

DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT

Etude n°7

**CARTOGRAPHIE DE LA POLLUTION ATMOSPHERIQUE
EN ZONE RURALE INFLUENCEE AU MOYEN D'UN
MODELE DETERMINISTE DE DISPERSION DES
POLLUANTS.**

André WROBLEWSKI, Esperanza PERDRIX, Philippe OLIVIER

Décembre 2003

SOMMAIRE

1) INTRODUCTION	3
2) DOMAINE D'ETUDE ET CAMPAGNES DE MESURES.....	3
2.1) Présentation du domaine d'étude	3
2.2) Campagnes de mesures.....	4
2.2.1) Optimisation d'une méthode de prélèvement et d'analyse adaptée	4
2.2.2) Présentation de la campagne été 2002.....	5
2.2.3) Présentation de la campagne de printemps 2003.....	11
3) La modélisation déterministe	16
3.1) Présentation du modèle	16
3.2) Modifications apportées au modèle déterministe	17
3.4) Conditions limites.....	18
3.5) Conditions initiales	19
3.7) Calage du modèle.....	19
3.7.1) Episode d'été.....	19
3.7.2) Episode d'hiver	20
3.7.3) Résultats des épisodes de calage.....	20
3.8) Prise en compte de la météorologie pour des calculs de concentrations moyennes	22
3.8.1) Diverses manières de synthétiser la météorologie	22
3.8.2) Construction d'une journée annuelle type	23
3.8.3) établissement d'une rose des vents.....	26
3.8.4) Conclusion sur l'utilisation de la modélisation déterministe	28
4) LA METHODE DES CORRELATIONS DE STEDMAN	28
4.1) Présentation de la méthode	28
4.2) Validité des corrélations établies en zone rurale.....	32
4.3) Validité des corrélations établies en zone urbaine de fond	37
4.3.1) Application aux sites de l'ASPA.....	37
4.3.2) Application aux sites d'AIRMARAIX	41
4.3.3) Conclusion sur la validité des relations de Stedman pour des sites urbains en France.	45
4.4) Application de la méthode des corrélations de Stedman au domaine d'étude (LIGAIR).....	46
5.2) Comparaisons des coûts	59
5.2.1) Modélisation déterministe	59
5.2.2) Méthode des corrélations	59
6) Conclusions	59
7) REMERCIEMENTS	60
8) REFERENCES	60
ANNEXE 1: Méthode d'analyse utilisée pour les campagnes de mesure en NO₂ par échantillonnage passif en zone rurale	62
ANNEXE 2: Cartographie des teneurs en NO₂ pour la 1ère campagne.....	68
ANNEXE 3: Cartographie des teneurs en NO₂ pour la 2ème campagne	69

RÉSUMÉ de l'étude n°7 du rapport d'activité de l'école des Mines de Douai 2003

Etude suivie par André WROBLEWSKI et Esperanza PERDRIX
☎: 03 27 71 26 11 et 03 27 71 26 15

APPLICATION D'UN MODELE DE DISPERSION DE POLLUANTS ATMOSPHERIQUES EN ZONE RURALE INFLUENCEE

Les réglementations européennes (en particulier la directive 1999/30/CE) prévoient une évaluation des teneurs en polluants atmosphériques sur l'ensemble du territoire, dont la couverture des zones rurales qui sont rarement équipées de stations automatiques.

Pour cette raison, nous cherchons à mettre au point la réalisation de cartographies du dioxyde d'azote, au moyen de deux méthodes, sur une zone rurale influencée. L'objectif est d'estimer les concentrations moyennes annuelles en NO₂ sur le secteur en utilisant deux techniques : la modélisation déterministe et les corrélations empiriques, et de confronter les différentes approches.

La zone d'étude choisie est située dans le sud du bassin Parisien, entre Paris et Orléans.

Le modèle utilisé (TRANSCHIM-R) est du type Eulérien tridimensionnel. Il a été modifié en vue de pouvoir prendre en compte un inventaire des émissions fourni par LIG'AIR et des données météorologiques issues de Météo France.

Les corrélations empiriques employées ont été mises au point par John R. Stedman au Royaume-Uni. Elles ont été testées sur plusieurs stations de l'ASPA et d'AIMARAIX, avant leur application à la zone d'étude.

Après une description de la zone d'étude, nous présentons les campagnes de calage qui permettent la validation des méthodes cartographiques. Les deux campagnes de mesure (une en été, une en hiver), d'une période de 14 jours ont été menées sur 36 sites ruraux. L'échantillonnage a été réalisé à l'aide de tubes à diffusion (tubes de Palmes préparés par la société Passam) et l'analyse par chromatographie ionique. On peut noter que l'étude a nécessité la mise au point de la méthode analytique permettant d'abaisser la limite de détection à 0,006 µg/m³ en NO₂.

Les campagnes de mesure, qui ont eu lieu au mois de juillet 2002 et avril 2003, présentent des valeurs de concentrations moyennes en NO₂ de, respectivement 9 et 15 µg/m³. Toutes les valeurs mesurées sont inférieures au seuil d'évaluation minimal pour la protection de la santé humaine (26 µg/m³), permettant ainsi l'emploi exclusif de la modélisation ou de l'estimation objective pour évaluer la qualité de l'air sur le secteur. Les résultats des campagnes de mesure sont dans l'ordre de grandeur des teneurs moyennes en NO₂ rencontrées en zones rurales, et un contraste apparaît entre les parties du domaine plus ou moins influencées par une source de pollution.

Les modélisations déterministes ont été calées par rapport aux campagnes de mesures. Les résultats présentent une légère majoration par rapport aux mesures, l'écart moyen est de l'ordre de 9% entre calculs et mesures.

Pour les calculs de moyennes annuelles, la météorologie a été synthétisée sous forme d'une rose des vents construite à partir des données du modèle Arpège (Météo France).

L'étude réalisée montre que l'application d'un modèle déterministe sur une zone faiblement influencée permet une description détaillée de la concentration moyenne annuelle en dioxyde d'azote. A partir d'un inventaire annuel sur la zone et en utilisant des données météorologiques synthétisées sous forme d'une rose des vents annuels, il est possible de reconstruire des cartes de concentrations moyennes qui soient en accord avec les objectifs de qualité des directives européennes sur les zones faiblement exposées (exactitude de 75% pour les concentrations inférieures au seuil d'évaluation minimal, $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$). Les résultats sont d'ailleurs bien meilleurs, puisque les comparaisons entre mesures et calculs sont inférieures à 25 % pour les simulations annuelles.

Ces résultats sont à mettre en perspective avec les seuils d'évaluation de la directive 1999/30/CE puisque la modélisation est autorisée pour des valeurs comprises entre les seuils maximal ($32 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et minimal ($26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) d'évaluation avec une incertitude associée de 30%. On se trouve, dans le cas de la zone d'étude, très en deçà des concentrations minimales, avec des incertitudes sur les résultats qui sont très inférieures aux 30% possibles concernant une étude de modélisation.

Nous présentons ensuite la méthode des corrélations statistiques mise au point et appliquée au Royaume Uni, de 1996 à 1999, par J.R. Stedman. Cette méthode permet l'estimation des moyennes annuelles en NOx et en NO₂, pour des sites de typologie rurale ou urbaine, à partir de la connaissance des teneurs en NO₂ en zone rurale et des émissions de NOx.

Nous avons d'abord testé les corrélations, afin d'évaluer leur exactitude et leurs limites d'utilisation.

Les corrélations relatives aux sites ruraux ont été testées, avec succès, par rapport aux 10 à 15 stations de mesure automatiques de NOx, de typologie « rurale régionale » ou « rurale nationale », recensées en France par la BDQA.

Les corrélations relatives aux sites urbains ont été appliquées au cas de stations urbaines ou périurbaines de l'ASPA (10 sites) et d'AIRMARAIX (16 sites). Il a été montré que ces relations conviennent puisqu'elles permettent, dans la plupart des cas, l'estimation des concentrations moyennes annuelles en NOx et en NO₂ à $\pm 30\%$ près. Néanmoins, pour certaines situations prévues par J. R. Stedman, ces relations ne conviennent pas ou nécessitent une adaptation. Ces situations correspondent à des sites de proximité industrielle ou de trafic et à des sites situés dans les centres-ville de très grandes agglomérations.

Quant à l'application de la méthode des corrélations à la zone d'étude, elle conduit à des résultats satisfaisants (écarts absolus entre mesure et calcul inférieurs ou égaux à 30%), compatibles avec les contraintes de la directive européenne.

Finalement, Les deux méthodes, corrélations empiriques et modélisation déterministe, ont des coûts d'exploitation relativement proches, avec cependant l'obligation d'effectuer des campagnes de mesures très fréquentes pour la réactualisation des cartes suivant la méthode de Stedman.

1) INTRODUCTION

Dans le cadre général de la surveillance de la qualité de l'air l'élaboration de cartes sur l'ensemble du territoire fait partie des principales nouvelles demandes. Le but est de fournir une information spatialisée de la qualité de l'air. Cette information « moyennée » peut être associée à une cartographie des valeurs extrêmes (percentiles) ou à une analyse des épisodes de pollution observés. Il en résulte un effort à fournir en terme de couverture de surveillance de la qualité de l'air, en particulier dans les zones rurales qui sont rarement équipées de stations automatiques.

Pour cette raison, nous cherchons à mettre au point la réalisation de cartographies du dioxyde d'azote au moyen de deux techniques différentes : une modélisation déterministe de la dispersion atmosphérique, et une estimation au moyen de corrélations entre mesure et émission selon la méthode de Stedman.

Cette étude, menée en collaboration avec l'AASQA LIG'AIR et le Professeur Alexis Coppalle du Laboratoire d'Aérothermique Moteurs et Environnement de l'INSA de Rouen, devrait permettre de formuler des recommandations d'application et de réaliser des cartographies annuelles et mensuelles de concentrations.

Nous avons choisi d'appliquer nos outils sur un domaine de 4800 km² situé entre Paris et Orléans. Dans un premier temps, nous présenterons les campagnes de mesures de calage qui ont été effectuées et qui ont servi de base pour l'établissement des cartes de pollution. Dans un deuxième temps nous présenterons l'application du modèle déterministe et son utilisation pour la production de cartes annuelles puis dans un troisième temps les outils de régression avec les productions de cartes correspondantes.

Nous finirons par une comparaison des approches .

2) DOMAINE D'ETUDE ET CAMPAGNES DE MESURES

2.1) Présentation du domaine d'étude

Le domaine d'étude retenu se situe sur une partie du bassin parisien. Il est idéalement placé car il subit l'influence des émissions de la région parisienne et orléanaise, et fait actuellement l'objet de nombreuses études effectuées par LIG'AIR. Des mesures (à l'aide d'un camion laboratoire et/ou de tubes passifs) ont déjà été réalisées sur Orléans, Oysonville, Pithiviers, Voves, Vierzon, Etrechy, Dreux, Chartres, Montargis, Rosnay, Richelieu, Châteauroux, Azy, Tours et Vendôme. De nombreuses raisons, et principalement la réalisation par LIG'AIR d'un inventaire des émissions, ont motivé notre choix pour la région Centre, plus précisément pour le secteur Chartres-Etampes-Châteaudun, situé au nord ouest d'Orléans

LIG'AIR, en plus de son expérience au sein de la région, nous apporte sa collaboration à la réalisation des campagnes de mesure par échantillonnage passif.

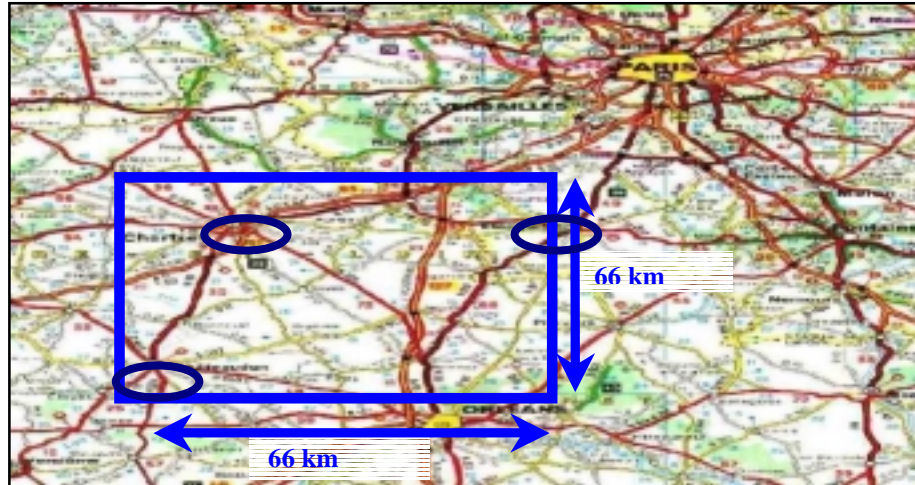


Figure 1. Situation géographique du domaine d'étude

Plus précisément, le domaine s'étend sur deux régions administratives: la région Centre principalement et l'Ile-de-France. Les départements concernés sont l'Eure-et-Loir (28), le Loiret (45), les Yvelines (78) et l'Essonne (91). L'association LIG'AIR couvre toute la région Centre tandis que AIRPARIF est chargé de la surveillance de l'Ile-de-France. Le domaine de calcul comporte les principales villes de la zone, Chartres et Châteaudun. Etampes est situé à la limite est du domaine de calcul. La maille de calcul mesure 1km de côté.

2.2) Campagnes de mesures

La mise au point de techniques cartographiques nécessite un certain nombre de mesures couvrant l'ensemble de la zone. Afin de disposer d'une bonne base expérimentale nous avons réalisé en partenariat avec LIG'AIR deux campagnes de mesures par échantillonnage passif. L'objectif est de mesurer l'impact de la pollution provenant des flux dominants sur la région (sud-ouest ; nord-est). L'idéal serait de posséder deux campagnes typées, l'une sud-ouest, l'autre nord est, cependant la durée de l'échantillonnage ne permet pas cette vision idéale. Nous avons tout de même obtenu deux campagnes balayées par les vents dominants, qui nous permettent une analyse des apports externes sur le domaine.

2.2.1) Optimisation d'une méthode de prélèvement et d'analyse adaptée

Les campagnes de mesures en NO_2 étant réalisées en zone rurale, nous devons être capables de mesurer de manière fiable des concentrations inférieures à $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ comme l'indiquent les mesures réalisées en zone rurale par l'association de surveillance LIG'AIR à l'aide d'un laboratoire mobile. Pour cette raison, nous avons choisi comme technique d'analyse la chromatographie ionique, qui est censée présenter une limite de détection inférieure à celle de la spectrométrie d'absorption dans le visible.

Néanmoins, nous n'étions pas assurés que la méthode actuelle d'analyse en chromatographie ionique, certes déjà améliorée [7], soit assez performante pour les analyses de cette étude. Pour s'assurer que les résultats d'analyse soient exploitables, nous avons décidé d'optimiser la méthode (annexe 1), principalement en abaissant sa limite de détection analytique en ions NO_2^- de $0,3 \mu\text{g}/\text{L}$ à $0,05 \mu\text{g}/\text{L}$

(soit respectivement des teneurs en NO₂ de l'air de 0,04µg/m³ à 0,006 µg/m³, en considérant des durées d'échantillonnage de 14 jours) .

2.2.2) Présentation de la campagne été 2002

Nous avons effectué une campagne de mesure des teneurs en NO₂ par échantillonnage passif sur une période de quinze jours entre les 10 et 25 juillet 2002.

63 tubes ont été répartis sur un domaine composé de 36 mailles de 11 km sur 11 km. Par souci de faisabilité géostatistique, plus précisément pour pouvoir calculer le variogramme aux faibles distances de séparation, une des cellules a été divisée en 9 cellules de 3,6 km de côté (figure 2). La campagne de mesure a été effectuée à l'aide de 63 tubes exposés (protégés par des boîtes type NO₂) ainsi que 4 blancs.

Les 67 tubes sont répartis de la manière suivante :

- Un tube par maille
- Huit tubes supplémentaires (de raffinement) dans une cellule pour l'exploitation géostatistique (maille 8)
- Un tube supplémentaire au nord ouest du domaine, dans la maille comportant la station automatique AIRPARIF de Sonchamp (cellule 29)

Pour assurer un contrôle qualité :

- Trois multiplats de 6 tubes, exposés en parallèle avec les analyseurs automatiques de LIG'AIR (station de Chartres en cellule 29, station de Oysonville en cellule 23, laboratoire mobile de Sancheville en cellule 9), permettant, d'une part de comparer les résultats des tubes avec ceux des analyseurs et d'autre part de vérifier la répétabilité des tubes
- 4 blancs : tubes fermés, emmenés dans le moyen de transport pendant la pose et la dépose des tubes, et mis au réfrigérateur pendant les deux semaines d'exposition

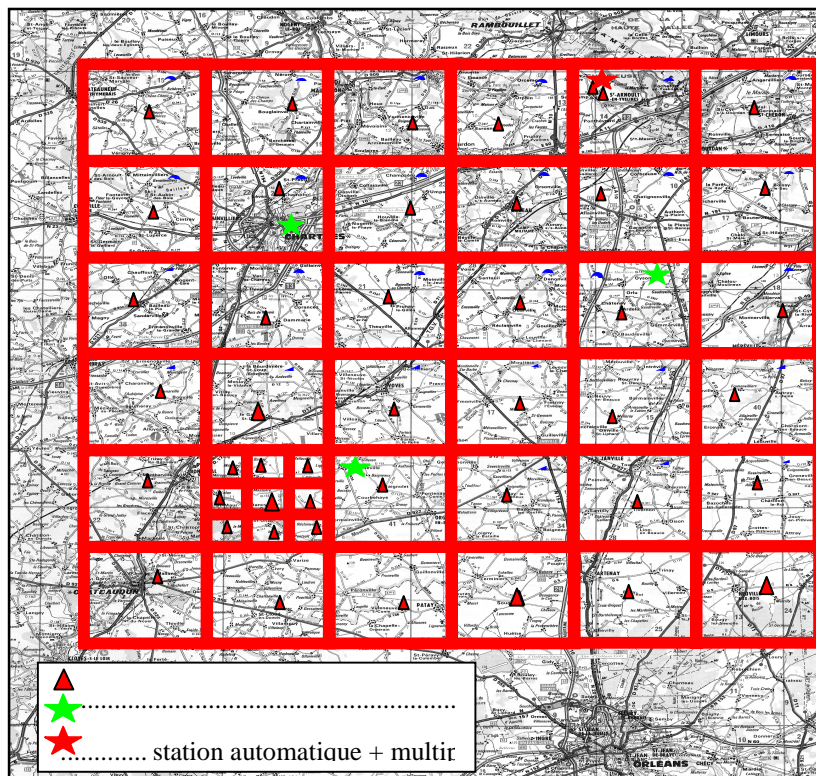


Figure 2. Plan d'échantillonnage de la campagne de juillet 2002

Les tubes utilisés sont des tubes de Palmes préparés par la société Passam et analysés à l'Ecole des Mines de Douai en chromatographie ionique avec pré-concentration (méthode présentée en annexe 1).

Le choix des sites d'échantillonnage a pris en compte l'existence dans la zone concernée de nombreux petits villages et de routes départementales très peu fréquentées. Les tubes ont donc été installés pour la plupart sur un poteau électrique, à l'entrée (mais le plus éloigné possible) d'un village ou d'une ferme, sur ces routes départementales peu fréquentées (figure 3).



Figure 3 : Exemple de site d'échantillonnage

2.2.2.1) Les résultats de la campagne

2.2.2.1.1) Assurance qualité

L'analyse des multiplets de tubes en parallèle avec les analyseurs automatiques et l'analyse des blancs va nous permettre d'évaluer la qualité des mesures de dioxyde d'azote par échantillonnage passif.

2.2.2.1.2) Récupération et analyses des tubes

Les tubes ont été récupérés et rebouchés du 24 au 25 juillet 2002. Les analyses ont eu lieu du 6 au 9 août 2002.

Sur les 63 tubes exposés, 6 tubes n'ont pas donné lieu à une analyse exploitable :

- tube de la cellule 25 : manquant
- tubes des cellules 19, 20 et 28 : insecte vivant dans le tube, perturbant complètement l'allure du chromatogramme
- tubes des cellules 3 et 23 (multiplet) : fuite du tube au moment de l'extraction avec perte d'un certain volume de solution à analyser

2.2.2.1.3) Analyse des blancs

4 tubes fermés, emmenés dans le moyen de transport pendant la pose et la dépose des tubes, et mis au réfrigérateur pendant les deux semaines d'exposition, ont été analysés afin de s'assurer de la non-contamination lors de la préparation, du stockage ou du transport des tubes. La valeur moyenne des concentrations des blancs a été soustraite aux mesures des tubes exposés.

TABLEAU 1. ANALYSE DES BLANCS

	Concentration des blancs (mg/L de NO ₂ ⁻)
Blanc 1	0,0033
Blanc 2	0,003
Blanc 3	0,002
Blanc 4	0,003
moyenne	0,0028

2.2.2.1.4) Répétabilité

3 multiplets de tubes ont permis d'estimer la répétabilité de la méthode passive. Les résultats sont exposés dans le tableau 2.

TABLEAU 2. RÉPÉTIBILITÉ DES MULTIPLETS DE TUBES

	Multiplet de Sancheville (cellule 9)	Multiplet de Oysonville (cellule 23)	Multiplet de Chartres (cellule 29)
	concentration (µg/m3)	concentration (µg/m3)	concentration (µg/m3)
Tube 1	7,24	non exploitable *	11,58
Tube2	7,61	non exploitable **	12,78
Tube3	7,12	11,32	12,29
Tube4	7,12	11,97	11,70
Tube5	7,24	12,48	11,09
Tube6	7,96	10,68	11,55
moyenne	7,38	11,61	11,83
C.V.	4,13%	5,83%	4,65%

* : tube qui, par erreur, n'a pas été déposé en même temps que les 5 autres

** : fuite du tube au moment de l'extraction pour l'analyse

Les coefficients de variation sont inférieurs à 10 % et ne rendent compte d'aucun éventuel défaut de répétabilité [8].

2.2.2.1.5) Comparaison des concentrations des tubes avec celles des analyseurs automatiques

Les trois multiplets de tubes ont été placés en parallèle avec les analyseurs automatiques de l'association LIG'AIR. La concentration moyenne de chaque multiplet a été comparée avec celle de l'analyseur correspondant pour vérifier la justesse de la méthode (tableau 3).

TABLEAU 3. COMPARAISON AVEC LES ANALYSEURS AUTOMATIQUES

	laboratoire mobile Sancheville (cellule 9)	Station Oysonville (cellule 23)	Station Chartres (cellule 29)
concentration moyenne des tubes $\mu\text{g}/\text{m}^3$	7,38	11,61	11,83
concentration moyenne de l'analyseur $\mu\text{g}/\text{m}^3$	8,42	6,52	11,58
écart-relatif tube / analyseur	-12,33%	78,07%	2,17%

Les écarts relatifs entre tubes et analyseurs automatiques sont très corrects en ce qui concerne les sites de Sancheville et de Chartres, compte tenu des faibles concentrations mesurées. Par contre les tubes du site de Oysonville surestiment de 78% la concentration moyenne mesurée par l'analyseur, et nous n'avons aucune explication valable. La station de Oysonville ne comporte pas habituellement d'analyseur de NO_x , seulement un analyseur d'ozone. L'analyseur de NO_x a été installé pour les besoins de la campagne, et a été étalonné convenablement. L'observation des mesures d'ozone par cette station durant les 15 jours de prélèvement ne présente aucune particularité.

Cependant deux raisons nous font penser que c'est la valeur de l'analyseur qui serait faussée : - le coefficient de variation des tubes est correct, 5,83%

- la concentration du tube situé à Ardelu (dans la même cellule que la station), à 5 km environ de la station, est égale à $10,34 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Pour la cartographie des teneurs en NO_2 la valeur moyenne de la concentration du multiplet de Oysonville a donc été conservée.

2.2.2.1.6) Les teneurs en NO_2 mesurées

Les teneurs moyennes en NO_2 , mesurées au cours de cette campagne sont présentées sur le tableau 4.

