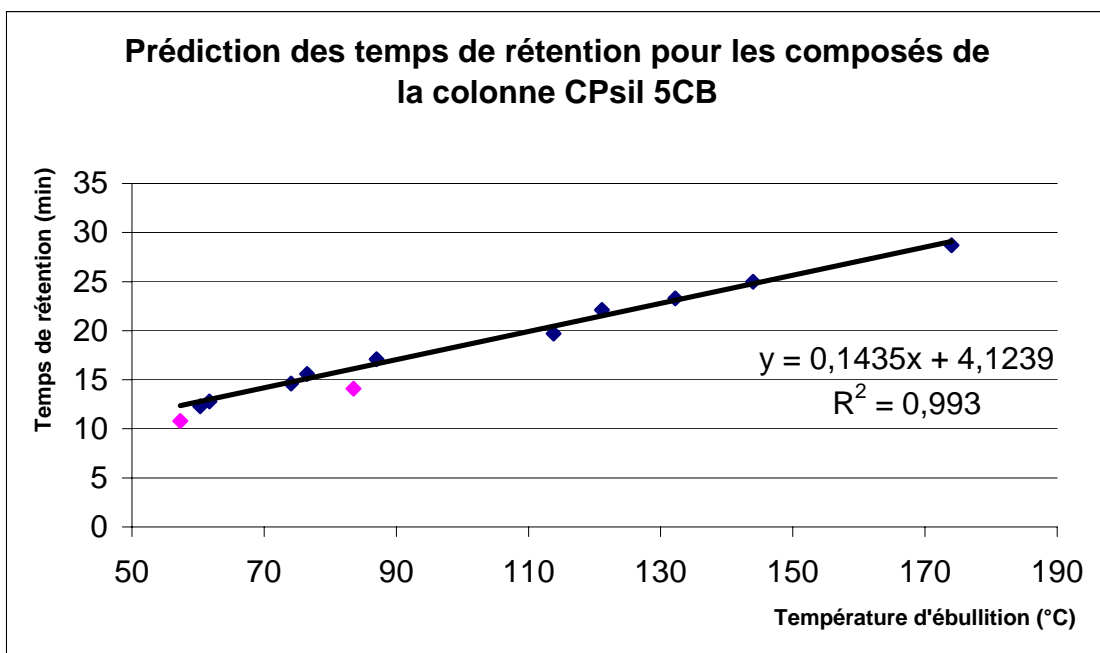
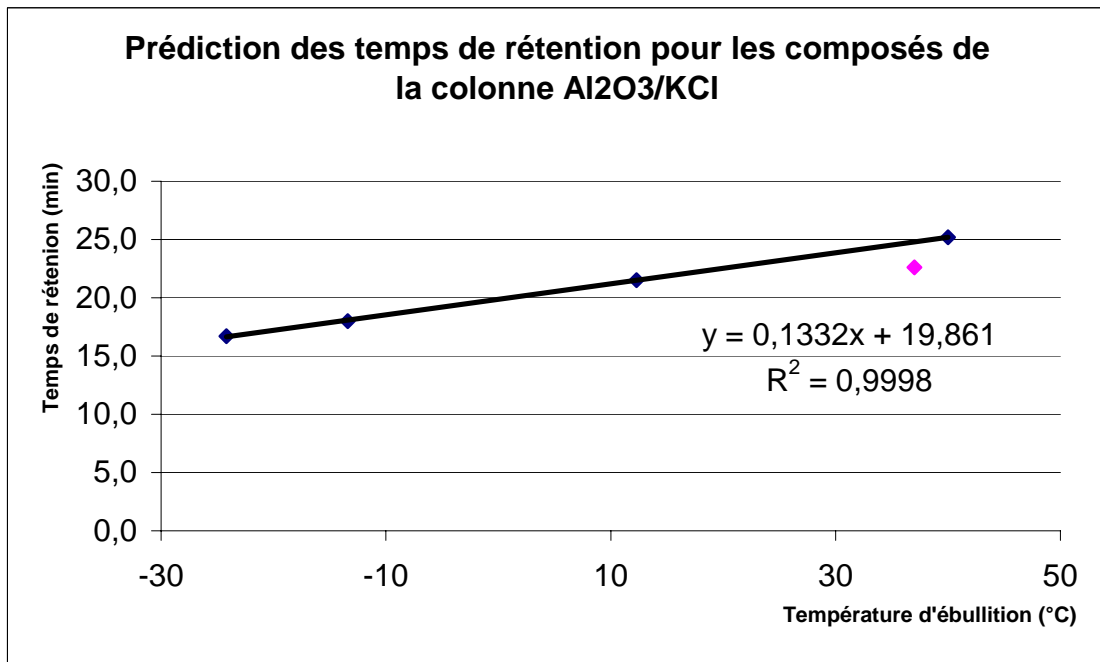
ANNEXE II-2 : Empreinte des 17 composés chlorés sur colonne Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl

**ANNEXE II-2 : Empreinte des 17 composés chlorés sur colonne Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl  
(suite)**

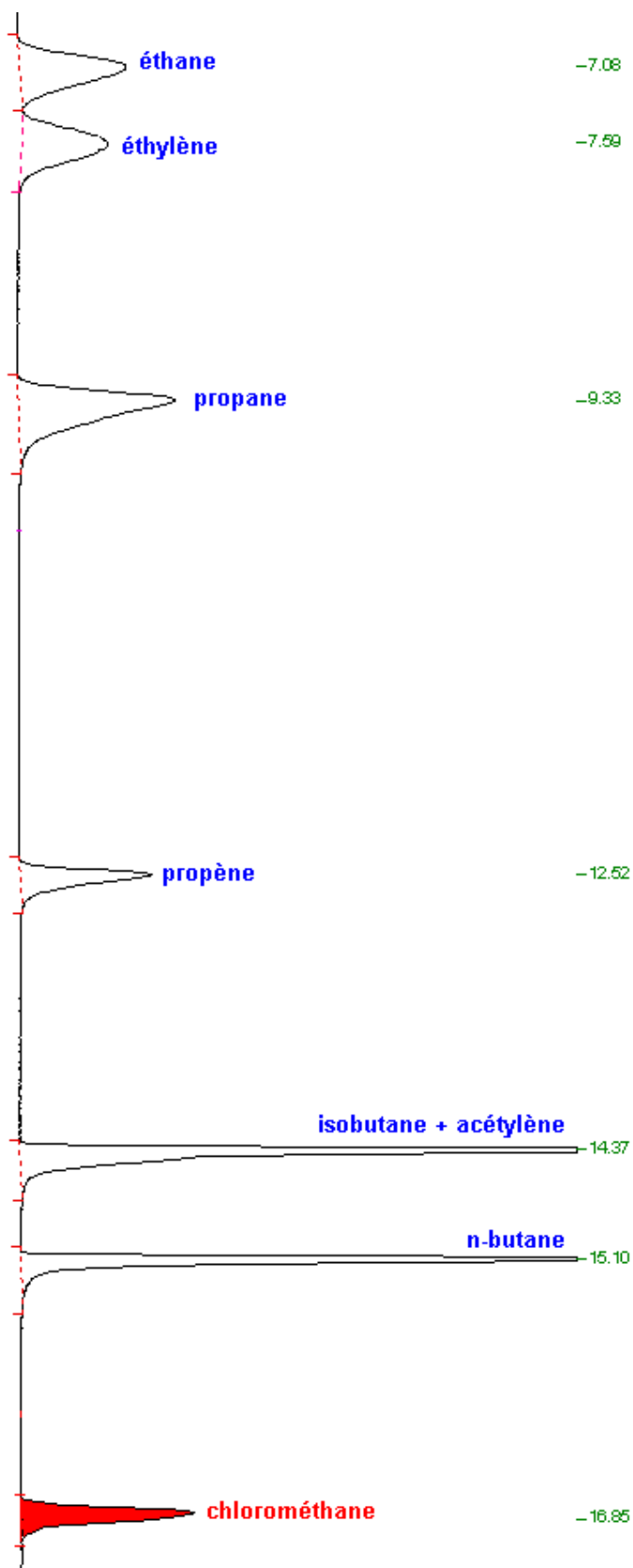
**ANNEXE II-2 : Empreinte des 17 composés chlorés sur colonne CP Sil 5CB  
(suite)**

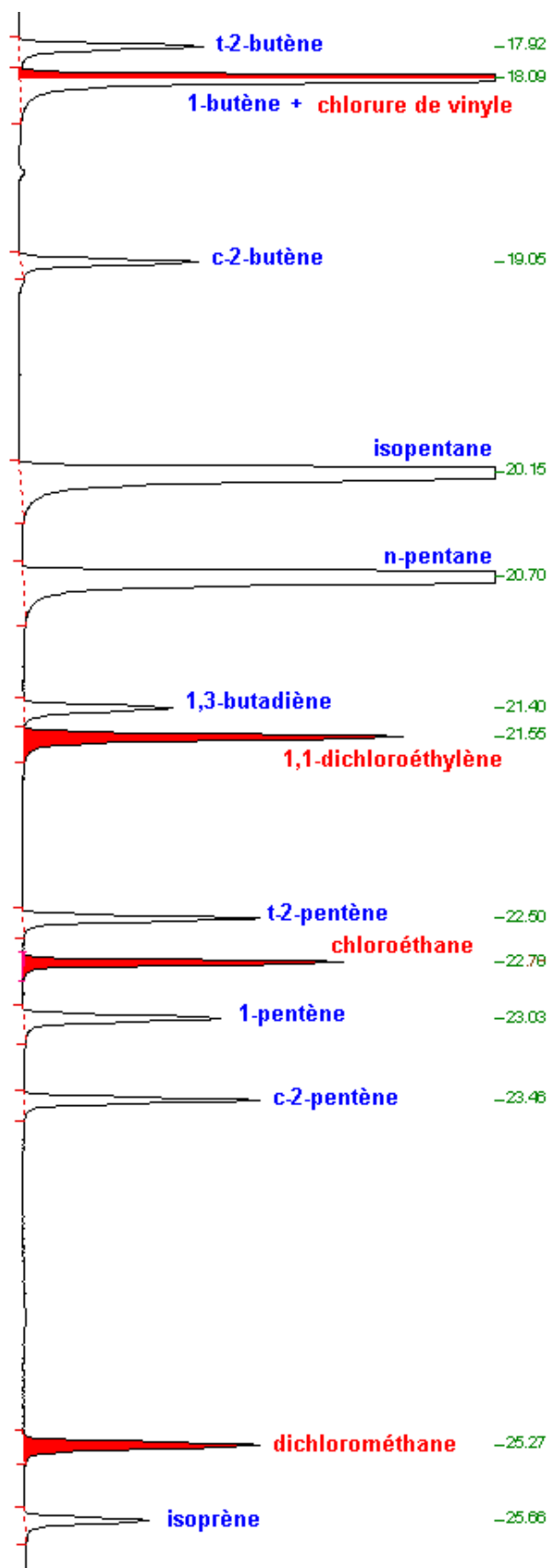
**ANNEXE II-2 : Empreinte des 17 composés chlorés sur colonne CP Sil 5CB  
(suite)**

## ANNEXE II-3 : Courbes temps de rétention = f(température d'ébullition)

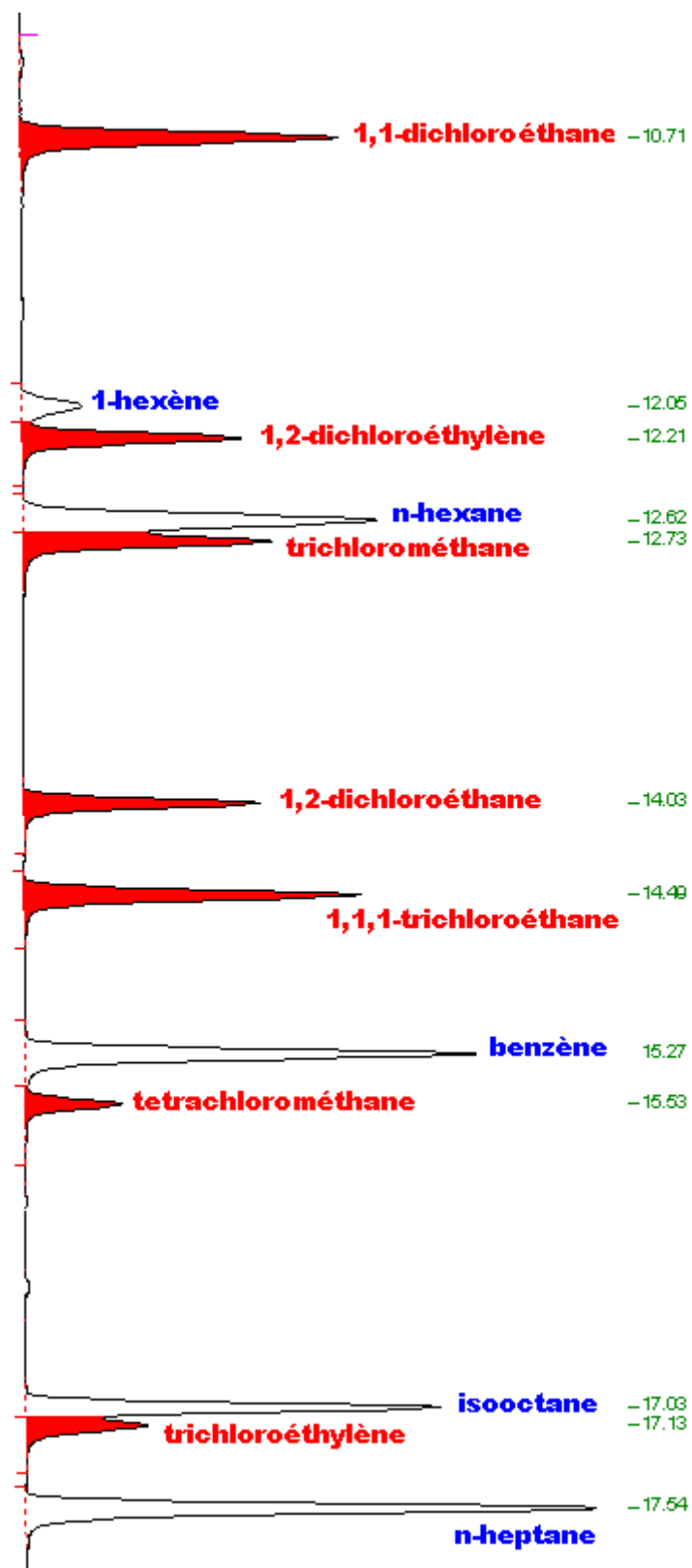




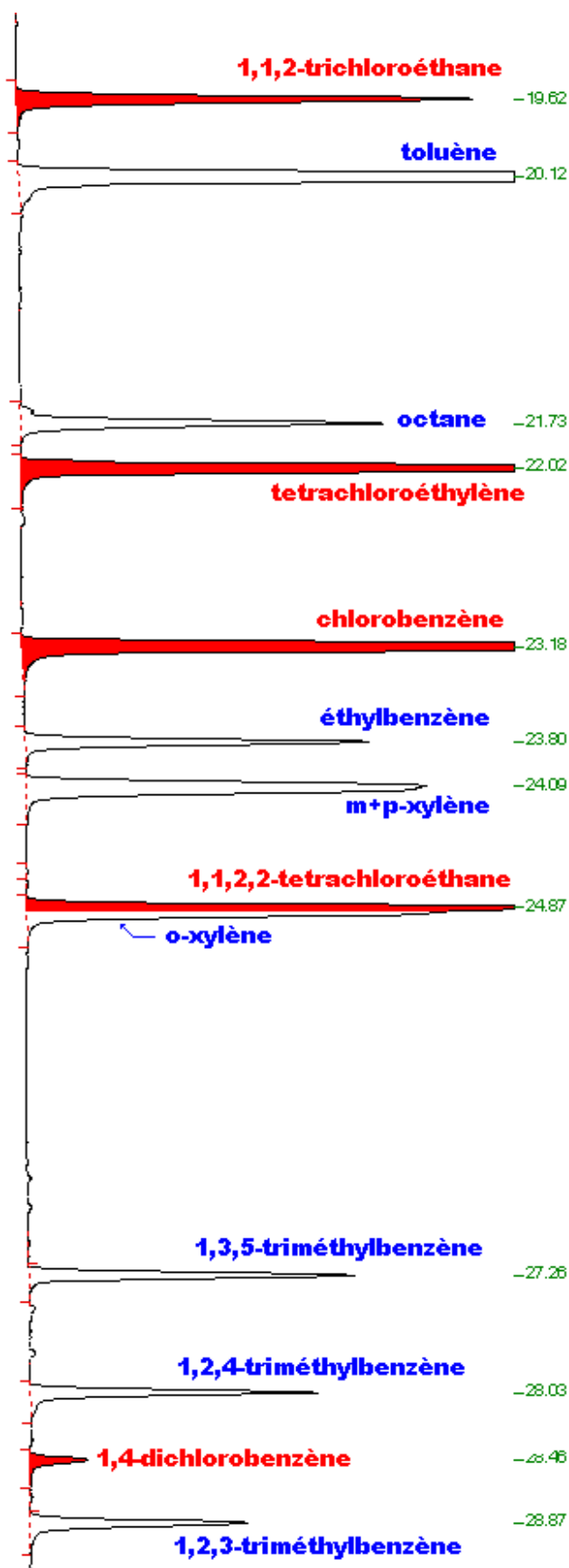
**ANNEXE II-4 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés sur colonne Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl**

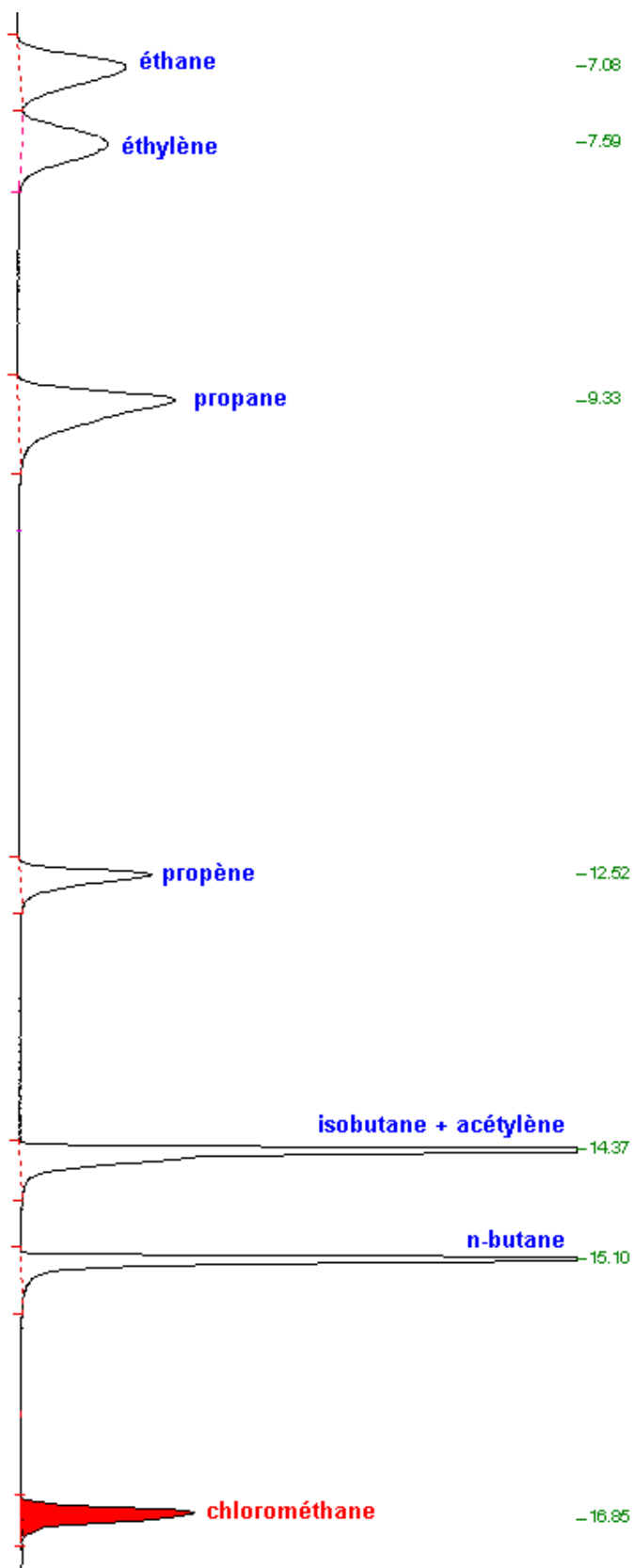
**ANNEXE II-4 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés sur colonne Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl (suite)**

## ANNEXE II-4 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés sur colonne CP Sil 5CB (suite)

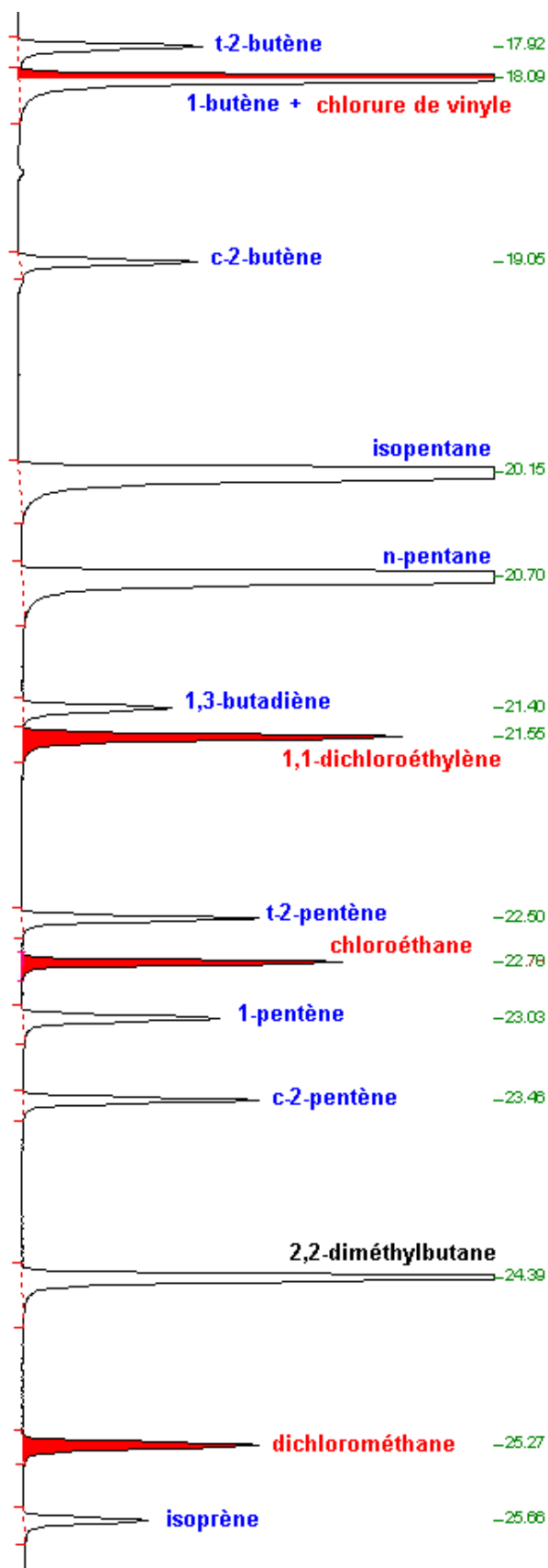


## ANNEXE II-4 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés sur colonne CP Sil 5CB (suite)

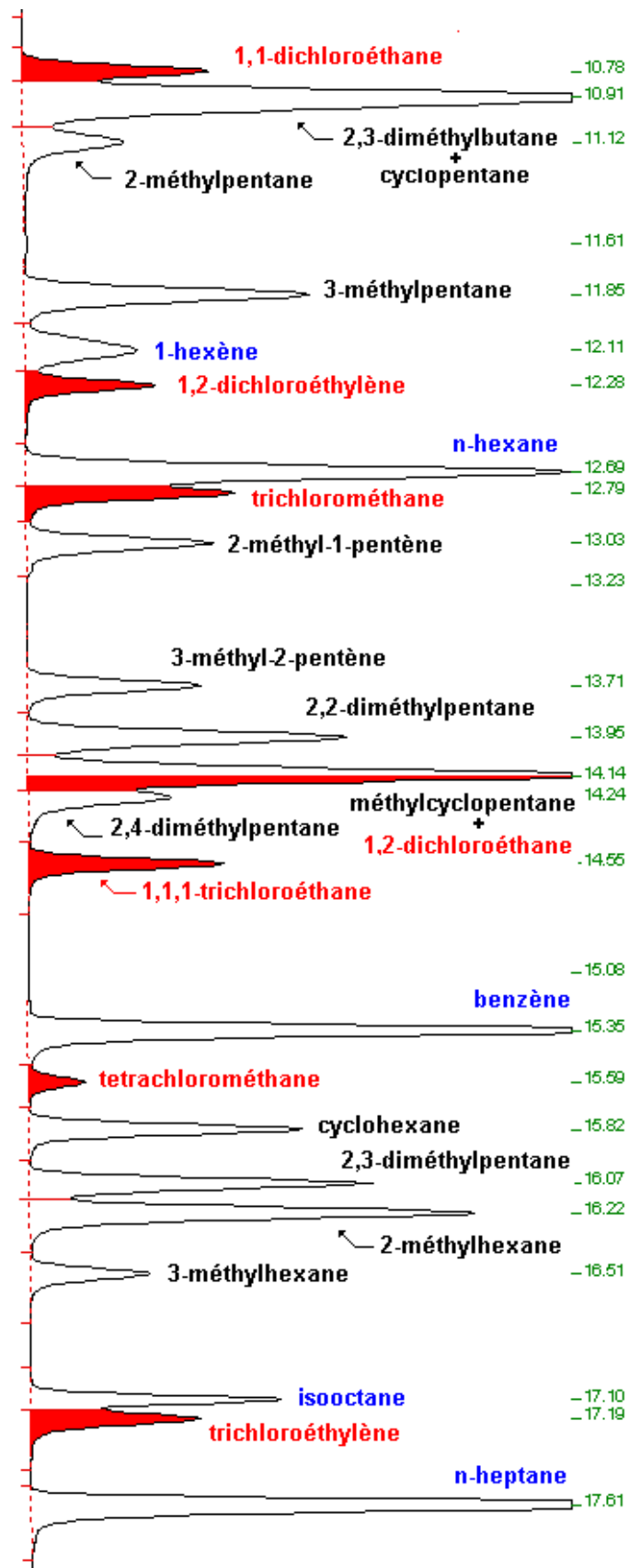


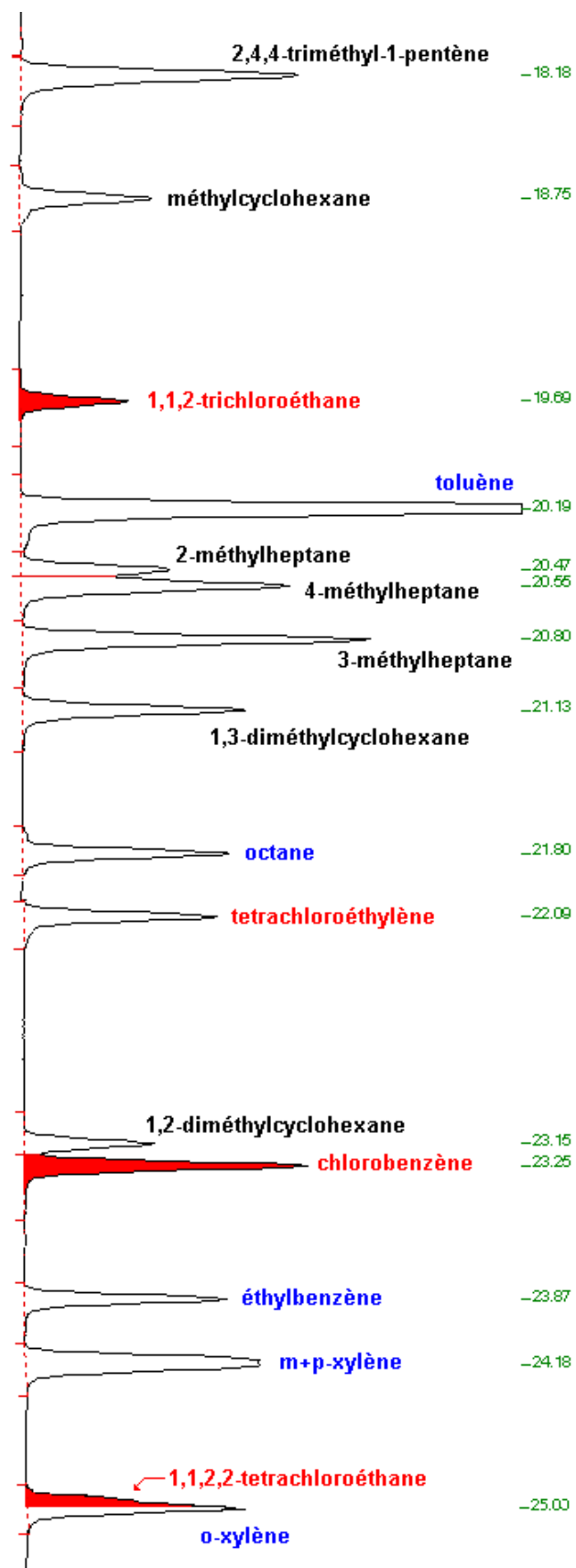
**ANNEXE II-5 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/HCNM supplémentaires sur colonne Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl**