La teneur moyenne en NO_2 sur l'ensemble de la zone s'élève à $8,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'écart type correspondant est égal à $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

La valeur minimale est de $5 \mu\text{g}/\text{m}^3$, la valeur maximale de $14,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tableau 4. concentrations moyennes en NO₂ durant la campagne de juillet 2002

lieu	cellule	nature du site	concentration (µg/m ³)	remarques	
Ronville-le-Fort	1	1 tube	8,43		
Bucy-le-Roy	2		9,67		
Sougy	3		manquant		
Villeneuve-sur-Conie	4		7,68		
la Rainville Fermes	5		5,85		
Châteaudun	6		7,93		
Vrainville	7		5	hangar en construction + gazon brûlé	
mézieres	8		6,88		
Touraille	8		6,63		
Gourville Fermes	8		10,9		
Jumainville	8		7,99		
Réclainville	8		5,9		
le Bois	8		6,89		
Trochepot	8		8,87		
Lolon	8		7,84		
Godonville	8		7,12		
Baignolet	9		6,74		
Sancheville	9		sextuplet	7,38	moyenne des six tubes
Tillay-le-Péneux	10		1 tube	7,33	
Tivernon	11			10,13	
Allevran	12	7,88			
Richerelles	13	7,87			
Melleray	14	10,6		route refaite sur 700m à 100m du tube	
Villiers	15	7,35			
Yerville	16	8,33		araignée morte dans le tube	
le Gault-St-Denis	17	7,71			
Genarville	18	8,81			
Pouancé	19	manquant			
Villemain	20	manquant			
Crossay	21	8,79			
Edeville	22	7,49			
Ardelu	23	10,34			
Oysonville	23	sextuplet	11,61	moyenne des six tubes	
gittonville	24	1 tube	7,08		
Boissy-le-sec	25		manquant		
Hattonville	26		13,04		
Auneau	27		10,24		
Brééz	28		manquant		
le Gorget	29		7,34		
Chartres	29		sextuplet	11,83	moyenne des six tubes
Chazay	30	1 tube	8,06		
Bilheux	31		6,36		
Bouglainval	32		7,35		
Armenonville-les-Gâtineaux	33		6,49		
Giroudet	34	1 tube	8,8		
Chatonville	35		8,54		
Sonchamp	35		13,07		
le Val-saint-germain	36		14,93	bouchon peut-être mal refermé	

Certaines valeurs peuvent paraître suspectes :

- dans la maille 8, un site présente une concentration de $10,9 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alors que les concentrations des sites voisins (très proches) ne dépassent pas $8 \mu\text{g}/\text{m}^3$
- Dans la maille 35, les deux sites pourtant proches l'un de l'autre présentent des concentrations égales à $13,07 \mu\text{g}/\text{m}^3$ et $8,54 \mu\text{g}/\text{m}^3$.

2.2.2.1.7) Cartographie des teneurs en NO_2

La cartographie a été réalisée à l'aide du logiciel d'étude géostatistique ISATIS version 3.3.0, par krigeage ordinaire (annexe 2)

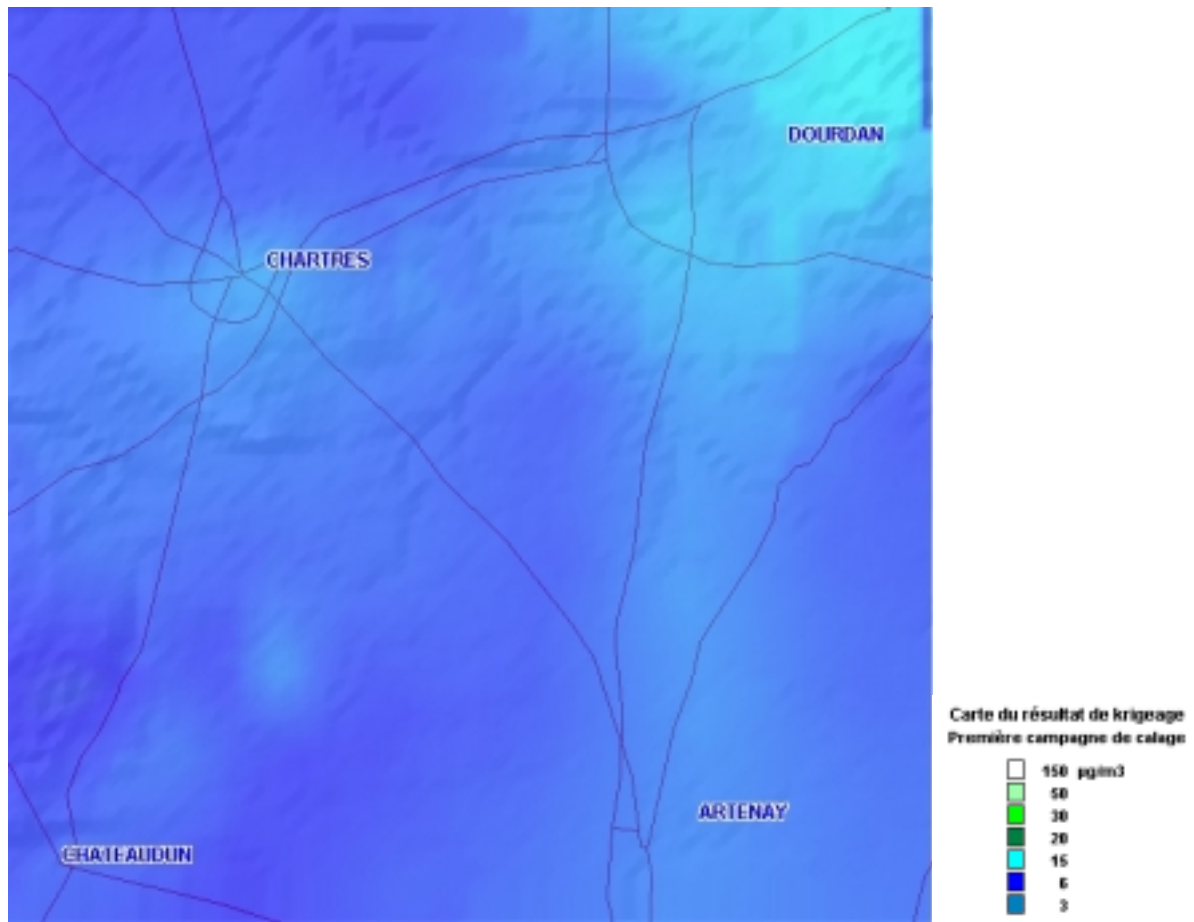


Figure 4. Cartographie de la pollution en NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) durant la campagne de juillet 2002

Les concentrations les plus élevées au nord est du domaine peuvent s'expliquer par la proximité de l'agglomération parisienne. L'influence des deux grands axes autoroutiers (un axe nord-sud caractérisé par l'empreinte de l'A10 et la N20 et un axe est-ouest caractérisé par l'empreinte de l'A11 et la N10) apparaît clairement sur la figure 5.

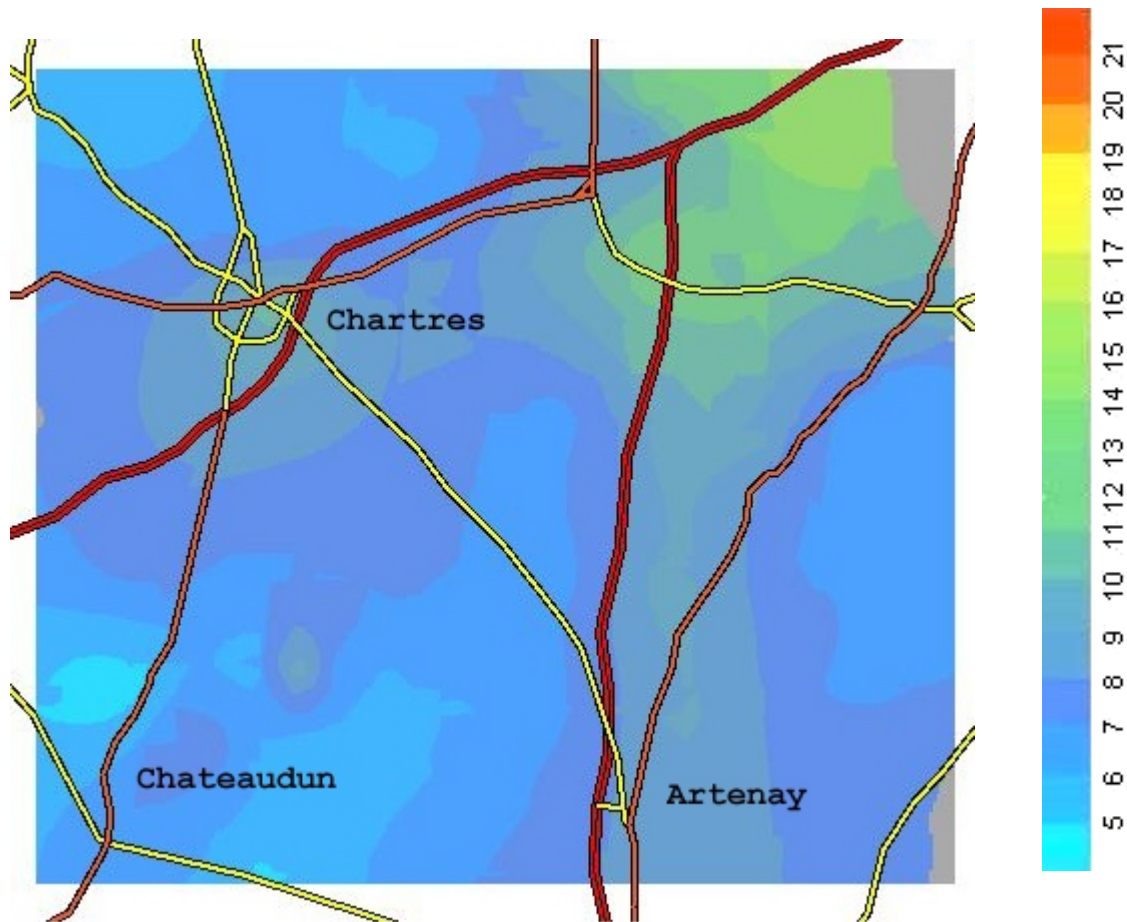


Figure 5. Influence des axes routiers sur la cartographie de la pollution en NO_2 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) durant la campagne de juillet 2002

Ces résultats apparaissent tout à fait cohérents. Malgré les concentrations en NO_2 très faibles rencontrées en été, un contraste apparaît entre les différentes parties de la zone étudiée : rurale pure, rurale influencée par le trafic routier ou par la ville, périurbaine et urbaine.

Néanmoins, il se pourrait que la largeur apparente des deux « bandes » de fortes concentrations ne soit pas réaliste. En effet, elle semble être du même ordre de grandeur que la largeur des grilles, c'est à dire 11 km. Il a donc été convenu entre l'Ecole des Mines de Douai et LiG'AIR de raffiner l'échantillonnage sur ces deux axes pour la deuxième campagne (avril 2003), afin de mieux cerner la portée de l'influence de ces deux grands axes.

2.2.3) Présentation de la campagne de printemps 2003

Pour la deuxième campagne 100 tubes ont été exposés sur le domaine. Nous avons effectué une campagne de mesure des teneurs en NO_2 par échantillonnage passif sur une période de quinze jours entre les 3 et 17 avril 2003.

Des tubes ont été rajoutés le long des grands axes routiers afin d'avoir une meilleure définition sur ces zones de forte influence (figure 6).

La campagne de mesure a été effectuée à l'aide de 99 tubes exposés (protégés par des boîtes type NO_2) ainsi que 3 blancs.

Les 99 tubes ont été répartis de la manière suivante :

- Un tube par maille
- Huit tubes supplémentaires (de raffinement) dans une cellule pour l'exploitation géostatistique (maille 8)

Pour assurer un contrôle qualité :

- Quatre multiplets de 6 tubes, dont deux exposés en parallèle avec les analyseurs automatiques (station de Chartres en cellule 29, station Airparif de Sonchamp), permettant, d'une part de comparer les résultats des tubes avec ceux des analyseurs et d'autre part d'évaluer la répétabilité des tubes
- 3 blancs : tubes fermés, emmenés dans le moyen de transport pendant la pose et la dépose des tubes, et mis au réfrigérateur pendant les deux semaines d'exposition

Les tubes utilisés sont des tubes de Palmes préparés par la société Passam et analysés à l'Ecole des Mines de Douai par chromatographie ionique avec pré-concentration (méthode présentée en annexe 1).

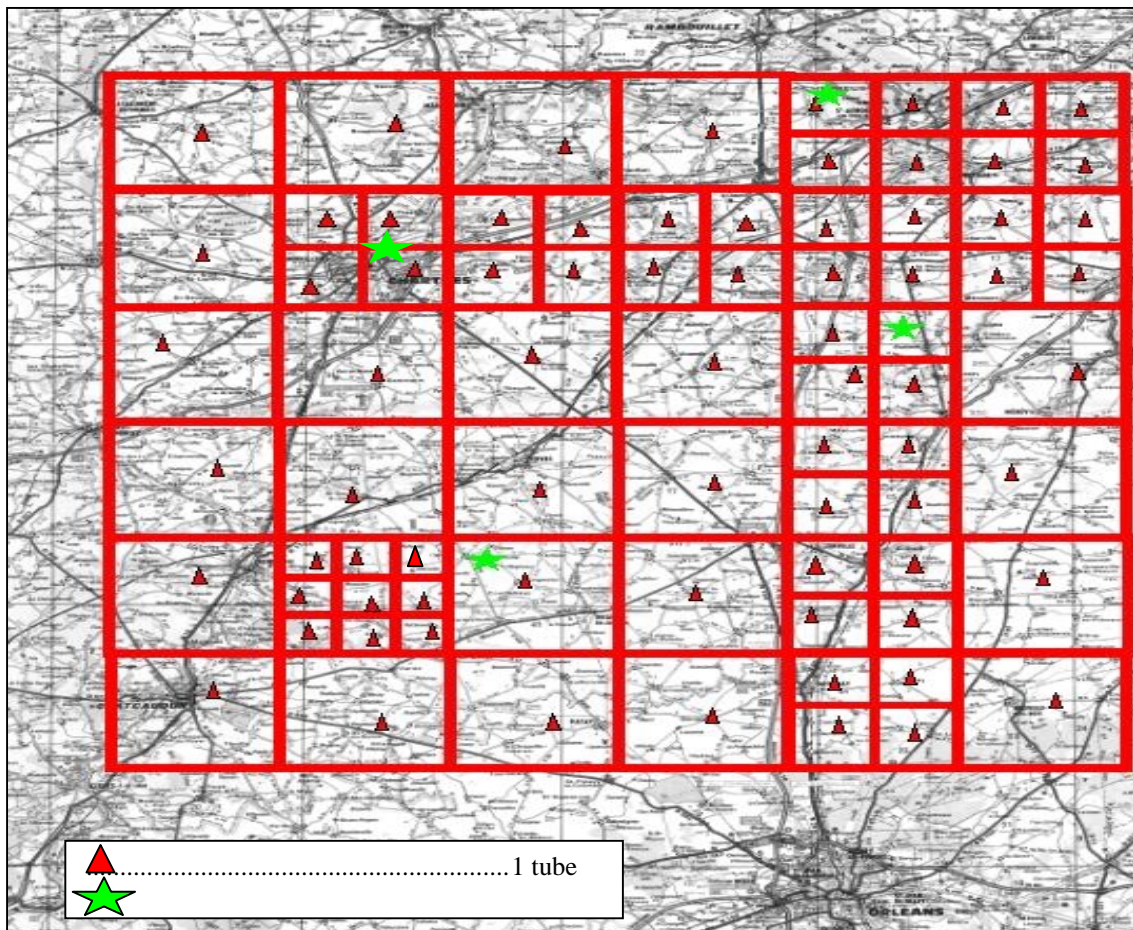


Figure 6 : Plan d'échantillonnage de la deuxième campagne de mesures

2.2.3.1) Les résultats de la campagne d'avril 2003

2.2.3.1.1) Assurance qualité

L'analyse des multiplets de tubes en parallèle avec les analyseurs automatiques et l'analyse des blancs nous permet d'évaluer la qualité des mesures de dioxyde d'azote par échantillonnage passif.

2.2.3.1.2) Récupération et analyse des tubes

Les tubes ont été déposés les 3 et 4 avril 2003, récupérés et rebouchés les 17 et 18 avril 2003.

Les analyses ont eu lieu du 11 au 24 juin 2003.

Sur les 99 tubes exposés, 2 tubes n'ont pas donné lieu à une analyse exploitable car ils étaient manquants :

- les tube des cellules 11d et 15

2.2.3.1.3) Répétabilité

4 multiplets de tubes ont permis d'estimer la répétabilité de la méthode passive. Les résultats sont exposés dans le tableau 5.

Tableau 5. Répétabilité des multiplets de tubes

	Multiplet de Sancheville (cellule 9)	Multiplet de Oysonville (cellule 23)	Multiplet de Chartres (cellule 29)	Multiplet de Sonchamp (cellule 35)
	concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	concentration ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	
Tube 1	17,49	14,34	22,53	13,68
Tube2	19,18	14,36	21,86	13,66
Tube3	17,87	13,43	20,35	13,29
Tube4	19,15	13,55	21,78	15,34
Tube5	17,85	12,90	21,94	14,10
Tube6	18,11	13,55	22,19	13,50
Moyenne	18,28	13,69	21,78	13,93
C.V.	3,59 %	3,78 %	3,14 %	4,85 %

Les coefficients de variation sont inférieures à 10 % et ne rendent compte d'aucun éventuel défaut de répétabilité.

2.2.3.1.4) Les teneurs en NO_2 mesurées

Les teneurs moyennes en NO_2 , mesurées au cours de cette campagne sont présentées sur le tableau 6.

La teneur moyenne en NO_2 sur l'ensemble de la zone s'élève à 15,03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

L'écart type correspondant est égal à 3,52 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

La valeur minimale est de 8,72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, la valeur maximale de 26,36 $\mu\text{g}/\text{m}^3$.

Tableau 6. Concentrations moyennes en NO₂ durant la campagne d'avril 2003

Lieu	cellule	nature du site	concentration (µg/m ³)
Ronville-le-Fort	1	1 tube	9,25
château de la motte	2		10,70
St barthélémy			11,54
Autroche	26,36		
Trinay	11,91		
Sougy	3		17,93
Villeneuve-sur-Conie	4		13,76
la Rainville Fermes	5		13,62
Châteaudun	6		12,22
Vrainville	7		8,72
Réclainville	8		10,96
le Bois	8		11,72
Trochepot	8		11,04
Lolon	8		11,70
Godonville	8		12,15
Jumainville	8		11,31
Gourville	8		12,68
Touraille	8		15,25
Mézières	8		13,61
Baignolet	9		11,59
Sancheville			Sextuplet
Tillay-le-Péneux	10		15,41
Mamonville ferme	11	14,83	
Villiers		19,45	
Poinville		18,24	
Teillay le gaudin		NA	
Allevrans	12	13,35	
Richerelles	13	12,67	
Esbordes	14	14,25	
Melleray		16,28	
Berthouvilliers		16,50	
Villiers	15	1 tube	NA
Yerville	16	14,62	
le Gault-St-Denis	17	12,58	
Genarville	18	13,21	
Pouancé	19	13,02	
Villemain	20	16,77	
Crossay	21	12,97	
Edeville	22	13,12	
Bierville	23	14,62	
Ormeville		17,34	
Noir Epinay		23,07	
Oysonville		Sextuplet	13,69
gittonville	24	1 tube	14,45
Etampes-les cottages	25		21,81
Chalo St mars-le Tronchet			10,09
Plateau			13,20
le Fresne ferme			16,25
Paponville	26		14,63
Boulonville			15,08
Hattonville			18,95
Corbreuse	27		14,72
Aunay sous auneau			14,89
Roinville			14,10
Garnet			18,99
Orsonville	28	17,24	
les Fourneaux		16,22	
Chandres		14,48	
Coltainville		13,57	
Champseru	29	16,07	
Chartres		Sextuplet	21,78
Bonville		1 tube	13,71
Barjouville			20,65
levéville			12,62
le Gorget		30	12,12
Chazay	11,99		
Bilheux	11,99		
Bouglainval	11,91		
Armenonville-les-Gâtineaux	31	1 tube	13,17
Giroudet	32		14,73
Ste mesme	33	16,46	
Boiteaux ferme		17,36	
Sonchamp		Sextuplet	13,93
Longvilliers	34	26,36	
St evroult		1 tube	17,10
Dourdan			19,65
la Bâte			16,81
Vaugrineuse	35	20,84	

2.2.3.1.5) Cartographie des teneurs en NO₂

La cartographie a été réalisée à l'aide du logiciel d'étude géostatistique ISATIS version 3.3.0, par krigeage ordinaire (annexe 4). On notera, sur la figure spécifique n°8 (l'échelle de la gamme de concentration a été adaptée pour une meilleure lisibilité), que le raffinement des mesures le long des axes routiers a permis une description plus détaillée du champ de concentrations.

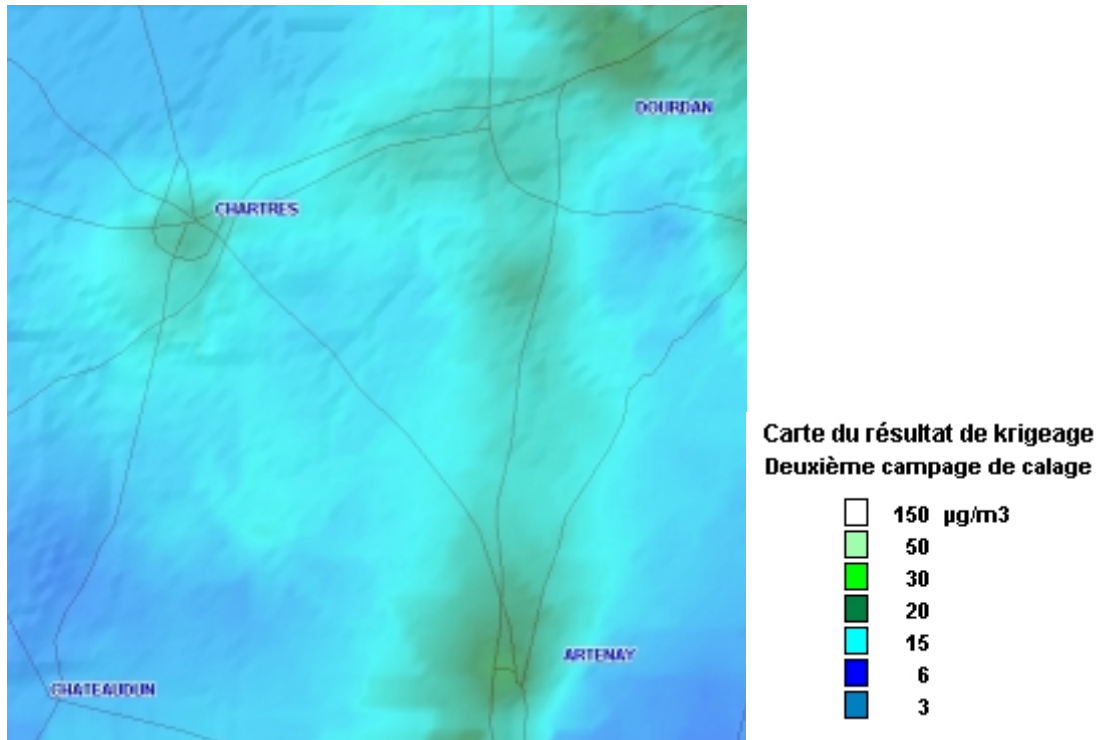


Figure 7 : Cartographie de la pollution en NO₂ (µg/m³) durant la campagne d'avril 2003

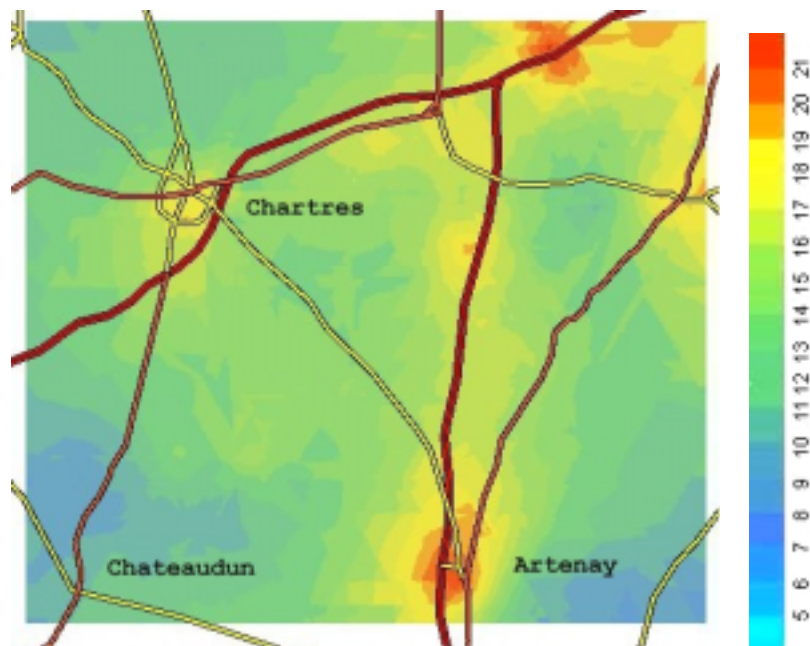


Figure 8 : Position des axes routiers sur la cartographie de la pollution en NO₂ (µg/m³) durant la campagne d'avril 2003

3) LA MODÉLISATION DÉTERMINISTE

3.1) Présentation du modèle

Le cadre de l'étude vise à estimer un taux moyen de pollution sur une zone donnée, dans ce cadre un modèle eulérien nous semble tout à fait adapté. Les modèles eulériens reposent sur une approximation tridimensionnelle des équations de la mécanique des fluides (équation de Navier-Stokes) pour la partie dynamique et de l'équation de conservation de la masse pour la dispersion des polluants. Le maillage tridimensionnel peut se composer de parallélépipèdes de même taille ou de tailles différentes (maillage structuré), ou d'autres éléments disposés de façon non régulière, tels que des tétraèdres (maillage non structuré). Les équations sont intégrées numériquement sur ce maillage, de façon à calculer une valeur numérique de chaque variable intégrée (vitesse, température, turbulence, concentration...) en chaque sommet ou centre de maille. Des techniques numériques souvent très élaborées permettent d'aboutir à la solution recherchée par des processus itératifs. Les modèles tridimensionnels eulériens peuvent réaliser des simulations de très grande qualité, s'ils sont utilisés convenablement : qualité du maillage, ajustement des paramètres numériques, qualité des données d'entrée.

Nous avons choisi le modèle TRANSCHIM-R (Coria UMR 6614, INSA de Rouen).

C'est un code 3D eulérien de transport-dispersion. Il a les avantages suivants :

- C'est un code universitaire, par conséquent facilement modifiable pour le rendre applicable à notre étude. Cette ouverture nous permettra de bien identifier les modules de paramétrisation réalisés et de les extraire simplement pour une transposition à d'autres sites d'études.
- La résolution numérique des équations de transport utilise un maillage horizontal et vertical cartésien qui peut être raffiné localement dans les trois dimensions. Les principes généraux de la méthode de résolution sont identiques à ceux qui sont utilisés dans le code TRANSCHIM-1 du modèle de transport eulérien SUBMESO.
- La chimie gazeuse peut éventuellement être activée. Elle est basée sur le système réactionnel MOCA. Ce dernier peut être utilisé dans sa version intégrale –ou simplifiée en sélectionnant le nombre d'espèces et de réactions que l'on souhaite prendre en compte.
- TRANSCHIM a été écrit en grande partie par Yann C. FRAIGNEAU [1] dans le cadre de sa thèse. L'étude réalisée se présentait alors comme une première approche dans le domaine de la pollution photooxydante, les simulations ayant été effectuées sous des conditions relevant plus d'une situation académique que d'un cas typiquement réaliste.

Dans le cadre de la thèse de Tovoarinjara RAJAONA [2], le modèle a été amélioré et a donné lieu à la version actuelle TRANSCHIM-R : se sont ajoutés à la version antérieure la résolution implicite des équations suivant la verticale, le maillage tridimensionnel et la décomposition du domaine. L'étude réalisée dans cette thèse constitue la première application du modèle à un scénario réaliste de pollution photochimique, à travers la simulation d'un scénario représentatif d'un épisode de pollution photochimique sur la région Ile-de-France, dans le cadre d'un exercice du programme PRIMEQUAL.

3.2) Modifications apportées au modèle déterministe

Des modifications ont été apportées au modèle pour l'adapter aux caractéristiques de l'étude.

- Modification de la prise en compte de la météorologie: en effet, la prise en compte de la météorologie a une part importante dans les modèles régionaux. Ils doivent décrire le passage de grandes perturbations et fronts météorologiques. La description de ces phénomènes d'influences globales demande l'utilisation de modèles météorologiques très lourds et très complexes.

Les modèles de dispersion à l'échelle régionale utilisent généralement des données qui proviennent de ces codes météorologiques en les interpolant sur le domaine de calcul. Ces données proviennent en général de modèles de prévision météorologiques à grande échelle. En France, elles proviennent soit du modèle européen de l'ECMWF (European Center of Medium Scale Weather Forecast), soit de Météo France, à partir des modèles ARPEGE et ALADIN.

Pour notre part, nous avons choisi d'alimenter le modèle par des données issues du modèle météorologique ALADIN. Les différentes variables météorologiques issues d'Aladin (température, pression, vent et humidité) sont disponibles toutes les 3 heures selon des profils verticaux bien déterminés et sur une grille régulière correspondant à une résolution d'environ 10 km.

Nous avons donc programmé une interface qui lit des fichiers ALADIN, puis interpole les données sur tout le maillage de TRANSCHIM-R : interpolation verticale dans un premier temps, puis interpolation horizontale pour chaque niveau d'altitude du modèle.

- Modification de la dynamique de l'atmosphère: à partir des données météorologiques obtenues, des estimations théoriques sont utilisées pour calculer les coefficients de diffusion turbulente. Nous avons choisi d'utiliser la formulation de Louis [3], qui permet de calculer le coefficient vertical de dispersion turbulente à partir des profils verticaux de vent et de température.

- Restructuration de la prise en compte des sources ponctuelles et de l'interface avec un inventaire des émissions.

3.3) Cadastre des émissions

Les émissions de NO₂ proviennent de deux sources différentes, premièrement de l'inventaire réalisé par LIG'AIR sur son domaine de compétence, et de l'inventaire EMEP pour la partie du domaine AIRPARIF.

L'inventaire LIG'AIR est construit suivant la méthodologie CORINAIR, sa date de réalisation est 1999 et sa résolution est le kilomètre carré. Les rejets d'oxydes d'azote sont fournis en équivalents NO₂.

L'inventaire EMEP date de 1999 et sa maille de résolution est d'environ 1600 km carré. La partie du nord est du domaine a été reconstruite à partir de l'inventaire EMEP pour la plupart des sources, il a été complété par la prise en compte directe du trafic automobile sur les grands axes (figure n°9)

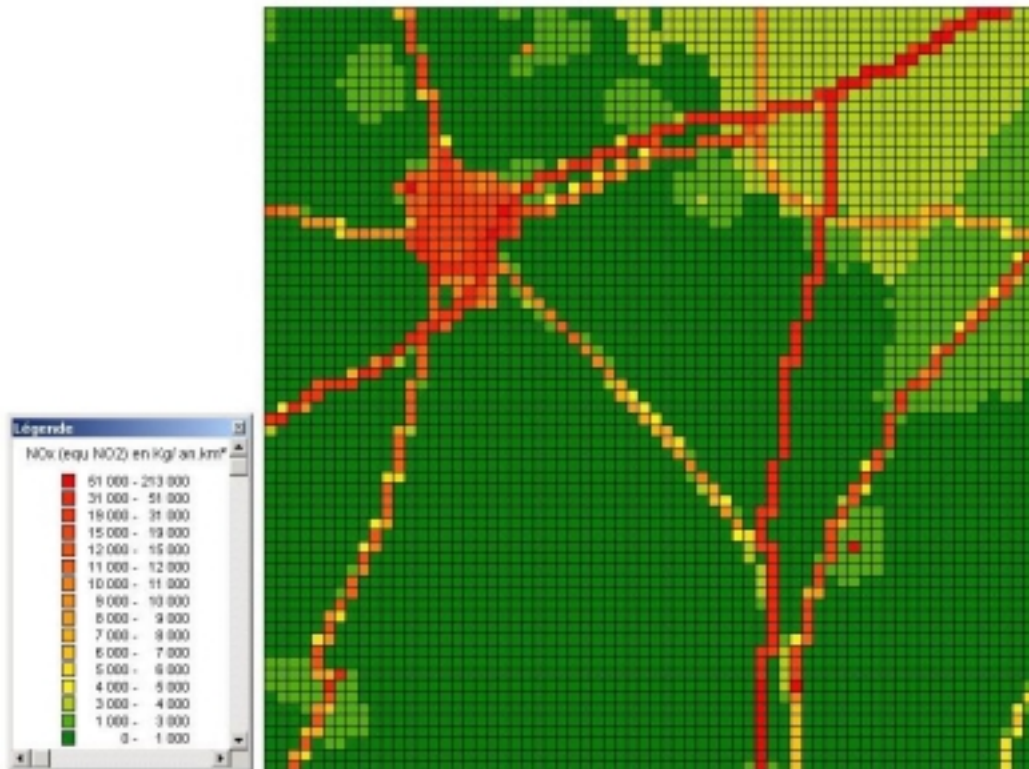


Figure n°9 : Cadastre des émissions de NOx sur la zone d'étude

3.4) Conditions limites

Les conditions aux limites proviennent des sorties du modèle de prévision Chimère. L'extraction des données provenant du modèle Chimère permet de renseigner les bords du domaine à partir de quatre verticales que l'on distribue sur les faces du domaine de calcul (figure n°10)

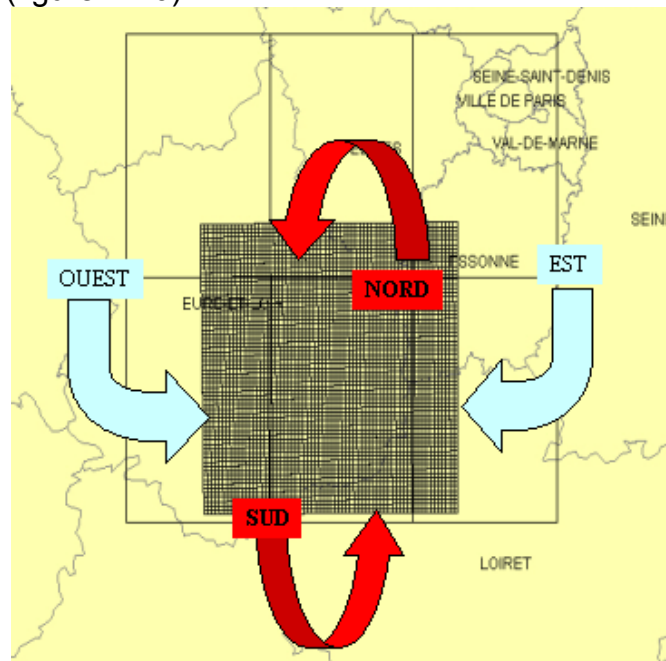


Figure n°10 : Prise en compte des conditions limites à partir du modèle Chimère

3.5) Conditions initiales

Les conditions initiales ont été prises constantes et égales à $4 \mu\text{g}/\text{m}^3$ sur tout le domaine.

3.6) Données météorologiques

Les données météorologiques proviennent du modèle Arpège (Météo-France) qui nous fournit sur le domaine des informations tri-horaires sous forme de quatre verticales de données (12 niveaux de 0m à 1500m) en pression, température, composantes horizontales du vent (U, V), humidité relative.

A partir de ces valeurs nous reconstruisons un champ météorologique tridimensionnel par interpolation.

3.7) Calage du modèle

A partir des résultats des campagnes de mesures nous avons effectué une simulation de Transchim sur chacune des périodes des campagnes de mesures. Nous avons effectué des comparaisons calculs-mesures et nous avons ajusté les paramètres du modèle afin de simuler le plus correctement possible les deux périodes. Les paramètres principaux de calage sont les coefficients de dispersion et l'épaisseur du premier niveau vertical de calcul.

Le premier niveau de calcul a été fixé à 20 m.

3.7.1) Episode d'été

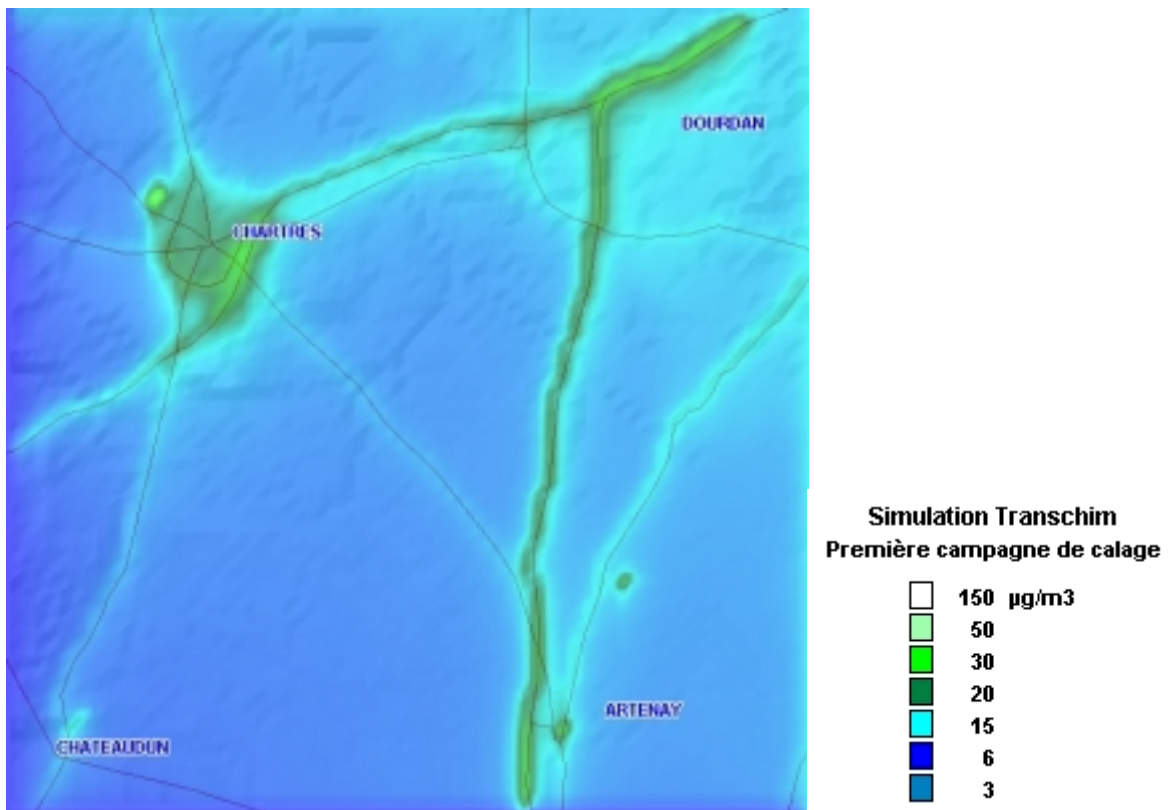


Figure n°11 : Cartographie du calcul de la concentration moyenne en NO_2 pour l'épisode d'été

3.7.2) Episode d'hiver

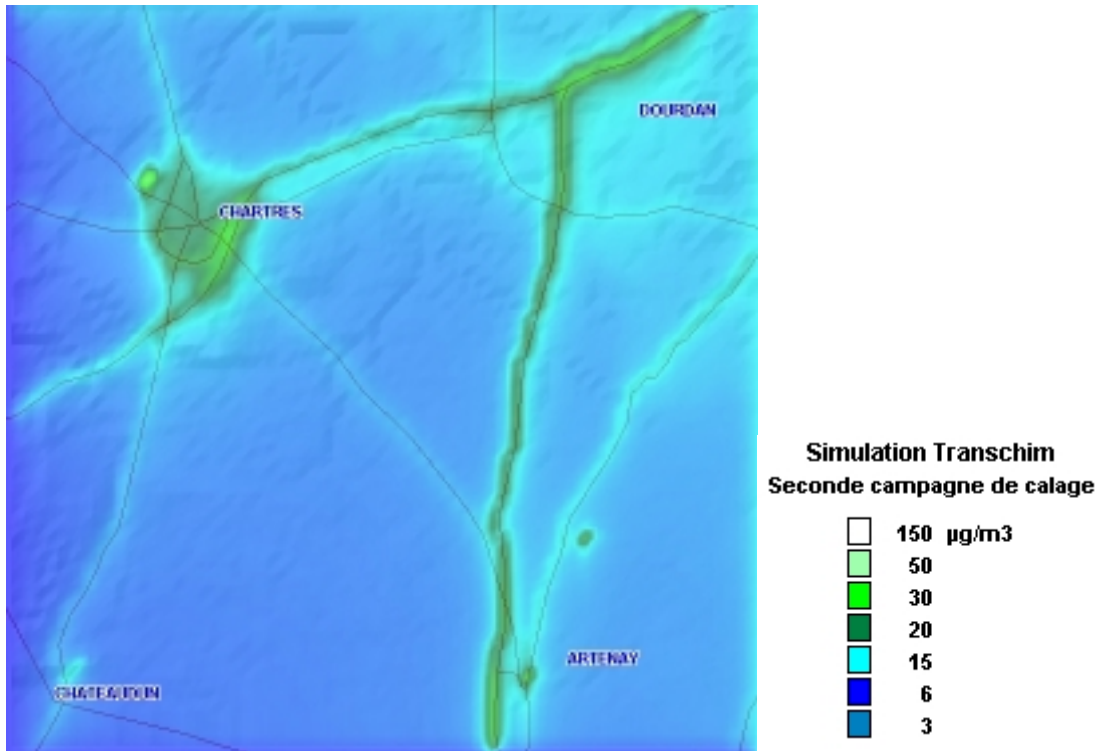


Figure n°12 : Cartographie du calcul de la concentration moyenne en NO₂ pour l'épisode d'hiver

3.7.3) Résultats des épisodes de calage

Les deux campagnes de mesures effectuées sur la zone ont permis de caler le modèle sur site. La comparaison entre simulation et calcul a été effectuée au moyen de plusieurs indicateurs :

- ✓ C_moy : moyenne des teneurs en NO₂ calculées aux points de mesures,
- ✓ biais entre calcul et mesure (BIAS)
- ✓ Biais normalisé (FB) exprimé en pourcentage - renseigne sur la tendance du modèle à sur- (biais positif) ou sous- (biais négatif) estimer les observations
- ✓ La racine carrée de l'erreur quadratique moyenne normalisée (NMSE) exprimée en pourcentage - renseigne sur l'écart relatif entre les observations et les quantités simulées par le modèle: plus la NMSE est faible, plus les quantités simulées par le modèle sont proches des observations.
- ✓ coefficient de corrélation (R) : Plus la corrélation - comprise entre -1 et 1, sans dimension - est élevée, plus le modèle reproduit bien les variations temporelles des observations.

Juillet 2002	Février 2003
C_moy : 11,07 µg/m ³	C_moy : 16,75 µg/m ³
BIAS = -2,576 µg/m ³	BIAS = -1,72 µg/m ³
FB = -0,263 %	FB = -0,108 %
NMSE = 0,027 %	NMSE = 0,040 %
R = 0,638	R = 0,662

Tableau n°7 : Résultats des simulations

Les concentrations moyennes calculées sont respectivement de 11,07 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 16,75 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ par rapport à la moyenne des mesures 8,49 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ et 15,03 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ soient des écarts de 23,3 % et 8,65 %. Globalement les calculs sur-estiment les concentrations de 2,58 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en été et de 1,72 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ en hiver. Cet écart estival plus important se retrouve sur les courbes mesures/calculs (figures n°13 et 14) et peut s'expliquer par une prise en compte annuelle des émissions qui sur-estime les émissions de chauffage domestique. Cependant dans le cadre d'une approche simplifiée pour le calcul sur de longues périodes ce biais ne devrait pas altérer gravement les résultats.

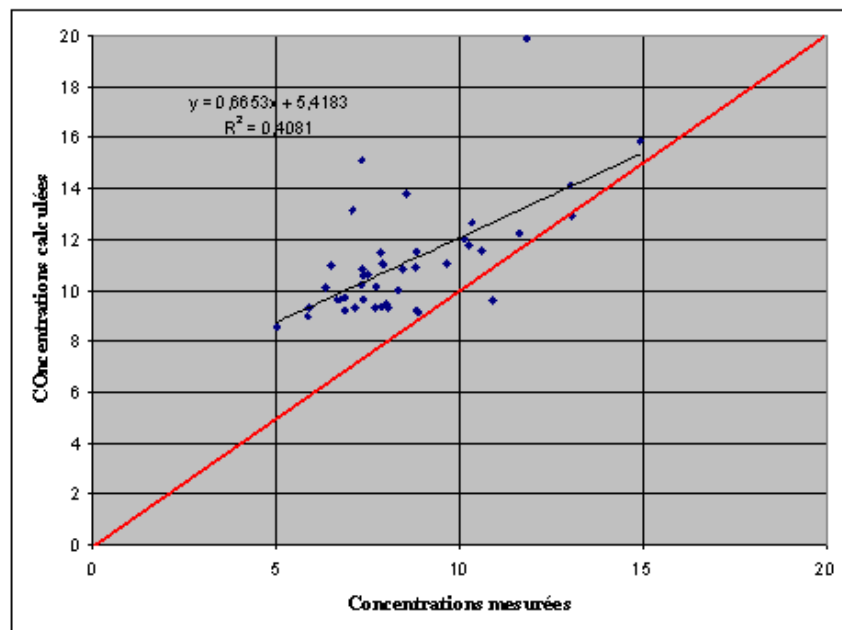


Figure n°13 : Comparaison mesures/calculs pour l'épisode d'été

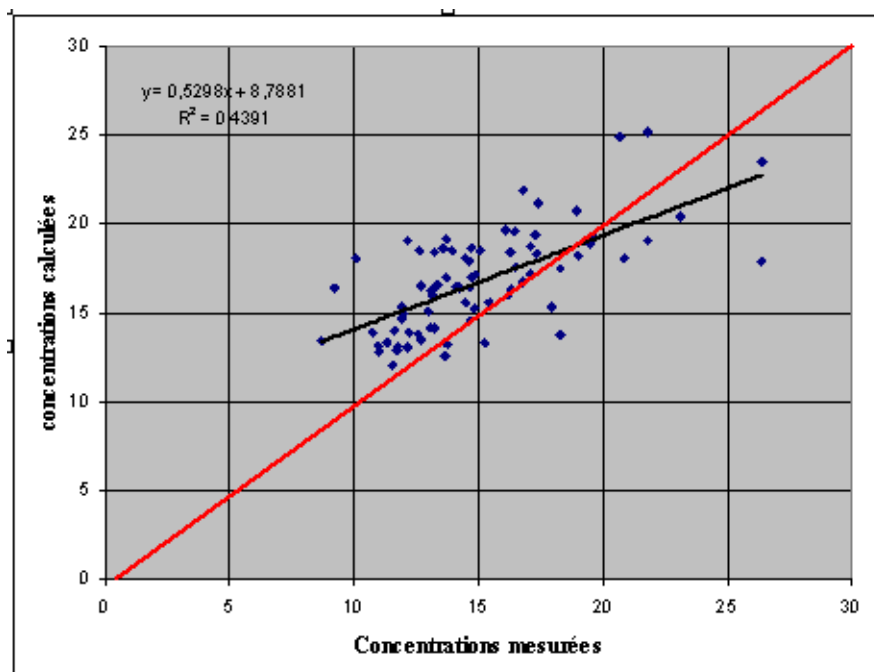


Figure n°14 : Comparaison mesures/calculs pour l'épisode d'hiver

3.8) Prise en compte de la météorologie pour des calculs de concentrations moyennes

L'utilisation de modèles eulériens nécessite la prise en compte d'une grande quantité de données météorologiques : principalement, la direction et la vitesse du vent, la température, la pression et l'humidité. La richesse spatiale des données est indispensable à la bonne représentativité du champ de vent et de turbulence tandis que leur fréquence temporelle permet de suivre convenablement l'évolution de ces champs météorologiques.

Plus la période simulée est longue plus les séries de données météorologiques sont nombreuses, ce qui multiplie considérablement la quantité de données à traiter. De plus, le temps de simulation devient trop long et rend l'expérience très lourde voire irréalisable.

Pour cette raison, bon nombre de simulations visant à calculer des concentrations moyennes sur de longues périodes procèdent en fait à un nombre limité de simulations, avec un nombre limité de données d'entrée, et qui leur permettent cependant d'estimer convenablement le résultat moyen recherché.

Cette réduction est rendue possible en synthétisant la météorologie plutôt qu'en la considérant dans son intégralité et en simulant l'ensemble de la période considérée. La problématique du calcul de concentrations moyennes réside donc dans la manière de synthétiser les données météorologiques.

3.8.1) Diverses manières de synthétiser la météorologie

Les méthodes utilisées pour réduire la quantité de données météorologiques sur une longue période ne répondent à aucune directive particulière mais ont tendance à évoluer de manière à devenir les moins subjectives possibles et à résulter de calculs statistiques. Certaines de ces méthodes sont décrites dans la littérature, notamment la génération de roses de vents et la classification de situations atmosphériques.

Dans une étude d'intercomparaison de modèles [4], des roses des vents sont utilisées pour calculer des concentrations annuelles. La manière de considérer la distribution de la vitesse du vent, sa direction ainsi que la stabilité atmosphérique est différente pour chacun des modèles (tableau 8).

Tableau 8 : Paramétrisation de la météorologie pour différents modèles

modèle	1	2	3	4
Type de modèle	Eulérien	Eulérien	Eulérien	Lagrangien
Nombre de directions de vent	12	12	36	36
Nombre de classes de vitesse de vent	16	3	6 situations atmosphériques	9
Nombre de classes de stabilité	1	Non précisé		6
Remarques	Situations instables considérées comme neutre		Situations instables considérées comme neutres	

• Dans une étude de calcul de déposition annuelle d'azote sur une zone rurale suisse [5], la part de dépôt sec gazeux est estimée à l'aide d'un modèle eulérien Metphomod. Ce calcul a été rendu possible grâce au travail de Leuenberger [6] qui a développé une classification empirique des données météorologiques disponibles sur cinq stations de 1990 à 1993 : cette classification aboutit à 19 classes de situations atmosphériques répertoriées dans le tableau 9.