ANNEXE II-5 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/HCNM supplémentaires sur colonne Plot Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/KCl (suite)

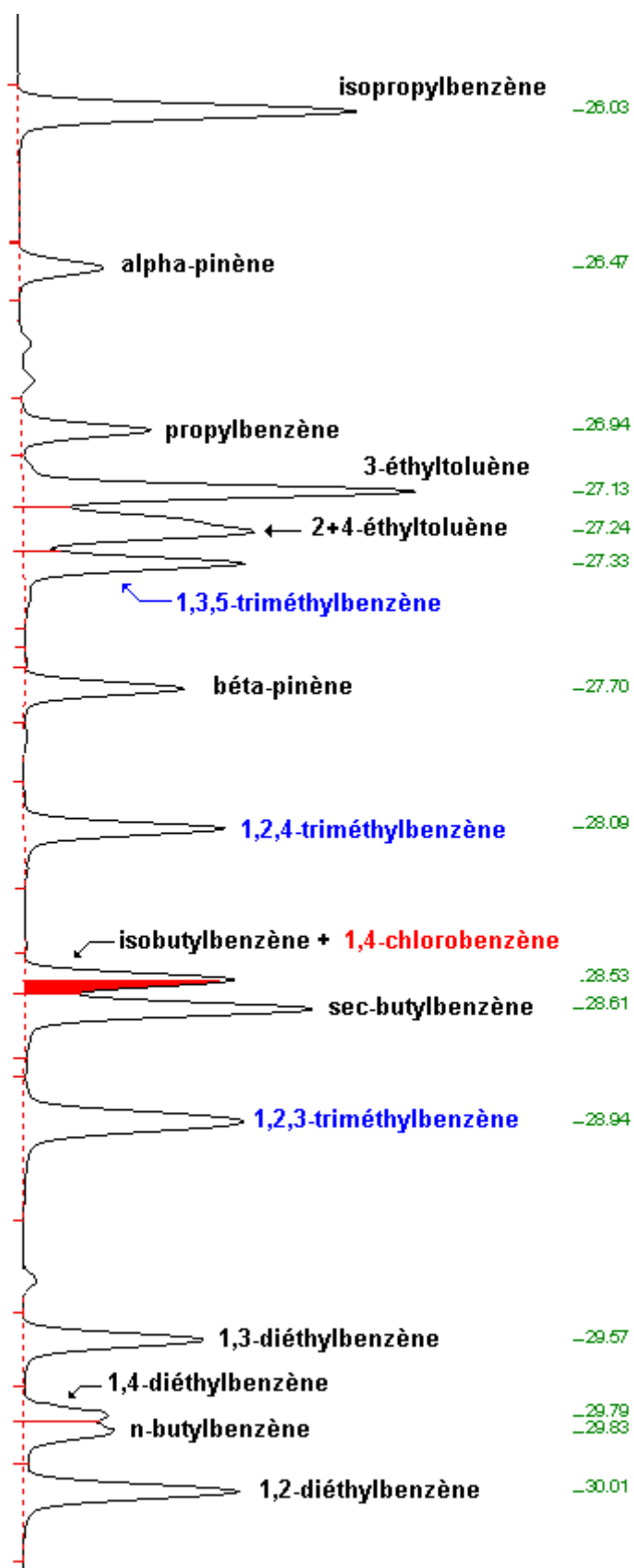


ANNEXE II-5 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/HCNM supplémentaires sur colonne CP Sil 5CB (suite)

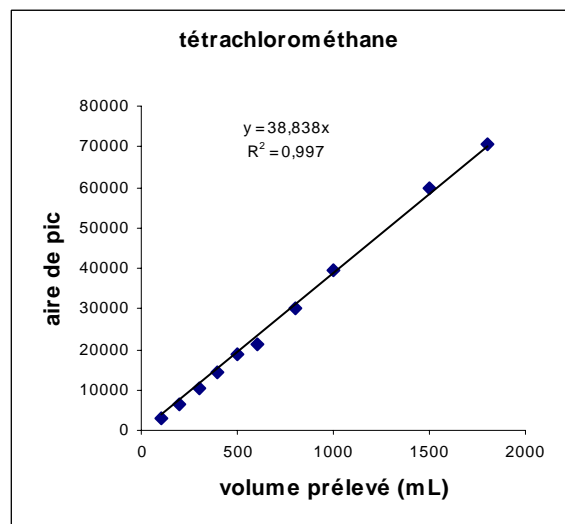
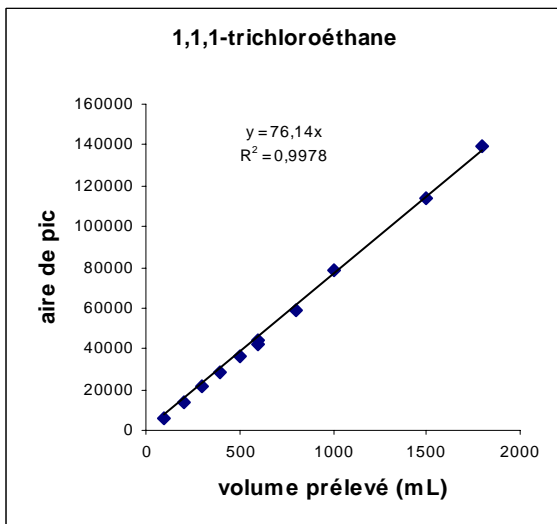
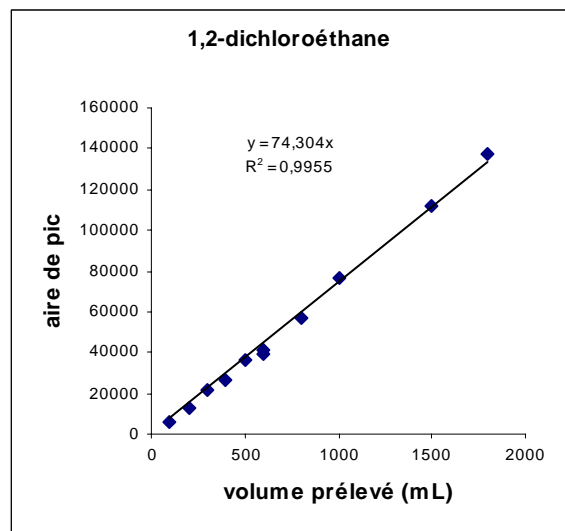
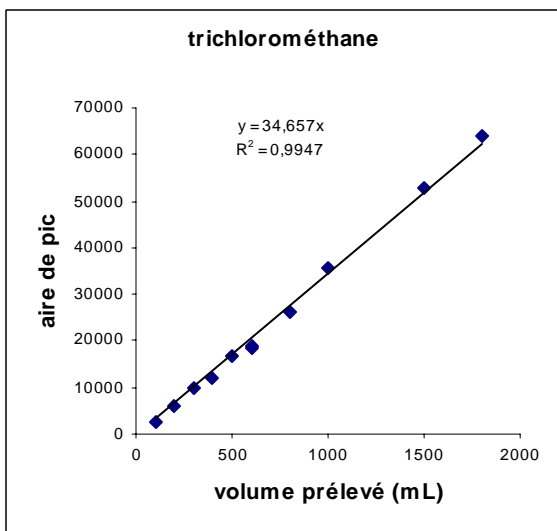
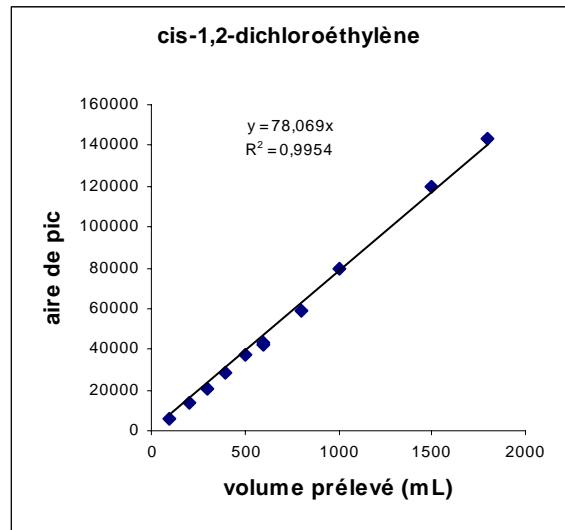
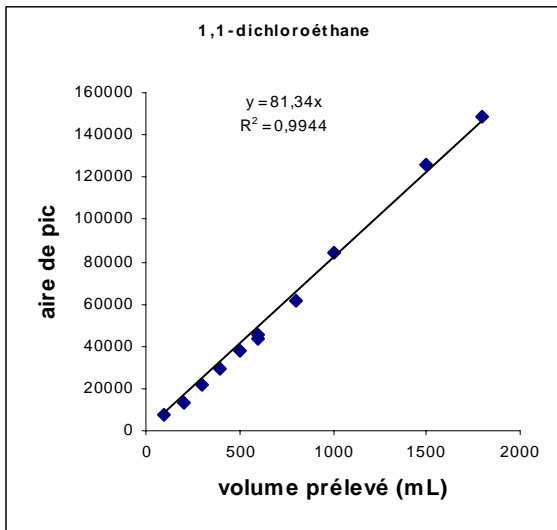


**ANNEXE II-5 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/HCNM supplémentaires sur colonne CP Sil 5CB (suite)**

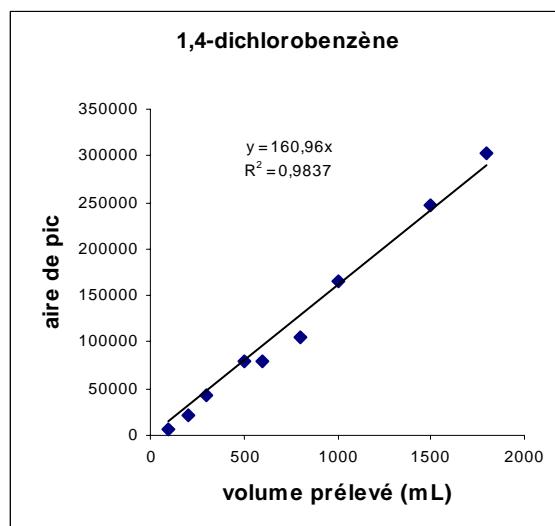
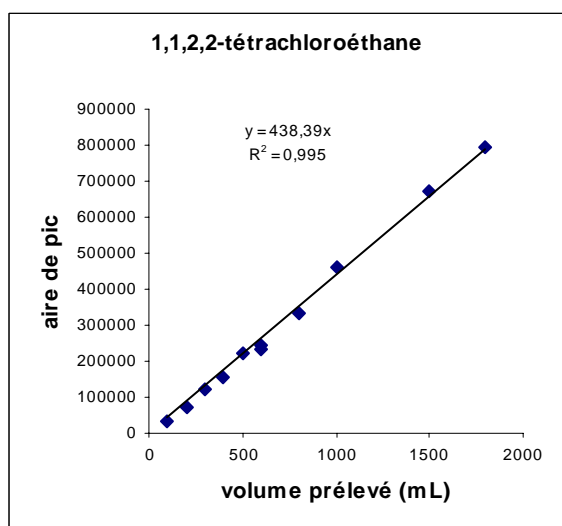
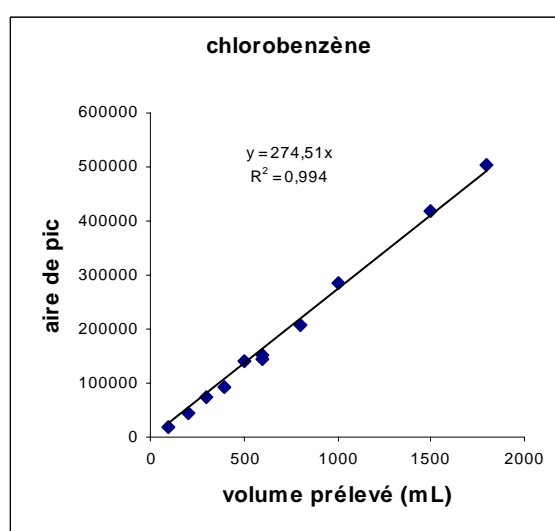
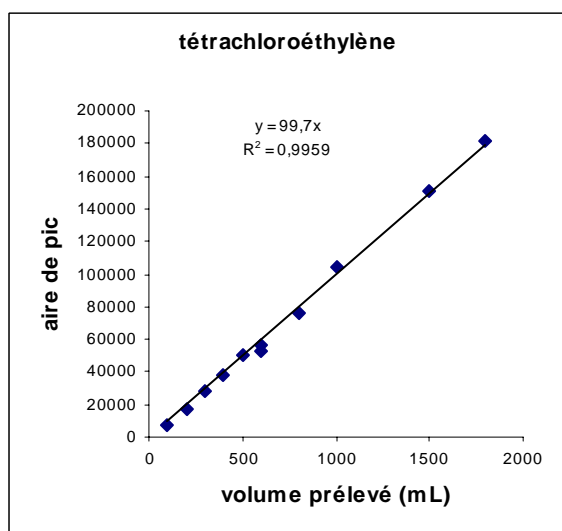
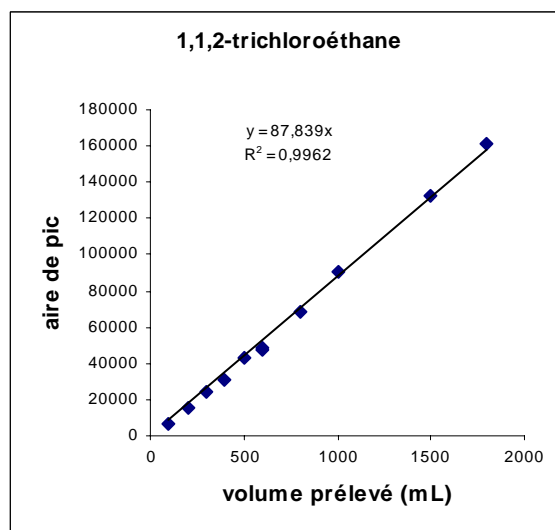
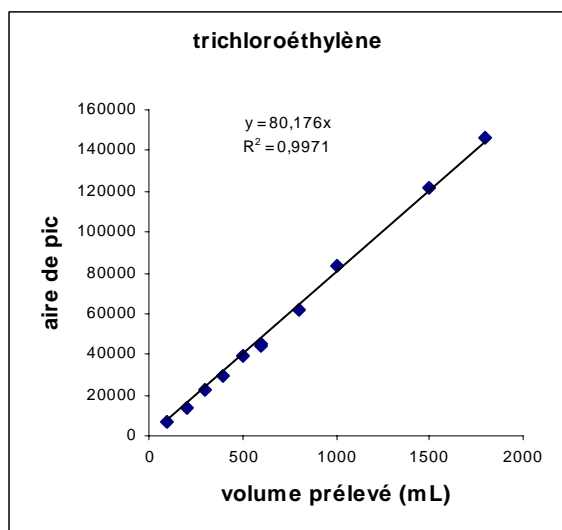


**ANNEXE II-5 : Chromatogrammes du mélange 31 COV/composés chlorés/HCNM supplémentaires sur colonne CP Sil 5CB (suite)**

## ANNEXE II-6 : Vérification des volumes de perçage des composés chlorés

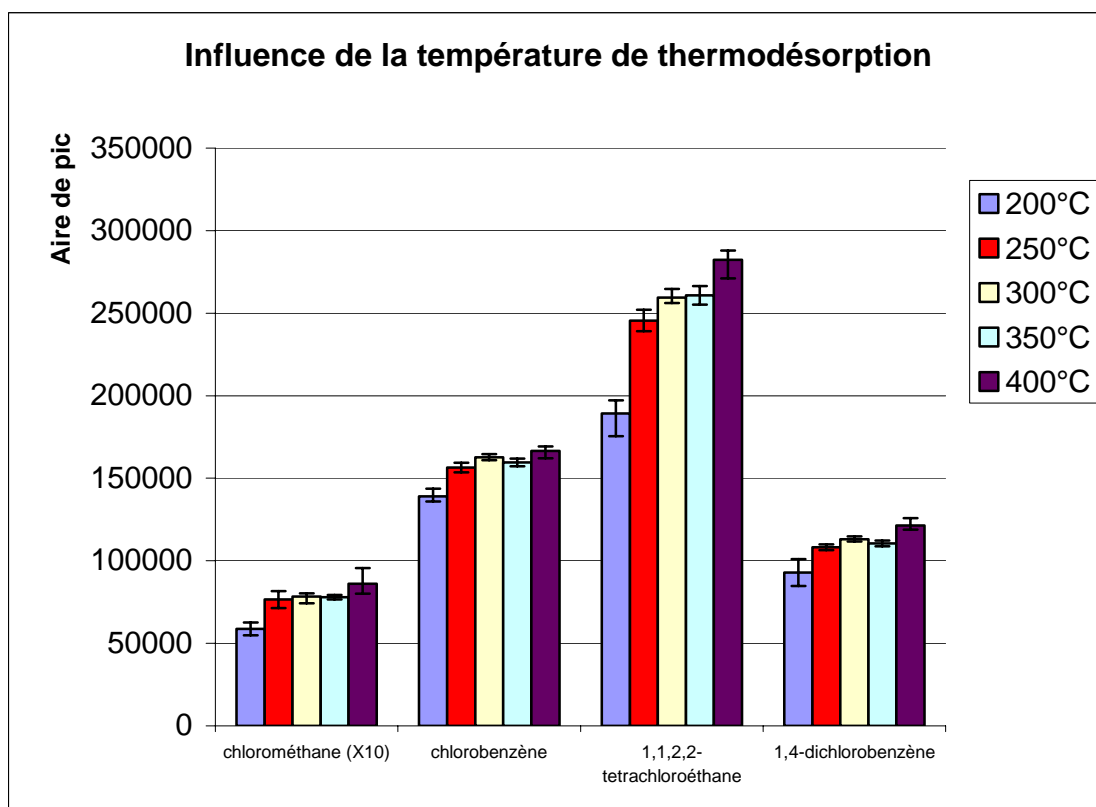
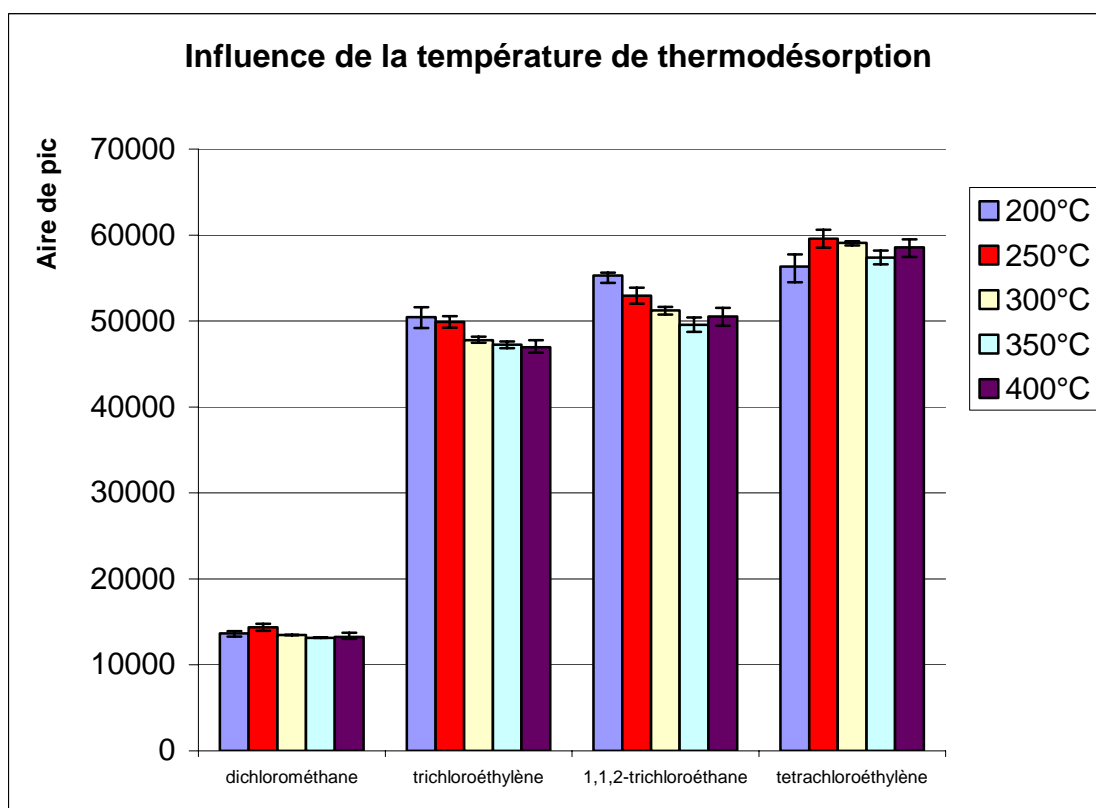