Tableau 9. Classification des situations météorologiques durant les années 1990-1993.

Les profils verticaux de vent correspondent à (A) pas de changement de direction, (B-D) vents de sud ouest au-dessus de 1000, 1500, ou 1600m respectivement, (E) couche avec vents de sud ouest vers 1600m, (F) direction variable au-dessus de 1300m, (G) couche avec vents de nord est vers 1400m. Les classes dont la fréquence d'occurrence dépasse 10% sont divisées en sous-classes en utilisant la vitesse du vent.

Direction prédominante du vent	Inversion thermique	Profil vertical du vent	Nom de la classe	Sous-classes de vitesse de vent, m/s
NE à faible altitude (56%)	Aucune	B	1	
		D	26	
		E	27	
		C	16/7	<1.1;1.1-2;>2
		A	31	<2.5 ;2.5-4.5;>4.5
	Surface et couche limite	B	Inv1b	
		F	Inv1d	
Capping	B	Inv2b		
SO à faible altitude (44%)	Aucune	G	3	
		A	0	<1.5;1.5-4.4;4-6;>6
	Surface et couche limite	F	Inv1a	
	Capping	F	Inv2a	

Pour chacune des classes un jour représentatif est alors sélectionné et modélisé. La fréquence de l'occurrence de chaque classe est ensuite utilisée pour pondérer chaque résultat de simulation et obtenir des valeurs annuelles (ainsi que saisonnière).

Ces deux études montrent bien qu'il existe de nombreuses différences dans la paramétrisation utilisée. Les résultats de l'intercomparaison ont montré que la rigueur et la représentativité des données d'entrée météorologiques étaient plus importantes que la qualité du modèle lui-même. Les données de vent doivent être détaillées et la distribution des classes de stabilité doit être réaliste.

Dans le cadre de l'étude nous avons considéré deux approches robustes du traitement de la météorologie :

- ✓ construction d'une journée annuelle type
- ✓ établissement d'une rose des vents.

3.8.2) Construction d'une journée annuelle type

A partir de l'ensemble des données météorologiques on va calculer une journée moyenne type représentative de l'année. L'objectif est bien évidemment de simplifier drastiquement la prise en compte de la météorologie pour pouvoir alléger fortement les temps de calcul.

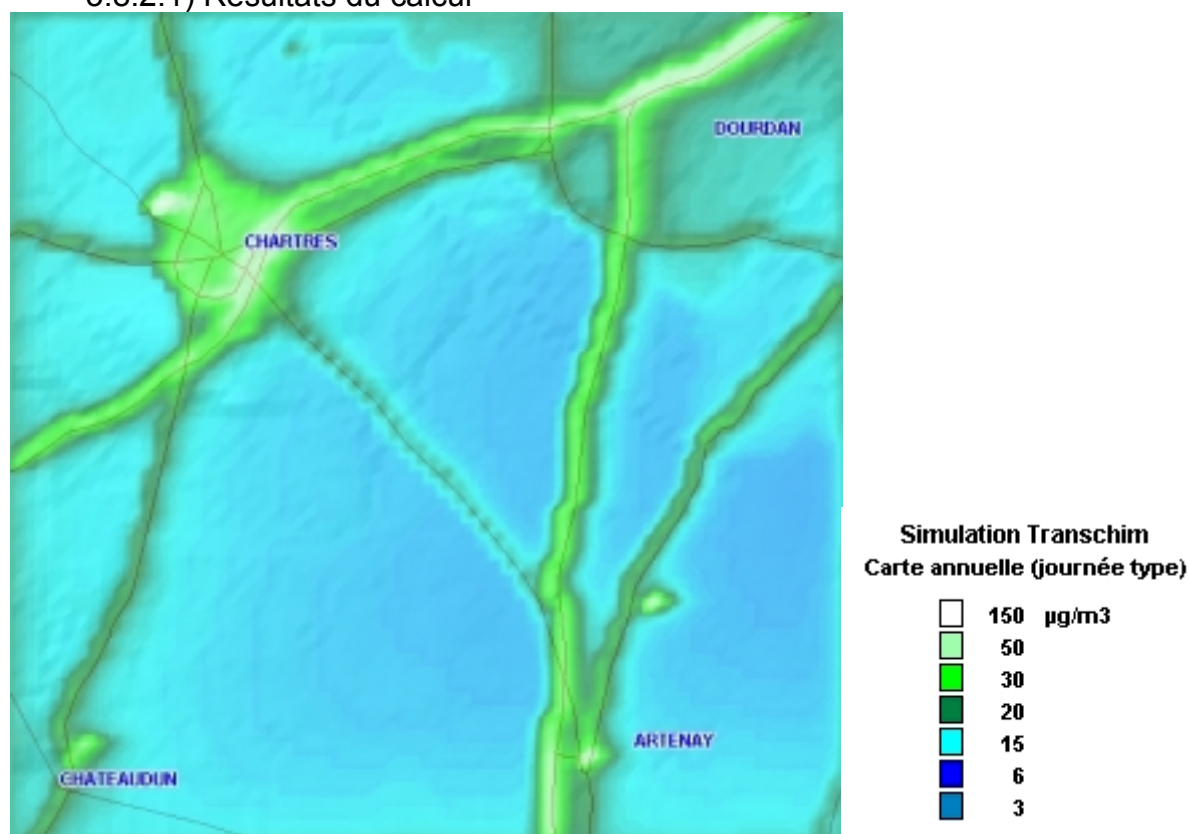
Pour chaque verticale Arpège du domaine on calcule la valeur moyenne de chaque niveau d'altitude et de chaque échéance horaire pour les paramètres (P,T,V,U,HR) : On obtient sur le domaine les données météorologiques d'une seule journée type, dont les valeurs sont les moyennes de l'année.

Spatialement chaque verticale est la moyenne annuelle des valeurs de cette verticale, temporellement chaque échéance temporelle est la moyenne des valeurs annuelles de cette échéance (tableau n°10).

T	0h00	3h00	6h00	9h00	12h00	15h00	18h00	21h00
0m	8,45	7,62	7,58	11,96	17,02	16,76	12,84	9,81
2m	9,14	8,31	8,04	10,71	14,15	15,07	13,14	10,63
10m								
20m	10,27	9,20	8,59	10,29	13,20	14,43	13,49	11,68
50m	10,63	9,58	8,87	10,05	12,71	14,02	13,40	11,94
100m	10,89	10,00	9,35	9,98	12,22	13,51	13,10	12,00
250m	10,62	10,02	9,55	9,60	11,06	12,18	12,05	11,41
500m	9,36	8,98	8,69	8,60	9,32	10,17	10,19	9,84
750m	8,02	7,78	7,60	7,57	7,81	8,38	8,46	8,31
1000m	6,70	6,52	6,41	6,45	6,50	6,81	6,90	6,86
1250m	5,41	5,25	5,14	5,22	5,25	5,41	5,46	5,48
1500m	4,13	4,00	3,88	3,96	4,01	4,09	4,11	4,14
P	0h00	3h00	6h00	9h00	12h00	15h00	18h00	21h00
0m	998,67	998,41	998,52	998,77	998,32	997,79	998,03	998,68
2m								
10m								
20m	996,25	995,98	996,09	996,37	995,65	995,11	995,34	995,96
50m	992,65	992,37	992,48	992,78	992,04	991,51	991,72	992,31
100m	986,71	986,41	986,50	986,83	986,09	985,59	985,78	986,34
250m	969,11	968,77	968,82	969,17	969,06	968,65	968,81	969,30
500m	940,40	940,02	940,02	940,36	940,44	940,14	940,30	940,72
750m	912,41	912,00	911,99	912,31	912,50	912,29	912,44	912,82
1000m	885,12	884,71	884,67	884,98	885,22	885,06	885,22	885,58
1250m	858,52	858,10	858,05	858,36	858,59	858,47	858,63	858,97
1500m	832,59	832,17	832,12	832,42	832,65	832,54	832,70	833,03
U	0h00	3h00	6h00	9h00	12h00	15h00	18h00	21h00
0m								
2m								
10m	0,68	0,74	0,62	0,54	0,74	0,87	0,78	0,59
20m	0,76	0,85	0,70	0,63	0,85	1,00	0,89	0,66
50m	0,87	0,97	0,80	0,78	1,01	1,20	1,04	0,74
100m	0,98	1,09	0,91	0,92	1,18	1,41	1,22	0,85
250m	1,23	1,35	1,14	1,13	1,46	1,75	1,51	1,07
500m	1,63	1,78	1,56	1,48	1,81	2,15	1,92	1,45
750m	2,02	2,20	1,98	1,88	2,13	2,50	2,28	1,85
1000m	2,44	2,65	2,41	2,28	2,49	2,89	2,67	2,27
1250m	2,88	3,12	2,84	2,66	2,88	3,30	3,09	2,72
1500m	3,33	3,57	3,25	3,03	3,27	3,72	3,52	3,18
V	0h00	3h00	6h00	9h00	12h00	15h00	18h00	21h00
0m								
2m								
10m	0,14	0,15	0,24	0,42	0,53	0,15	-0,09	-0,02
20m	0,15	0,17	0,28	0,49	0,60	0,20	-0,07	-0,01
50m	0,17	0,19	0,32	0,56	0,65	0,24	-0,10	-0,04
100m	0,21	0,24	0,37	0,63	0,71	0,27	-0,12	-0,05
250m	0,36	0,39	0,48	0,76	0,81	0,31	-0,15	0,00
500m	0,62	0,62	0,63	0,89	0,92	0,37	-0,09	0,22
750m	0,81	0,82	0,72	0,96	1,00	0,42	0,01	0,42
1000m	0,97	0,94	0,76	1,00	1,07	0,52	0,13	0,59
1250m	1,08	1,00	0,75	0,98	1,12	0,62	0,27	0,70
1500m	1,14	0,97	0,69	0,95	1,16	0,72	0,39	0,77

Tableau n°10 : Verticales reconstruites correspondant à la journée moyenne type
T : température (°C), P pression (hPa), U et V composantes horizontales du vent (m/s)

3.8.2.1) Résultats du calcul

Figure n°15: Cartographie annuelle des concentrations de NO₂ sur la zone d'étude

Le résultat de la simulation fournit des concentrations très élevées en champ proche des émetteurs. Les comparaisons sont effectuées par rapport à trois stations fixes de la région :

La station urbaine de Chartres-Fulbert

La station urbaine de fond de Chartres-Lucé

La station rurale de Sonchamp.

Concentration moyenne calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	17,45		
	Station de Chartres – fulbert	Station de Chartres –Lucé	Station de Sonchamp
concentration annuelle mesurée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	20,90	22,09	18,79
concentration annuelle calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	36,60	29,87	18,19
ecart relatif (%)	75,11	35,22	-3,19

Tableau 11 : comparaison mesures/calculs

Le calcul fournit un bon résultat par rapport à la station rurale, écart d'environ 3%, par contre les résultats sont très mauvais par rapport à la station urbaine (75%). On peut avancer deux explications à ces écarts :

- ✓ La comparaison entre le calcul et la mesure de la station urbaine est entachée d'un biais car le calcul fournit une concentration de pollution de fond alors que la station fournit une concentration urbaine

- ✓ La méthode utilisée pour reconstruire la météorologie produit des vents très faibles en module. En effet on utilise les composantes U et V du vent, qui sont positives ou négatives suivant la direction du vent. La moyenne de U et V fournit un vent résultant de 0,5 m/s. Dans ces conditions les émetteurs sont artificiellement valorisés et les polluants émis restent stagnants à proximité des sources.

On trouve donc des valeurs excessives de concentration en NO_2 proches des émetteurs. Cette approche montre donc ces limites, cependant un calcul par journée mensuelle type devrait améliorer le résultat. On peut cependant noter que la valeur de la concentration moyenne ($17,45 \mu\text{g}/\text{m}^3$) est inférieure au seuil minimal de la directive européenne 96/62/CE ($26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) qui permet l'utilisation de l'estimation objective.

3.8.3) établissement d'une rose des vents.

D'une manière plus classique nous avons considéré une rose des vents représentative de la moyenne annuelle sur la zone.

La rose comporte 16 classes de direction de vent et 4 classes de vitesse. Les données météorologiques prises en compte sont les valeurs d'Arpège à 10 m.

La reconstruction des profils de vent se fait ensuite en utilisant un profil académique en $\log(z/z_0)$ (avec z_0 longueur de rugosité)

La rose des vents obtenue présente deux régimes distincts bien identifiables (figure n°16), un régime de Nord Est avec des vents plutôt faibles et un régime de sud ouest avec des vents soutenus.

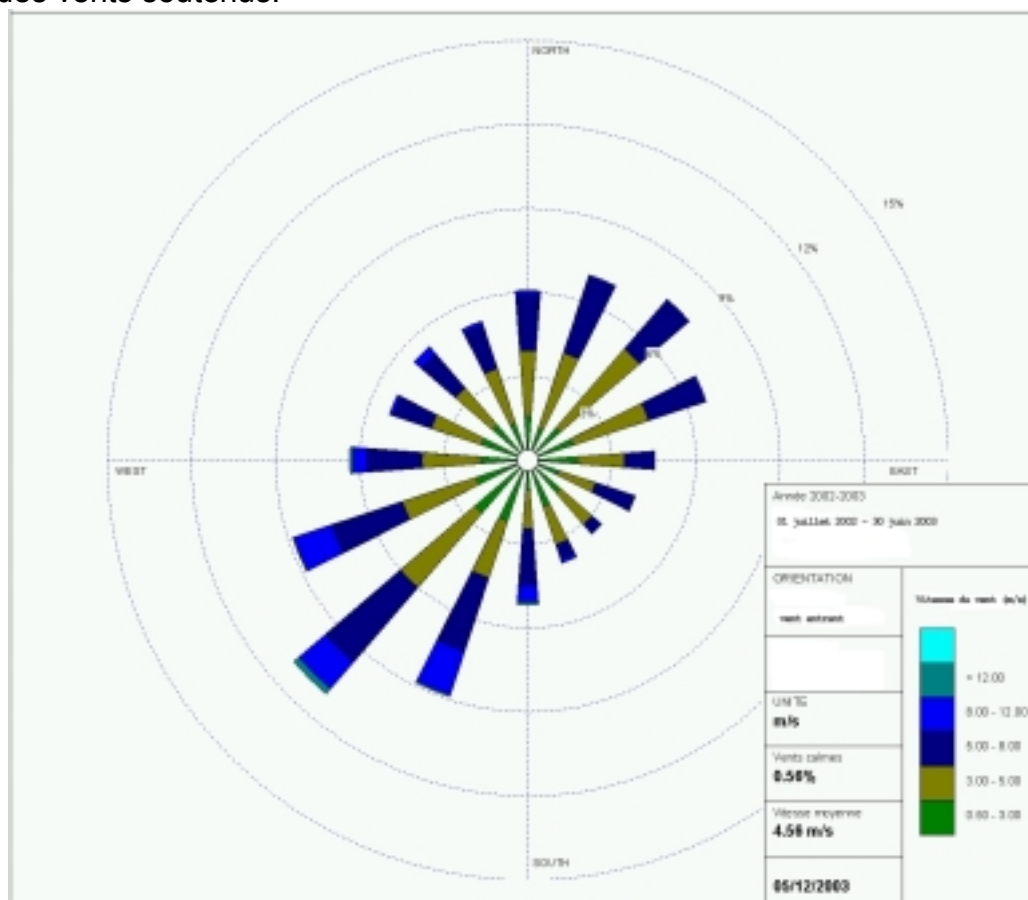


Figure n°16 : Rose des vents à 10m sur la zone d'étude pour la période juillet 2002 – juillet 2003.

La rose des vents fournit 64 situations météorologiques, chacune est affectée d'une fréquence d'occurrence f_i fonction de la représentativité dans l'échantillon météorologique complet. On effectue ensuite 64 simulations, suivant chacune des directions et vitesses de vent sélectionnées. La reconstruction de la concentration moyenne annuelle résultante s'obtient par :

$$C_{moy} = \sum_i^{64} C_i * f_i$$

ou C_i est la concentration pour chaque simulation, et f_i la fréquence d'occurrence.

3.8.3.1) Résultats de calcul

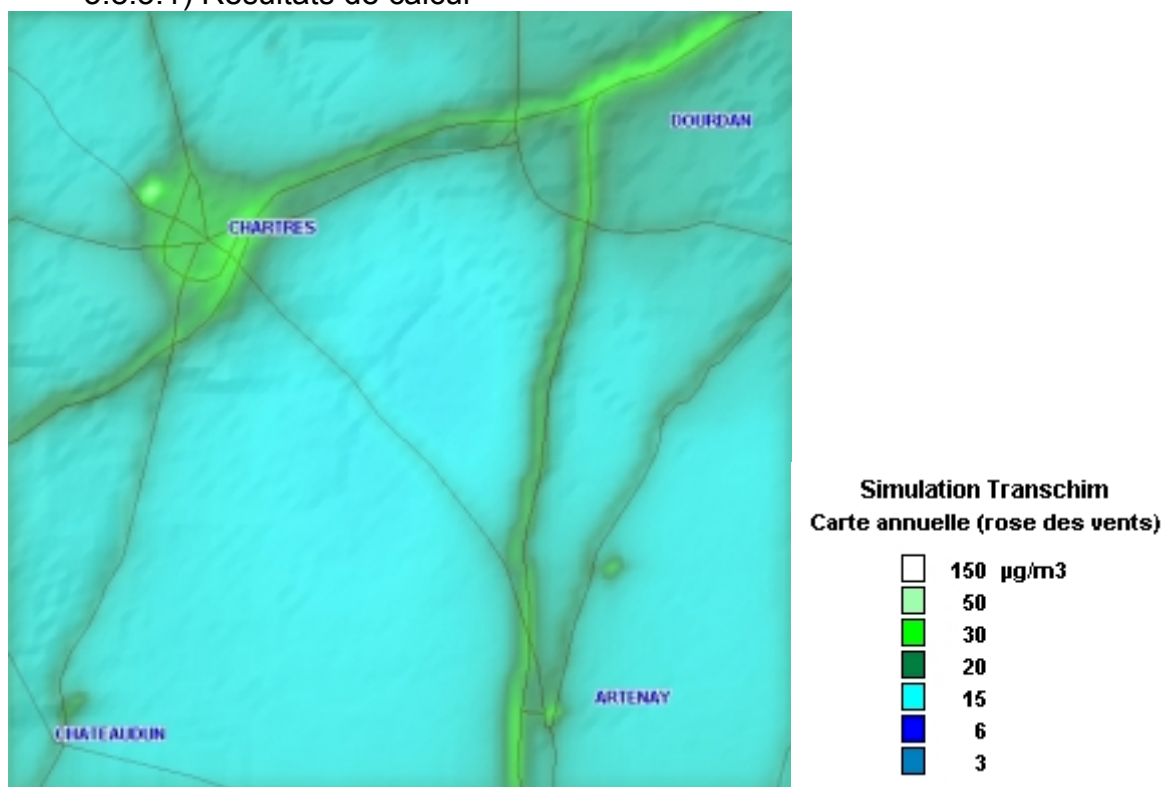


Figure n°17: Cartographie annuelle des concentrations de NO2 sur la zone d'étude

Concentration moyenne calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	17,20		
	Station de Chartres – fulbert	Station de Chartres –Lucé	Station de Sonchamp
concentration annuelle mesurée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	20,90	22,09	18,79
concentration annuelle calculée ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	26,05	25,17	18,20
ecart relatif (%)	24,64	13,94	-3,14

Tableau 12 : comparaison mesures/calculs

On obtient des résultats très satisfaisants sur les trois points de comparaison :
Un écart de 25% environ au niveau de la station urbaine et un écart d'environ 3 % au niveau de la station rurale. Ces écarts devraient être confortés par d'autres comparaisons avec des mesures cependant on peut déjà noter que :

- ✓ l'accord entre mesure et calcul est bien meilleur qu'en utilisant la journée annuelle type,
- ✓ les concentrations maximum sont dans le bon ordre de grandeur ($<50 \mu\text{g}/\text{m}^3$)
- ✓ les émetteurs ne sont plus traités comme des points chauds d'émissions.

La valeur de la concentration moyenne ($17,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$) est inférieure au seuil minimal de la directive européenne 96/62/CE ($26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) qui permet l'utilisation de l'estimation objective.

3.8.4) Conclusion sur l'utilisation de la modélisation déterministe

L'étude réalisée montre que l'application d'un modèle déterministe sur une zone faiblement influencée permet une description détaillée de la concentration moyenne annuelle en dioxyde d'azote. A partir d'un inventaire annuel sur la zone et en utilisant des données météorologiques synthétisées sous forme d'une rose des vents annuels il est possible de reconstruire des cartes de concentrations moyennes qui soient en accord avec les incertitudes des directives européennes sur les zones faiblement exposées (concentration inférieure au seuil d'évaluation minimal, $26 \mu\text{g}/\text{m}^3$, avec une incertitude associée de 75 %). Les résultats sont d'ailleurs bien meilleurs, puisque les comparaisons entre mesures et calculs sont inférieures à 25 % pour les simulations annuelles.

Ces résultats sont à mettre en perspective avec les seuils d'évaluations de la directive puisque la modélisation est autorisée pour des valeurs comprises entre les seuils maximal ($32 \mu\text{g}/\text{m}^3$) et minimale ($26 \mu\text{g}/\text{m}^3$) d'évaluation avec une incertitude associée de 30%.

On se trouve très en deçà des concentrations minimales avec des incertitudes sur les résultats qui sont très inférieures aux 30% possibles concernant une étude de modélisation.

4) LA METHODE DES CORRELATIONS DE STEDMAN

4.1) Présentation de la méthode

En général, les méthodes basées sur des corrélations empiriques offrent l'avantage d'être faciles d'emploi. Elles ne nécessitent pas de temps de calcul longs, ni de données d'entrée en nombre important.

Cependant, leur développement peut parfois prendre des années. En effet, ces corrélations ne reposent pas sur la connaissance précise des mécanismes physiques ou chimiques sous-jacents, mais seulement sur des relations statistiques. Les données observées doivent donc être nombreuses, afin d'étudier et d'assurer la validité statistique des corrélations mises en évidence, dans l'espace et dans le temps.

La méthode utilisée dans cette étude a été mise au point, au Royaume-Uni, par John R. Stedman du bureau d'études AEAT, pour le compte de différents organismes du royaume chargés de la surveillance de la qualité de l'air. Elle se base sur des relations empiriques, permettant le calcul des moyennes annuelles en oxydes d'azote NO_x (= NO + NO₂) et dioxyde d'azote NO₂ à partir des émissions d'oxydes d'azote. Cette méthode a été appliquée de 1996 à 1999 au Royaume-Uni et a permis la réalisation de cartes des teneurs moyennes annuelles en NO_x et NO₂ dans l'air ambiant, avec une résolution de 1 km² [10-12].

La méthode repose sur l'hypothèse de base selon laquelle la concentration moyenne annuelle en oxydes d'azote dans l'air ambiant serait la somme de trois composantes :

- une composante résultant des émissions situées à longue distance ;
- une composante résultant des émissions locales ;
- une composante résultant des émissions de proximité.

$$(\text{NO}_x) = (\text{NO}_x)_{\text{rural}} + \Delta(\text{NO}_x)_{\text{urbain}} + \Delta(\text{NO}_x)_{\text{trafic}} \quad (1)$$

où :

- (NO_x) est la concentration moyenne annuelle en oxydes d'azote dans l'air ambiant, c'est-à-dire la somme de la concentration moyenne annuelle en monoxyde d'azote (NO) et de la concentration moyenne annuelle en dioxyde d'azote (NO₂) dans l'air ambiant, exprimée en microgrammes d'équivalents NO₂ par mètre cube d'air (µg/m³ equiv. NO₂) ;
- (NO_x)_{rural} est la concentration moyenne annuelle en NO_x dans l'air ambiant d'une zone rurale (contribution des émetteurs lointains) exprimée dans la même unité ;
- Δ(NO_x)_{urbain} est l'incrément de concentration en NO_x dû à la contribution des émetteurs locaux, dans une zone urbaine de fond, exprimé dans la même unité ;
- Δ(NO_x)_{trafic} est l'incrément de concentration en NO_x dû à la contribution du trafic, dans une zone de proximité automobile, exprimé dans la même unité.

Les sites situés à proximité d'émetteurs industriels importants sont exclus du champ d'application de cette relation. De même, les sites de trafic en-dehors d'une zone urbanisée, tels que les abords d'une autoroute en rase campagne, sont traités différemment.