## ANNEXE II-6 : Vérification des volumes de perçage des composés chlorés (suite)



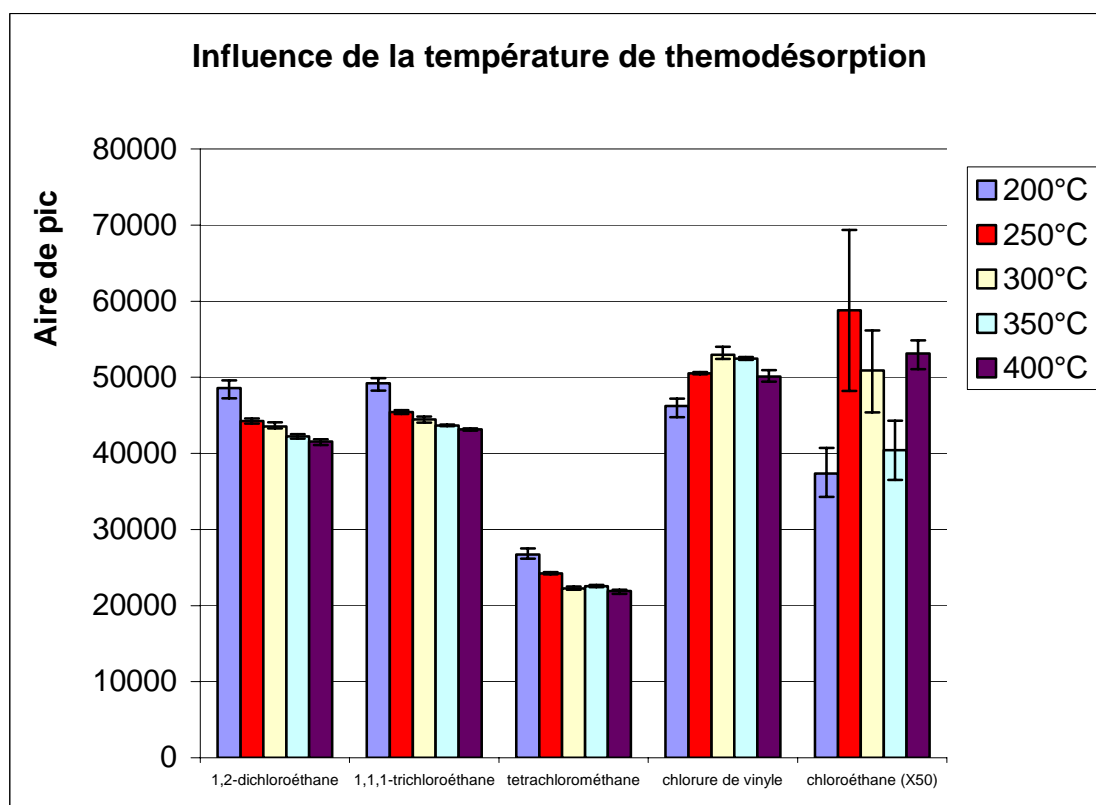
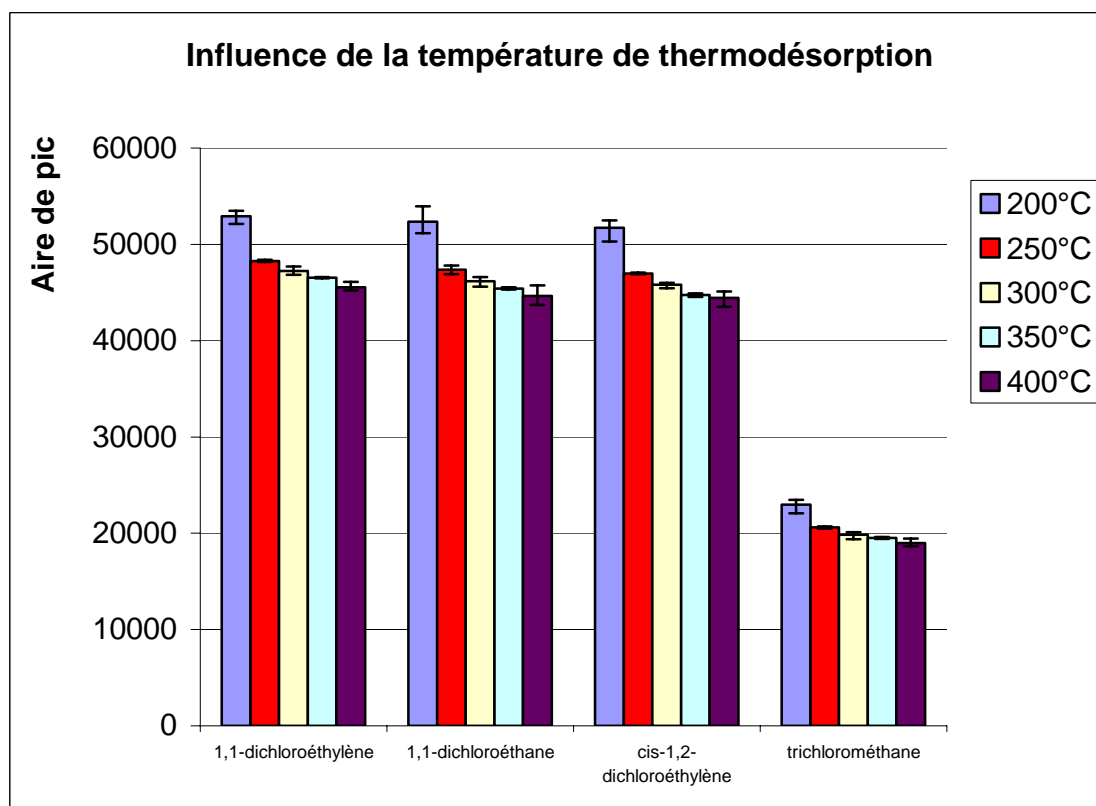
**ANNEXE II-7 : Influence de la température de thermodésorption**

(Moyennes des 3 essais ; barres d'erreurs : valeurs min et max)



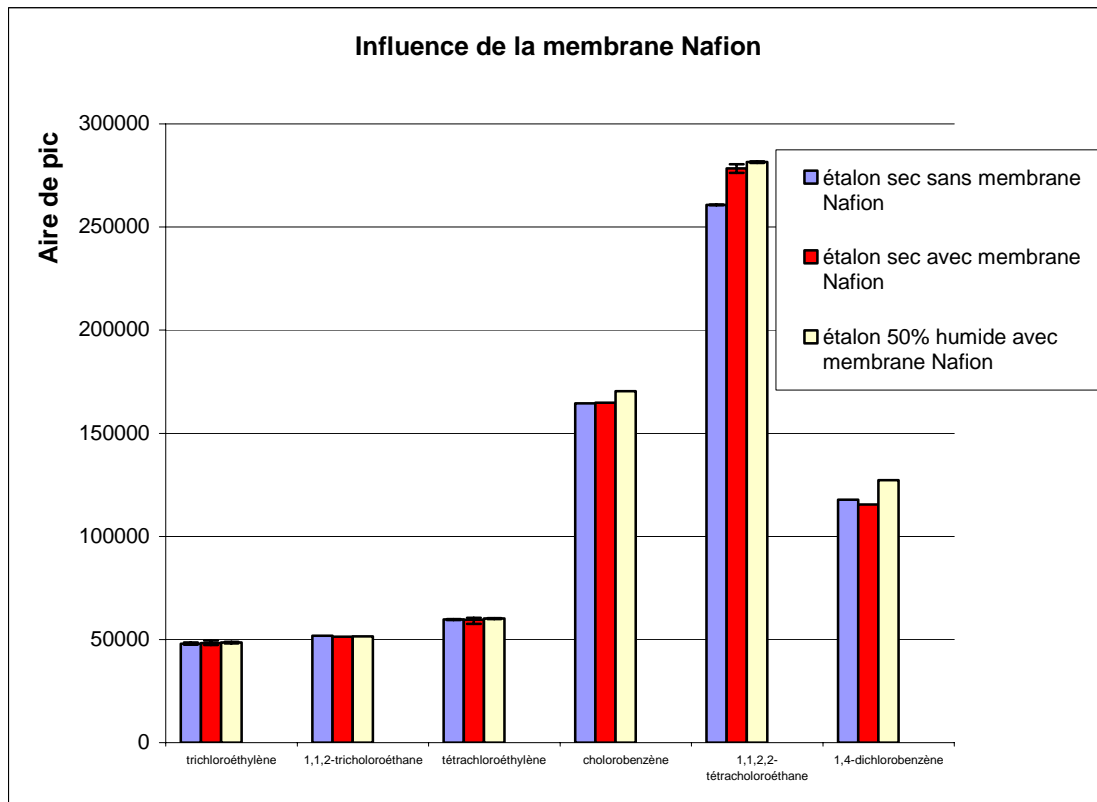
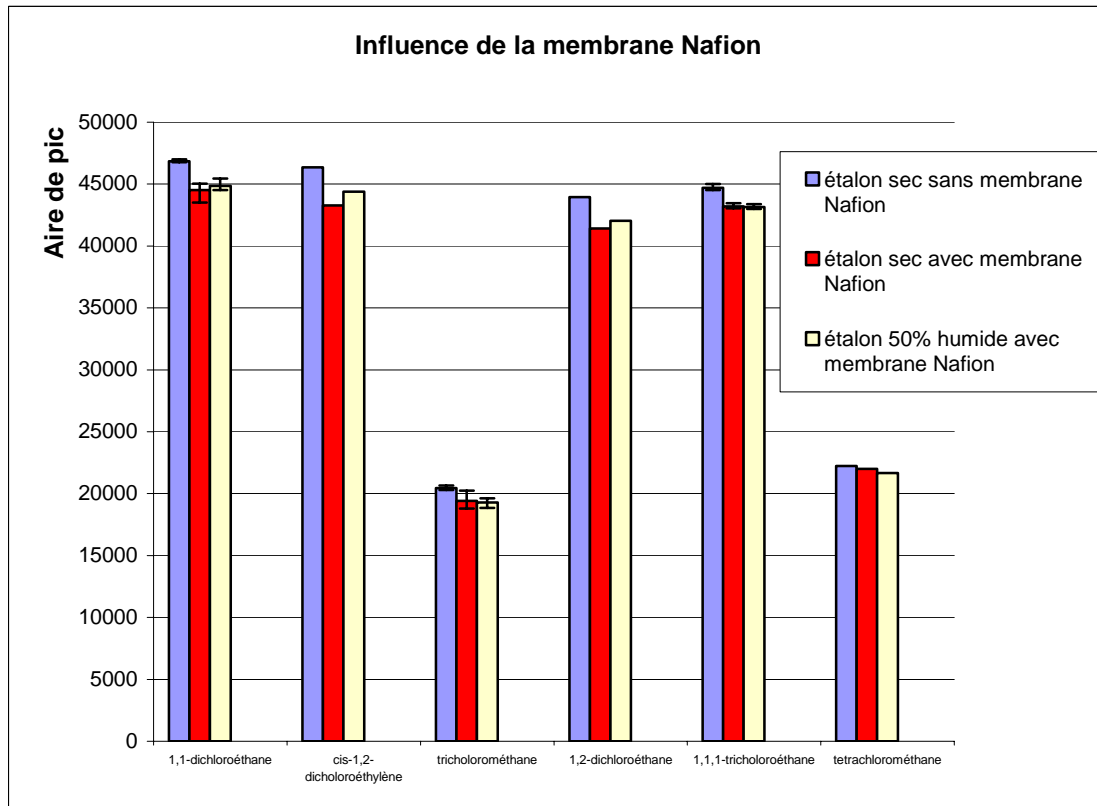
## ANNEXE II-7 : Influence de la température de thermodésorption (suite)

(Moyennes des 3 essais ; barres d'erreurs : valeurs min et max)



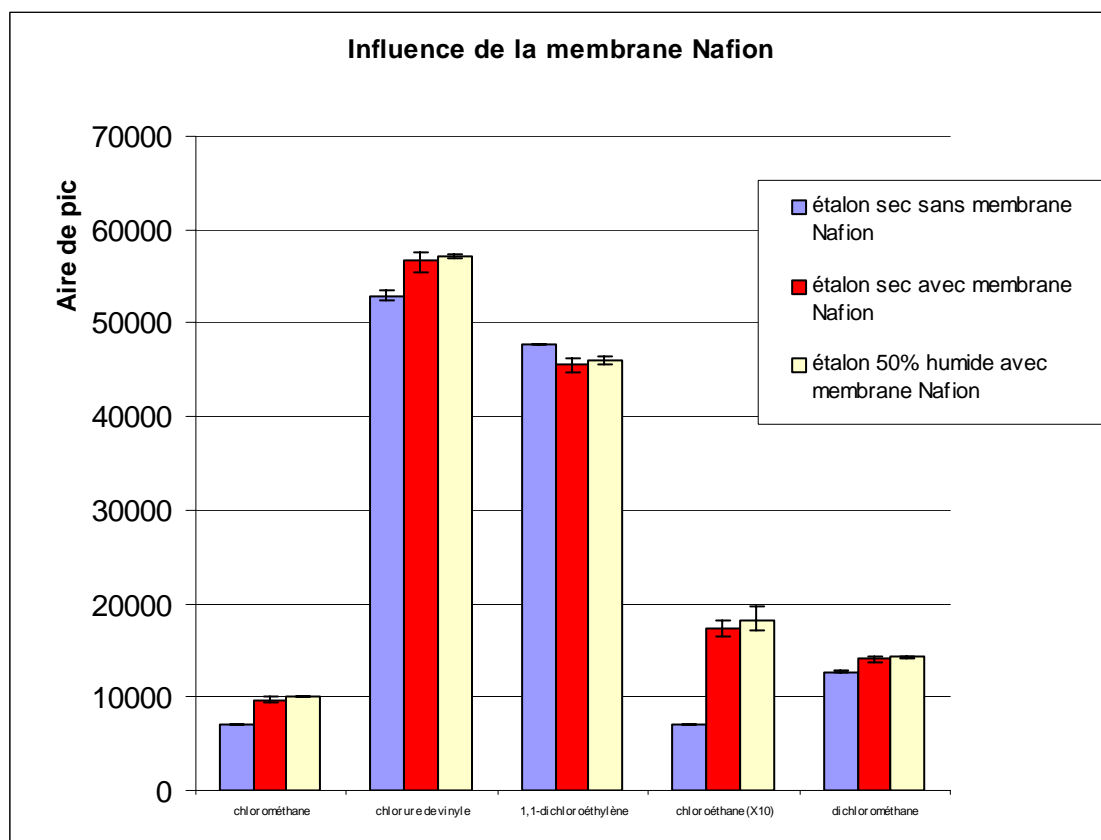
## ANNEXE II-8 : Influence de la membrane Nafion

(Moyennes des 3 essais ; barres d'erreurs : valeurs min et max)

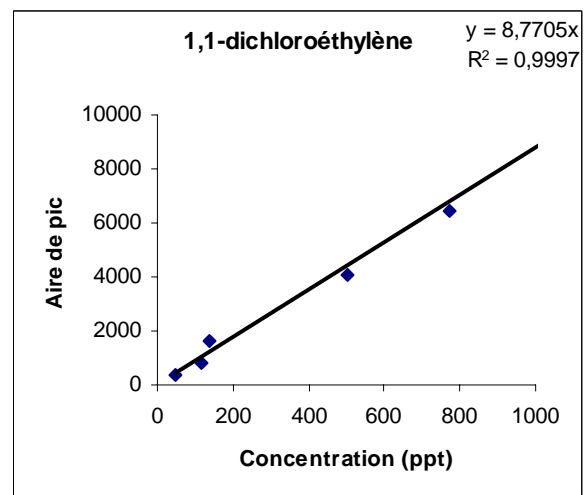
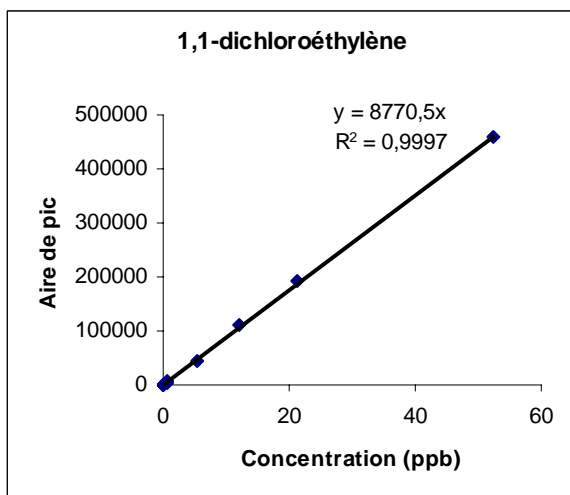
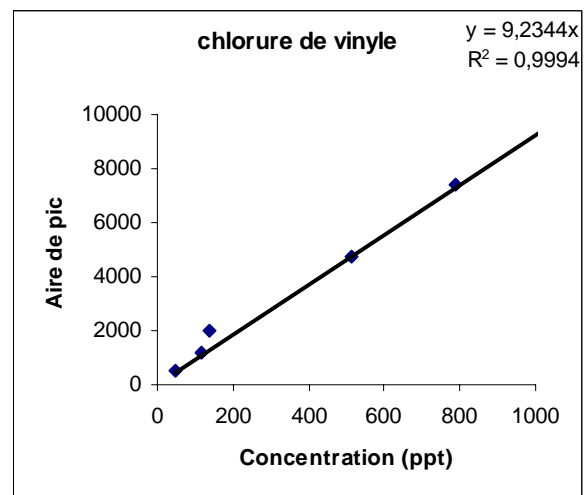
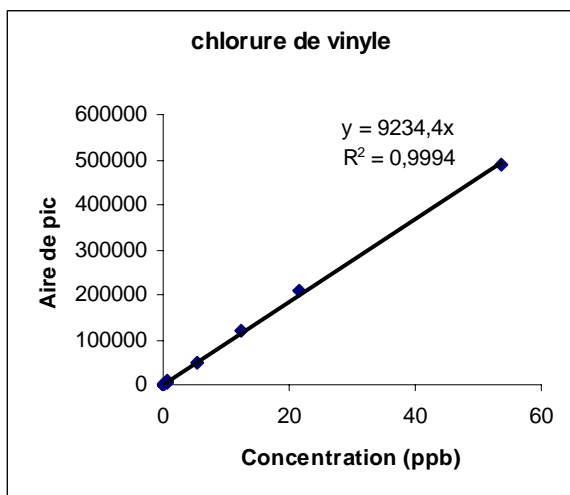
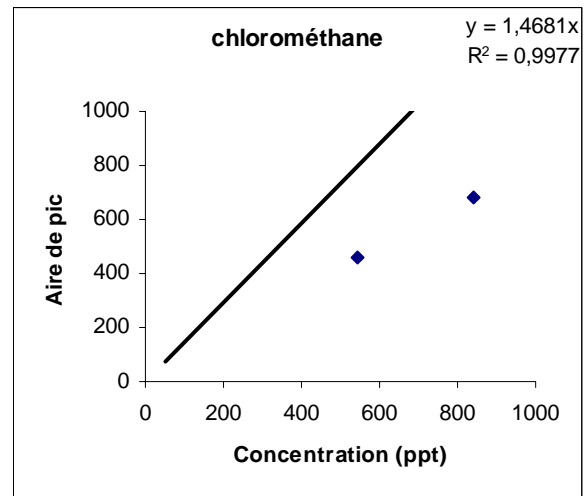
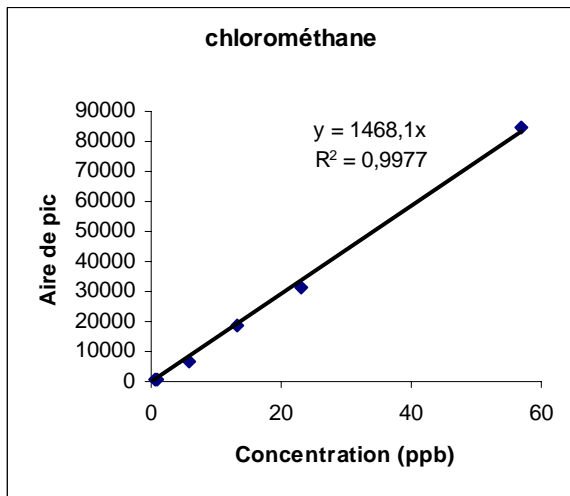


**ANNEXE II-8 : Influence de la membrane Nafion (suite)**

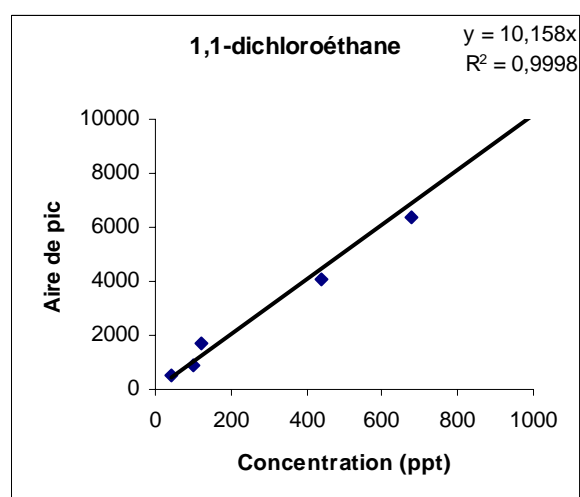
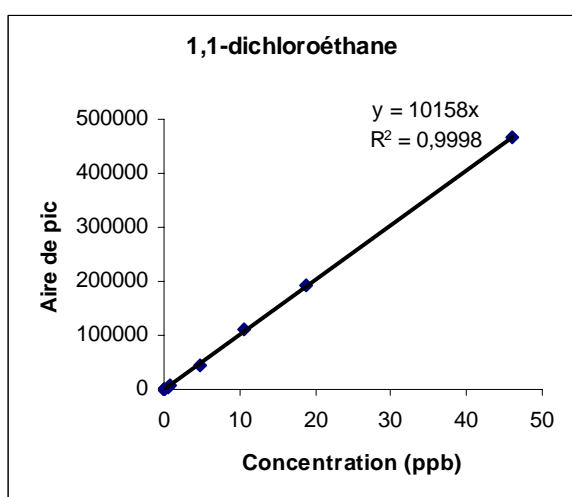
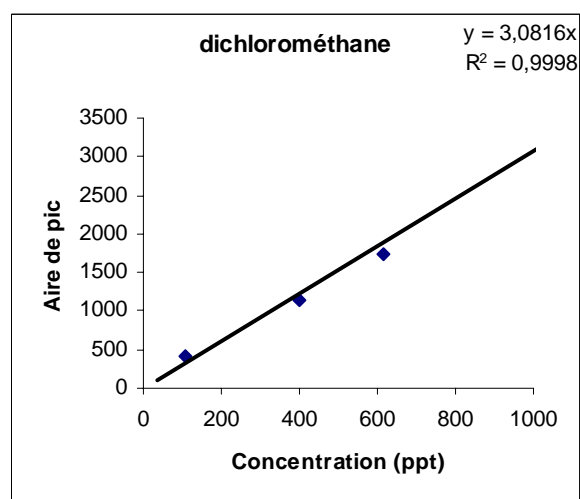
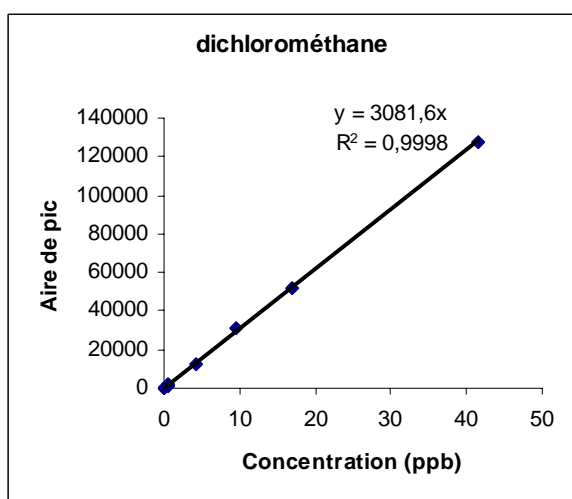
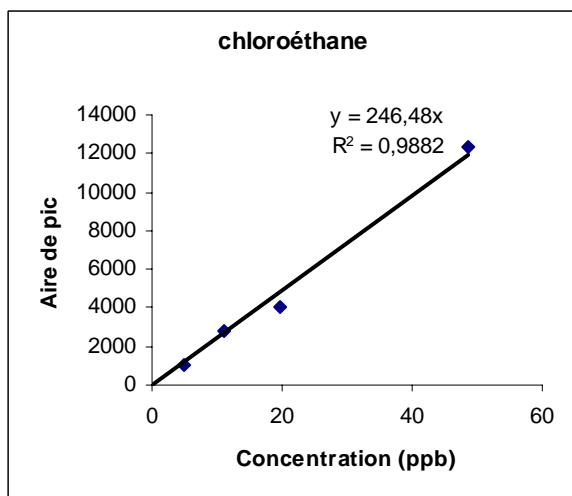
(Moyennes des 3 essais ; barres d'erreurs : valeurs min et max)

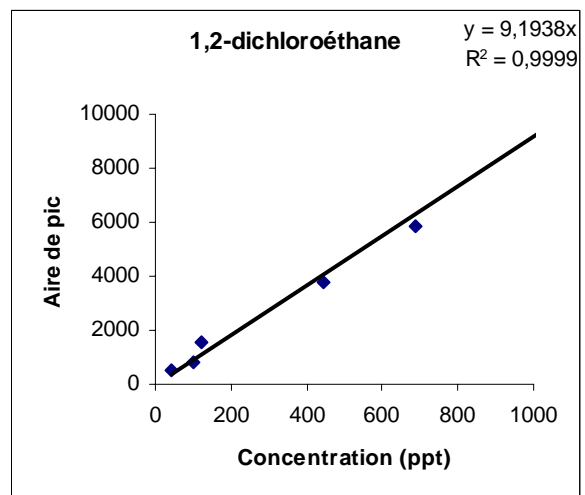
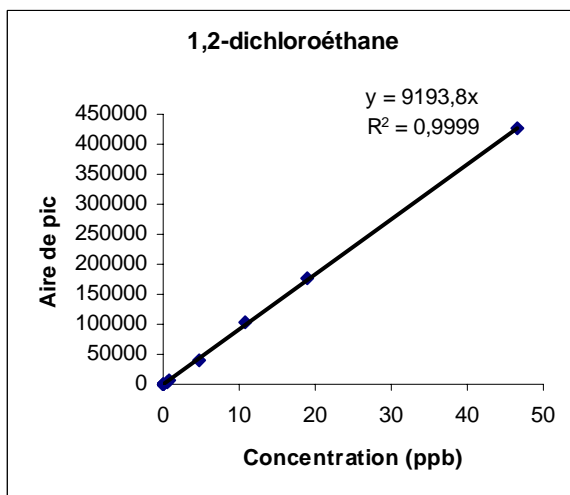
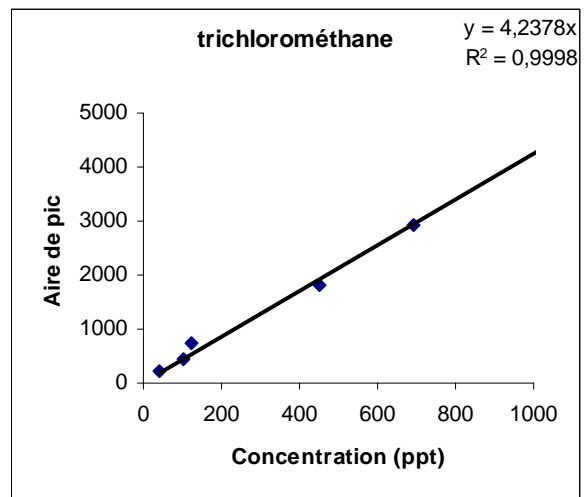
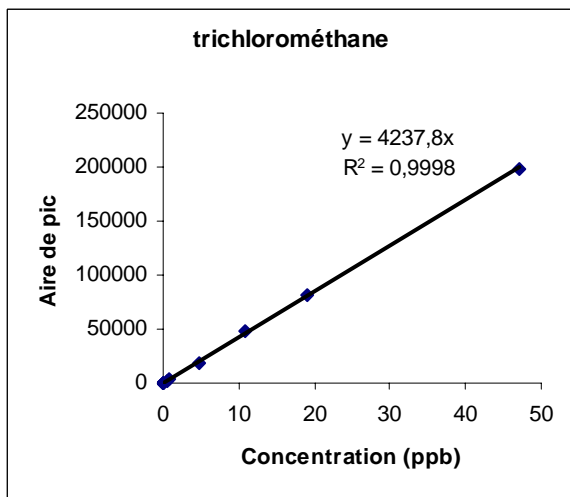
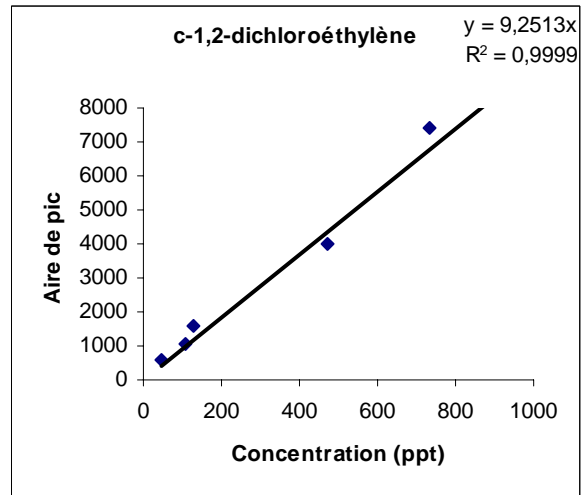
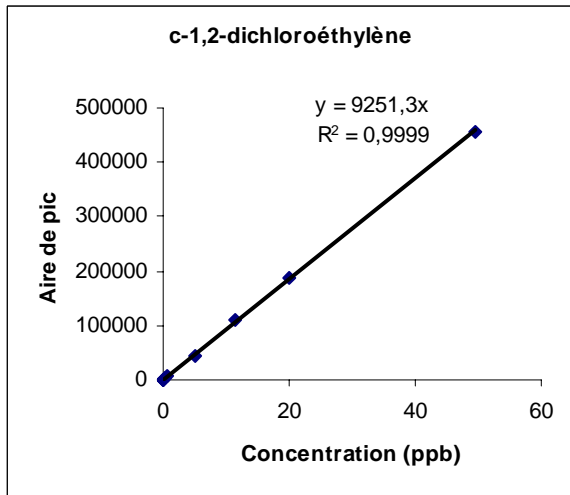


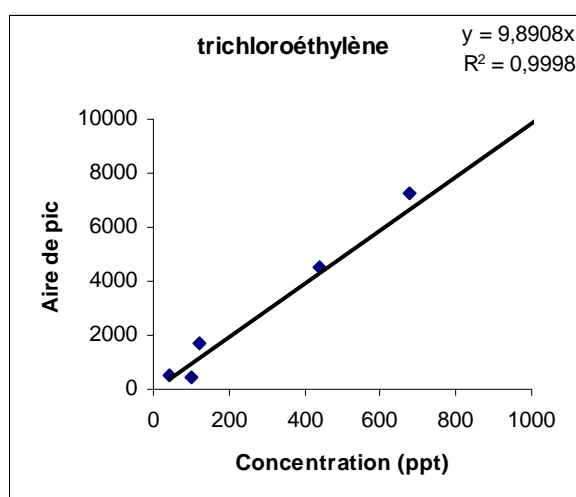
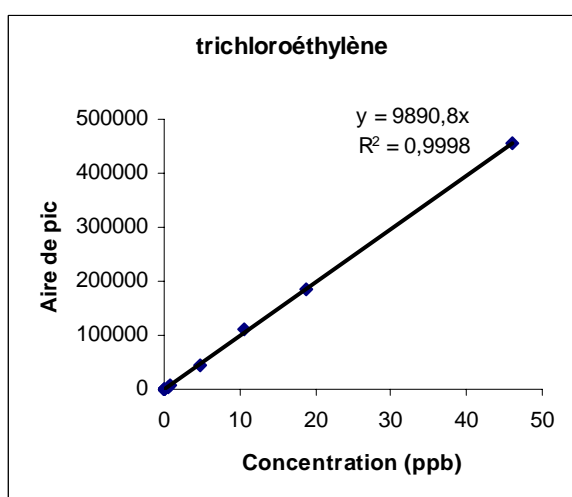
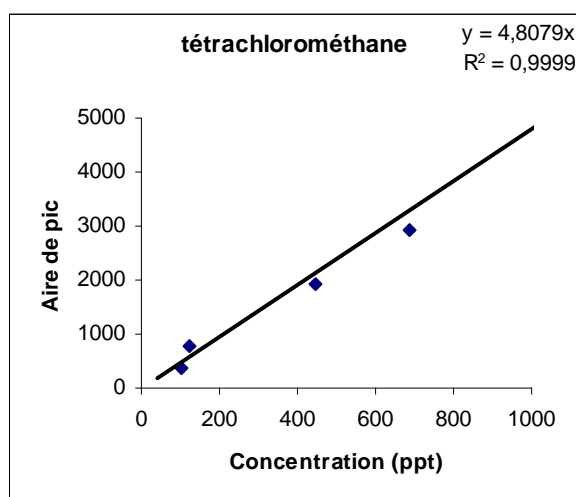
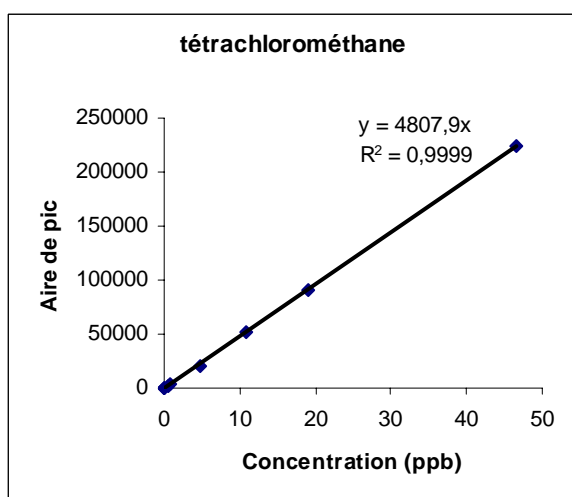
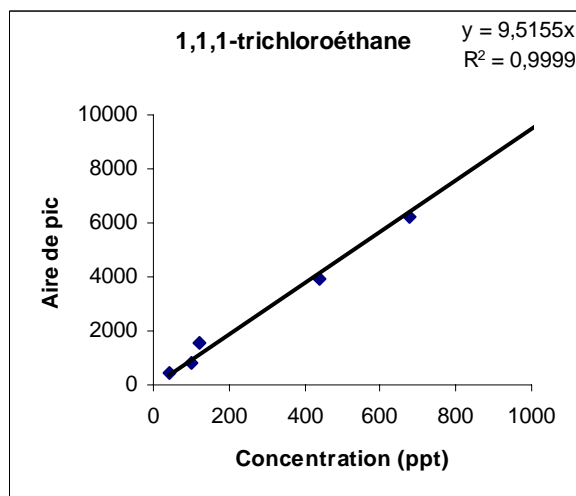
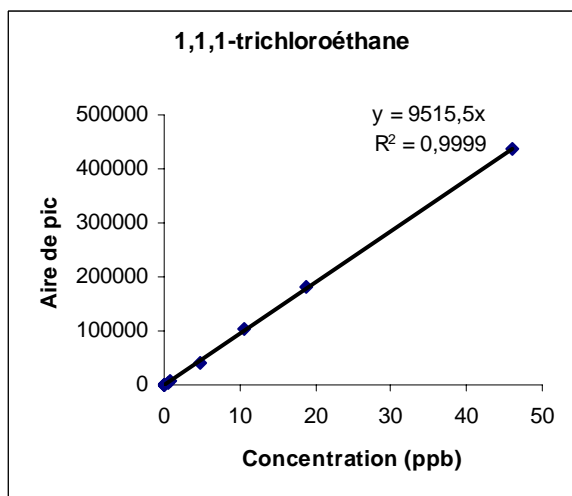
## ANNEXE II-9 : Tests de linéarité (2 graphes par composé : hautes et basses teneurs)

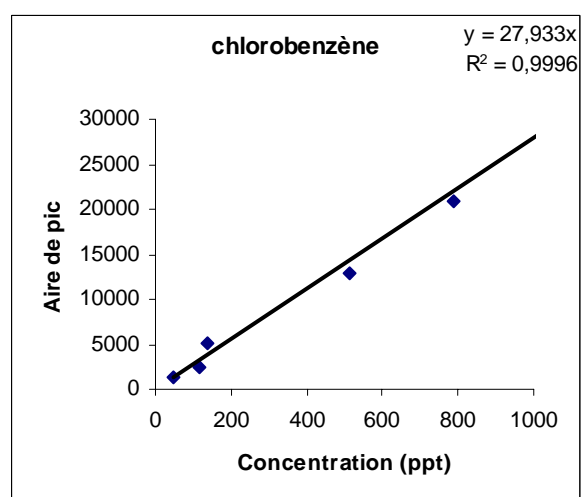
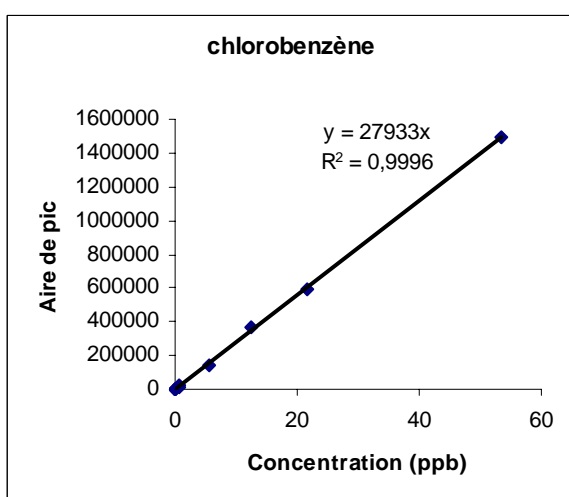
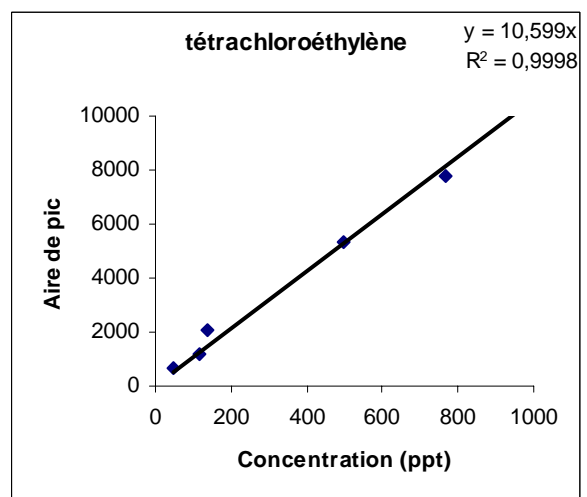
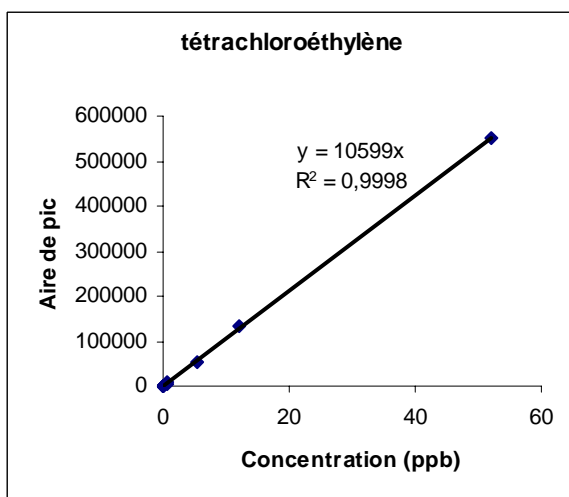
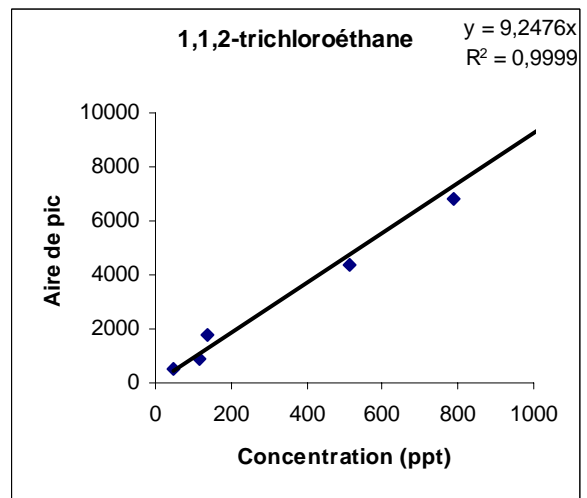
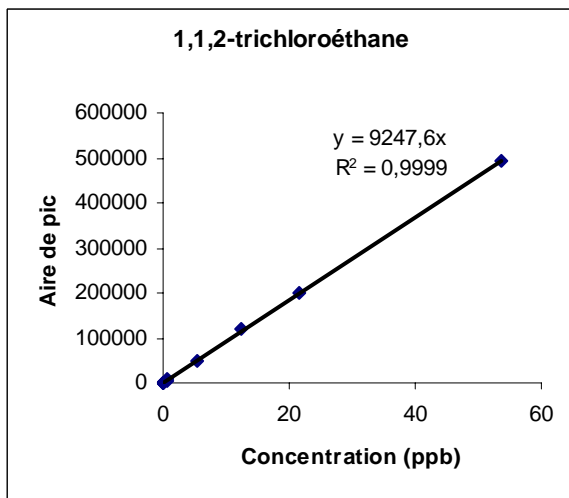


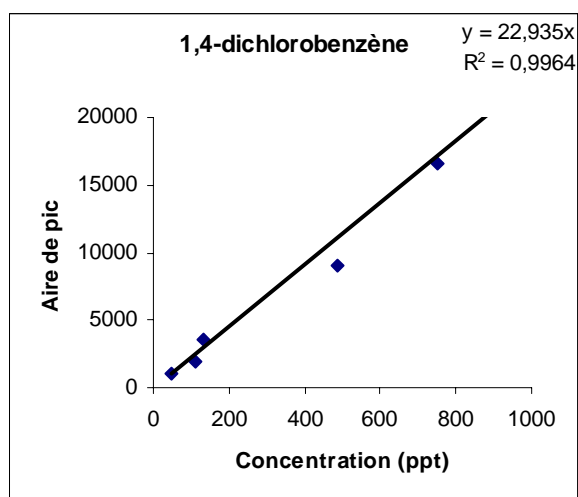
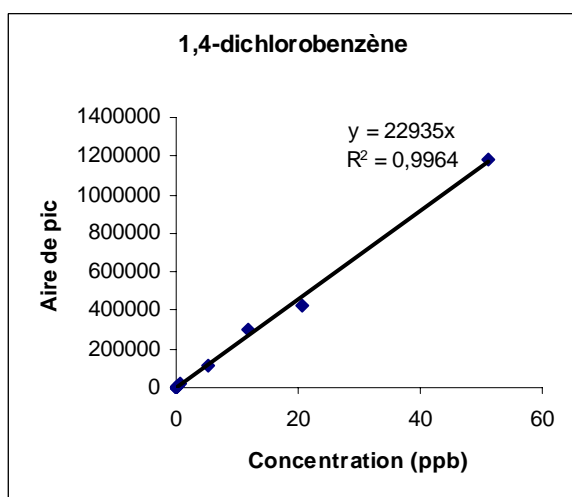
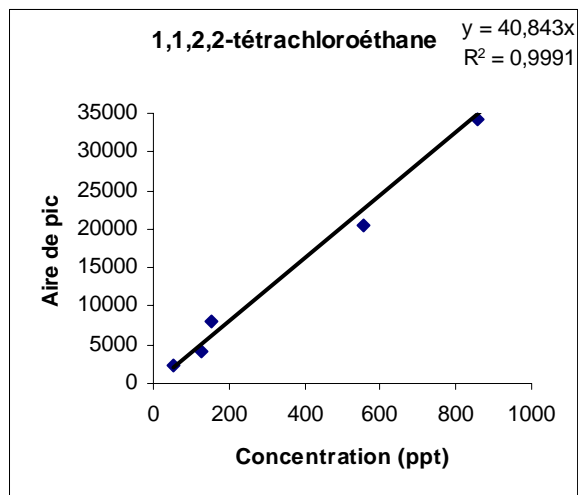
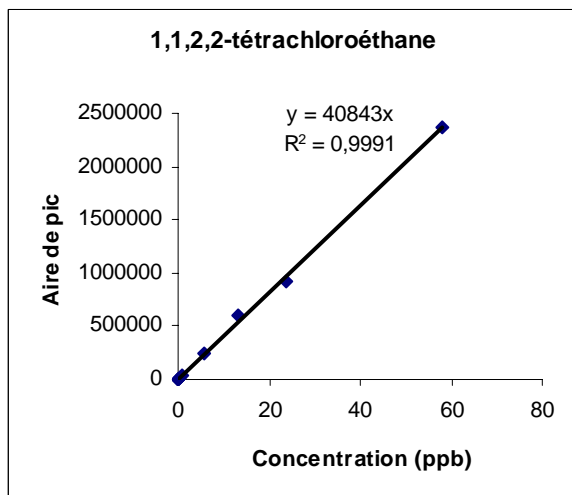


**ANNEXE II-9 : Tests de linéarité (2 graphes par composé : hautes et basses teneurs) (suite)**

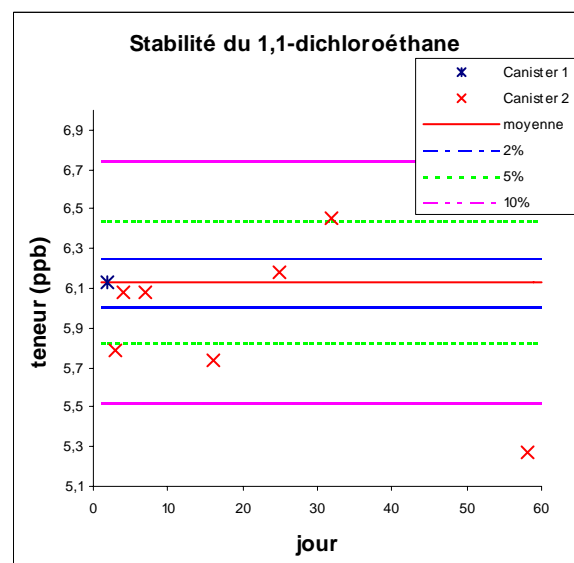
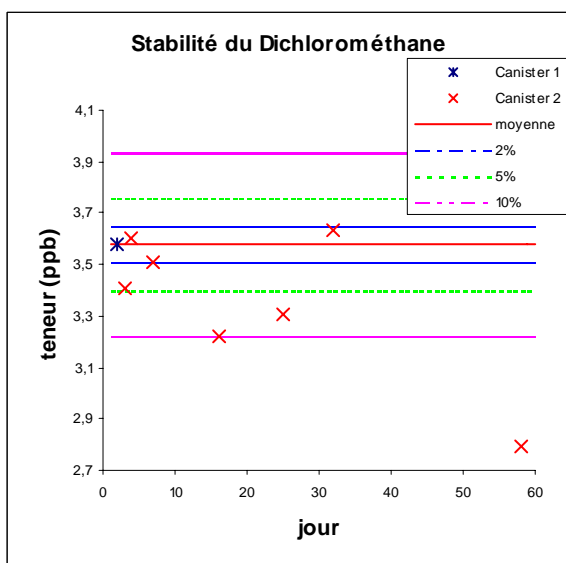
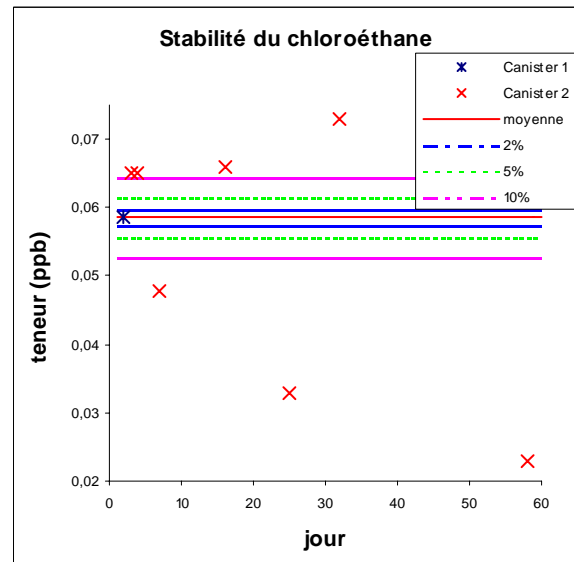
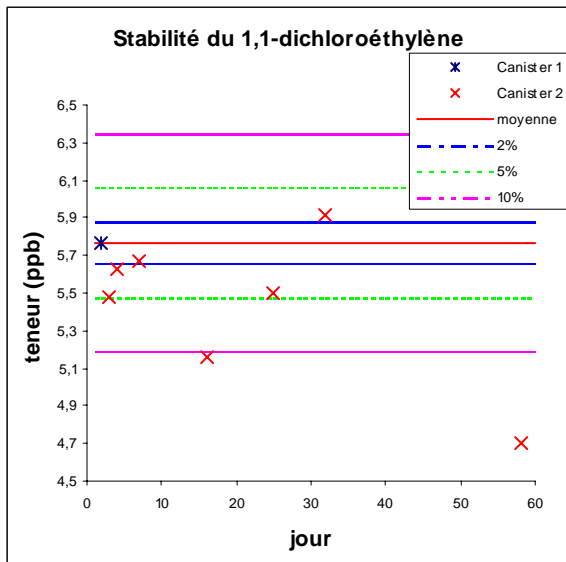
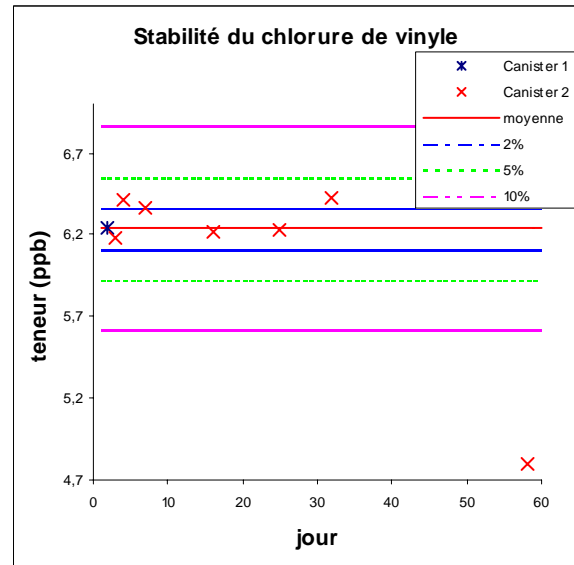
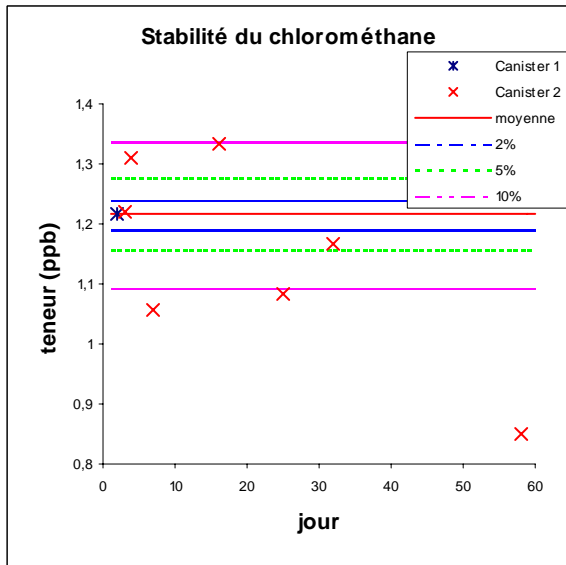
**ANNEXE II-9 : Tests de linéarité (2 graphes par composé : hautes et basse teneurs)  
(suite)**