Dans le cas de sites situés en zone rurale, définie par Stedman comme une zone éloignée de plus de 10 km de toute source importante de NO_x, la relation (1) se simplifie et équivaut à :

$$(\text{NO}_x) = (\text{NO}_x)_{\text{rural}} \quad (2)$$

La concentration moyenne annuelle en NO_x en milieu rural est alors estimée à partir de la concentration moyenne annuelle en NO₂ en milieu rural (NO₂)_{rural}, selon la relation :

$$(\text{NOx})_{\text{rural}} = 1,2 \times (\text{NO}_2)_{\text{rural}} \quad (3)$$

Le coefficient de proportionnalité de 1,2 utilisé dans la relation (3) a été calculé à partir des données fournies par un analyseur automatique par chimiluminescence, installé dans une zone rurale du Royaume-Uni.

Précisons, qu'au Royaume-Uni, la concentration moyenne annuelle en dioxyde d'azote est estimée par interpolation spatiale sur tout le territoire, grâce au réseau secondaire de mesure du dioxyde d'azote par échantillonnage passif. Ce réseau secondaire comprend trente-deux sites de mesure. Les mesures sont effectuées en continu, tous les 14 jours (durée d'exposition des échantillonneurs), sur tout le territoire. Les moyennes annuelles mesurées sont ensuite interpolées sur tout le territoire, avec une résolution de 20km×20km [13].

Dans le cas de sites situés en zone urbaine, définie par Stedman comme une zone éloignée de plus de 5 m de toute voie de circulation et située à moins de 10 km de sources de NOx, la relation (1) se simplifie et équivaut à :

$$(\text{NOx}) = (\text{NOx})_{\text{rural}} + \Delta(\text{NOx})_{\text{urbain}} \quad (4)$$

L'incrément de NOx, $\Delta(\text{NOx})_{\text{urbain}}$, est supposé proportionnel aux émissions de NOx situées dans un carré de 5 km×5 km, centré autour du site considéré, selon la relation :

$$\Delta(\text{NOx})_{\text{urbain}} = k_{\text{urbain}} \times E_{\text{NOx } 25 \text{ km}^2} \quad (5)$$

Où :

- k_{urbain} est un coefficient de proportionnalité empirique, assimilé à un coefficient de dispersion ;
- $E_{\text{NOx } 25 \text{ km}^2}$ est la somme des émissions annuelles de NOx dans un carré de 25 km² de surface, centré sur le site considéré, exprimée en tonnes d'équivalent-NO₂ pour 25 km² et par an (t.(25 km²)⁻¹.an⁻¹ équiv. NO₂).

La surface à considérer dans la relation (5) pour sommer les émissions locales de NOx a été choisie parmi plusieurs valeurs comprises entre 1 et 400 km². La valeur de 25 km² est celle pour laquelle le coefficient de corrélation linéaire entre $\Delta(\text{NOx})_{\text{urbain}}$ et $E_{\text{NOx } 25 \text{ km}^2}$ est le plus grand.

Le calcul de la concentration moyenne annuelle en NO₂ est alors effectué à partir de relations empiriques reliant la concentration moyenne annuelle en NO₂ et la concentration moyenne annuelle en NOx. Deux types de relation ont tour à tour été utilisés par Stedman :

- premièrement, une relation linéaire de type :

$$(\text{NO}_2) = a \times (\text{NOx}) + b \quad \text{où } a \text{ et } b \text{ sont des constantes} \quad (6)$$

- deuxièmement, une relation de type puissance :

$$(\text{NO}_2) = c \times (\text{NOx})^d \quad \text{où } c \text{ et } d \text{ sont des constantes} \quad (7)$$

Il faut noter que les coefficients constants (k_{urbain} , a, b, c et d) des relations (5), (6) et (7) ont des valeurs constantes pour tout le Royaume-Uni sauf pour le centre-ville de Londres. Les conditions d'émission et de dispersion atmosphérique des polluants, dans cette mégapole exceptionnellement étendue, sont en effet considérées comme très différentes de celles rencontrées partout ailleurs sur le territoire du Royaume-Uni [14].

Dans le cas de sites situés en zone urbaine de proximité automobile, définie par Stedman comme une zone urbanisée éloignée de moins de 5 m d'une voie de circulation importante, la relation (1) doit être considérée dans sa totalité.

L'incrément de NOx dû au trafic, $\Delta(\text{NOx})_{\text{trafic}}$, est supposé proportionnel aux émissions linéaires de NOx dues au trafic, exprimées en moyenne annuelle par kilomètre de voie de circulation à proximité, selon la relation :

$$\Delta(\text{NOx})_{\text{trafic}} = k_{\text{trafic}} \times E_{\text{NOx/km}} \quad (8)$$

Où :

- k_{trafic} est un coefficient de proportionnalité empirique ;
- $E_{\text{NOx/km}}$ est la somme des émissions annuelles de NOx pour 1 km de la voie de circulation située à proximité du site considéré, exprimée en $\text{kg.km}^{-1}.\text{an}^{-1}$ équiv. NO₂.

Pour les sites de proximité automobile situés en-dehors d'une zone urbanisée (en pleine campagne), Stedman préconise d'appliquer la relation (8) mais en divisant par quatre les émissions liées au trafic. Le fait de ne considérer qu'un quart des émissions permet de rendre compte de la dispersion atmosphérique plus importante en milieu ouvert, dans une zone non construite, comparativement à un milieu plus confiné, en zone urbaine construite.

Les valeurs des coefficients affectés aux différentes relations ci-dessus varient selon les années, dans une gamme de valeurs assez restreinte. Ces variations peuvent être liées aux différences de conditions météorologiques d'une année sur l'autre, c'est-à-dire aux différences de conditions de dispersion atmosphérique des polluants.

A titre d'exemple, les tableaux 13 et 14 suivants présentent les valeurs utilisées pour le calcul des cartes relatives aux années 1998 et 1999.

Tableau 13 – Valeurs des coefficients constants affectés aux relations (5), (6), (7).

Année considérée	k_{urbain} ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{an}^{-1}$)/(t.(25km ²) ⁻¹ .an ⁻¹)	Relation entre $(\text{NO}_2)_{\text{urbain}}$ et $(\text{NOx})_{\text{urbain}}$ en $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{an}^{-1}$
1998	0,0311 sauf Londres-centre 0,0140 à Londres-centre	$(\text{NO}_2)_{\text{urbain}} = 0,348 \times (\text{NOx})_{\text{urbain}} + 11,48$
1999	0,0394 sauf Londres-centre 0,0225 à Londres-centre	$(\text{NO}_2)_{\text{urbain}} = 3,077 \times [(\text{NOx})_{\text{urbain}}]^{0,6}$ sauf Londres-centre $(\text{NO}_2)_{\text{urbain}} = 2,125 \times [(\text{NOx})_{\text{urbain}}]^{0,7}$ à Londres-centre

Tableau 14 – Valeurs des coefficients constants affectés à la relation (8).

Année considérée	k_{trafic} ($\mu\text{g.m}^{-3}.\text{an}^{-1}$)/($\text{kg.km}^{-1}.\text{an}^{-1}$)	Relation entre $\Delta(\text{NO}_2)_{\text{trafic}}$ et $\Delta(\text{NOx})_{\text{trafic}}$ ou entre $(\text{NO}_2)_{\text{trafic}}$ et $(\text{NOx})_{\text{trafic}}$ en $\mu\text{g.m}^{-3}.\text{an}^{-1}$
1998	0,006781(émissions 1996) 0,007873 (émissions 1998)	$\Delta(\text{NO}_2)_{\text{trafic}} = 0,1615 \times \Delta(\text{NOx})_{\text{urbain}}$
1999	0,0069	$(\text{NO}_2)_{\text{trafic}} = 2,4311 \times [(\text{NOx})_{\text{trafic}}]^{0,6}$

On peut noter que les paramètres de l'année 1998 ont été calculés à partir des émissions de l'année 1996. De même, les paramètres de l'année 1999 ont été calculés à partir des émissions de l'année 1997. Ce décalage de deux années résulte d'une difficulté de mise à jour annuelle du cadastre des émissions.

On peut noter aussi que ce décalage dans le temps influe légèrement sur la valeur des paramètres. Ainsi, la valeur du paramètre k_{trafic} estimée pour l'année 1998 à partir des émissions de l'année 1996 est 14% plus faible que celle calculée à partir des émissions de l'année 1998 (tableau 14), en liaison avec la diminution des émissions de NOx entre 1996 et 1998.

4.2) Validité des corrélations établies en zone rurale

En France, il existe un petit nombre d'analyseurs automatiques de NOx en zone rurale. Selon la BDQA [15], on dénombre actuellement 16 stations fixes de mesure de NOx en zone rurale, sur des sites dits de typologie « rurale régionale » ou « rurale nationale ». Néanmoins, comme le montre la figure 18, un certain nombre de ces stations sont situées dans des zones de fortes émissions en NOx. Un examen des teneurs mesurées montre qu'au moins un tiers de ces stations sont fortement influencées par des émissions locales, liées essentiellement au trafic sur autoroutes et nationales. Elles ne répondent pas au critère de Stedman selon lequel un site rural doit être éloigné d'au moins 10 km de toute source d'émission importante. Le nombre de stations rurales restant est insuffisant pour pouvoir effectuer une interpolation convenable sur toute la France. On ne connaît donc pas, en général, les teneurs en NOx et en NO₂ en zone rurale en France. C'est là un inconvénient majeur pour pouvoir appliquer la méthode des corrélations de Stedman à l'échelle de toute la France, comme cela se pratique au Royaume-Uni depuis plusieurs années.

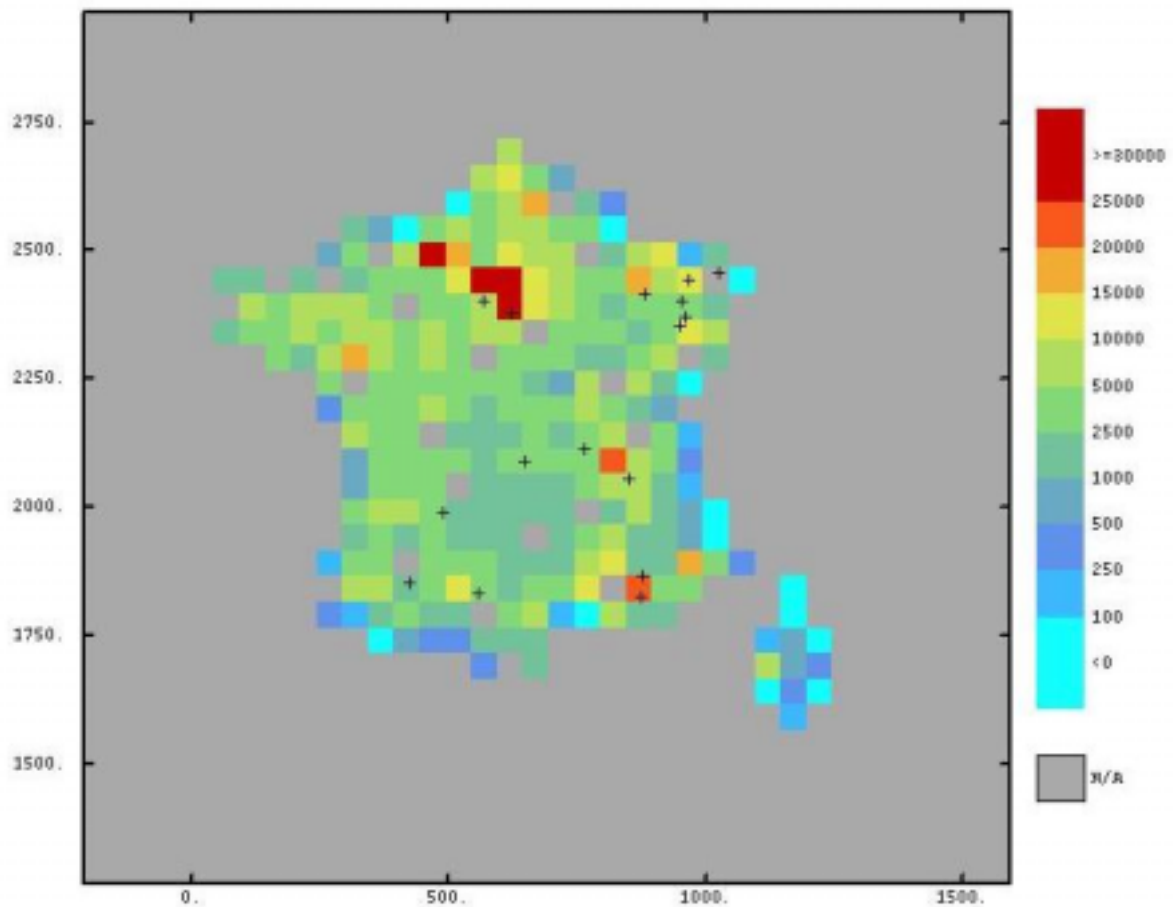


Figure 18 – Emissions de NOx en France en 2000 en tonnes d'équivalents NO₂ (source : EMEP [16]) et implantation des stations de mesure automatique de NOx en site de typologie « rurale régionale » ou « rurale nationale » (source : BDQA [15]).

Cependant, les valeurs fournies par les analyseurs restant peuvent servir :

- d'une part, à estimer l'ordre de grandeur des concentrations moyennes annuelles en NOx et NO₂ en France ;
- d'autre part, à examiner la validité de la relation (3) appliquée au cas de la France.

La figure 19 montre l'évolution de la teneur moyenne en NOx en zone rurale, de 1997 (15,3 µg/m³ équiv. NO₂) à 2002 (10,7 µg/m³ équiv. NO₂), en tenant compte de l'ensemble des stations disponibles (de 10 à 15 stations suivant les années), qu'elles soient influencées ou non par des émissions locales. On constate une décroissance des teneurs en NOx en zone rurale. Celle-ci peut être reliée à la diminution concomitante des émissions de NOx en France (Figures 20 et 21).

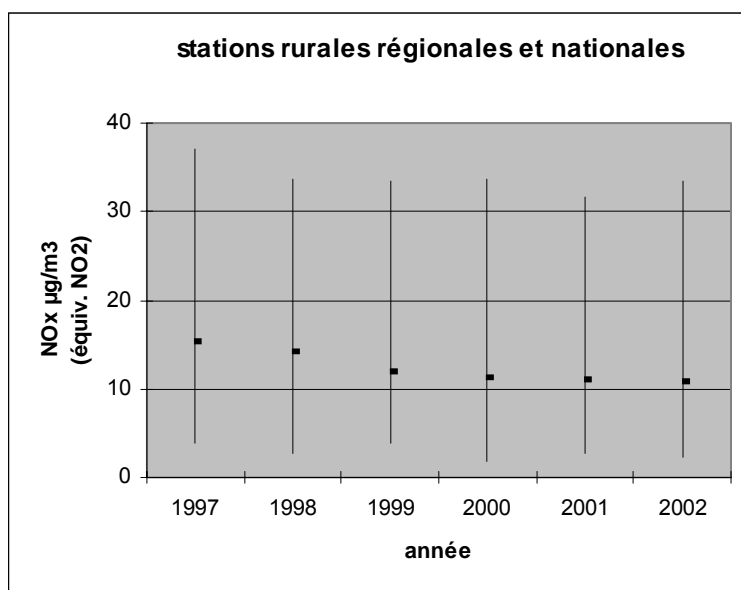


Figure 19 – Evolution des concentrations en NOx en zone rurale en France de 1997 à 2002 (les barres verticales font référence au minimum et au maximum des valeurs mesurées, la moyenne des valeurs est indiquée par un point).

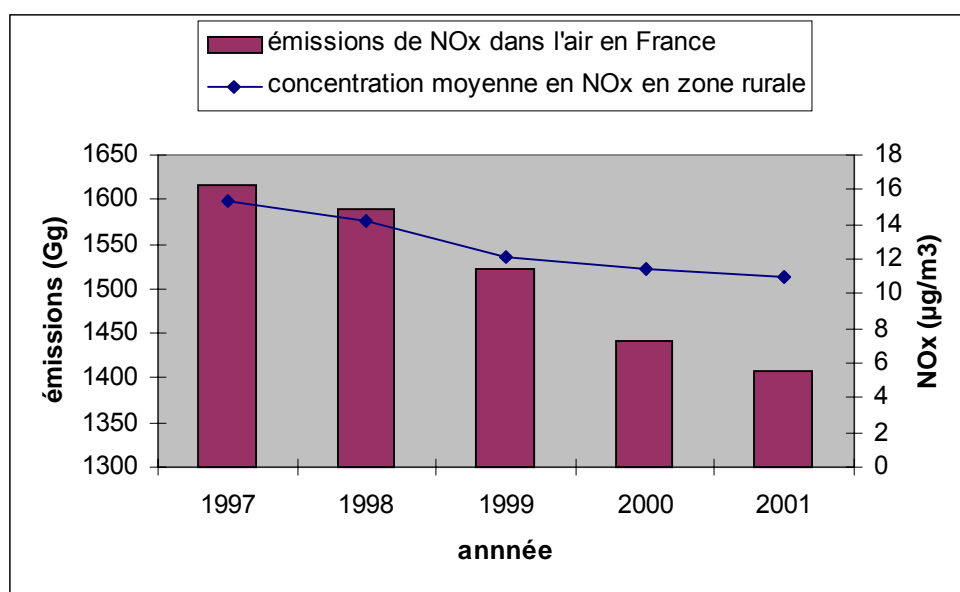


Figure 20 – Diminution concomitante des émissions de NOx (source : CITEPA [17]) et de la teneur moyenne en NOx en zone rurale en France.

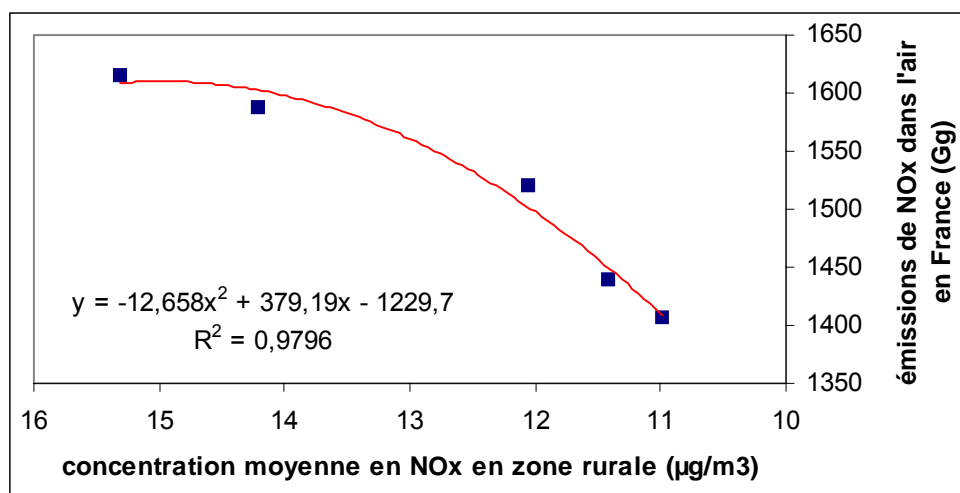


Figure 21 – Corrélation entre les émissions annuelles de NOx et les concentrations moyennes annuelles en NOx en zone rurale en France pour la période 1997-2001.

On peut observer, de même, une diminution des teneurs moyennes en NO₂ en zone rurale (figure 22), de 11,7 µg/m³ en 1998 à 8,9 µg/m³ en 2002.

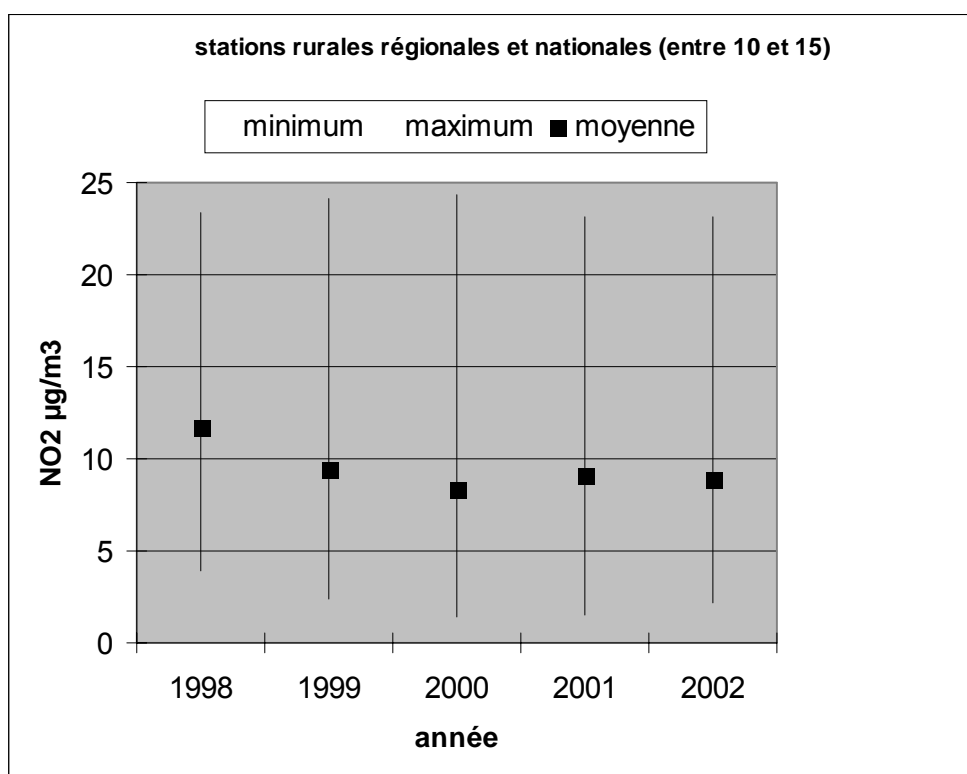


Figure 22 – Evolution des concentrations en NO₂ en zone rurale en France de 1998 à 2002 (les barres verticales font référence au minimum et au maximum des valeurs mesurées, la moyenne des valeurs est indiquée par un point).

Si l'on considère maintenant le rapport entre la moyenne annuelle en NO_x et la moyenne annuelle en NO₂ en zone rurale, on constate que celui-ci est pratiquement constant au cours du temps, avec une valeur moyenne pour les années 1998-2002 de 1,21 (Figure 23). Cette valeur est quasiment identique à celle préconisée par Stedman pour le Royaume-Uni (1,20). Elle semble par ailleurs indépendante de l'altitude, entre 0 et 1460 m (Figure 24).

On peut donc conclure que la relation (8), entre teneur moyenne en NO_x et teneur moyenne en NO₂ en zone rurale, est applicable aussi en France.

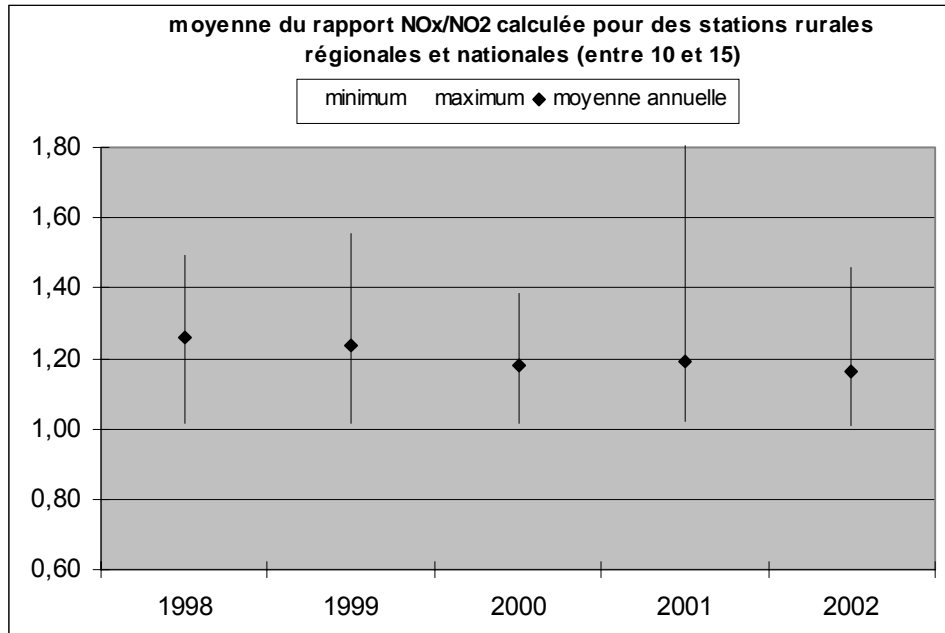


Figure 23 - Evolution du rapport moyen NO_x/NO₂ en zone rurale en France de 1998 à 2002 (les barres verticales font référence au minimum et au maximum des valeurs mesurées, la moyenne des valeurs est indiquée par un point).