**ANNEXE II-9 : Tests de linéarité (2 graphes par composé : hautes et basses teneurs) (suite)**

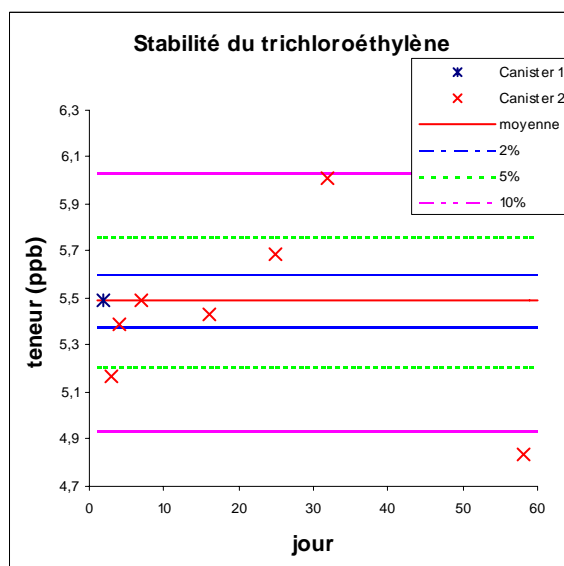
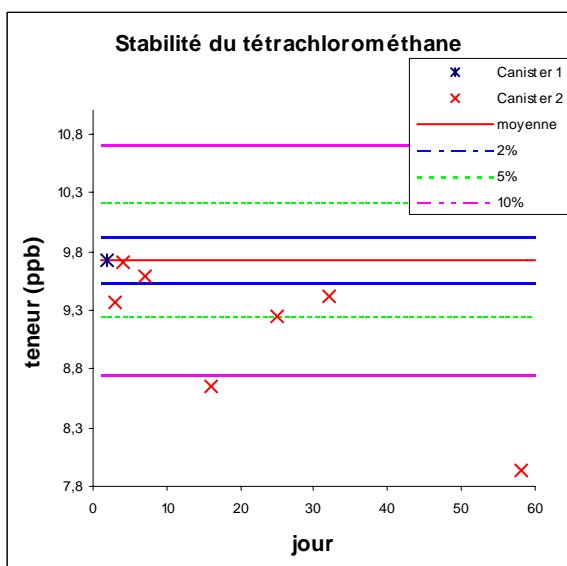
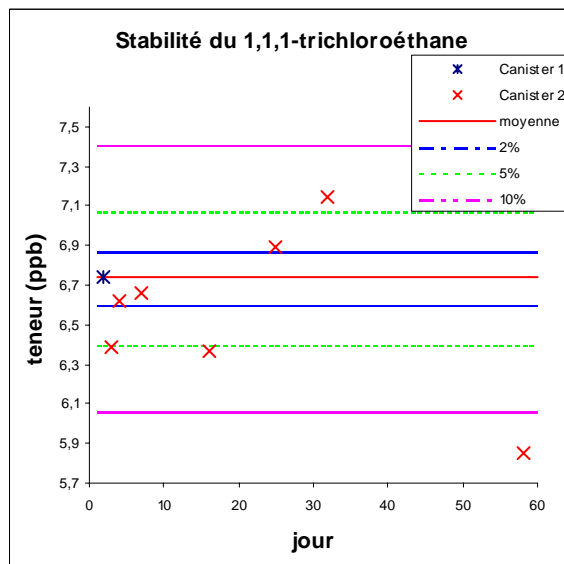
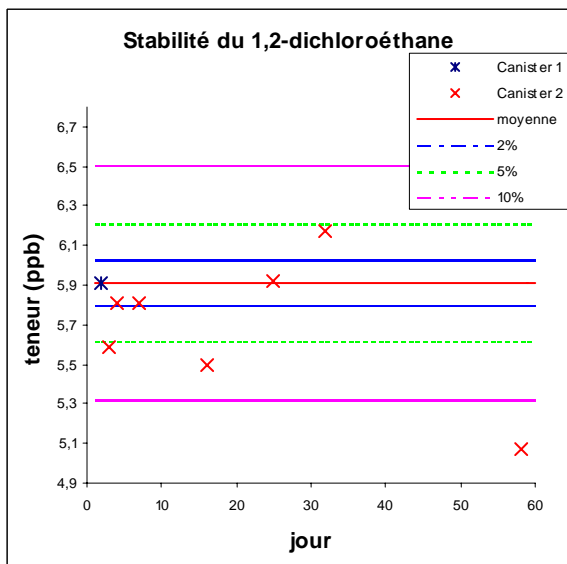
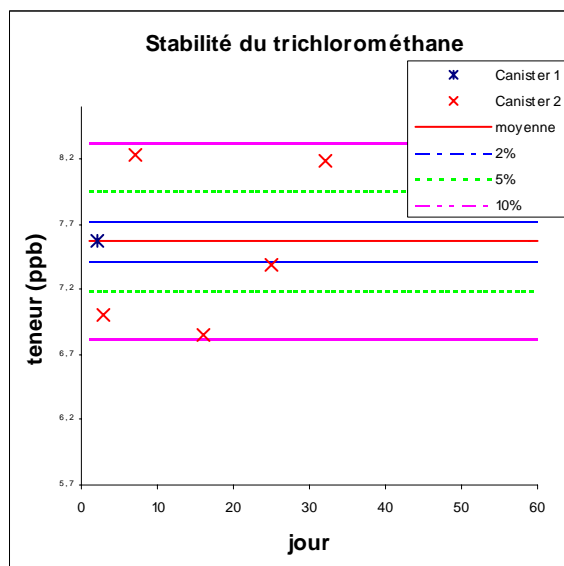
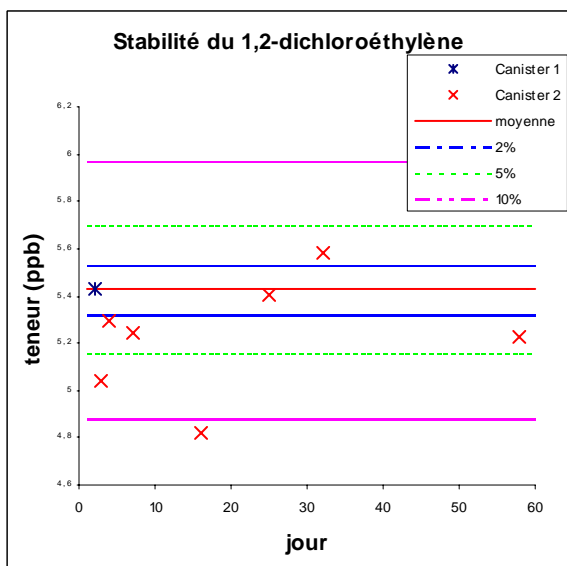
**ANNEXE II-9 : Tests de linéarité (2 graphes par composé : hautes et basses teneurs) (suite)**

**ANNEXE II-9 : Tests de linéarité (2 graphes par composé : hautes et basses teneurs)  
(suite)**

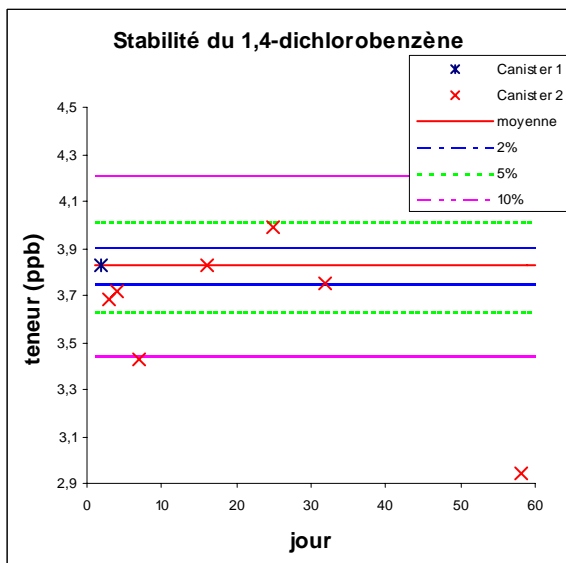
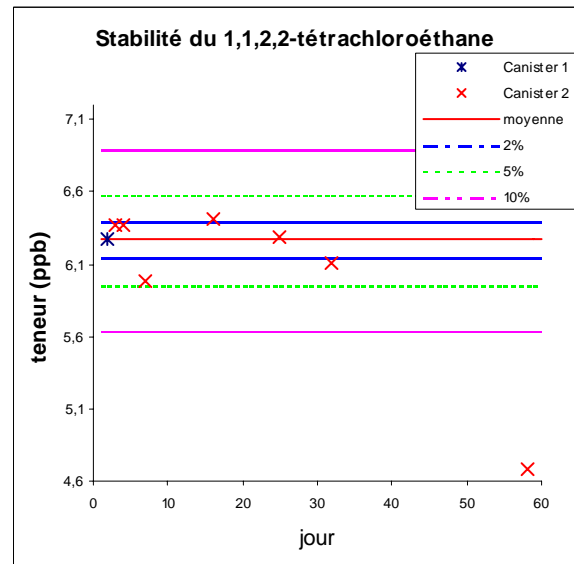
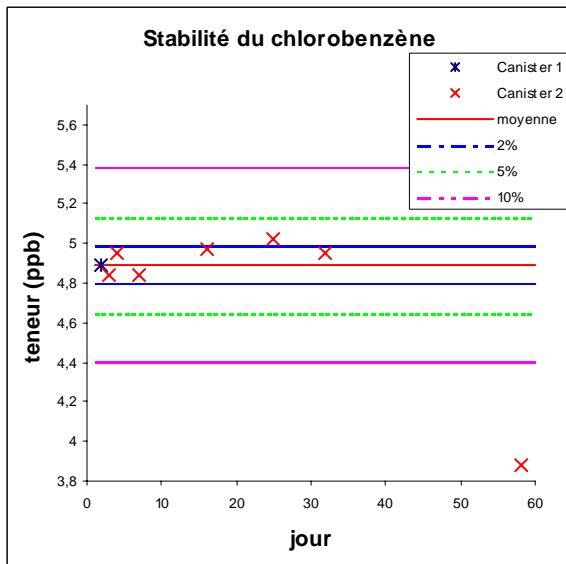
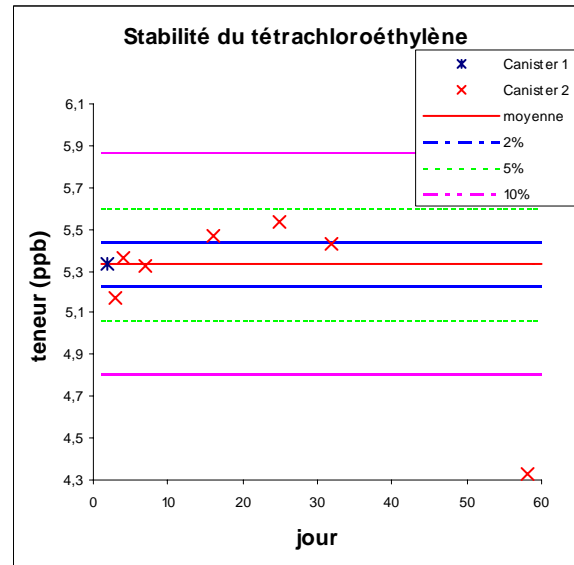
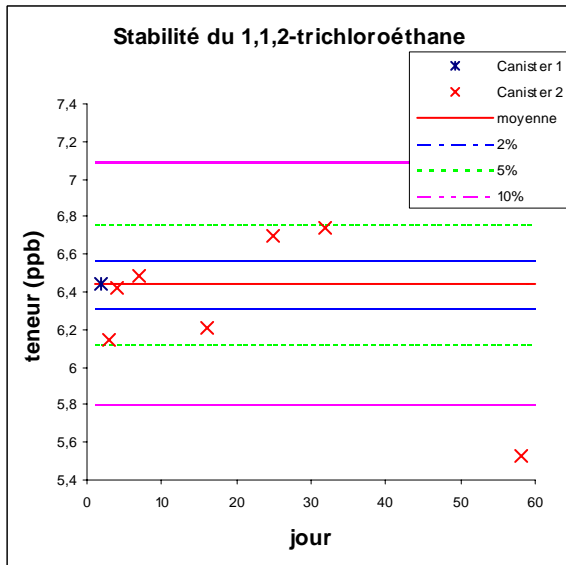
## ANNEXE II-10 : Stabilité des 17 composés chlorés dans un canister



ANNEXE II-10 : Stabilité des 17 composés chlorés dans un canister (suite)



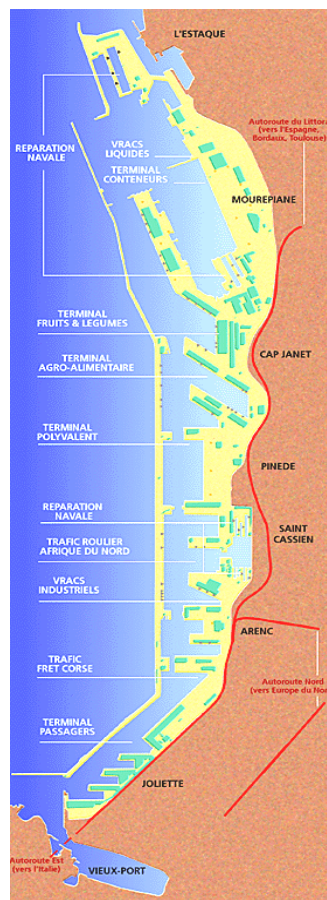
## ANNEXE II-10 : Stabilité des 17 composés chlorés dans un canister (suite)





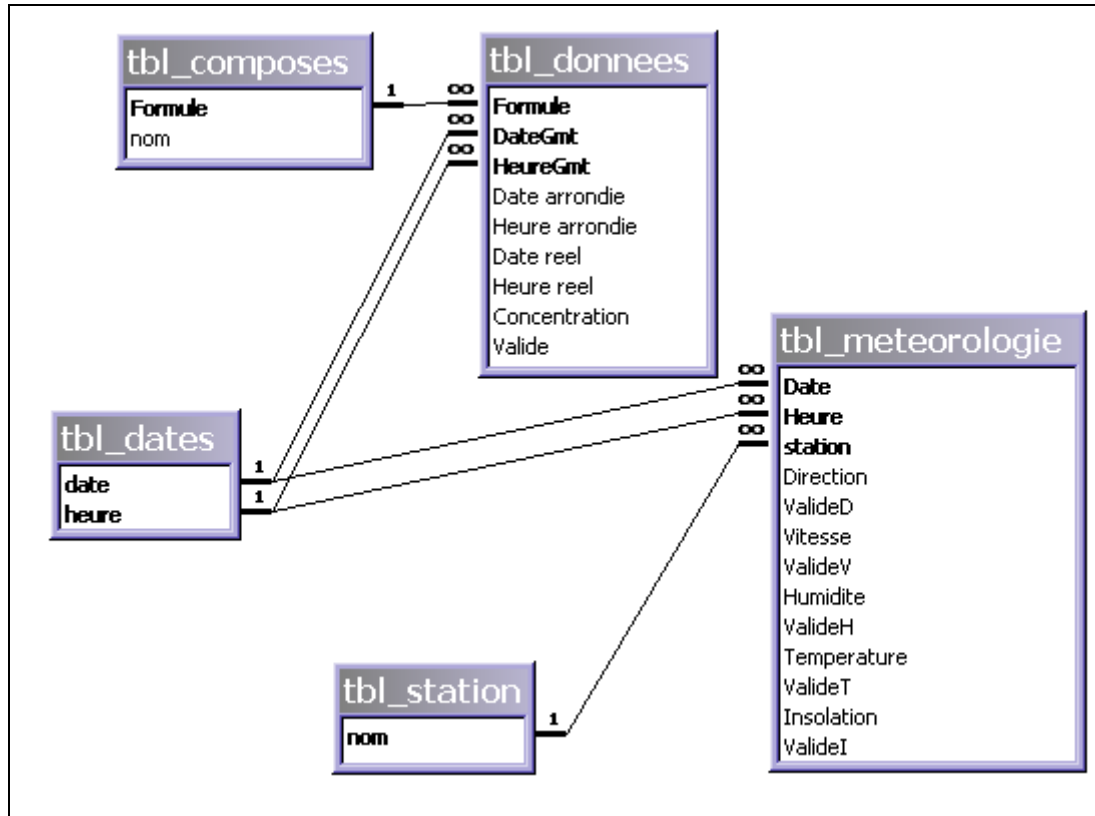
ANNEXE III-1 : Port autonome de Marseille (source : <http://www.marseille-port.fr/>)

Port autonome de Marseille dans sa globalité



Plan détaillé de la partie Est du port autonome de Marseille

## ANNEXE III-2 : Schéma de l'architecture type des bases de données COV



## ANNEXE III-3 : Taux de fonctionnement des sites de mesure COV et des données météo

## SITE DE GRENOBLE

MOIS	ANNEE	% valeur de concentration	% vent	% température
janvier	2002	-	-	-
février	2002	51,51	100,00	100,00
mars	2002	94,43	100,00	100,00
avril	2002	99,09	100,00	100,00
mai	2002	98,23	100,00	100,00
juin	2002	63,75	100,00	100,00
juillet	2002	85,62	100,00	100,00
août	2002	33,41	92,88	92,88
septembre	2002	93,33	97,22	97,22
octobre	2002	34,27	100,00	100,00
novembre	2002	37,64	100,00	100,00
décembre	2002	96,81	100,00	100,00
janvier	2003	72,45	100,00	100,00
février	2003	70,54	100,00	100,00
mars	2003	98,12	100,00	100,00
avril	2003	98,89	100,00	100,00
mai	2003	99,33	100,00	100,00
juin	2003	75,42	97,36	97,36
juillet	2003	38,98	100,00	100,00
août	2003	88,17	94,22	94,22
septembre	2003	87,50	99,72	99,72
octobre	2003	70,16	66,26	97,45
novembre	2003	86,67	91,81	99,86
décembre	2003	76,48	98,79	96,91
TOTAL	2002	71,81	99,09	99,09
TOTAL	2003	80,23	95,63	98,78
TOTAL		76,20	97,28	98,93

**ANNEXE III-3 : Taux de fonctionnement des sites de mesure COV et des données météo  
(suite)**
**SITE DE STRASBOURG**

<b>MOIS</b>	<b>ANNEE</b>	<b>% valeur de concentration</b>	<b>% vent</b>	<b>% température</b>
janvier	2002	-	64,38	100,00
février	2002	-	88,39	100,00
mars	2002	44,89	69,89	98,93
avril	2002	68,88	84,58	100,00
mai	2002	5,24	72,31	99,86
juin	2002	94,56	78,33	99,86
juillet	2002	81,18	66,26	100,00
août	2002	99,06	61,83	100,00
septembre	2002	91,11	69,72	98,75
octobre	2002	89,11	69,89	100,00
novembre	2002	99,09	19,58	100,00
décembre	2002	99,67	72,04	100,00
janvier	2003	93,47	86,16	98,79
février	2003	99,26	78,27	100,00
mars	2003	83,20	79,70	99,86
avril	2003	97,50	84,86	100,00
mai	2003	89,92	74,87	100,00
juin	2003	88,06	76,53	100,00
juillet	2003	98,92	67,20	99,86
août	2003	99,33	76,08	99,19
septembre	2003	81,41	64,03	99,86
octobre	2003	97,21	74,87	99,60
novembre	2003	97,94	71,11	100,00
décembre	2003	95,71	80,11	100,00
<b>TOTAL</b>	<b>2002</b>	<b>77,13</b>	<b>67,99</b>	<b>99,78</b>
<b>TOTAL</b>	<b>2003</b>	<b>93,47</b>	<b>76,15</b>	<b>99,76</b>
<b>TOTAL</b>		<b>86,02</b>	<b>72,07</b>	<b>99,77</b>

**ANNEXE III-3 : Taux de fonctionnement des sites de mesure COV et des données météo (suite)**
**SITE DE MARSEILLE**

<b>MOIS</b>	<b>ANNEE</b>	<b>% valeur de concentration</b>	<b>% vent</b>	<b>% température</b>
juin	2001	86,07	100,00	100,00
juillet	2001	87,38	100,00	100,00
août	2001	28,55	100,00	100,00
septembre	2001	31,34	100,00	100,00
octobre	2001	46,91	100,00	100,00
novembre	2001	50,69	100,00	100,00
décembre	2001	0,00	100,00	100,00
janvier	2002	18,55	100,00	100
février	2002	31,60	100,00	100,00
mars	2002	0,00	100,00	100,00
avril	2002	0,00	100,00	100,00
mai	2002	44,33	100,00	100,00
juin	2002	96,81	100,00	100,00
juillet	2002	56,45	100,00	100,00
août	2002	0,00	100,00	100,00
septembre	2002	33,61	100,00	100,00
octobre	2002	54,22	100,00	100,00
novembre	2002	78,43	100,00	100,00
décembre	2002	69,06	100,00	100,00
janvier	2003	46,96	100,00	99,87
février	2003	51,14	100,00	100,00
mars	2003	15,68	100,00	100,00
avril	2003	0,61	100,00	100,00
mai	2003	17,91	96,64	95,70
juin	2003	63,00	100,00	99,31
juillet	2003	59,11	100,00	100,00
août	2003	75,04	100,00	100,00
septembre	2003	17,73	100,00	100,00
octobre	2003	0,00	100,00	100,00
novembre	2003	0,00	100,00	100,00
décembre	2003	0,00	100,00	100,00
<b>TOTAL</b>	<b>2001</b>	<b>47,15</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>
<b>TOTAL</b>	<b>2002</b>	<b>40,19</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>
<b>TOTAL</b>	<b>2003</b>	<b>28,84</b>	<b>99,71</b>	<b>99,57</b>
<b>TOTAL</b>		<b>37,38</b>	<b>99,89</b>	<b>99,83</b>

**ANNEXE III-3 : Taux de fonctionnement des sites de mesure COV et des données météo  
(suite)****SITE DE PARIS**

<b>MOIS</b>	<b>ANNEE</b>	<b>% valeur de concentration</b>	<b>% vent</b>	<b>% température</b>
janvier	2005	55,90	100,00	100,00
février	2005	76,72	90,77	90,77
mars	2005	49,37	96,51	96,51
avril	2005	77,19	100,00	100,00
mai	2005	89,36	100,00	100,00
juin	2005	84,46	100,00	100,00
juillet	2005	85,75	100,00	100,00
août	2005	88,40	100,00	100,00
septembre	2005	75,91	100,00	100,00
octobre	2005	95,26	100,00	100,00
novembre	2005	91,53	96,39	96,39
décembre	2005	91,01	100,00	100,00
<b>TOTAL</b>	<b>2005</b>	<b>80,09</b>	<b>98,70</b>	<b>98,70</b>

## ANNEXE IV-1 : Abréviations et définitions des représentations graphiques des ACP

### □ Abréviations

Le logiciel STATGRAPHICS n'acceptant pas les chiffres pour le nom des variables, il a été nécessaire d'employer des abréviations :

Nom commun	Abréviation	Nom commun	Abréviation
1,3-butadiène	butadiène	trans-2-pentène	t-pentène
1-butène	butène	1,2,3-triméthylbenzène	triméthylbenzène
1-pentène	pentène	1,2,4-triméthylbenzène	triméthylbenzène
cis-2-butène	c-butène	1,3,5-triméthylbenzène	triméthylbenzène
cis-2-pentène	c-pentène	1-hexène	hexène
iso-butane	i-butane	iso-octane	i-octane
iso-pentane	i-pentane	méta+para-xylène	m-p-xylène
trans-2-butène	t-butène	ortho-xylène	o-xylène

**Tableau des abréviations**

### □ Tableaux de valeurs

Le tableau des valeurs propres est le tableau récapitulatif de l'ensemble des valeurs propres et des pourcentages de la variance expliquée de chaque composante principale ainsi que leur pourcentage d'information expliquée cumulé.

Le deuxième tableau est le tableau des poids des valeurs de chaque composé pour les premières composantes principales. Les valeurs remarquables ont été surlignées.

### □ Représentations graphiques

Le graphique des valeurs propres indique la valeur propre de chaque composante principale. La ligne rouge symbolise le fait que 75% de l'information totale est atteinte. Dans ce cas, il est nécessaire d'observer les cinq premières composantes principales pour obtenir l'inertie suffisante.

Le graphique des poids des variables représenté en annexe est le plan représentant le maximum d'inertie c'est-à-dire le plan des deux premières composantes principales.

ANNEXE V-1 : Tableau récapitulatif des profils de l'ensemble des sources (fraction massique + incertitude)

Composé	AUTO	EVAPES	FUITES	PROPA	USSOLV	CHAUF1
1,3-butadiène	0,02491	0,00039	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00465	0,00077	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
1-butène	0,01598	0,00697	0,00000	0,00200	0,00000	0,00338
	0,00257	0,00602	0,01000	0,02000	0,01000	0,01699
1-pentène	0,00616	0,00551	0,00000	0,00000	0,00000	0,00093
	0,00135	0,01098	0,01000	0,02000	0,01000	0,00424
acétylène	0,06534	0,00013	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00902	0,00038	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
cis-2-butène	0,00619	0,00985	0,00000	0,00200	0,00000	0,00000
	0,00164	0,01403	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
cis-2-pentène	0,00459	0,00457	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00121	0,00926	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
éthane	0,01847	0,00212	0,69089	0,01000	0,00000	0,02275
	0,00292	0,00358	0,01000	0,02000	0,01000	0,09532
éthylène	0,16358	0,00038	0,00000	0,01000	0,00000	0,02097
	0,01953	0,00080	0,01000	0,02000	0,01000	0,10690
iso-butane	0,00651	0,12246	0,04017	0,01200	0,00000	0,00361
	0,00022	0,06006	0,01000	0,02000	0,01000	0,02941
iso-pentane	0,08072	0,26257	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00357	0,09210	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
isoprène	0,00415	0,00055	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00244	0,00094	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
n-butane	0,01788	0,35806	0,04973	0,01200	0,00000	0,30353
	0,00125	0,15018	0,01000	0,02000	0,01000	0,08403
n-pentane	0,01816	0,08573	0,01796	0,00000	0,00000	0,21269
	0,00074	0,04617	0,01000	0,02000	0,01000	0,06064
propane	0,00126	0,03390	0,17267	0,90000	0,00000	0,14015
	0,00034	0,03493	0,01000	0,18000	0,01000	0,03352
propène	0,06799	0,00026	0,00000	0,05000	0,00000	0,00188
	0,01081	0,00049	0,01000	0,02000	0,01000	0,01809
trans-2-butène	0,00787	0,01279	0,00000	0,00200	0,00000	0,00000
	0,00163	0,00872	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
trans-2-pentène	0,00812	0,00979	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00329	0,01684	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
1,2,3-triméthylbenzène	0,01009	0,00029	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00283	0,00058	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
1,2,4-triméthylbenzène	0,04077	0,00332	0,00011	0,00000	0,06035	0,00000
	0,00612	0,00600	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
1,3,5-triméthylbenzène	0,01149	0,00075	0,00000	0,00000	0,02245	0,00000
	0,00198	0,00157	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
1-hexène	0,00094	0,00008	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00078	0,00025	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
benzène	0,06904	0,01450	0,01179	0,00000	0,00117	0,15426
	0,00935	0,01660	0,01000	0,02000	0,01000	0,10522
éthylbenzène	0,03227	0,00225	0,00000	0,00000	0,04636	0,00027
	0,00531	0,00404	0,01000	0,02000	0,01000	0,00372
iso-octane	0,00644	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000
	0,00030	0,00000	0,01000	0,02000	0,01000	0,01000
méta+para-xylène	0,09420	0,01120	0,00064	0,00000	0,11316	0,00177
	0,01132	0,01746	0,01000	0,02000	0,01000	0,01317
n-heptane	0,00905	0,00185	0,00457	0,00000	0,02055	0,01169
	0,00154	0,00217	0,01000	0,02000	0,01000	0,08961
n-hexane	0,00549	0,01800	0,00871	0,00000	0,12594	0,03016
	0,00035	0,00871	0,01000	0,02000	0,01000	0,00724
n-octane	0,00510	0,00044	0,00213	0,00000	0,01865	0,00021
	0,00063	0,00080	0,01000	0,02000	0,01000	0,00290
ortho-xylène	0,03710	0,00295	0,00032	0,00000	0,07519	0,00056
	0,00875	0,00594	0,01000	0,02000	0,01000	0,00418
toluène	0,16014	0,02835	0,00032	0,00000	0,51617	0,09116
	0,04468	0,03826	0,01000	0,02000	0,01000	0,08640



**ANNEXE V-1 : Tableau récapitulatif des profils de l'ensemble des sources (fraction massique + incertitude) (suite)**

Composé	CHAUF2	CHAUF3	CHAUF4	BIO	POLYCHLO	POLYCHLO 2
1,3-butadiène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,95000 0,01000	1,00000 0,01000
1-butène	0,00000 0,01000	0,01759 0,01000	0,00596 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
1-pentène	0,00000 0,01000	0,00628 0,01000	0,00116 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
acétylène	0,09731 0,01000	0,00000 0,01000	0,03320 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
cis-2-butène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
cis-2-pentène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
éthane	0,19005 0,01000	0,14447 0,01000	0,01544 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
éthylène	0,37513 0,01000	0,09171 0,01000	0,07539 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
iso-butane	0,00076 0,01000	0,03518 0,01000	0,00112 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
iso-pentane	0,00000 0,01000	0,09296 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
isoprène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	1,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
n-butane	0,00286 0,01000	0,10050 0,01000	0,25059 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
n-pentane	0,00000 0,01000	0,17337 0,01000	0,18186 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
propane	0,07594 0,01000	0,07789 0,01000	0,11234 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
propène	0,07060 0,01000	0,04648 0,01000	0,00409 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
trans-2-butène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
trans-2-pentène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
1,2,3-triméthylbenzène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
1,2,4-triméthylbenzène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
1,3,5-triméthylbenzène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
1-hexène	0,00000 0,01000	0,01884 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
benzène	0,13280 0,01000	0,08543 0,01000	0,15254 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
éthylbenzène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
iso-octane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
méta+para-xylène	0,01370 0,01000	0,00000 0,01000	0,00573 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
n-heptane	0,00000 0,01000	0,03769 0,01000	0,02481 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
n-hexane	0,00000 0,01000	0,03392 0,01000	0,02495 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
n-octane	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000
ortho-xylène	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00234 0,01000	0,00000 0,01000	0,05000 0,01000	0,00000 0,01000
toluène	0,04083 0,01000	0,03769 0,01000	0,10849 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000	0,00000 0,01000

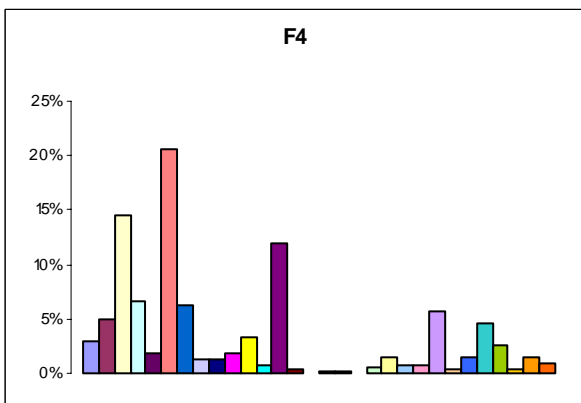
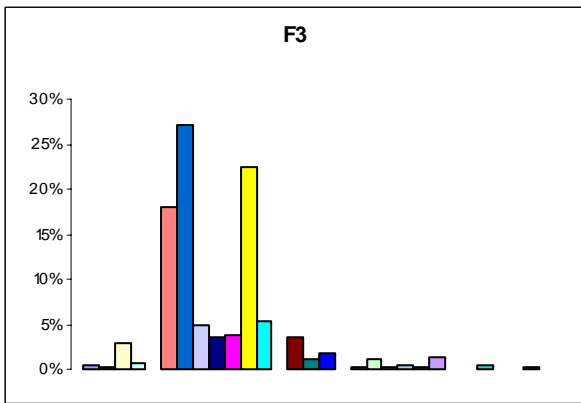
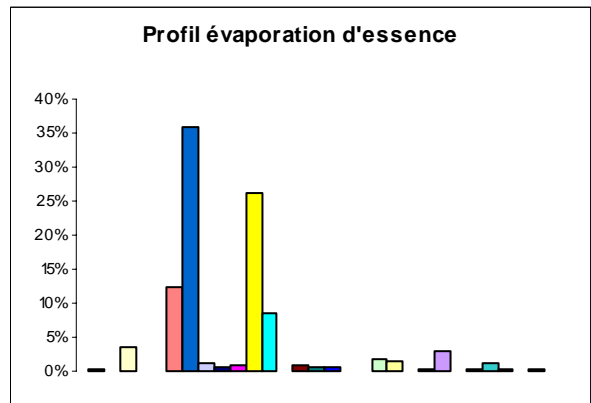
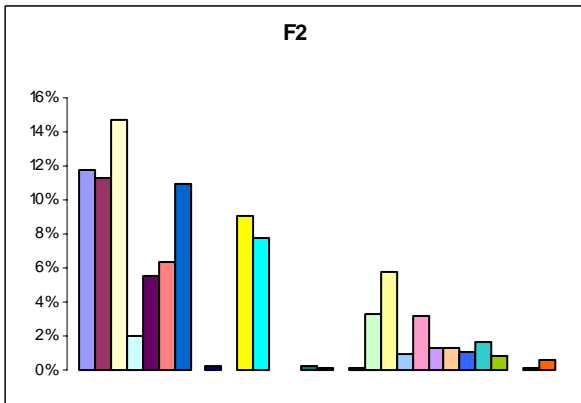
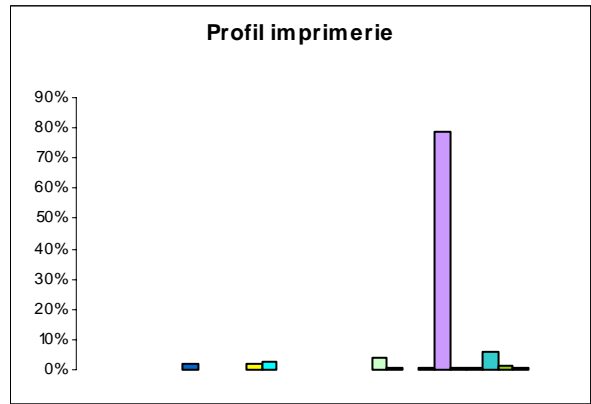
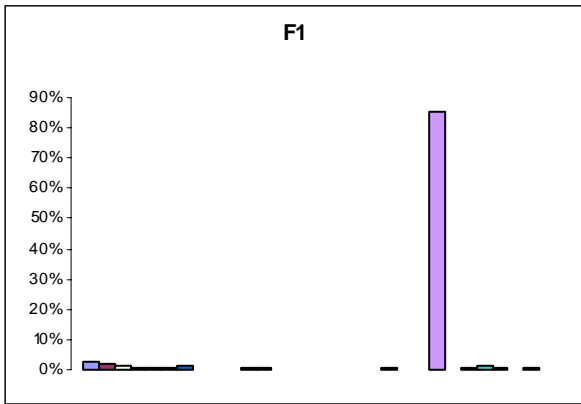
**ANNEXE V-1 : Tableau récapitulatif des profils de l'ensemble des sources (fraction massique + incertitude) (suite)**

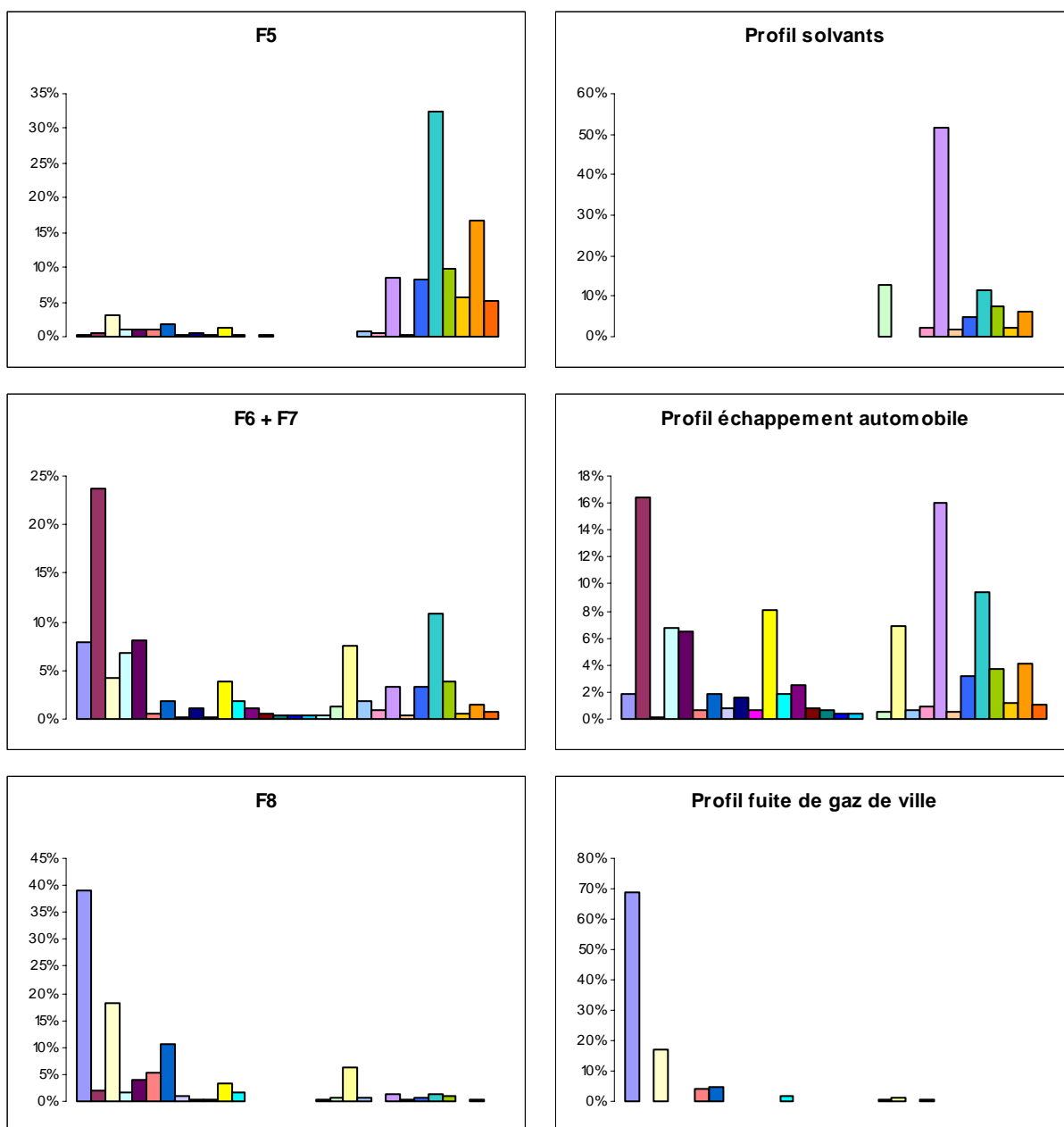
Composé	AAMINE1	AAMINE2	IMPRIM	CAOUTCH1	CAOUTCH2	STOKHY
1,3-butadiène	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,52500	0,00102
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,00082
1-butène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,02412
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,03050
1-pentène	0,00000	0,00000	0,00119	0,00000	0,00000	0,00381
	0,01000	0,01000	0,00169	0,01000	0,01000	0,00255
acétylène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00512
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,00752
cis-2-butène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01367
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01768
cis-2-pentène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00278
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,00215
éthane	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01447
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01175
éthylène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,02490
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,02106
iso-butane	0,00000	0,00000	0,00299	0,00000	0,00000	0,06846
	0,01000	0,01000	0,00422	0,01000	0,01000	0,08659
iso-pentane	0,00000	0,00000	0,01842	0,00000	0,00000	0,26448
	0,01000	0,01000	0,02604	0,01000	0,01000	0,12600
isoprène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00093
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,00038
n-butane	0,00000	0,00000	0,02160	0,00000	0,00000	0,09485
	0,01000	0,01000	0,03055	0,01000	0,01000	0,02253
n-pentane	0,00000	0,00000	0,02499	0,00000	0,00000	0,20778
	0,01000	0,01000	0,03533	0,01000	0,01000	0,16476
propane	0,00000	0,00000	0,00090	0,00000	0,00000	0,03559
	0,01000	0,01000	0,00127	0,01000	0,01000	0,03698
propène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,05271
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,07492
trans-2-butène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,01760
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,02364
trans-2-pentène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00511
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,00415
1,2,3-triméthylbenzène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00145
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,00138
1,2,4-triméthylbenzène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00329
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,00193
1,3,5-triméthylbenzène	0,00000	0,00000	0,00488	0,00000	0,00000	0,00127
	0,01000	0,01000	0,00690	0,01000	0,01000	0,00108
1-hexène	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00197
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,00167
benzène	1,00000	0,44000	0,00796	0,00000	0,00000	0,03219
	0,01000	0,08800	0,01126	0,01000	0,01000	0,02638
éthylbenzène	0,00000	0,00000	0,00727	0,00000	0,02820	0,00589
	0,01000	0,01000	0,01028	0,01000	0,01000	0,00220
iso-octane	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00290
	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,01000	0,00212
méta+para-xylène	0,00000	0,56000	0,06167	0,00000	0,09570	0,01650
	0,01000	0,11200	0,01036	0,01000	0,01000	0,00919
n-heptane	0,00000	0,00000	0,00707	0,00000	0,05170	0,00915
	0,01000	0,01000	0,00999	0,01000	0,01000	0,00839
n-hexane	0,00000	0,00000	0,03812	0,00000	0,14160	0,04281
	0,01000	0,01000	0,05392	0,01000	0,01000	0,03873
n-octane	0,00000	0,00000	0,00378	0,00000	0,00000	0,00434
	0,01000	0,01000	0,00535	0,01000	0,01000	0,00394
ortho-xylène	0,00000	0,00000	0,00995	0,00000	0,01690	0,00670
	0,01000	0,01000	0,01408	0,01000	0,01000	0,00388
toluène	0,00000	0,00000	0,78921	0,00000	0,14090	0,03415
	0,01000	0,01000	0,20052	0,01000	0,01000	0,01794

**ANNEXE V-2 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Strasbourg**

Composé	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)	F6 (%)	F7 (%)	F8 (%)
éthane	2,4	11,8	0,4	3,0	0,2	4,4	11,2	39,0
éthylène	1,8	11,3	0,1	4,9	0,6	10,9	36,0	2,1
propane	1,1	14,7	2,9	14,5	3,0	0,0	8,3	18,1
propène	0,6	1,9	0,6	6,6	1,1	4,2	9,3	1,7
acétylène	0,6	5,5	0,1	1,9	1,0	7,0	9,1	3,9
isobutane	0,6	6,4	18,1	20,7	1,0	1,1	0,1	5,3
n-butane	1,3	11,0	27,1	6,3	1,9	2,6	1,2	10,4
trans-2-butène	0,0	0,0	5,0	1,2	0,4	0,5	0,1	1,1
1-butène	0,1	0,3	3,5	1,2	0,4	0,8	1,4	0,5
cis-2-butène	0,1	0,0	3,7	1,8	0,3	0,5	0,0	0,4
isopentane	0,8	9,1	22,3	3,4	1,3	6,2	1,7	3,2
n-pentane	0,4	7,7	5,3	0,8	0,4	1,7	1,9	1,5
1,3-butadiène	0,1	0,0	0,0	12,0	0,1	0,9	1,1	0,0
trans-2-pentène	0,0	0,0	3,5	0,3	0,3	1,0	0,2	0,0
1-pentène	0,0	0,2	1,1	0,1	0,0	0,5	0,3	0,1
cis-2-pentène	0,0	0,1	1,8	0,1	0,1	0,6	0,2	0,0
isoprène	0,0	0,0	0,1	0,1	0,1	0,3	0,5	0,0
1-hexène	0,0	0,1	0,3	0,1	0,1	0,4	0,2	0,2
n-hexane	0,1	3,3	1,2	0,5	0,0	1,9	0,7	0,5
benzène	0,5	5,8	0,2	1,5	0,1	5,7	9,3	6,4
isooctane	0,2	1,0	0,3	0,7	0,8	3,6	0,0	0,6
n-heptane	0,2	3,2	0,1	0,7	0,4	1,8	0,0	0,0
toluène	85,6	1,3	1,3	5,8	8,6	4,8	2,0	1,3
n-octane	0,1	1,3	0,0	0,3	0,2	0,7	0,1	0,2
éthylbenzène	0,5	1,0	0,1	1,5	8,1	5,9	0,9	0,6
m + p-xylènes	1,6	1,6	0,5	4,6	32,5	20,6	1,5	1,4
o-xylène	0,5	0,8	0,1	2,5	9,7	7,5	0,5	0,9
1,3,5-triméthylbenzène	0,1	0,0	0,1	0,5	5,7	1,0	0,3	0,0
1,2,4-triméthylbenzène	0,5	0,1	0,2	1,4	16,6	2,4	0,7	0,5
1,2,3-triméthylbenzène	0,3	0,6	0,1	1,0	5,1	0,4	1,2	0,1

**ANNEXE V-2 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Strasbourg (suite)**



**ANNEXE V-2 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Strasbourg (suite)**

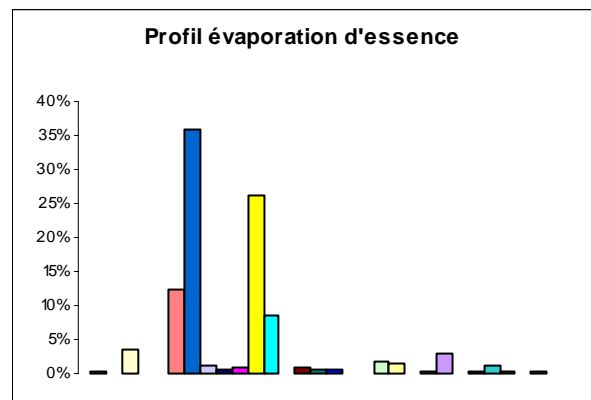
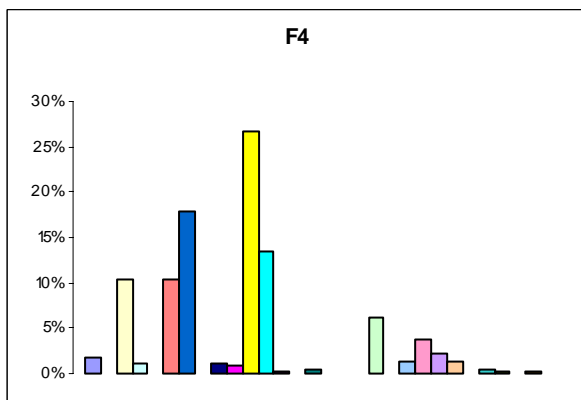
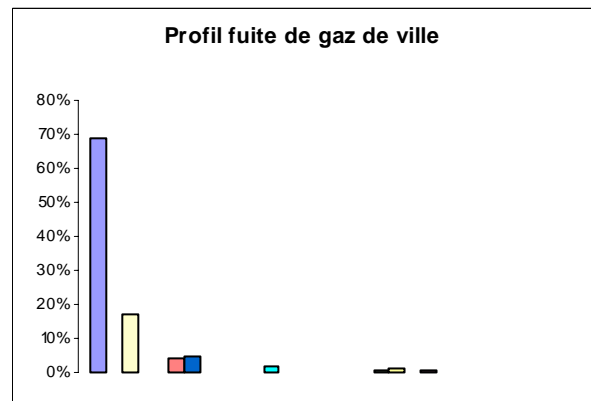
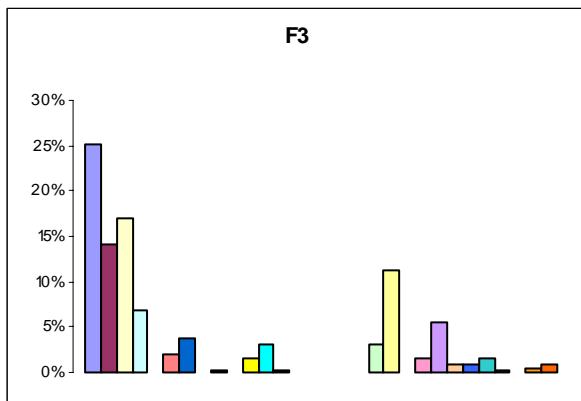
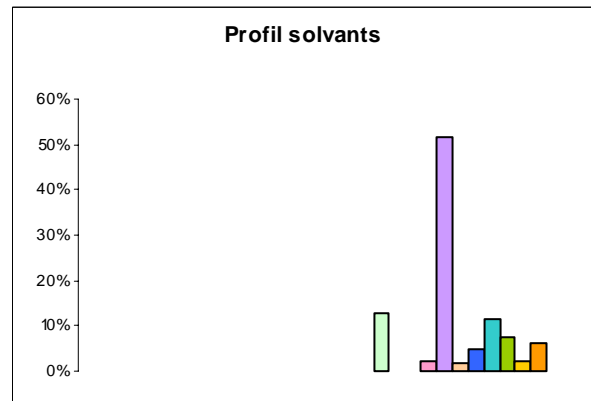
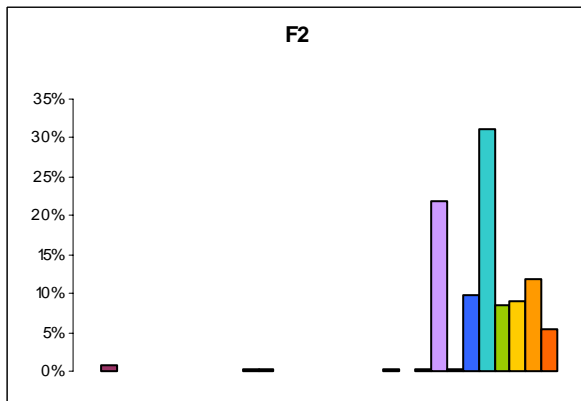
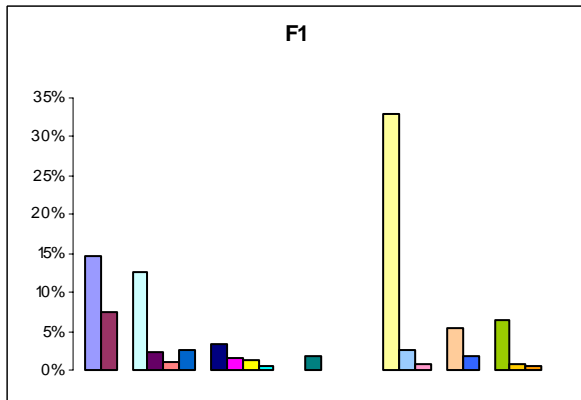
**ANNEXE V-2 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Strasbourg (suite)**

■ éthane	■ éthylène
■ propane	■ propène
■ acétylène	■ isobutane
■ n-butane	■ trans-2-butène
■ 1-butène	■ cis-2-butène
■ isopentane	■ n-pentane
■ 1,3-butadiène	■ trans-2-pentène
■ 1-pentène	■ cis-2-pentène
■ isoprène	■ 1-hexène
■ n-hexane	■ benzène
■ isooctane	■ n-heptane
■ toluène	■ n-octane
■ éthylbenzène	■ m + p-xylènes
■ o-xylène	■ 1,3,5-triméthylbenzène
■ 1,2,4-triméthylbenzène	■ 1,2,3-triméthylbenzène