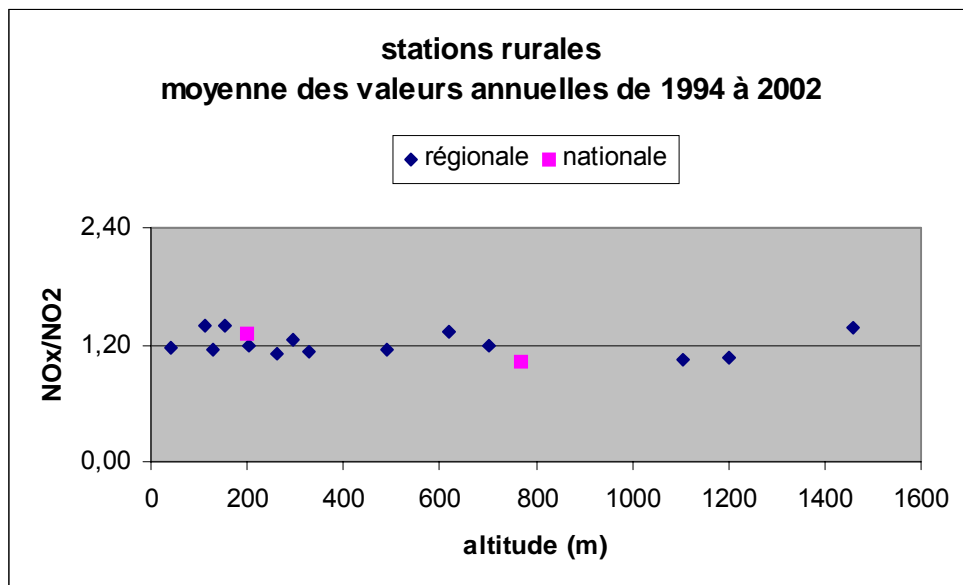


Figure 24 - Rapport moyen NO_x/NO₂ en zone rurale en France de 1994 à 2002, en fonction de l'altitude des stations de mesure.

4.3) Validité des corrélations établies en zone urbaine de fond

Afin d'examiner la validité des relations (5), (6) et (7) et la pertinence des valeurs du tableau 13, nous avons comparé les moyennes annuelles en NOx et en NO₂ estimées par les corrélations de Stedman avec celles mesurées par des stations de mesure automatiques. Nous avons testé les corrélations utilisées en 1998 et en 1999 par Stedman, pour des stations implantées sur deux zones géographiques et climatiques contrastées : l'une relevant de l'AASQA ASPA et l'autre de l'AASQA AIRMARAIX. Ces deux AASQA disposent d'un cadastre des émissions de NOx avec une résolution de 1km×1km.

4.3.1) Application aux sites de l'ASPA

Le cadastre des émissions de NOx de l'ASPA considéré a été actualisé en 2000. Nous avons donc comparé les estimations de Stedman, calculées à partir de ces émissions, avec les mesures effectuées durant l'année 2000. Nous avons considéré 10 stations de mesure, de typologie urbaine ou périurbaine (Tableau15).

Tableau 15 – Liste des stations de mesure de NOx urbaines ou périurbaines de l'ASPA considérées pour la comparaison.

N° de la station (BDQA)	Typologie	Dénomination
16001	périurbaine	Strasbourg ouest
16027	urbaine	Strasbourg centre
16029	urbaine	Strasbourg nord
16038	urbaine	Strasbourg est
16054	urbaine	Colmar centre
16053	urbaine	Colmar est
16066	urbaine	Mulhouse sud2
16057	urbaine	Mulhouse nord
16060	périurbaine	3 frontières
16065	périurbaine	Mulhouse est

Comme nous ne connaissons pas a priori la teneur moyenne annuelle en NO₂ en zone rurale sur toute la zone étudiée, nous avons dans un premier temps calculé l'incrément de NOx, $\Delta(\text{NOx})_{\text{urbain}, J}$, lié aux émissions totales de NOx dans un carré de 5km×5km centré autour de la station de mesure J considérée, selon la relation (5) :

$$\Delta(\text{NOx})_{\text{urbain}, J} = k_{\text{urbain}} \times E_{\text{NOx}, 25 \text{ km}^2, J} \quad (5)$$

Nous avons ensuite calculé par itérations successives la concentration moyenne annuelle en NOx en zone rurale, $(\text{NOx})_{\text{rural}}$, considérée comme constante sur tout le domaine, conduisant à la minimisation de la somme des carrés des écarts entre NOx mesuré et NOx estimé, suivant la procédure ci-dessous :

A l'itération $i=1$, on suppose $(\text{NOx})_{\text{rural}, i} = 1 \mu\text{g}/\text{m}^3$;
 pour chaque station J, on calcule : $(\text{NOx})_{\text{estimé}, J, i} = (\text{NOx})_{\text{rural}, i} + \Delta(\text{NOx})_{\text{urbain}, J, i}$;
 on calcule ensuite la somme des carrés des écarts entre mesure et estimation :

$$\sum \text{écarts}_i^2 = \sum_{J=1}^{J=10} \left((\text{NOx})_{\text{mesuré}, J} - (\text{NOx})_{\text{estimé}, J, i} \right)^2$$

On réitère le calcul par pas de $1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ jusqu'à $i=30$.

On choisit alors la valeur de $(\text{NOx})_{\text{rural}}$ qui conduit à la plus petite valeur de la somme des écarts au carré.

Puis, à partir de la concentration moyenne annuelle en NOx estimée, nous en avons déduit la concentration en NO₂, pour chaque station selon les relations du tableau 13. Les résultats sont présentés au tableau 16 et aux figures 25 et 26.

Tableau 16 – Estimation de la concentration moyenne en NOx pour l'année 2000 en zone rurale, en la considérant comme constante sur tout le domaine de l'ASPA, par une méthode itérative.

Année des corrélations	(NOx) _{rural} calculé en µg/m ³ équiv. NO ₂	Somme des carrés des écarts pour NOx en (µg/m ³) ²	Somme des carrés des écarts pour NO ₂ en (µg/m ³) ²
1998	26	3174	382
1999	18	3972	451

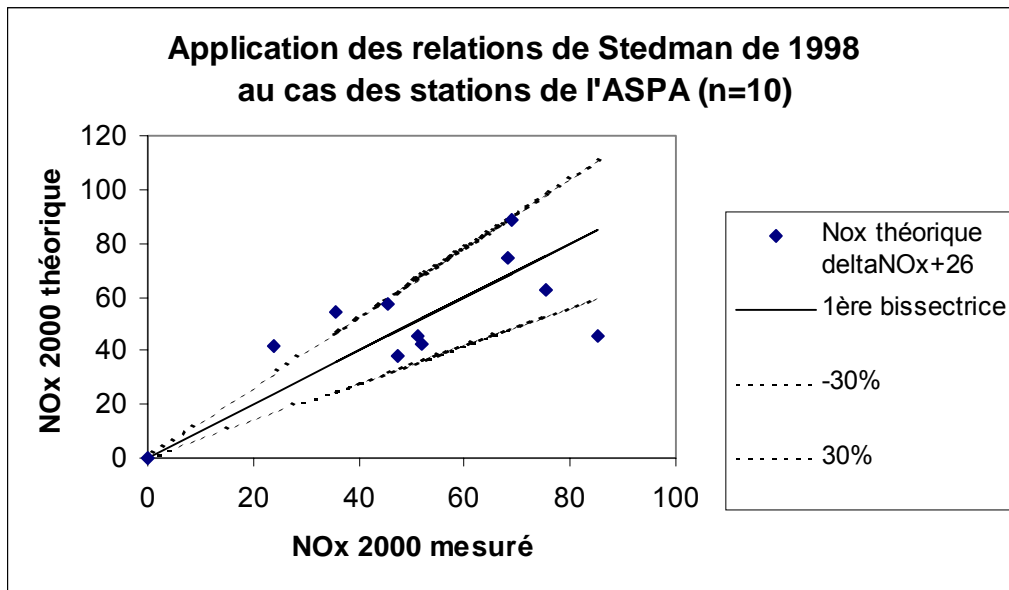


Figure 25 – Comparaison des moyennes annuelles en NOx (année 2000) calculées par les relations de Stedman de 1998 et mesurées par les stations (n=10, ASPA), exprimées en µg/m³ équiv. NO₂.

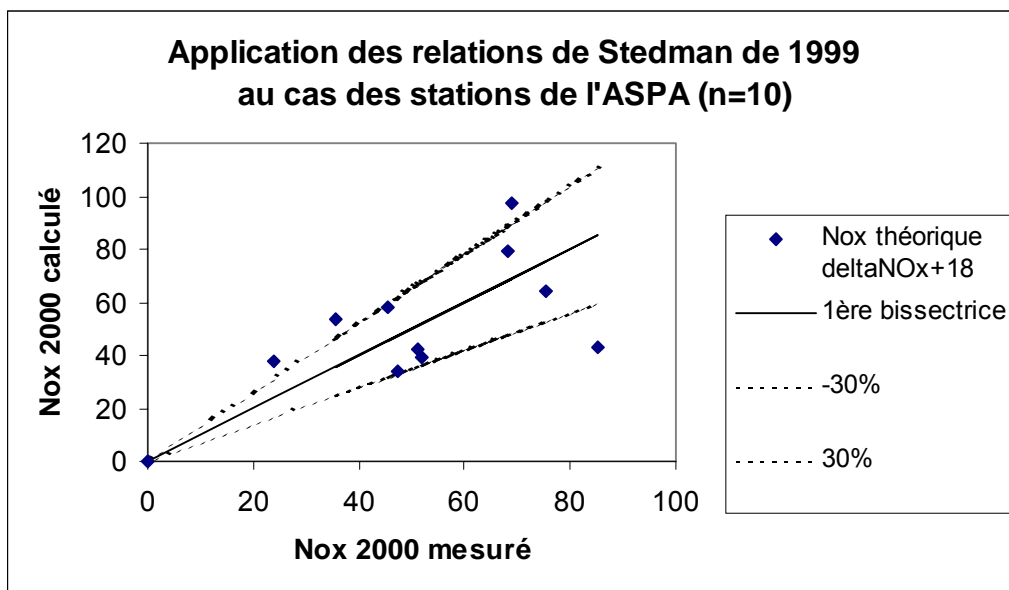


Figure 26 – Comparaison des moyennes annuelles en NOx (année 2000) calculées par les relations de Stedman de 1999 et mesurées par les stations (n=10, ASPA), exprimées en µg/m³ équiv. NO₂.

Le tableau 16 montre que les moyennes annuelles en NO_x en zone rurale, estimées par itérations successives à partir des corrélations de Stedman, présentent des valeurs différentes, respectivement 26 et 18 µg/m³ équiv. NO₂ pour les méthodes de 1998 et 1999. La comparaison de ces valeurs avec la moyenne des stations françaises en zone rurale pour l'année 2000 (11,4 µg/m³ équiv. NO₂, figure 19) indiquent que ces valeurs estimées sont plus élevées que la moyenne nationale, mais présentent néanmoins un ordre de grandeur cohérent.

Les figures 25 et 26 montrent que les relations de Stedman de 1998 et 1999 conduisent à des estimations correctes à ± 30% près, sauf pour 3 stations sur 10. Il s'agit des deux stations présentant les plus faibles valeurs mesurées (« Mulhouse est » et « Mulhouse sud2 ») dont les teneurs estimées sont surévaluées, et de la station présentant la plus forte valeur (« Colmar centre ») dont la teneur estimée est sous-évaluée.

Concernant les deux stations de Mulhouse présentant les valeurs les plus faibles, la surestimation peut être due aux valeurs élevées de NO_x rural prises en considération, 26 et 18 µg/m³ équiv. NO₂ respectivement pour les relations de Stedman de 1998 et de 1999. Or, si l'on se réfère aux trois stations rurales de mesure de NO_x dont dispose l'ASPA dans les Vosges, les teneurs moyennes pour l'année 2000 en zone rurale étaient de 12 µg/m³ équiv. NO₂ dans les Vosges du Nord, 4 µg/m³ équiv. NO₂ dans les Vosges moyennes, et 6 µg/m³ équiv. NO₂ dans les Hautes Vosges au sud. Il semble donc, :

- d'une part, que les teneurs en NO_x rural considérées dans les calculs sont trop élevées ce qui, proportionnellement pour des teneurs faibles, peut induire des surestimations importantes ;
- d'autre part, qu'il existerait des différences notables de la teneur rurale annuelle en NO_x suivant l'endroit considéré, puisque l'on mesure le double dans les Vosges du Nord par rapport aux Hautes Vosges au sud, ce qui implique qu'il n'est pas correct de considérer une seule valeur constante sur tout le domaine.

Concernant la sous-évaluation de la teneur mesurée à la station de « Colmar centre », cela pourrait être dû au fait que cette station est soumise aux émissions d'une voie de circulation importante (avenue de la République, entre 10000 et 20000 véhicules/jour [18]). Stedman prévoit que pour des stations soumises à une telle influence, il est nécessaire d'ajouter pour le calcul un incrément de NO_x lié au trafic selon la relation (8). L'ajout de cet incrément réhausserait ainsi la valeur calculée, conduisant à une estimation plus juste.

Quant à l'estimation des teneurs moyennes annuelles en NO₂, elle conduit à des résultats encore plus satisfaisants que pour les NO_x, comme en témoignent d'une part la somme des carrés des écarts plus faible (tableau 16) et les valeurs presque toutes estimées à ± 30% près (figures 27 et 28).

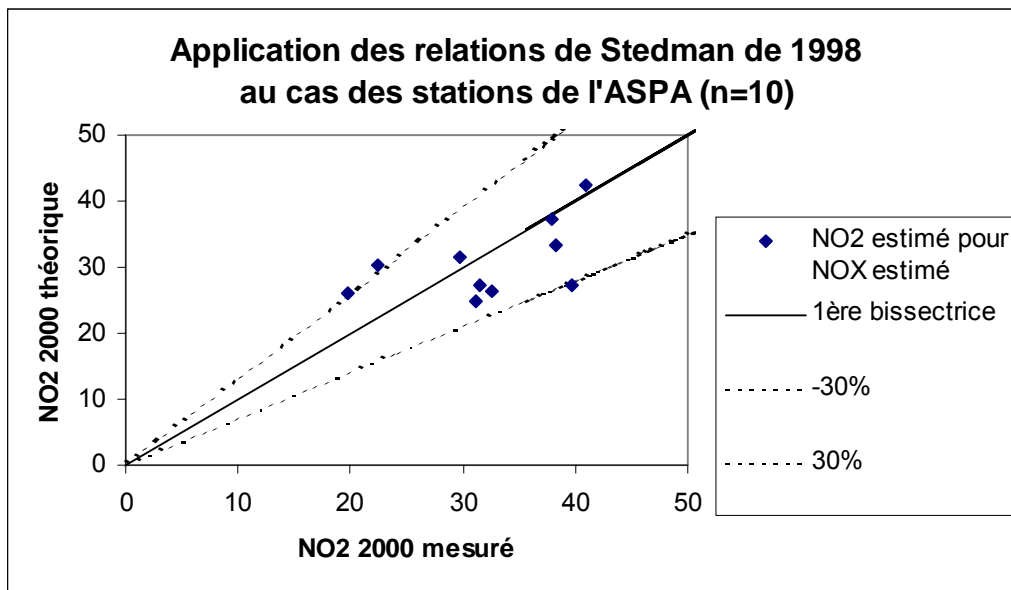


Figure 27 – Comparaison des teneurs moyennes annuelles en NO₂ (année 2000) calculées par les relations de Stedman de 1998 et mesurées par les stations (n=10, ASPA), exprimées en µg/m³.

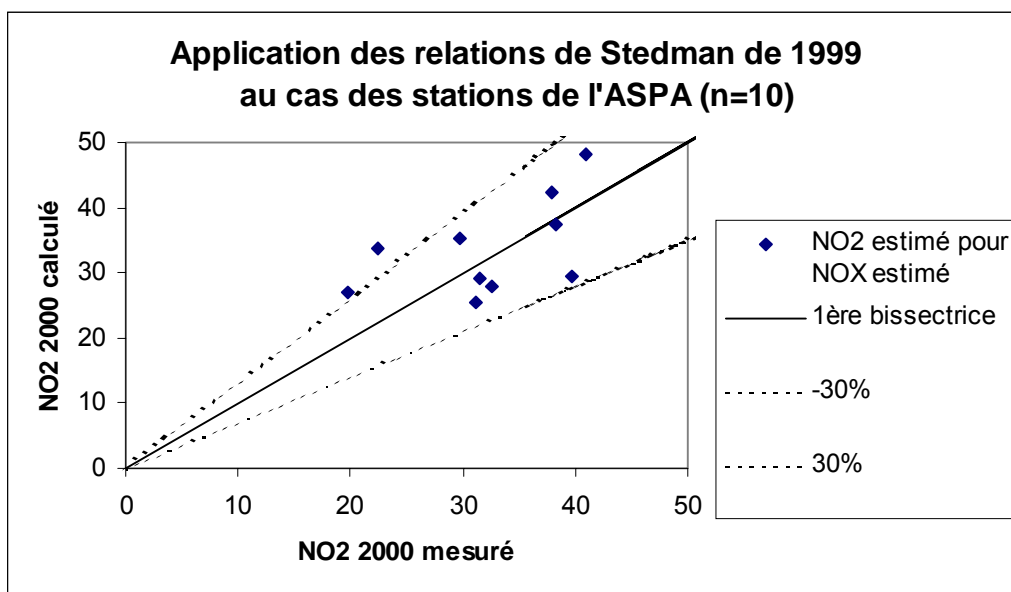


Figure 28 – Comparaison des teneurs moyennes annuelles en NO₂ (année 2000) calculées par les relations de Stedman de 1999 et mesurées par les stations (n=10, ASPA), exprimées en µg/m³.

En conclusion, l'application des relations de Stedman aux sites de l'ASPA montre l'importance de la cartographie préalable des teneurs moyennes annuelles en NO_x ou en NO₂ en zone rurale, celles-ci pouvant varier d'un point à un autre. Elle confirme aussi le domaine de validité de ces relations, à savoir les sites ruraux ou urbains de fond, peu influencés par des émissions fortes liées au trafic.

4.3.2) Application aux sites d'AIMMARAIX

Le cadastre des émissions de NO_x d'AIMMARAIX a été réalisé pour l'année 1999. Nous avons donc comparé les estimations de Stedman, calculées à partir de ces émissions, avec les mesures effectuées durant l'année 1999. Nous avons considéré 16 stations de mesure, de typologie urbaine ou périurbaine (Tableau 17).

Tableau 17 – Liste des 16 stations de mesure de NO_x urbaines ou périurbaines d'AIMMARAIX considérées pour la comparaison.

N° de la station (BDQA)	Typologie	Dénomination
3046	urbaine	La Ciotat
3084	urbaine	Avignon Le Pontet
3080	urbaine	Avignon Mairie
3035	périurbaine	Marseille Plan de Cuques
3065	urbaine	La Seyne-sur-mer
3036	périurbaine	Aix Jas de Bouffan
3045	urbaine	Marseille Sainte Marguerite
3037	périurbaine	Marseille Penne sur Huveaune
3029	urbaine	Aix Ecole d'Art
3028	urbaine	Aubagne Pénitents
3062	urbaine	Toulon Chalucet
3014	urbaine	Marseille St Louis
3063	urbaine	Toulon Arsenal
3061	périurbaine	Toulon Clos Olive
3047	urbaine	Marseille Thiers Noailles
3043	urbaine	Marseille Cinq Avenues

Comme pour la comparaison précédente avec les stations de l'ASPA, nous ne connaissons pas a priori les teneurs moyennes annuelles en NO₂ en zone rurale sur toute la zone étudiée. Nous avons donc procédé de la même façon, en calculant d'abord, pour chaque station de mesure, l'incrément de NO_x lié aux émissions de NO_x dans un carré de 5km×5km centré autour de la station de mesure considérée ($\Delta(\text{NO}_x)_{\text{urbain}}$). Nous avons ensuite calculé par itérations successives la concentration moyenne annuelle en NO_x en zone rurale, $(\text{NO}_x)_{\text{rural}}$, considérée comme constante sur tout le domaine, conduisant à la minimisation de la somme des carrés des écarts entre NO_x mesuré et NO_x estimé. Puis, à partir de la concentration en NO_x estimée, nous en avons déduit la concentration en NO₂ pour chaque station selon les relations du tableau 13. La seule différence avec la procédure adoptée pour les stations de l'ASPA est que seules 12 stations sur les 16 possibles ont été prises en compte pour le calcul de $(\text{NO}_x)_{\text{rural}}$. En effet, les quatre dernières stations du tableau 17 (numérotées 3063, 3061, 3047 et 3043) correspondent à des situations particulières qui seront détaillées par la suite. Les résultats sont présentés au tableau 18 et aux figures 29 à 32.

Tableau 18 – Résultats des itérations successives pour l'estimation de $(\text{NO}_x)_{\text{rural}}$ (12 stations considérées).

Année des corrélations	$(\text{NO}_x)_{\text{rural}}$ calculé en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ équiv. NO ₂	Somme des carrés des écarts pour NO _x en $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$	Somme des carrés des écarts pour NO ₂ en $(\mu\text{g}/\text{m}^3)^2$
1998	29	1315	143
1999	22	1364	302

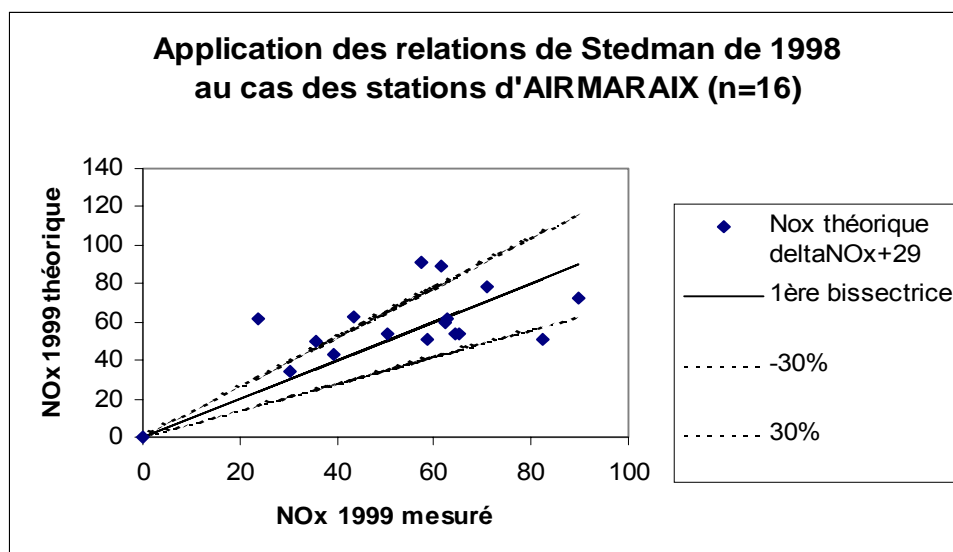


Figure 29 – Comparaison des teneurs moyennes annuelles en NOx (année 1999) calculées par les relations de Stedman de 1998 et mesurées par les stations (n=16, AIRMARAIX), exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ équiv. NO_2 .

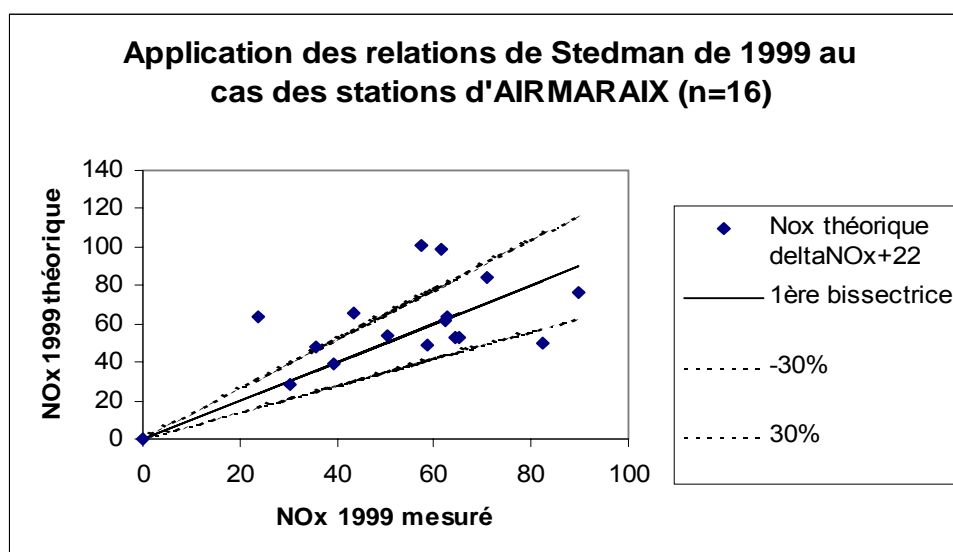


Figure 30 – Comparaison des teneurs moyennes annuelles en NOx (année 1999) calculées par les relations de Stedman de 1999 et mesurées par les stations (n=16, AIRMARAIX), exprimées en $\mu\text{g}/\text{m}^3$ équiv. NO_2 .

Les figures 29 et 30 montrent que les relations de Stedman de 1998 et 1999 conduisent à des estimations correctes à $\pm 30\%$ près, excepté pour 4 stations sur 16. Ce sont les quatre stations déjà mentionnées auparavant (numérotées 3063, 3061, 3047 et 3043).