**ANNEXE V-3 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival de Strasbourg**

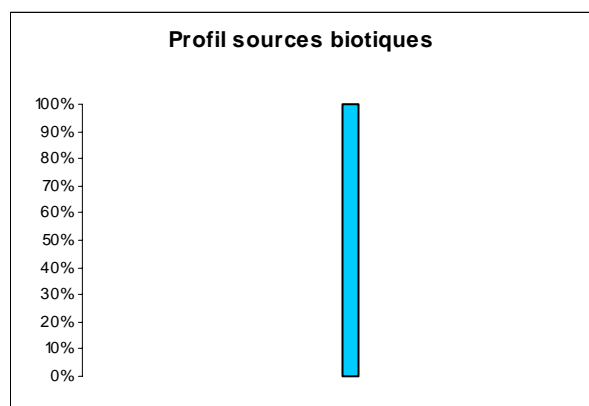
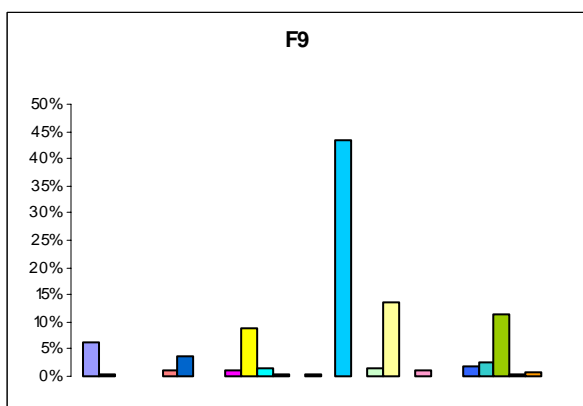
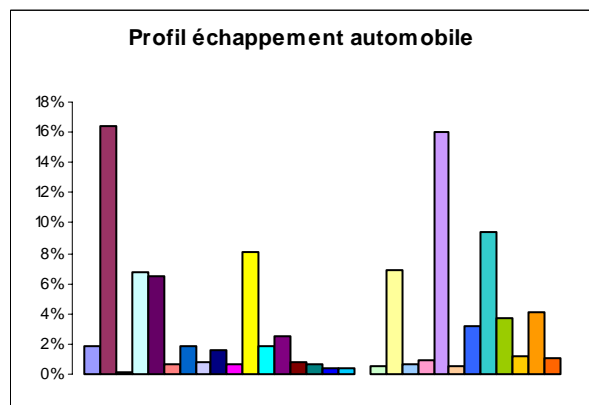
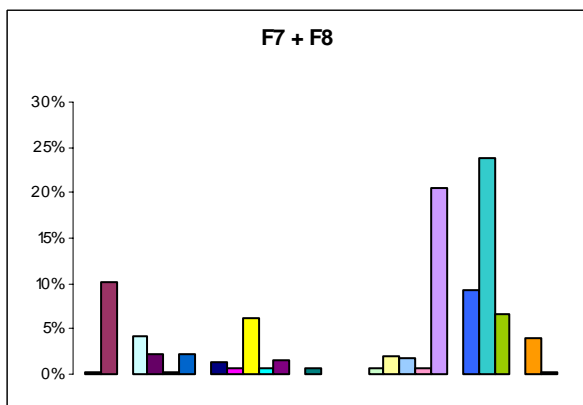
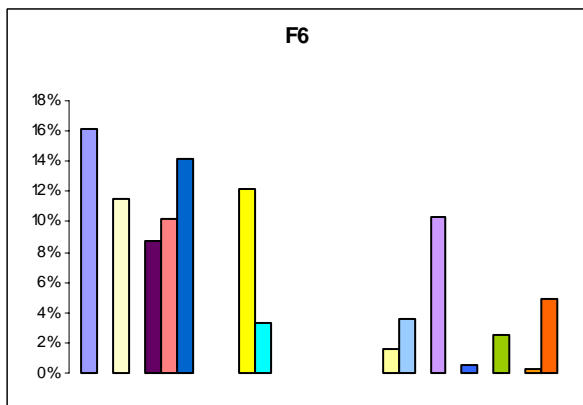
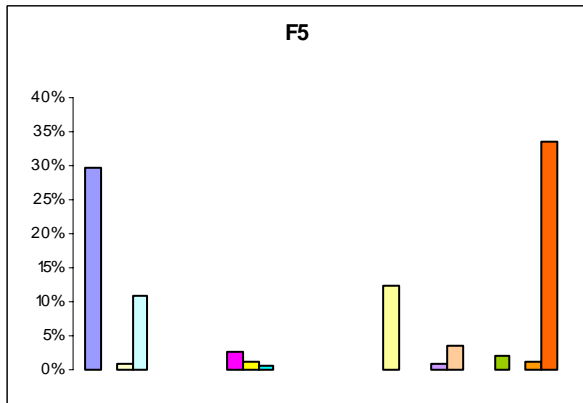
Composé	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)	F6 (%)	F7 (%)	F8 (%)	F9 (%)
éthane	14,6	0,0	25,1	1,7	29,7	16,2	0,0	0,4	6,2
éthylène	7,4	0,7	14,2	0,0	0,0	0,0	0,6	35,4	0,3
propane	0,0	0,1	17,1	10,3	0,8	11,5	0,0	0,0	0,1
propène	12,6	0,0	6,8	1,1	10,9	0,0	0,0	15,4	0,1
acétylène	2,3	0,0	0,0	0,0	0,0	8,7	0,0	8,4	0,0
isobutane	1,0	0,1	2,0	10,3	0,0	10,2	0,1	0,8	0,9
n-butane	2,5	0,1	3,7	17,9	0,0	14,2	3,0	0,1	3,7
trans-2-butène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-butène	3,3	0,0	0,3	1,2	0,0	0,0	0,3	3,9	0,0
cis-2-butène	1,4	0,1	0,0	0,9	2,8	0,0	0,6	1,3	1,0
isopentane	1,2	0,2	1,5	26,7	1,3	12,2	6,7	5,2	8,7
n-pentane	0,4	0,3	3,1	13,5	0,5	3,3	1,0	0,1	1,6
1,3-butadiène	0,0	0,0	0,2	0,2	0,1	0,0	0,0	5,8	0,5
trans-2-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-pentène	1,8	0,0	0,0	0,5	0,0	0,0	0,6	0,4	0,2
cis-2-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
isoprène	0,1	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,3	43,5
n-hexane	0,0	0,1	3,1	6,2	0,0	0,0	0,0	2,7	1,3
benzène	33,1	0,3	11,2	0,0	12,2	1,6	0,0	7,3	13,7
isooctane	2,7	0,0	0,0	1,3	0,0	3,5	2,4	0,0	0,0
n-heptane	0,8	0,3	1,5	3,7	0,0	0,1	0,9	0,0	1,1
toluène	0,0	21,8	5,5	2,2	0,8	10,3	28,0	0,1	0,1
n-octane	5,3	0,2	1,0	1,3	3,6	0,0	0,0	0,0	0,0
éthylbenzène	1,9	9,7	1,0	0,0	0,0	0,5	11,1	4,0	2,0
m + p-xylènes	0,1	31,2	1,5	0,5	0,1	0,0	29,8	7,9	2,4
o-xylène	6,5	8,4	0,2	0,2	2,1	2,5	9,0	0,0	11,2
1,3,5-triméthylbenzène	0,8	9,1	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,3	0,5
1,2,4-triméthylbenzène	0,4	11,9	0,4	0,1	1,2	0,3	5,5	0,1	0,6
1,2,3-triméthylbenzène	0,0	5,3	0,8	0,0	33,6	4,8	0,2	0,1	0,2

**ANNEXE V-3 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival de Strasbourg (suite)**





**ANNEXE V-3 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival de Strasbourg (suite)**



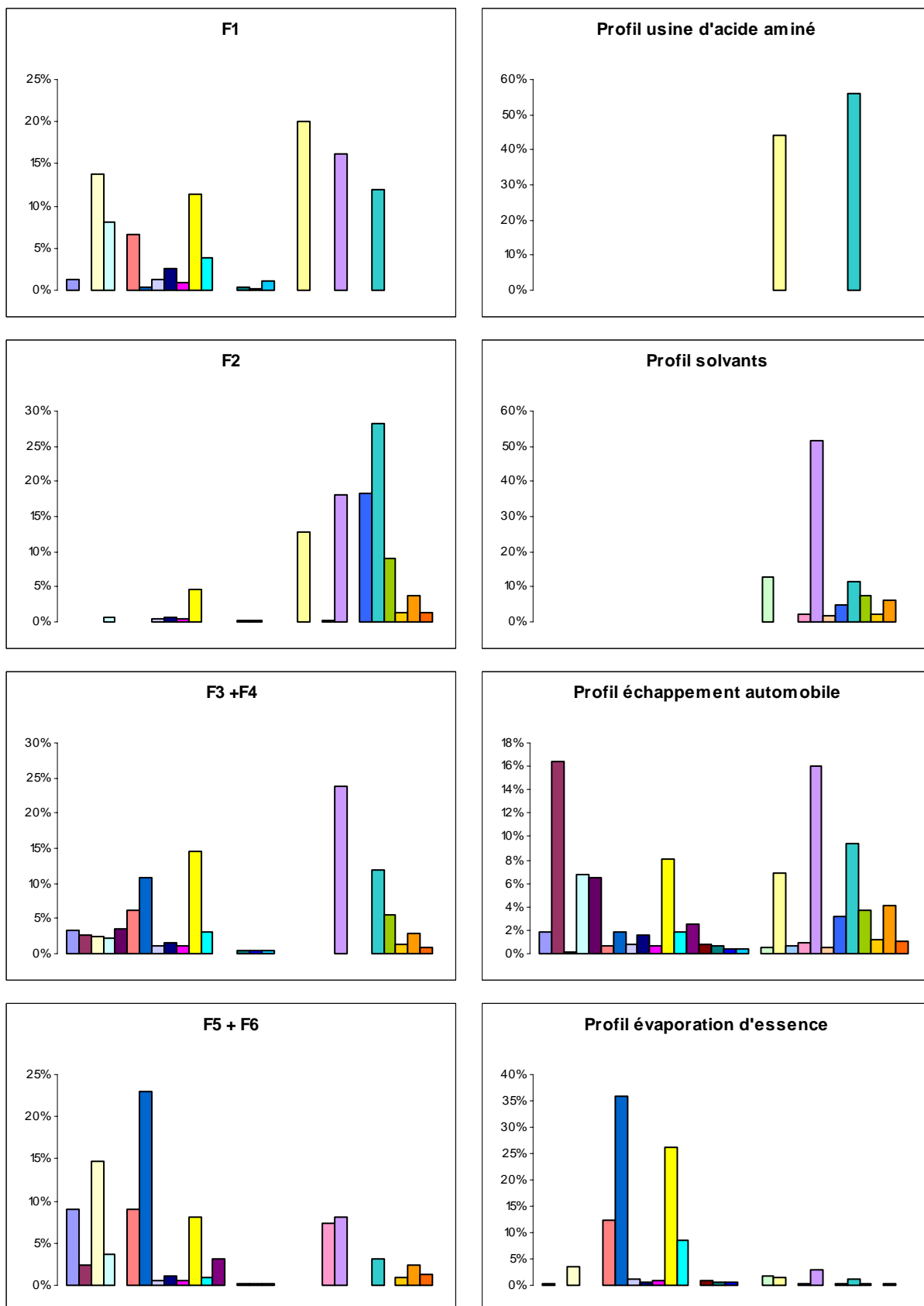
**ANNEXE V-3 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival de Strasbourg (suite)**

■ éthane	■ éthylène
■ propane	■ propène
■ acétylène	■ isobutane
■ n-butane	■ trans-2-butène
■ 1-butène	■ cis-2-butène
■ isopentane	■ n-pentane
■ 1,3-butadiène	■ trans-2-pentène
■ 1-pentène	■ cis-2-pentène
■ isoprène	■ 1-hexène
■ n-hexane	■ benzène
■ isooctane	■ n-heptane
■ toluène	■ n-octane
■ éthylbenzène	■ m + p-xylènes
■ o-xylène	■ 1,3,5-triméthylbenzène
■ 1,2,4-triméthylbenzène	■ 1,2,3-triméthylbenzène

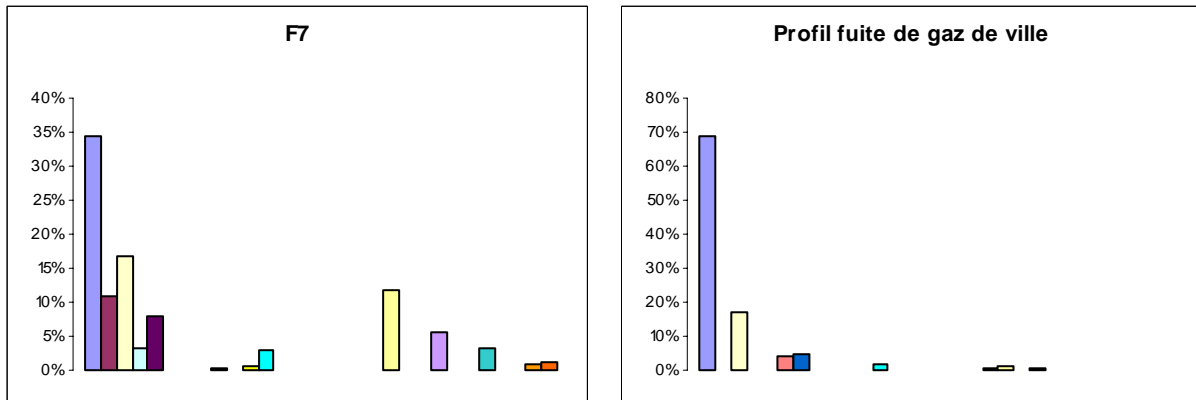
**ANNEXE V-4 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Marseille**

Composé	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)	F6 (%)	F7 (%)
éthane	1,3	0,0	7,9	0,0	9,1	34,3	8,8
éthylène	0,1	0,0	2,0	3,3	0,0	10,9	7,6
propane	13,8	0,0	0,0	4,2	16,7	16,7	10,7
propène	8,1	0,6	0,0	3,7	0,0	3,2	11,6
acétylène	0,0	0,0	0,0	6,3	0,1	8,0	0,0
isobutane	6,6	0,0	4,2	7,4	10,3	0,1	6,1
n-butane	0,4	0,0	7,8	13,0	22,4	0,0	24,0
trans-2-butène	1,2	0,4	0,7	1,5	0,1	0,0	1,4
1-butène	2,6	0,6	0,8	1,9	0,3	0,2	2,7
cis-2-butène	0,9	0,3	0,6	1,3	0,3	0,0	1,2
isopentane	11,3	4,5	9,1	18,6	5,7	0,6	13,3
n-pentane	3,8	0,0	0,0	5,4	1,4	3,1	0,0
1,3-butadiène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,6	0,1	8,7
trans-2-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
1-pentène	0,3	0,2	0,3	0,4	0,1	0,1	0,5
cis-2-pentène	0,2	0,2	0,3	0,5	0,0	0,0	0,5
isoprène	1,1	0,0	0,9	0,0	0,0	0,0	0,4
1-hexène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n-hexane	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
benzène	20,0	12,7	0,0	0,0	0,0	11,7	0,0
isooctane	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n-heptane	0,0	0,2	0,0	0,0	10,8	0,0	0,3
toluène	16,1	18,2	29,4	19,8	11,9	5,7	0,0
n-octane	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
éthylbenzène	0,0	18,2	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1
m + p-xylènes	11,9	28,2	17,8	7,5	4,5	3,3	0,1
o-xylène	0,0	9,0	8,3	3,4	0,0	0,0	0,0
1,3,5-triméthylbenzène	0,0	1,4	2,2	0,6	1,1	0,1	0,4
1,2,4-triméthylbenzène	0,0	3,8	5,6	1,0	3,4	0,8	0,1
1,2,3-triméthylbenzène	0,0	1,4	1,9	0,0	1,4	1,0	1,3

### ANNEXE V-4 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Marseille (suite)



**ANNEXE V-4 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données hivernal de Marseille (suite)**

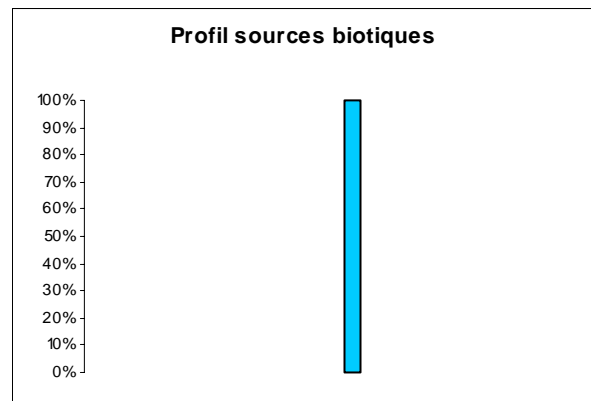
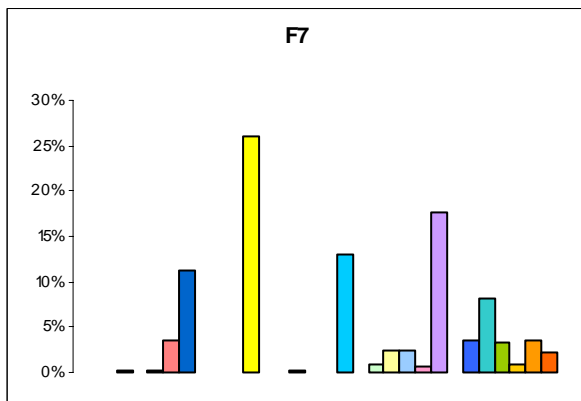
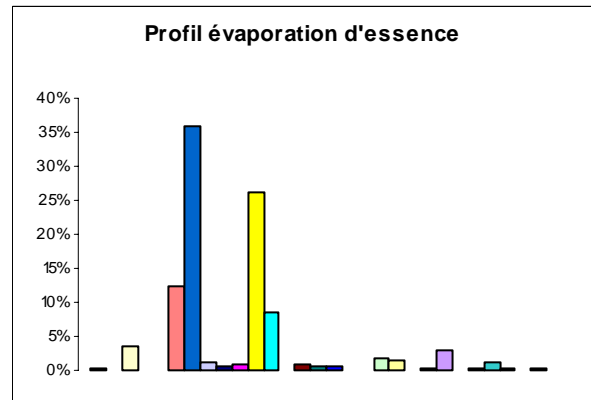
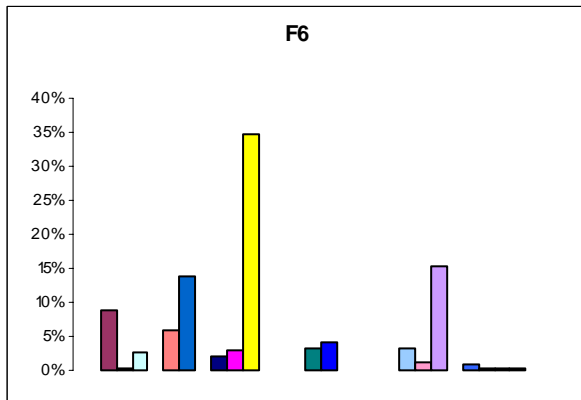
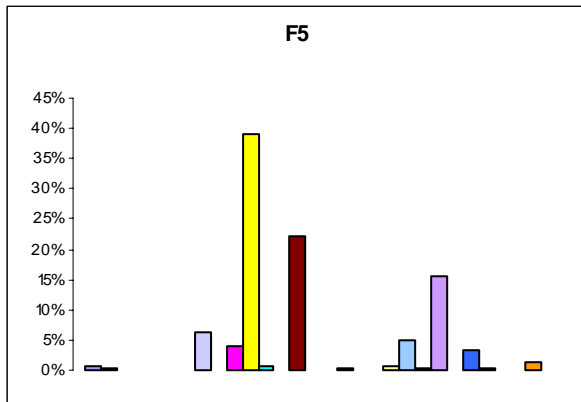


■ éthane	■ éthylène
■ propane	■ propène
■ acétylène	■ isobutane
■ n-butane	■ trans-2-butène
■ 1-butène	■ cis-2-butène
■ isopentane	■ n-pentane
■ 1,3-butadiène	■ trans-2-pentène
■ 1-pentène	■ cis-2-pentène
■ isoprène	■ 1-hexène
■ n-hexane	■ benzène
■ isooctane	■ n-heptane
■ toluène	■ n-octane
■ éthylbenzène	■ m + p-xylènes
■ o-xylène	■ 1,3,5-triméthylbenzène
■ 1,2,4-triméthylbenzène	■ 1,2,3-triméthylbenzène

**ANNEXE V-5 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival de Marseille**

Composé	F1 (%)	F2 (%)	F3 (%)	F4 (%)	F5 (%)	F6 (%)	F7 (%)	F8 (%)
éthane	1,0	10,4	0,0	30,6	0,8	0,0	0,0	0,0
éthylène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,4	8,7	0,0	11,1
propane	0,1	0,0	0,4	23,2	0,1	0,3	0,3	0,4
propène	0,0	0,7	1,6	0,0	0,0	2,7	0,0	4,5
acétylène	8,9	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,1	6,2
isobutane	0,0	0,0	0,0	10,1	0,0	5,8	3,5	2,0
n-butane	0,0	0,0	3,1	21,3	0,0	13,7	11,4	5,3
trans-2-butène	0,0	0,0	0,9	0,0	6,2	0,0	0,0	0,1
1-butène	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	2,0	0,0	1,3
cis-2-butène	0,0	0,0	0,0	0,1	3,9	2,8	0,0	0,0
isopentane	13,0	9,8	17,7	1,9	39,0	34,6	26,1	12,2
n-pentane	13,2	0,0	11,4	0,0	0,6	0,0	0,0	0,0
1,3-butadiène	1,6	0,0	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0
trans-2-pentène	0,0	0,0	0,0	0,0	22,1	0,0	0,1	0,0
1-pentène	0,7	0,6	0,0	0,0	0,0	3,4	0,1	0,0
cis-2-pentène	1,4	0,0	0,0	0,0	0,0	4,3	0,0	0,0
isoprène	0,1	0,1	0,0	0,0	0,2	0,0	13,1	0,0
1-hexène	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
n-hexane	0,0	0,9	3,8	2,3	0,0	0,0	0,8	1,5
benzène	2,4	4,1	4,6	2,0	0,6	0,1	2,3	5,2
isooctane	3,1	1,1	1,2	0,0	4,9	3,3	2,4	2,0
n-heptane	0,7	0,7	1,0	0,9	0,2	1,2	0,7	0,8
toluène	26,2	25,5	20,6	2,5	15,6	15,2	17,6	18,5
n-octane	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
éthylbenzène	5,3	7,0	4,9	0,1	3,2	0,9	3,4	4,9
m + p-xylènes	11,4	21,7	16,4	1,7	0,3	0,2	8,1	14,1
o-xylène	3,9	7,0	5,7	0,1	0,1	0,4	3,2	4,9
1,3,5-triméthylbenzène	1,5	1,9	1,5	0,2	0,1	0,2	0,8	1,2
1,2,4-triméthylbenzène	4,6	5,6	4,0	1,2	1,4	0,1	3,6	3,0
1,2,3-triméthylbenzène	1,0	2,2	1,2	1,7	0,0	0,0	2,3	0,8



**ANNEXE V-5 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival de Marseille (suite)**



**ANNEXE V-5 : Tableau des valeurs et histogrammes représentant les profils modélisés par le PMF pour le jeu de données estival de Marseille (suite)**

■ éthane	■ éthylène
■ propane	■ propène
■ acétylène	■ isobutane
■ n-butane	■ trans-2-butène
■ 1-butène	■ cis-2-butène
■ isopentane	■ n-pentane
■ 1,3-butadiène	■ trans-2-pentène
■ 1-pentène	■ cis-2-pentène
■ isoprène	■ 1-hexène
■ n-hexane	■ benzène
■ isooctane	■ n-heptane
■ toluène	■ n-octane
■ éthylbenzène	■ m + p-xylènes
■ o-xylène	■ 1,3,5-triméthylbenzène
■ 1,2,4-triméthylbenzène	■ 1,2,3-triméthylbenzène

**ANNEXE V-6 : Full abstract de la conférence Air pollution 2006****Source apportionment of VOC in 3 French sites by CMB and PMF models and critical analysis**

F. Troussier, N. Locoge & J.C. Galloo

*LCSQA-Department Chemistry and Environment, Ecole des Mines de Douai, France*

**Abstract**

Hourly concentrations of 31 ambient volatile organic compounds (VOC) were analysed between 2001 and 2003 at three sites located close to three large French cities, in order to calculate contributions of each VOC source. Winter and summer VOC datasets were analysed using chemical mass balance (CMB) and positive matrix factorisation (PMF). For each site, some common sources (vehicle exhaust, gasoline evaporation, leaks of gas, biogenic and domestic heating) were found. Whatever the site of measurement, the automobile exhaust source is most important (35.4 to 61.4% of the total contributions according to the season and the site) in terms of contribution of source. First PMF and CMB results are quite different because PMF finds factor relating to distant sources. New CMB modelling using distant sources profile were made and so CMB and PMF exhibit nearly identical solutions.

*Keywords: volatile organic compound, urban-periurban-rural sites, data analysis, source apportionment, receptor modelling*

**1. Introduction**

The volatile organic compounds (VOC) are important trace species emitted into the atmosphere from anthropogenic and biogenic sources [1], which can influence its chemistry in many ways [2].

In France, VOC measurements are carried out by air quality monitoring networks. Continuous hourly measurements of 31 VOC from C2 to C9 have been performed since 2001 in three regional networks (Marseille, Strasbourg and Grenoble) and so a big VOC concentration database is now available. Each site presents a specific typology: urban site for Marseille, periurban site for Strasbourg and rural site under industrial influence for Grenoble. The sources likely to influence the ambient concentrations of VOC on each site were systematically indexed and three databases were made up starting from the VOC concentrations data.

In recent years, many studies have been conducted on VOC ambient [3, 4, 5, 6, 7]. In the same way, many studies explain CMB [8, 9, 10] or PMF [11, 12] results on VOC datasets. However, among these studies a restricted number relates to a comparison between PMF and

CMB results [3, 13]. According to our exceptional dataset (more than 1.200.000 data), source **ANNEXE V-6 : Full abstract de la conférence Air pollution 2006 (suite)**

apportionment was performed and receptor models were applied to VOC data divided into seasonal periods (summer and winter).

So, in the present study, the objectives are :

- to use receptor models to calculate relative contributions of each source at the three sites
- to compare PMF and CMB results
- to optimise CMB modelling according to PMF results

## **2. Field studies and sampling sites**

We systematically listed the whole of the VOC sources likely to influence the three receptor sites located near 3 large French cities. This localization is necessary. Indeed, without a good knowledge of the sources likely to influence the ambient concentrations, it will be impossible to insert good profiles sources in the CMB and to explain the results of the different modelling especially for PMF modelling.