La station urbaine n°3063 (Toulon Arsenal) présente une moyenne annuelle en NOx pour l'année 1999 de $83 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alors que les valeurs estimées par les relations de Stedman sont bien inférieures, respectivement de 51 et $50 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les relations de 1998 et 1999. Nous n'avons pas trouvé d'explication simple pour cet écart. Il pourrait s'agir de la non prise en compte de certaines émissions de NOx additionnelles pour ce secteur.

La station périurbaine n°3061 (Toulon Clos Olive) présente une moyenne annuelle en NOx pour l'année 1999 de $24 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour des valeurs estimées selon les relations de Stedman de 1998 et 1999, respectivement de 62 et $64 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Cette surestimation semble liée aux émissions élevées de NOx dans le secteur de $5\text{km} \times 5\text{km}$ centré autour de la station. En effet, à environ 2km au sud de la station, se trouve l'usine d'incinération d'ordures ménagères de Toulon, responsable de fortes émissions de NOx. Or, comme le prévoit Stedman, de telles émissions industrielles, rejetées le plus souvent par des cheminées de grande hauteur, se dispersent différemment dans l'atmosphère par rapport à des émissions situées à proximité du sol (trafic) ou à une dizaine de mètres (émissions domestiques des cheminées d'immeubles). L'impact local de telles émissions industrielles est plus faible que si ces mêmes émissions se produisaient au sol, car leurs caractéristiques d'émission (température, vitesse, hauteur) permettent au panache de se propager sur de grandes distances. Cela est confirmé par AIRMARAIX qui, s'appuyant sur les valeurs mesurées habituellement et sur des études d'impact de l'UIOM, ne considère pas la station comme soumise à une influence industrielle mais comme une station périurbaine typique. Nous sommes donc en présence, ici, d'un cas avéré pour lequel les relations de Stedman ne peuvent pas s'appliquer.

Les stations urbaines n°3047 (Marseille Thiers) et n°3043 (Marseille Cinq Avenues) correspondent à des stations situées au centre-ville de Marseille, dans une zone d'émission de NOx très élevée (environ 2000 t de NOx équiv. NO₂ émis pour le secteur de $5\text{km} \times 5\text{km}$ centré autour de chaque station en 1999) qui, selon AIRMARAIX, est caractéristique de l'engorgement urbain dense de l'hypercentre de Marseille. On trouve dans le secteur de 25 km^2 considéré, en plus d'une urbanisation dense, deux tronçons d'autoroute. Les concentrations en NOx mesurées, respectivement 62 et $57 \mu\text{g}/\text{m}^3$ pour les stations 3047 et 3043, ne figurent pas parmi les plus importantes. Par contre, compte-tenu des très fortes émissions, les concentrations en NOx calculées sont très élevées, comprises entre 90 et $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Au vu de la situation de ces stations au centre d'une très grande ville (Marseille), dans une zone de très fortes émissions en NOx, il semble opportun de faire le rapprochement avec le cas du centre-ville de Londres. Les corrélations de Stedman s'appliquent en effet telles quelles sur tout le territoire du Royaume-Uni sauf pour le centre-ville de Londres, pour lequel Stedman a adapté ses relations en diminuant les coefficients de proportionnalité entre la teneur annuelle en NOx et les émissions annuelles de NOx (cf. tableau 13). Ainsi si l'on applique les valeurs des coefficients k_{urbain} trouvés pour le centre-ville de Londres ($k_{\text{urbain}} = 0,0140$ en 1998 et $k_{\text{urbain}} = 0,0225$ en 1999) au cas des stations n°3047 et n°3043, on trouve alors des concentrations en NOx estimées tout à fait convenables à moins de $\pm 20\%$ près (Tableau 19).

Tableau 19 – Estimation des concentrations annuelles en NOx des stations AIRMARAIX n°3047 et 3043 (centre-ville de Marseille) à partir des relations de Stedman établies pour le centre-ville de Londres.

k_{urbain}	N° de la station	(NOx) _{urbain} estimé $\mu\text{g}/\text{m}^3$ équiv. NO ₂	(NOx) _{urbain} mesuré $\mu\text{g}/\text{m}^3$ équiv. NO ₂	Erreur relative
0,0140	3047	56	62	-10%
	3043	57	57	0%
0,0225	3047	66	62	6%
	3043	67	57	18%

Quant à l'estimation des teneurs moyennes annuelles en NO₂, elle conduit à des résultats satisfaisants pour toutes les stations, sauf pour la station n°3061 à proximité de l'usine d'incinération d'ordures ménagères de Toulon (figures 31 et 32).

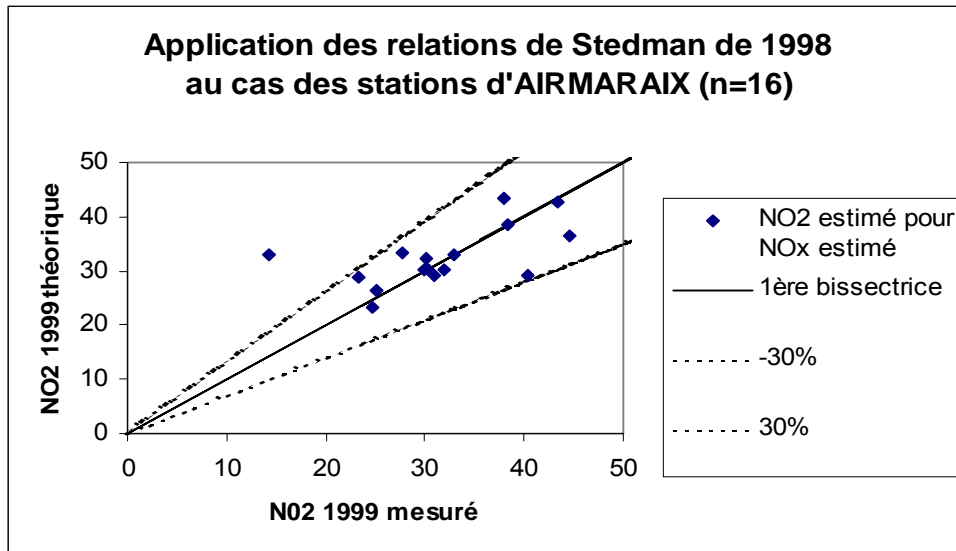


Figure 31 – Comparaison des teneurs moyennes annuelles en NO₂ (année 1999) calculées par les relations de Stedman de 1998 et mesurées par les stations (n=16, AIRMARAIX), exprimées en µg/m³.

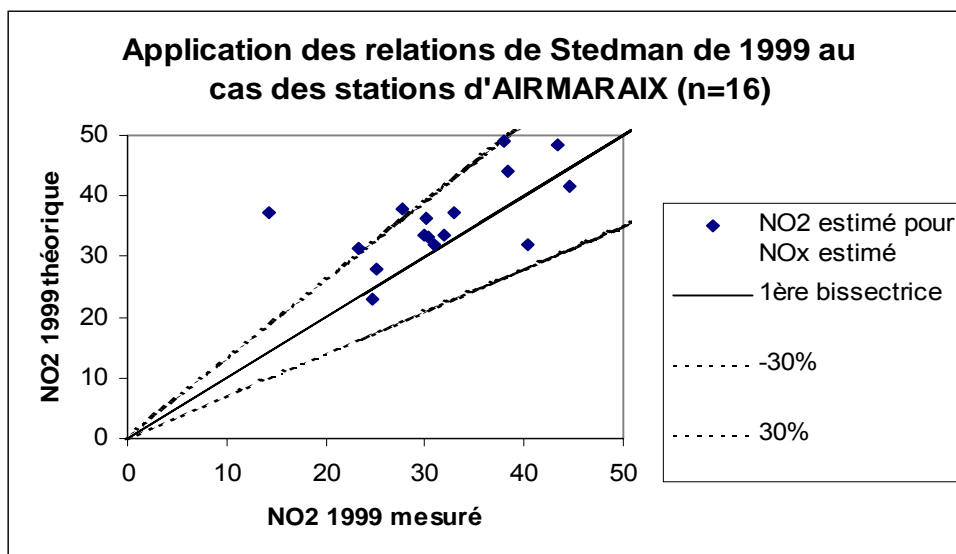


Figure 32 – Comparaison des teneurs moyennes annuelles en NO₂ (année 1999) calculées par les relations de Stedman de 1999 et mesurées par les stations (n=16, AIRMARAIX), exprimées en µg/m³.

En conclusion, l'application des relations de Stedman aux sites d'AIRMARAIX montre, en complément de ce qui avait été mis en évidence pour les stations de l'ASPA, que les relations de Stedman ne s'appliquent pas aux sites situés près de fortes émissions industrielles de NO_x.

De même, nous avons pu voir que les sites situés au centre d'une grande ville comme Marseille, dans une zone de fortes émissions en NO_x, requièrent l'utilisation de corrélations adaptées, comme celles mises au point par Stedman pour le centre-ville de Londres.

4.3.3) Conclusion sur la validité des relations de Stedman pour des sites urbains en France.

L'étude de l'application des relations de Stedman au cas de 10 sites de l'ASPA et de 16 sites d'AIRMARAIX montre que ces relations conviennent puisqu'elles permettent, dans la plupart des cas, l'estimation des concentrations moyennes annuelles en NOx et en NO₂ à $\pm 30\%$ près.

Néanmoins, pour certaines situations prévues par Stedman, ces relations ne conviennent pas ou nécessitent une adaptation. Ces situations correspondent :

- à des sites soumis à des émissions importantes provenant du trafic, pour lesquels il est nécessaire d'ajouter l'incrément dû au trafic dans le calcul ;
- à des sites situés près de sources industrielles d'émission de NOx importantes, pour lesquels aucune des corrélations de Stedman ne s'applique (il faut recourir dans ce cas à la modélisation déterministe) ;
- à des sites situés dans le centre-ville de très grandes agglomérations et soumis à de très fortes émissions de NOx, pour lesquels il faut utiliser les corrélations de Stedman spécifiques au centre-ville de Londres.

On peut donc remarquer que l'une des principales difficultés rencontrée dans l'application des relations de Stedman, par ailleurs très robustes, réside dans la mise en évidence préalable de ces situations particulières.

4.4) Application de la méthode des corrélations de Stedman au domaine d'étude (LIGAIR)

Nous avons appliqué la méthode des corrélations de Stedman au domaine d'étude considéré pour la modélisation déterministe. Ce domaine a une dimension de 66km×66km, équivalant à 4356 mailles carrées de 1km×1km.

Dans un premier, nous avons utilisé les résultats des deux campagnes de mesure de NO₂ effectuées par échantillonnage passif pour établir une cartographie des teneurs moyennes annuelles en NO₂ en zone rurale. Nous avons ensuite multiplié les valeurs obtenues par le facteur 1,2 pour en déduire les teneurs moyennes annuelles en NOx (cf. § 3.2).

Dans un second temps, nous avons calculé, pour chaque maille carrée de 1km×1km du domaine, la somme des émissions de NOx dans un carré de 25 km² centré autour de la maille considérée. Nous avons ensuite appliqué, pour chaque maille, les corrélations permettant de calculer :

- d'abord la concentration moyenne annuelle en NOx pour chaque maille à partir de cette somme d'émissions ;
- puis la concentration moyenne annuelle en NO₂ à partir de celle en NOx.

Si la somme des émissions de NOx, dans le secteur de 25 km² autour de la maille considérée, est nulle, alors la concentration moyenne annuelle en NO₂ se calcule en appliquant la relation entre NOx et NO₂ pour les zones rurales (facteur de 1,2). Sinon, il faut appliquer d'autres corrélations, parmi lesquelles deux familles ont été testées : l'une mise au point pour l'année 1998 (utilisant une relation linéaire entre concentration en NOx et concentration en NO₂), l'autre pour l'année 1999 (utilisant une relation de type « puissance »).

4.4.1) Etablissement de la carte de répartition spatiale de la teneur moyenne annuelle en NO₂ en zone rurale pour la période considéré (du 01/07/2002 au 30/06/2003)

L'examen des histogrammes des concentrations relevées pendant les deux campagnes de mesure par échantillonnage passif (Figure 33) montre l'existence de deux populations sensiblement distinctes, l'une relative aux faibles valeurs (Fig.33 : en vert), l'autre aux fortes valeurs (Fig.33 : en rouge). A l'exception de quelques sites en nombre limité qui conduisent tantôt à une valeur forte tantôt à une valeur moyenne, la plupart des sites présentant des fortes valeurs pour la 1^{ère} campagne correspondent aussi à des fortes valeurs pour la 2^{ème} campagne. On constate que ces fortes valeurs sont localisées le long des axes autoroutiers et sur certains sites de la ville de Chartres (Fig.33 : carrés rouges). Nous avons donc fait l'hypothèse que la population des faibles valeurs correspondait aux valeurs mesurées en zone rurale, loin de toute source d'émission de NOx importante.

Le tableau 20 compare les caractéristiques des concentrations en NO₂ sur l'ensemble du domaine et en zone rurale uniquement. Il montre que les teneurs moyennes des concentrations mesurées pendant les campagnes 1 et 2, prises en zone rurale uniquement, varient entre 6,9 et 11,8 µg/m³ avec une valeur moyenne sur le domaine de l'ordre de 10,0 µg/m³.

Tableau 20 – Caractéristiques des teneurs en NO₂ sur l'ensemble du domaine et en zone rurale uniquement.

	Nombre de points	Minimum NO ₂ µg/m ³	Maximum NO ₂ µg/m ³	Moyenne NO ₂ µg/m ³	Variance NO ₂ (µg/m ³) ²
Campagne 1	43	5,00	14,93	8,49	4,32
Campagne 2	77	8,72	26,36	15,03	12,39
Valeurs moyennes des campagnes 1 et 2	34	6,86	16,81	10,71	3,61
Campagne1 en zone rurale uniquement	31	5,00	8,87	7,46	0,87
Campagne2 en zone rurale uniquement	48	8,72	15,41	12,94	2,45
Valeurs moyennes en zone rurale uniquement	28	6,86	11,77	10,02	0,99

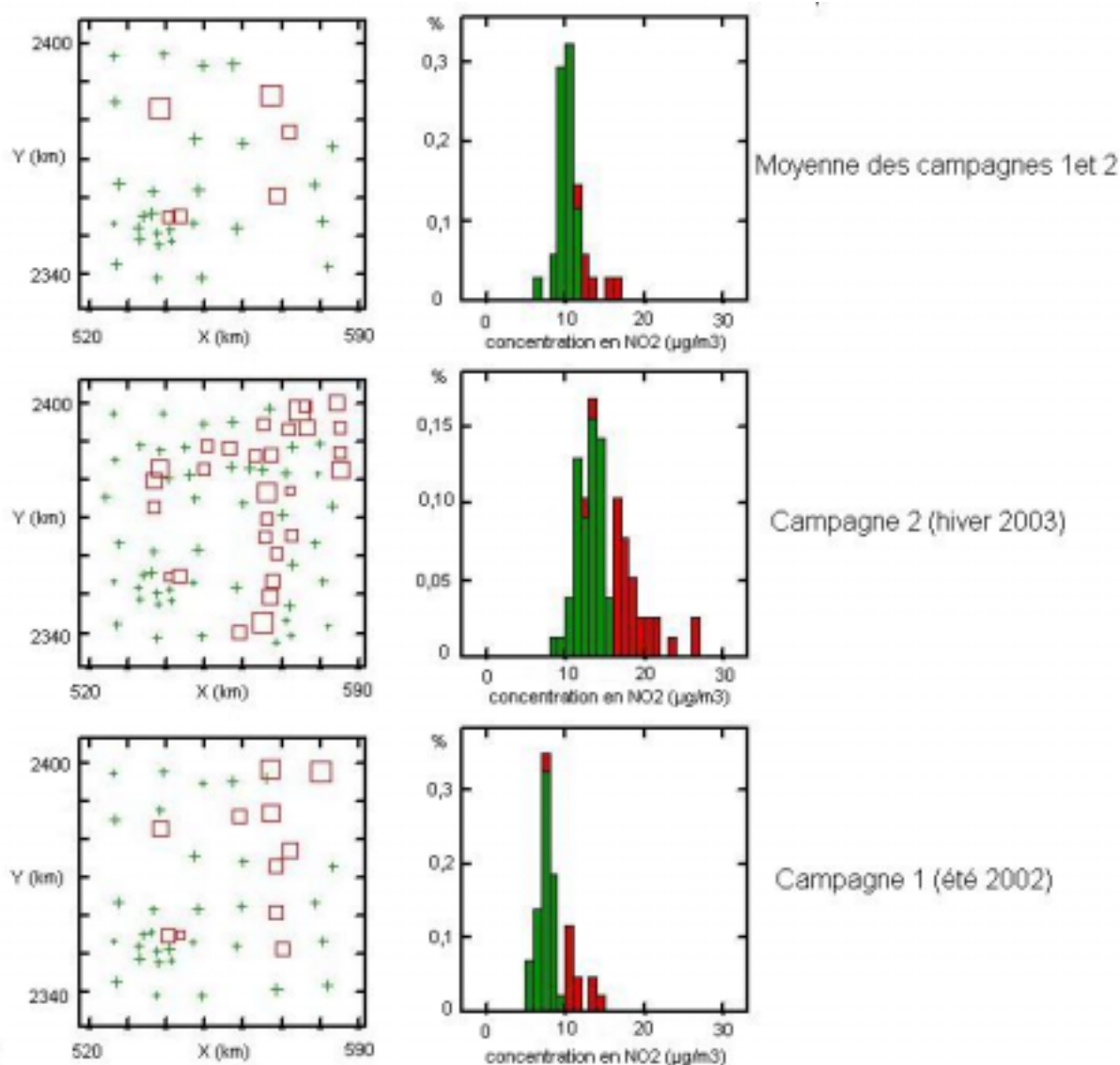


Figure 33 – Cartes de localisation des points de mesure (à gauche) et histogrammes des concentrations mesurées (à droite) pour les campagnes 1 (été 2002) et 2 (hiver 2002) ainsi que pour la moyenne des deux campagnes.

Ne disposant que de deux campagnes de mesure, l'une effectuée en juillet 2002 et l'autre en avril 2003, nous avons approximé la concentration moyenne annuelle en NO₂ en zone rurale, pour la période de 12 mois comprise entre le 1^{er} juillet 2002 et le 30 juin 2003, par les valeurs moyennes des deux campagnes aux points situés en zone rurale.

Si l'on se réfère aux teneurs moyennes en NO₂ mesurées pendant cette même période par les stations automatiques de Chartres-Fulbert et Sonchamp, on constate que cette approximation conduit à une sous-estimation de 20 à 28% de la valeur annuelle « vraie » (Tableau 21), ce qui reste raisonnable.

Tableau 21 – Comparaison des concentrations moyennes annuelles (période du 1^{er} juillet 2002 au 30 juin 2003) mesurées par les stations automatiques de Fulbert et Sonchamp avec celles estimées à partir des deux campagnes de mesure par échantillonnage passif.

Concentrations en NO ₂ (µg/m ³)	Fulbert (Chartres)	Sonchamp
Valeur campagne 1 (mesurée par tube)	11,83	13,07
Valeur campagne 2 (mesurée par tube)	21,78	13,93
Moyenne des valeurs des deux campagnes (tube)	16,81	13,50
Moyenne annuelle mesurée par la station automatique	20,90	18,79
Erreur relative	- 20%	- 28%

Nous avons interpolé les concentrations moyennes des deux campagnes sur tout le domaine à partir des 28 points situés en zone rurale en utilisant la géostatistique. Pour cela, nous avons calculé à l'aide du logiciel ISATIS (Géovariances) le variogramme expérimental, qui renseigne sur l'évolution de l'écart quadratique moyen des concentrations en NO₂ en fonction de la distance :

$$\gamma_{\text{expérimental}}(h_i) = \frac{1}{2 \times n_i} \sum_{k=1}^{k=n_i} \left[(\text{NO}_2)_{x_k} - (\text{NO}_2)_{x_k+h_i} \right]^2 \approx \gamma_{\text{modélisé}}(h_i)$$

avec

- h_i , distance de séparation entre deux sites de mesure ;
- $\gamma_{\text{expérimental}}(h_i)$, valeur prise par le variogramme expérimental à la distance h_i ;
- $(\text{NO}_2)_{x_k}$ et $(\text{NO}_2)_{x_k+h_i}$, concentrations en NO₂ mesurées à la position x_k et à la position $(x_k + h_i)$;
- n_i , le nombre de couples points, dans le jeu de données considéré, séparés d'une distance h_i ;
- $\gamma_{\text{modélisé}}(h_i)$, fonction mathématique qui modélise l'évolution de l'écart quadratique moyen entre les concentrations en fonction de la distance h_i (variogramme modélisé).

Le variogramme est modélisé par une structure sphérique, isotrope, de portée 12,34 km et de palier 0,655 (Figure 34) :

$$\begin{cases} \gamma_{\text{modélisé}}(h) = 0,655 \times [1,5 \times (h/12,34) - 0,5 \times (h/12,34)^3] & \text{si } h < 12,34 \text{ km} \\ \gamma_{\text{modélisé}}(h) = 0,655 & \text{si } h \geq 12,34 \text{ km} \end{cases}$$

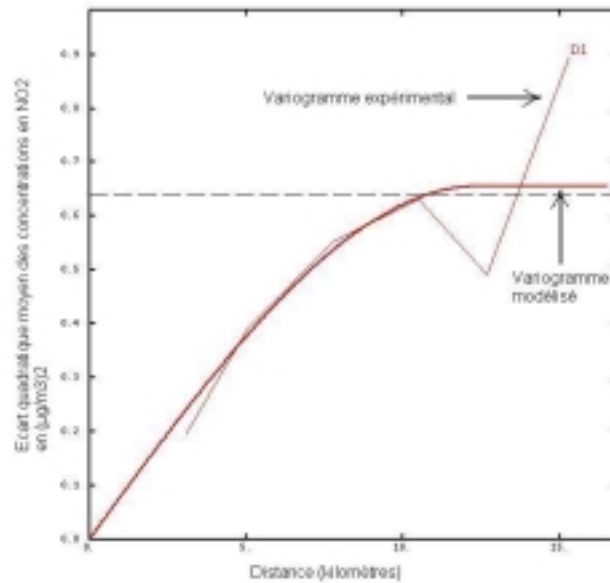


Figure 34 – Variogramme expérimental obtenu à partir des valeurs moyennes en NO₂ mesurées en zone rurale lors des deux campagnes de mesure.

L'interpolation est effectuée sur des blocs de 1km×1km correspondant aux mailles de 1km×1km du domaine d'étude, par krigeage ordinaire, en considérant un voisinage glissant circulaire de 45 km de rayon avec 2 secteurs, le calcul s'effectuant avec un minimum de 3 points et un maximum de 12 points.

Le test de validation croisé montre que, pour 27 points sur 28, l'erreur moyenne qui doit être proche de zéro vaut 0,082 et l'écart-type de l'erreur de krigeage standardisée qui doit être proche de l'unité vaut 0,991, ce qui témoigne d'une bonne qualité de l'interpolation. La figure 35 présente les concentrations moyennes mesurées en fonction des concentrations estimées par krigeage ; on constate que les points sont bien répartis autour de la 1^{ère} bissectrice.

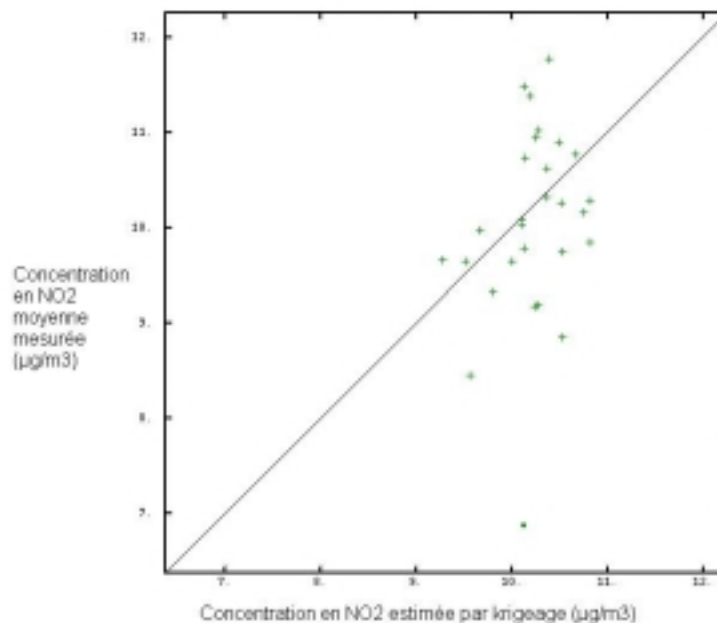


Figure 35 – Teneurs moyennes en NO₂ mesurées en fonction des teneurs estimées par krigeage.