### **2.1. Marseille Site (43°16' N, 5°23' E)**

For this site, the VOC measurement is led at the Prado station which also corresponds to the central station of Marseille air quality monitoring network (AIRMARAIX) located in the southern half of the city on one of the busiest arteries (27,000 vehicles/day) of Marseille. It is an urban station. In a radius of 1 km around the measurement site, there are seven laundries, four little printing works or painting companies and more than twenty garages or petrol stations. In addition to the specific sources of emission which have just been located, the sources of emission likely to influence the site measurement are the automobile traffic of the Prado avenue, the adjacent streets and one partly underground highway (A50). Lastly, a chemical factory specialized in the manufacture of an amino acid (approximately 10 km in the east of the site, 358 t.y<sup>-1</sup> of VOC) has been located.

### **2.2. Strasbourg Site (48°36' N, 7°42' E)**

For Strasbourg, the VOC measurement is led on the Strasbourg central station of air quality monitoring network (ASPA). This sampling site is in Schiltigheim, town of approximately 31,000 inhabitants situated next to Strasbourg. It is a periurban site. The presence in the vicinity (approximately 50 meters) of the receptor site of a small gasoline depot is able to influence VOC concentrations. Taking into account the localization of the site, only a few

## ANNEXE V-6 : Full abstract de la conférence Air pollution 2006 (suite)

local sources can be at the origin of ambient VOC concentrations. Consequently, some industrial sites relatively strong VOC emitters (refinery, production of elastomers, printing works) but quite far away from the receptor site (more than 2 kilometers) are able to influence the measured concentrations.

### **2.3. Grenoble Site (45°06' N, 5°43' E)**

For the zone covered by the Grenoble network (ASCOPARG), the VOC measurement is led on a rural station under industrial influence: the Champagnier station. The sampling site can be described as slightly influenced. Indeed, it does not have activities recognized like strongly emitting of VOC (laundry, garage, petrol station,) except the relatively limited automobile traffic (proximity of a secondary road). Consequently, the station could mainly be subjected to the action of a near factory site which mainly produces polychloroprene rubber. The site could also be influenced by the emissions of more distant industries such as the chemical pole of Jarrie (production of synthetic gems and basic chemicals) or the emissions of Pont de Claix industries (manufacture of chlorinated compounds, inks production and printing works).

### **3. Receptor models**

For this study, we have used the Chemical Mass Balance (CMB) [14, 15, 16] and Positive Matrix Factorization (PMF) [17, 18].

CMB predicts the contribution of different sources to measured receptor concentrations using an inverse variance weighted least-squares linear regression. Mathematically the system is written:

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^p F_{ij} \cdot S_{jk} \quad i = 1, \dots, m; \quad k = 1, \dots, n \quad (1)$$

where  $C_{ik}$  is the concentration of compound  $i$  for the  $k$  observation,  $F_{ij}$  is mass fraction of compound  $i$  from source  $j$  (weighting percentage),  $S_{jk}$  is the contribution of source  $j$  for the  $k$  observation ( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ).

In contrast to other receptor models (PMF and UNMIX for example), which extract source compositions from the data, CMB requires the user supply source profiles. Also in contrast to the other models, CMB is applied separately to each observation, rather than operating on the data set as a whole. Assumptions made in using CMB and more details on mathematical

## ANNEXE V-6 : Full abstract de la conférence Air pollution 2006 (suite)

resolutions have been discussed elsewhere [14]. CMB is largely used for environmental data and generally produce good results for VOC data [13, 19].

PMF is a multivariate receptor model, which analyze a data series of  $n$  observations simultaneously in an attempt to determine the number of sources,  $p$ ; their chemical composition,  $F_{ij}$ ; their contributions to each observation  $S_{jk}$  and the residual error,  $\varepsilon_{ik}$  such that:

$$C_{ik} = \sum_{j=1}^p F_{ij} \cdot S_{jk} + \varepsilon_{ik} \quad i = 1, \dots, m; \quad k = 1, \dots, n \quad (2)$$

The resolution of the equation is done by minimization of  $Q$ .

$$Q = \sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^n \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{\sigma_{ij}} \right)^2 \quad (3)$$

where  $\sigma_{ik}$  is the variation of the data point.

In PMF, the user chooses the number of factors  $p$ . Two parameters can help to choose between different sources numbers in order to obtain the optimal number of sources :

- ❶ IM : "the maximum individual column mean"
- ❷ IS : "the maximum individual column standard deviation"

More details are given by Lee et al. [20].

### **4. Results**

For this study, the dataset of each site has been divided into summer (June-August) and winter (December-February) periods.

#### **4.1. CMB results**

For CMB modelling, the whole of the profiles relating to the VOC sources highlighted during the sources indexing (see section 2) were tested. First modelling will be done with the whole of the sources profiles likely to influence the concentrations on the receptor sites. Then, this modelling is repeated by removing the profiles of the sources giving negative contributions or standards errors larger than the contribution value [8]. Indeed, although present on the study area, some sources cannot contribute significantly to the ambient concentrations. For the sources which influence the receptor site, denominations are given in table 1.

**ANNEXE V-6 : Full abstract de la conférence Air pollution 2006 (suite)**

Whatever the season and the site, very few sources seem able to influence ambient concentrations (table 2). There are 5 common sources (vehicle exhaust, gasoline evaporation, leaks of gas, biogenic and domestic heating) to which we must add:

- rubber factory source for Grenoble
- printing works and solvent sources for Strasbourg
- printing works, solvent use and amino-acid factory sources for Marseille

Whatever the site of measurement, the automobile exhaust source contribution is most important (35.4 to 61.4% of the total contributions according to the season and the site). Despite the fact that Marseille is the most urban site, the share of the vehicle exhaust source is the weakest of the three sites. Consequently, relative percentage of vehicle exhaust source depends not only on urban traffic intensity but also on the number and the intensity of the other sources and we must be careful not to give hasty conclusions.

Table 1: Summary of the sources influencing the three receptor sites

Name	Description
EXHAUST	Traffic exhaust
EVAP	Gasoline evaporation
LEAK	Leak of gas
BIOGENIQUE	Biogenic sources
HEATING	Domestic heating
SOLVENT	Solvent use
PRINTING	Printing works
RUBBER	Rubber factory
AA FACTORY	Amino acid factory

## ANNEXE V-6 : Full abstract de la conférence Air pollution 2006 (suite)

Table 2: Relative contribution of the different sources on the three receptor sites according to the season

Source	Marseille		Strasbourg		Grenoble	
	summer (%)	winter (%)	summer (%)	winter (%)	summer (%)	winter (%)
EXHAUST	35.4	41.1	46.0	53.8	58.9	61.4
EVAP	25.6	21.3	22.2	18.6	16.4	9.5
LEAK	9.2	14.6	16.6	18.7	15.9	17.4
BIOGENIQUE	0.7	-	0.8	-	2.4	-
HEATING	-	0.3	-	3.3	-	9.5
SOLVENT	20.0	9.3	13.1	5.2	-	-
PRINTING	2.1	3.8	1.4	0.5	-	-
RUBBER	-	-	-	-	6.4	2.1
AA FACTORY	6.9	9.6	-	-	-	-

On each sampling site, the gasoline evaporation source is overall the second more important source. Thus, the automobile traffic through the evaporation and exhaust sources is very mainly responsible for the measured VOC concentrations (between 61 and 75.3% of the total contents). This result is in agreement with other CMB results obtained elsewhere [9, 21]. In addition, the contribution of gasoline evaporation source is stronger in summer when the higher temperature allows a stronger hydrocarbons evaporation. In agreement with the urban location, the lowest latitude and the increased sunlight of the Marseille site, the contribution of the source gasoline evaporation is the strongest compared to the other sites. Besides, the clear difference between the percentages of this same contribution for the site of Strasbourg (22.2% the summer and 18.6% the winter) and Grenoble (16.4% the summer and 9.5% the winter) can be explained by the presence of a fuel depot near the Strasbourg site.

For the three receptor sites, the leak of gas source is one of the major sources. However, bibliography shows that the share of this source, in the case of urban studies, is not negligible [9, 22, 23]. Taking into account the life times of the two major compounds of the profile of this source ( $\tau(\text{ethane})= 23$  days and  $\tau(\text{propane})= 5$  days), it is sometimes difficult to distinguish the share taken by the contribution of old air masses brought back by air transport towards the sampling site. Thus, Hellén et al. [10, 24] integrates the concept of "remote sources" in her work with a profile mainly associated with alkanes (20 to 24% in mass for ethane and 15 to 18% for propane depending on the season).

## **ANNEXE V-6 : Full abstract de la conférence Air pollution 2006 (suite)**

Biogenic source appears only during the summer period when sunlight and temperature are higher [25]. The results show particularly an important percentage (2.4%) for this source for Grenoble site mainly due to forests in the vicinity.

Generally domestic heating source misses for studies using CMB. In our case, among the four profiles tested, only the profile resulting from GENEMIS database could give satisfactory results. Considering the exclusively winter character of this source, the contribution of the source "domestic heating" is quantifiable only during this season. On Grenoble site, taking into account the lower urban density (limitation of the number of sources influencing the site) and the average winter temperature very low (between 0 and 2°C), the domestic heating source have one of the strongest contributions.

Solvent use source could be quantified only on Marseille and Strasbourg sites. Indeed, the site of Grenoble is distant from any activity being able to use solvents.

The three other sources which were listed are of industrial origins. Their contributions can present an important percentage (up to 9.6%) and a seasonal variation.

### **4.2. PMF results and discussion**

PMF modelling were made initially on the Grenoble data. The optimal numbers of sources  $p$  were chosen according to the two parameters described in section 3. Best results were obtained with 7 factors for winter and summer dataset. In order to compare PMF and CMB results, factors modelling exhaust due to diesel and gasoline were combined in one profile (figure 1).

The results of figure 1 show a clear difference (about 30%) for the percentage of the exhaust source contribution calculated by the 2 models. For the other sources, contribution are similar taking into account uncertainties (standard deviation of calculated contribution). However it seems, for winter modelling, that the PMF over-estimates the contribution of the gasoline evaporation source (same contribution winter and summer) and under-estimates the contribution of the leak of gas source. In addition, an unknown source (about 20% of total contribution) was found by PMF for summer and winter dataset.



## ANNEXE V-6 : Full abstract de la conférence Air pollution 2006 (suite)

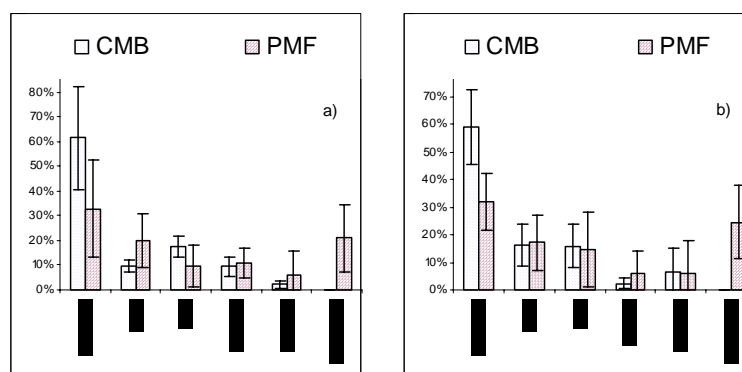


Figure 1: Comparison between CMB and PMF results for Grenoble data. a) winter period. b) summer period.

To complete this work, we have tried to identify the unknown source. The latter is principally composed of alkanes (ethane 34.1%; butane 15.5%). In recent articles, Héllen et al. [24] and Gouw et al. [26] describe distant sources emissions which during their transport are oxidised remaining thus the less reactive species such as alkanes. Consequently, our unknown source could be a distant source. Starting from the Grenoble dataset, we tried to find observations made in high wind conditions, at night and preferably at week ends. Thus, the influence of the local sources (especially traffic exhaust) will be minimized, and we will be able to reach an approximation of the concentrations profile due to the distant sources (extreme conditions VOC profile). Figure 2 shows the comparison between PMF unknown factor and extreme conditions VOC profile for Grenoble summer data. The two profiles are nearly identical and it seems that PMF was able to distinguish the distant sources in the ambient concentrations.

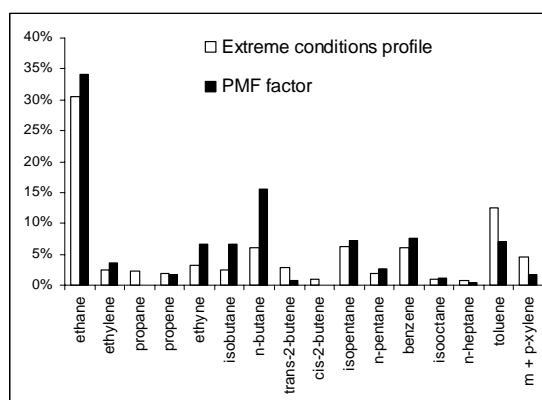


Figure 2: Comparison between PMF unknown factor and extreme conditions VOC profile for Grenoble site and summer data.

**ANNEXE V-6 : Full abstract de la conférence Air pollution 2006 (suite)****4.3. New CMB modelling**

Considering the previously results, we made new CMB modelling on Grenoble summer dataset with the profile (created above) corresponding to distant sources. Thus, the whole of the sources influencing the site of Grenoble the summer will be (this time) entered in CMB model. The results show an average contribution of about 40% for exhaust sources and 20% for distant sources. For the other sources relative contributions are globally unchanged. Finally, CMB and PMF exhibit, now, nearly identical solutions. Thus, CMB users finding strong contribution for the exhaust source (without using profiles relating to the remote sources) must pay attention. Indeed exhaust source contribution can be over-estimated. Future tests on the Strasbourg and Marseille data will be carried out in order to know the global influence of the distant sources.

**5. Conclusions**

Hourly concentrations data of 31 VOC measured on three sites located close to three large French cities were analysed using chemical mass balance (CMB) and positive matrix factorisation (PMF). For each site, five common sources (vehicle exhaust, gasoline evaporation, leaks of gas, biogenic and domestic heating) were found. Whatever the site, the automobile exhaust source is most important (35.4 to 61.4% of the total contributions according to the season and the site) in terms of contribution of source. An increase of evaporative source contribution (gasoline evaporation and solvent use) was observed during the passage from the winter months to the summer ones. Two sources appear only during one season: the biogenic source presents a quantifiable share only during the summer months when sunlight and temperature are higher and the heating source is lost during the passage from the winter months to the summer ones. The latter has a strong contribution on Grenoble site taking into account the low number of sources influencing the site and the very low average winter temperature. The industrial sources can have important percentage (up to 9.6%). First PMF and CMB results on Grenoble dataset are quite different because (i) PMF finds unknown factor which contribute to about 20% (ii) an important difference is observed for the exhaust source contribution. Study of bibliography can permit to conclude that the unknown source could be associated to a distant source. New CMB modelling on Grenoble summer dataset with the profile created with extreme conditions corresponding to distant

## ANNEXE V-6 : Full abstract de la conférence Air pollution 2006 (suite)

sources was made. So CMB and PMF nearly exhibit identical solutions and CMB users studying rural site must pay attention not to over-estimate contribution of exhaust sources.

### Acknowledgements

We wish to thank all the staff working in AIRMARAIX, ASPA and ASCOPARG networks for their VOC concentration data and the LCSQA, the ADEME and the MEDD for their financial support.

### References

- [1] Sawyer R. F., Harley R. A., Cadle S. H., Norbeck J. M., Slott R. & Bravo H. A., Mobile sources critical review: 1998 NARSTO assessment, *Atmospheric Environment*, **34**(12-14), pp. 2161-2181, 2000.
  - [2] Atkinson R. & Arey J, Atmospheric Degradation of Volatile Organic Compounds, *Chemical Reviews*, **103**(12), pp. 4605-4638, 2003.
  - [3] Latella A., Stani G., Cobelli L., Duane M., Junninen H., Astorga C. & Larsen B. R., Semicontinuous GC analysis and receptor modelling for source apportionment of ozone precursor hydrocarbons in Bresso, Milan, 2003, *Journal of Chromatography A*, **1071**(1-2), pp. 29-39, 2005.
  - [4] Lin T.-Y., Sree U., Tseng S.-H., Chiu K. H., Wu C.-H. & Lo J.-G., Volatile organic compound concentrations in ambient air of Kaohsiung petroleum refinery in Taiwan, *Atmospheric Environment*, **38**(25), pp. 4111-4122, 2004.
  - [5] Zhao W., Hopke P. K. & Karl T., Source identification of volatile organic compounds in Houston, Texas, *Environmental Science and Technology*, **38**, pp. 1338-1347, 2004.
  - [6] Hsieh C.-C. & Tsai J.-H., VOC concentration characteristics in Southern Taiwan, *Chemosphere*, **50**(4), pp. 545-556, 2003.
  - [7] Na K., Kim Y.P., Moon K., Moon I. & Fung K., Concentrations of volatile organic compounds in an industrial area of Korea, *Atmospheric Environment*, **35**(15), pp. 2747-2756, 2001.
  - [8] Fujita E.M., Watson J.G. & Chow J.C., Receptor model and emissions inventory source apportionments of nonmethane organic gases in California's San Joaquin valley and San Francisco bay area, *Atmospheric Environment*, **29**(21), pp. 3019-3035, 1995.
  - [9] Vega E., Mugica V., Carmona R. & Valencia E., Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using chemical mass balance receptor model, *Atmospheric Environment*, **34**(24), pp. 4121-4129, 2000.
  - [10] Hellen H., Hakola H. & Laurila T., Determination of source contributions of NMHCs in Helsinki (60°N, 25°E) using chemical mass balance and the Unmix multivariate receptor models, *Atmospheric Environment*, **37**(11), pp. 1413-1424, 2003.
  - [11] Jorquera H. & Rappenglück B., Receptor modelling of ambient VOC at Santiago, Chile, *Atmospheric Environment*, **38**(25), pp. 4243-4263, 2004.
  - [12] Buzcu B. & Fraser M. P., Source identification and apportionment of volatile organic compounds in Houston, TX, *Atmospheric Environment*, **40**(13), 2385-2400, 2006.
  - [13] Miller S.L., Anderson M.J., Daly E.P. & Milford J.B., Source apportionment of exposures to volatile organic compounds. I. Evaluation of receptor models using simulated exposure data, *Atmospheric Environment*, **36**(22), pp. 3629-3641, 2002.
  - [14] Watson J.G., Cooper J.A. & Huntzicker J.J., The effective variance weighting for least squares calculations applied to the mass balance receptor model, *Atmospheric Environment*, **18**(7), pp. 1347-1355, 1984.
  - [15] Watson J.G., Robinson N.F, Fujita E.M., Chow J.G., T.G., Lewis C. & Coulter T., *CMB8 Applications and validation protocol for PM<sub>2.5</sub> and VOCs*, Desert Research Institute Document N°1808.2D1, 1998.
- Watson J.G., Chow J.C., Fujita E.M., Review of volatile organic compound source apportionment by chemical mass balance, *Atmospheric Environment*, **35**(9), pp. 1567-1584, 2001.

**ANNEXE V-6 : Full abstract de la conférence Air pollution 2006 (suite)**

- [16] Paatero P. & Tapper U., Positive matrix factorization: a non-negative factor model with optimal utilization of error estimates of data values, *Environmetrics*, **5**, pp. 111-126, 1994.
- [17] Paatero P. & Hopke P. K., Discarding or downweighting high-noise variables in factor analytic models, *Analytica Chimica Acta*, **490**(1-2), pp. 277-289, 2003.
- [18] Vega E., Mugica V., Carmona R. & Valencia E., Hydrocarbon source apportionment in Mexico City using the chemical mass balance receptor model, *Atmospheric Environment*, **34**(24), pp. 4121-4129, 2000.
- [19] Lee E., Chan C.H. & Paatero P., Application of positive matrix factorization in Source apportionment of particulate pollutants in Hong Kong, *Atmospheric Environment*, **33**(19), pp. 3201-3212, 1999.
- [20] Srivastava A., Source apportionment of ambient VOCS in Mumbai city, *Atmospheric Environment*, **38**(39), pp. 6829-6843, 2004.
- [21] Badol C., Caractérisation des composés organiques volatils dans une atmosphère urbaine sous influence industrielle: de l'identification à la contribution des sources, *thesis*, Université des Sciences et Technologies de Lille, pp. 375, 2005.
- [22] 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**(3), 177-191, 2002.
- [23] Hellén H., Hakola H., Pirjola L., Laurila T. & Pystynen K.-H., Ambient Air Concentrations, Source Profiles, and Source Apportionment of 71 Different C2-C10 Volatile Organic Compounds in Urban and Residential Areas of Finland, *Environmental Science and Technology*, **40**(1), pp. 103-108, 2006.
- [24] Guenther A.B., Zimmerman P.R., Harley P.C., Monson R.K. & Fall R., Isoprene and monoterpene emission rate variability: Model evaluation and sensitivity analyses, *Journal of Geophysical Research*, **98**(D7), pp. 12 609-12 671, 1993.
- [25] Gouw J. A., Middlebrook A. M., Warneke C., Goldan P. D., Kuster W. C., Roberts J. M., Fehsenfeld F. C., Worsnop D. R., Canagaratna M. R., Pszenny A. A. P., Keene W. C., Marchewka M., Bertman S. B. & Bates T. S., Budget of organic carbon in a polluted atmosphere: Results from the New England Air Quality Study in 2002, *Journal of Geophysical Research D: Atmospheres*, **110**(16), pp. 1-22, 2005.

**ANNEXE VI-1 : Tableau récapitulatif des activités regroupées pour modéliser les sources définies au chapitre V**

Source modélisée	code SNAP	Description
échappement automobile	701	voitures particulières
	702	véhicules utilitaires légers
	703	poids lourds
	704	motocyclettes et motos
évaporation d'essence	505	distribution d'essence
	706	évaporation d'essence des véhicules
fuites de gaz	506	réseaux de distribution de gaz
utilisation de solvants	601	application de peinture
	602	dégraissage nettoyage à sec et électronique
	603	fabrication et mise en œuvre de produits chimiques
	604	Autres utilisations de solvants
chauffage/combustion	102	chauffage urbain
	201	commercial et institutionnel
	202	résidentiel
	203	agriculture, sylviculture et aquaculture
	301	chaudières, turbines çà gaz et moteurs fixes
	303	procédés énergétiques avec contact
divers industries	402	procédés de la sidérurgie et des houillères
	403	procédés de l'industrie des métaux non-ferreux
	405	procédés de l'industrie chimique organique
	406	autres procédés des industries
divers	504	distribution de combustibles liquides (hors essence)
	802	trafic ferroviaire
	806	engins spéciaux - agriculture
	808	engins spéciaux - sylviculture
	809	engins spéciaux - loisirs jardinage
	902	incinération des déchets
	909	crémation
	910	autres traitements des déchets
	1001	culture avec engrais
	1002	culture sans engrais
	1006	utilisation de pesticides

## RESUME

En France, la mesure des 31 COV de la directive 2002/3/CE est effectuée par les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Pour les sites de Marseille, Paris, Grenoble et Strasbourg, la mesure horaire en continu de ces composés est accomplie depuis 2001. Ces travaux présentent l'adaptation de la chaîne et des conditions analytiques à la mesure de 17 COV chlorés toxiques supplémentaires. Les différences et les similitudes des quatre sites de mesure ont été ensuite analysées au travers de l'étude des évolutions temporelles et spatiales des concentrations ambiantes. Les résultats montrent que le site de Marseille présente des teneurs moyennes en COV deux à trois fois plus élevées que celle des trois autres sites. En outre, quel que soit le site, une grande majorité des composés semble résulter des sources liées au trafic urbain. Cependant, quelques composés ont un comportement singulier. Ainsi, pour le site de Marseille, les concentrations en benzène sont très influencées par les émissions d'une usine relativement éloignée. Cette étude est également la première en France à expliciter les résultats de deux modèles sources-récepteurs permettant d'évaluer les contributions des différentes sources à l'origine des teneurs ambiantes. Pour chacun d'eux et pour chaque site, quelques sources communes ont été trouvées : échappement automobile, évaporation d'essence, fuites de gaz, source biotique et chauffage domestique. Ainsi, quel que soit le site de mesure, la source échappement d'automobile est la plus importante (entre 20 et 60% des contributions totales). Enfin, pour Strasbourg, les résultats ont été confrontés à ceux issus de l'inventaire d'émission.

*Mots clés : composés organiques volatils, pollution atmosphérique, précurseurs d'ozone, GC-FID, analyses spatio-temporelles, modèles sources-récepteur, inventaire d'émission, sources anthropiques, zones urbaines et périurbaines*

## ABSTRACT

In France, the measurement of 31 VOC from the 2002/3/EC European directive is carried out through several air quality monitoring networks. For Marseille, Paris, Grenoble and Strasbourg sites, continuous hourly measurements of these compounds have been performed since 2001. This work presents the improvement of the tools and analytical conditions needed to the measurement of 17 additional toxic chlorinated VOC. Furthermore, differences and similarities of the four sites were evaluated based on the temporal and spatial evolutions of the ambient air concentrations. Results highlight that the Marseille site presents an average VOC concentration two to three times higher than the three other sites. In addition, a great majority of the compounds at any given site, seems to result from sources related to the urban traffic. However, some compounds tend to have a particular behaviour. For the Marseille site, benzene concentrations are significantly influenced by distant factory emissions. For the first time in France with such data base, two receptor models are employed to evaluate the contributions of the different sources to the ambient concentrations. For each model and for each site, similar sources were evidenced: vehicle exhaust, gasoline evaporation, leaks of gas, biogenic sources and domestic heating. As a consequence, whatever the site and receptor model applied, the automobile exhaust source is the most important (20 to 60% of the total contributions). Finally, for the Strasbourg site, results were compared with those resulting from emission.

Keywords: volatiles organics compounds, atmospheric pollution, ozone precursors, GC-FID, spatial and temporal analyses, receptor models, emission inventory, anthropogenic emissions, urban and periurban area