La carte des valeurs estimées (Figure 36) montre qu'une très grande partie du domaine présente une teneur moyenne annuelle en NO₂ en zone rurale comprise entre 10 et 11 µg/m³ (la moyenne des estimations valant 10,34 µg/m³). Les plus faibles valeurs, entre 7 et 8 µg/m³, se situent au sud-ouest du domaine.

La carte des écarts-types de krigeage (Figure 37) indique, quant à elle, que l'écart-type de krigeage est faible, ne dépassant pas 0,9 µg/m³, soit 13% de la valeur la plus faible estimée. On peut donc penser que l'incertitude associée à l'estimation est faible. Les écarts-types de krigeage les plus élevés se situent le long des axes autoroutiers et pour la ville de Chartres, mais ces zones ne relèvent pas d'une typologie rurale. Les écarts-types de krigeage les plus faibles correspondent aux sites de mesure.

Finalement, en multipliant les teneurs en NO₂ estimées en zone rurale par un facteur 1,2 selon la relation (3), nous en avons déduit les teneurs en NO_x en zone rurale :

$$(\text{NO}_x)_{\text{rural}} = 1,2 \times (\text{NO}_2)_{\text{rural}} \quad (3).$$

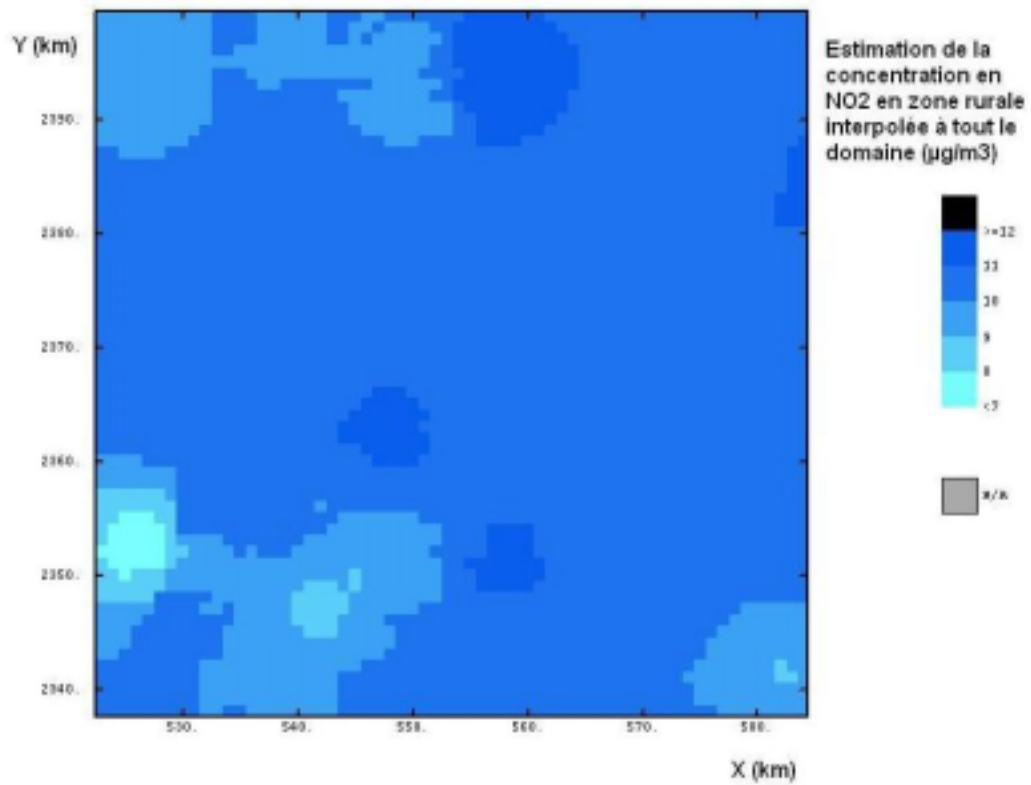


Figure 36 – Carte des estimations par krigeage de la teneur moyenne annuelle en NO₂ en zone rurale.

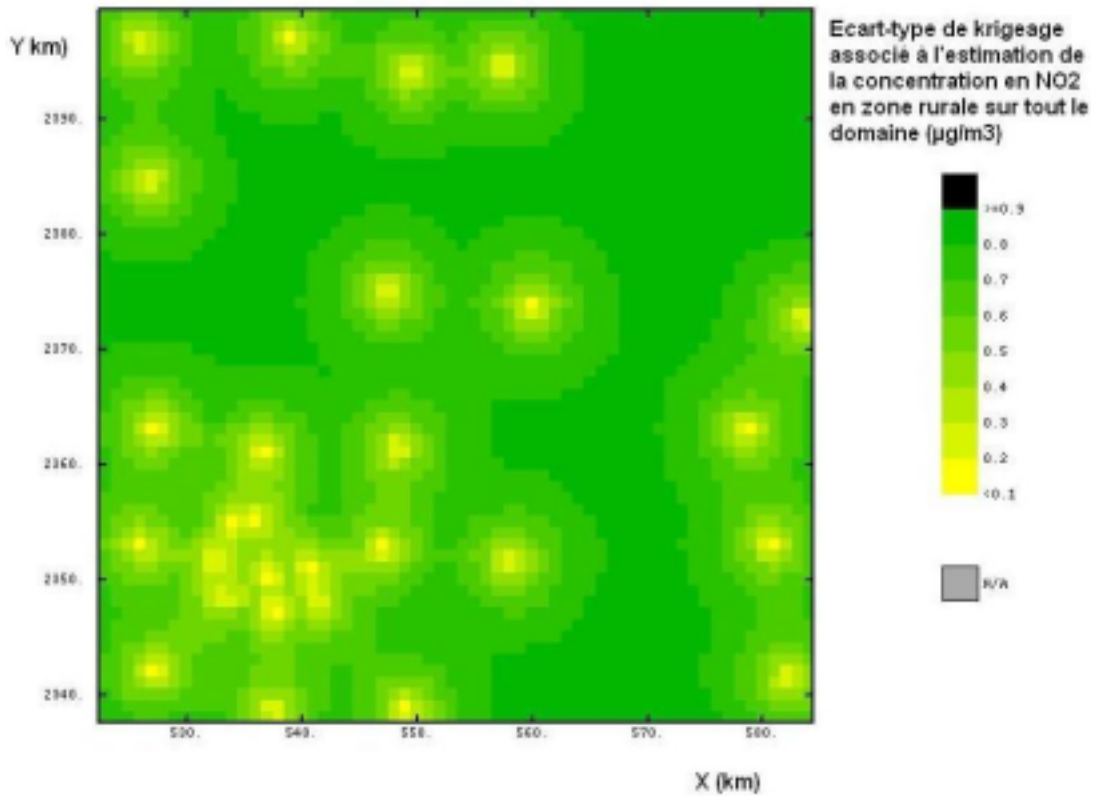


Figure 37 – Carte des écarts-types de krigeage associés à l'estimation de la teneur moyenne annuelle en NO₂ en zone rurale.

4.4.2) Etablissement de la carte de répartition spatiale de la teneur moyenne annuelle en NO₂ sur tout le domaine d'étude pour la période considéré (du 01/07/2002 au 30/06/2003).

Pour chaque maille du domaine, nous avons calculé la somme des émissions de NOx dans un carré de 5km×5km centré autour de la maille considérée (Figure 38).

$$\forall J, E_{J, \text{NOx}, 25\text{km}^2} = \sum_{i=1}^{i=25} E_{J, \text{NOx}, 1\text{km}^2, i}$$

où :- $E_{J, \text{NOx}, 25\text{km}^2}$ est la somme des émissions annuelles de NOx dans un carré de 25 km² de surface, centré sur la maille J considérée, exprimée en t.(25km²)⁻¹.an⁻¹ équiv. NO₂ ;

- $E_{J, \text{NOx}, 1\text{km}^2, i}$ est la valeur des émissions annuelles de NOx pour la maille i de 1 km² de surface, située dans le carré de 25 km² autour de la maille J, exprimée en t.km⁻².an⁻¹ équiv. NO₂.

i=1	i=2	i=3	i=4	i=5
i=6	i=7	i=8	i=9	i=10
i=11	i=12	i=13 maille	i=14	i=15
i=16	i=17	i=18	19	i=20
i=21	i=22	i=23	24	i=25

↔
1km

Figure 38 – Carré de 5km×5km centré autour d'une maille J donnée du domaine.

Connaissant les émissions de NOx sur le domaine de 66km×66km, il nous a été possible de calculer $E_{J, \text{NOx}, 25\text{km}^2}$ pour chaque maille de 1km×1km incluse dans une zone de 62km×62km, soit au total pour 3844 mailles.

Nous avons ensuite calculé l'incrément de NOx dû à ces émissions en appliquant la relation (5) pour chaque maille J du domaine (a relation est appliquée pour toutes les mailles, que celles-ci soient réellement en zone urbaine ou non) :

$$\forall J \in [1 ; 3844], \Delta(\text{NOx})_{J \text{ urbain}} = k_{\text{urbain}} \times E_{J \text{ NOx } 25 \text{ km}^2} \quad (5)$$

avec $\Delta(\text{NOx})_{J \text{ urbain}}$ exprimé en µg/m³ équiv. NO₂
et $E_{J \text{ NOx } 25 \text{ km}^2}$ en t.(25km²)⁻¹.an⁻¹ équiv. NO₂.

Deux valeurs de k_{urbain} , déterminées par Stedman pour le Royaume-Uni, ont été testées :

- l'une relevant de la méthode 1998 ($k_{\text{urbain } 98} = 0,0311$) ;
- l'autre de la méthode 1999 ($k_{\text{urbain } 99} = 0,0394$).

Puis nous avons calculé la concentration en NOx en additionnant la teneur en NOx en zone rurale et l'incrément de NOx dû aux émissions selon la relation (4) :

$$(\text{NOx}) = (\text{NOx})_{\text{rural}} + \Delta(\text{NOx})_{\text{urbain}} \quad (4)$$

Ensuite, selon la teneur en NOx trouvée, nous avons calculé la teneur en NO₂ (Tableau 22). Pour la méthode de 1998, la valeur-seuil de 23,6 µg/m³ correspond à l'intersection entre les relations (3) et (6), délimitant les teneurs plutôt rurales, peu influencées par des émissions locales, des teneurs plutôt urbaines (Figure 39). De même, pour la méthode de 1999, la valeur-seuil de 26,2 µg/m³ correspond à l'intersection des relations (3) et (7).

Tableau 22 – Relations de Stedman de 1998 et 1999 utilisées pour estimer la teneur moyenne annuelle en (NOx) et la teneur moyenne annuelle en (NO₂) en chaque maille du domaine.

Méthode 1998	$(\text{NOx})_{98} = (\text{NOx})_{\text{rural}} + \Delta(\text{NOx})_{\text{urbain } 98}$	<ul style="list-style-type: none"> • Si $(\text{NOx})_{98} < 23,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alors $(\text{NO}_2)_{98} = (\text{NOx})_{98} / 1,2$ (3) • Si $(\text{NOx})_{98} \geq 23,6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alors $(\text{NO}_2)_{98} = 0,348 \times (\text{NOx})_{98} + 11,48$ (6)
Méthode 1999	$(\text{NOx})_{99} = (\text{NOx})_{\text{rural}} + \Delta(\text{NOx})_{\text{urbain } 99}$	<ul style="list-style-type: none"> • Si $(\text{NOx})_{99} < 26,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alors $(\text{NO}_2)_{99} = (\text{NOx})_{99} / 1,2$ (3) • Si $(\text{NOx})_{99} \geq 26,2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ alors $(\text{NO}_2)_{99} = 3,077 \times [(\text{NOx})_{99}]^{0,6}$ (7)

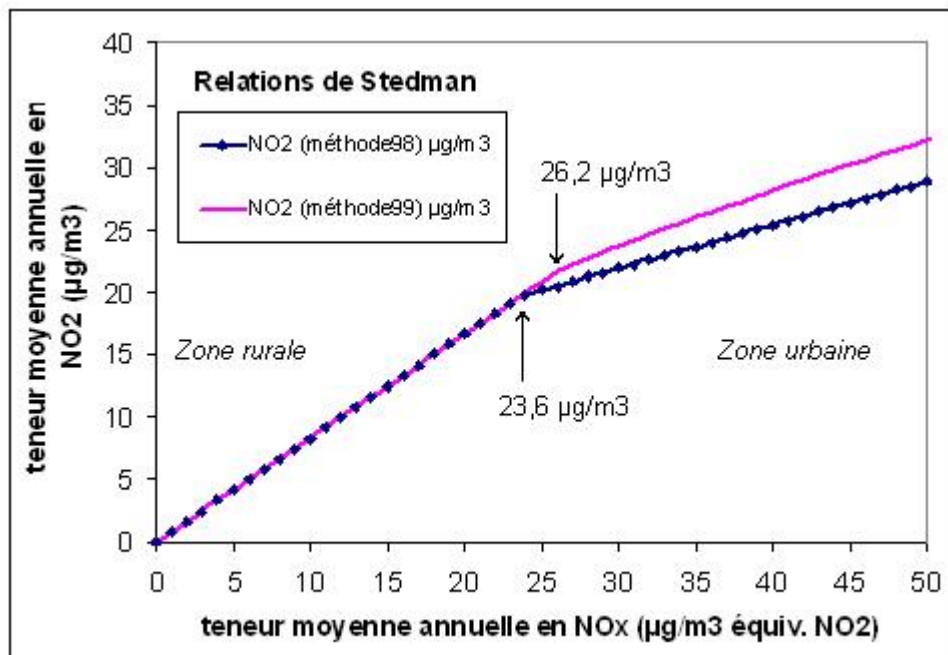


Figure 39 – Représentation des relations de Stedman de 1998 et 1999, entre teneur moyenne annuelle en Nox et teneur moyenne annuelle en NO₂.

Les cartes des teneurs moyennes annuelles en NO_2 estimées par les deux méthodes de Stedman (Figure 40) montrent que la méthode de 1999 conduit à des teneurs plus élevées le long de certains tronçons d'autoroute à très fortes émissions et pour la zone urbaine de Chartres. Globalement, les concentrations estimées par la méthode de 1999 sont supérieures à celles estimées par la méthode de 1998, au-delà d'une teneur en NO_2 d'environ $11,5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (Figure 41).

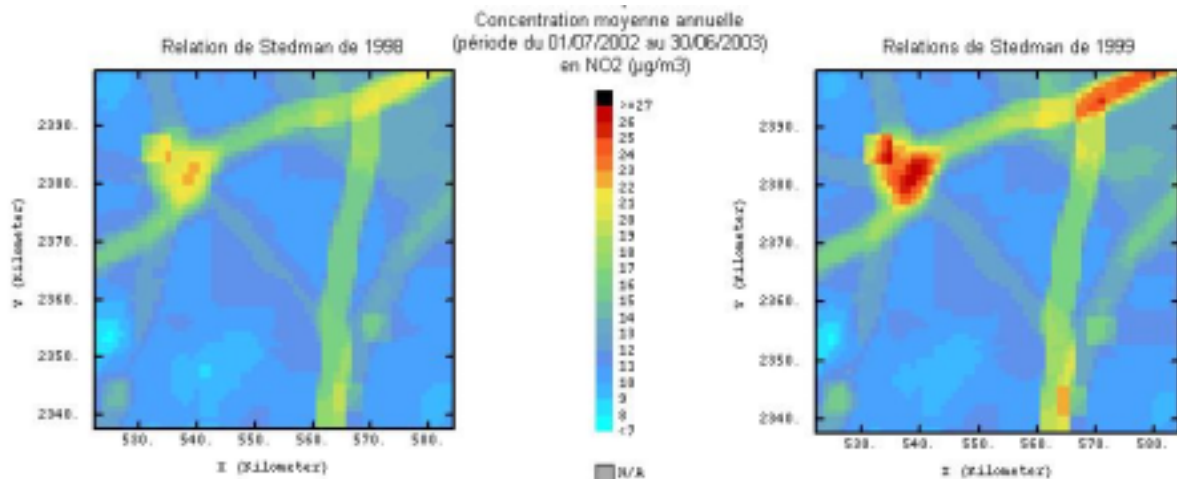


Figure 40 – Cartes de la concentration moyenne annuelle en NO_2 sur le domaine d'étude, pour la période du 1^{er} juillet 2002 au 30 juin 2003, estimées par les méthodes de Stedman de 1998 et 1999.

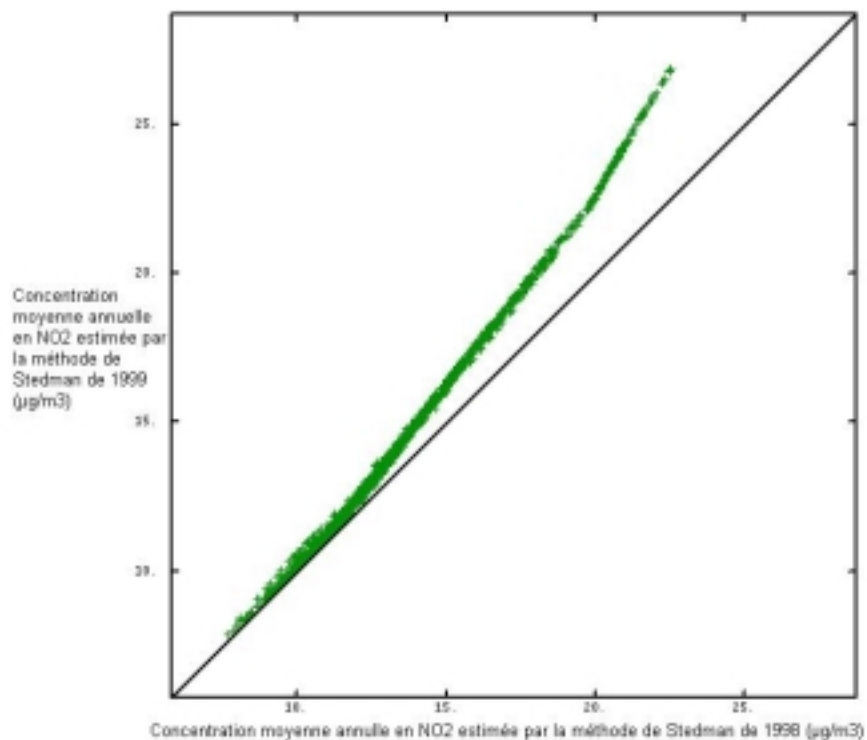


Figure 41 – Représentation des teneurs moyennes annuelles en NO_2 estimées par la méthode Stedman de 1999 en fonction de celles estimées par la méthode Stedman de 1998.

La justesse des calculs effectués par les méthodes de Stedman peut être évaluée en comparant les concentrations annuelles mesurées par les trois stations automatiques du domaine avec celles calculées (Tableaux 23 et 24).

Pour la méthode de 1998, on constate que les écarts relatifs concernant les deux stations urbaines de Chartres sont très satisfaisants, puisque de l'ordre de 6% en valeur absolue. Par contre, l'écart relatif concernant la station de Sonchamp est de -30%, juste à la limite de l'incertitude tolérée pour le calcul des moyennes annuelles par modélisation. Néanmoins, il faut rappeler que les émissions de NO_x dans cette partie du domaine sont assez mal connues (émissions moyennées sur la maille EMEP de 50km×50km) alors que les émissions de NO_x sur le reste du domaine sont connues à la résolution beaucoup plus fine de 1km×1km.

Pour la méthode de 1999, on constate que les écarts relatifs sont moins bons, mais inférieurs toutefois à l'incertitude tolérée de ±30%.

En conclusion, la méthode de Stedman de 1998 semble fournir de meilleurs résultats. Néanmoins, il aurait été souhaitable de disposer d'autres mesures en zone rurale (dans une partie du domaine où les émissions sont connues à la résolution de 1km×1km) pour confirmer ce résultat.

Tableau 23 - Comparaison mesures/calculs pour la méthode de Stedman 1998

NO ₂	Station de Chartres – Fulbert	Station de Chartres –Lucé	Station de Sonchamp
concentration annuelle mesurée (µg/m ³)	20,90	22,09	18,79
concentration annuelle calculée (µg/m ³)	22,20	20,86	13,04
ecart relatif (%)	6,22	-5,57	-30,60

Tableau 24 - Comparaison mesures/calculs pour la méthode de Stedman 1999

NO ₂	Station de Chartres – Fulbert	Station de Chartres –Lucé	Station de Sonchamp
concentration annuelle mesurée (µg/m ³)	20,90	22,09	18,79
concentration annuelle calculée (µg/m ³)	26,30	24,07	13,66
ecart relatif (%)	25,84	8,96	-27,30

5) Comparaisons

5.1) Comparaison des résultats

La comparaison des teneurs annuelles en NO₂ estimées par modélisation déterministe (rose des vents annuelle) et par la méthode des régressions de Stedman (Figure 42) montre que la méthode de Stedman de 1998 sous-estime les concentrations par rapport au modèle déterministe, d'environ 15% :

$$(\text{NO}_2)_{\text{stedman 98}} = 0,8485 \times (\text{NO}_2)_{\text{déterministe}} - 2,072r = 0,8409$$

Par contre, la méthode de Stedman de 1999 conduit à des résultats très semblables à ceux obtenus par modélisation déterministe :

$$(\text{NO}_2)_{\text{stedman 99}} = 1,085 \times (\text{NO}_2)_{\text{déterministe}} - 5,550r = 0,8510$$

Néanmoins, on constate qu'entre les deux méthodes de Stedman et la modélisation déterministe il existe toujours un écart constant de -2 à -5,6 µg/m³. Cette sous-estimation constante des méthodes par régressions pourrait résulter de l'approximation faite dans le calcul des teneurs moyennes annuelles en NO₂ en zone rurale. En effet, comme expliqué au paragraphe précédent, nous avons approximé la moyenne annuelle par la moyenne de deux mesures faites sur 14 jours chacune. Nous avons estimé que cette approximation conduisait à une sous-estimation de la moyenne annuelle en zone rurale de l'ordre de -20% à -30%. Or, comme la moyenne annuelle en zone rurale est voisine de 10 µg/m³, cela conduit à une sous-estimation de l'ordre de 2 à 3 µg/m³, compatible avec les termes constants trouvés.

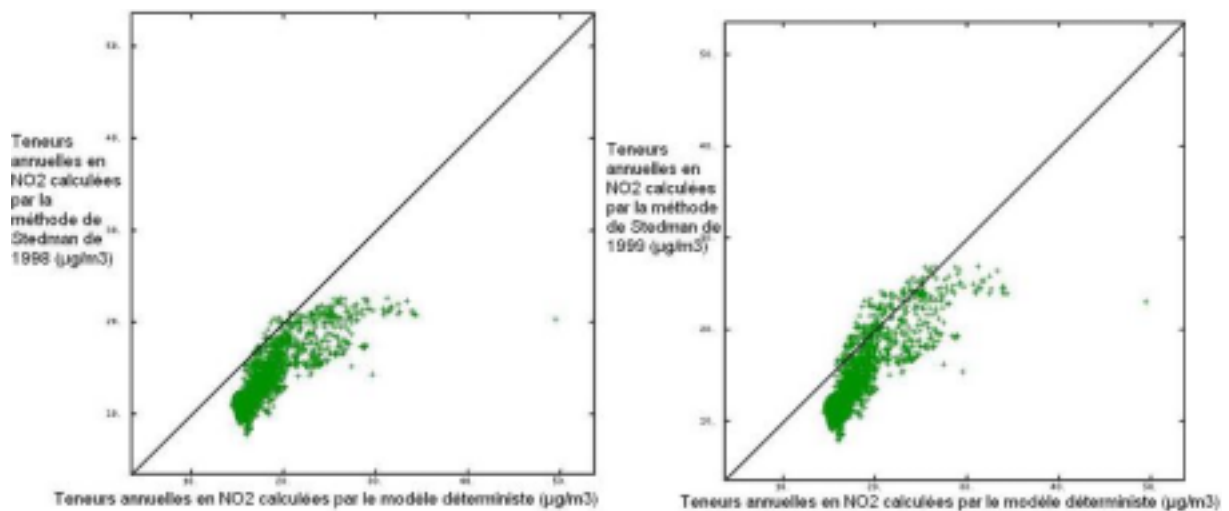


Figure 42 – Teneurs annuelles en NO₂ calculées par les méthodes de Stedman de 1998 et 1999 en fonction des teneurs annuelles en NO₂ calculées par modélisation déterministe.

Nous pouvons remarquer (Figure 42) que le point relatif à la teneur la plus élevée en modélisation déterministe (50 µg/m³) présente des teneurs bien inférieures par les méthodes de Stedman (de l'ordre de 20 µg/m³). Il s'agit d'un point relatif à une maille dans laquelle se trouve le plus important émetteur industriel de NO_x du domaine. Comme nous l'avons souligné précédemment, nous savons que les méthodes de Stedman ne s'appliquent pas aux sites proches de gros émetteurs industriels.

Nous pouvons remarquer également (Figure 43) que les points, pour lesquels les valeurs en modélisation déterministe sont au-dessus de $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$, s'éloignent fortement de la 1^{ère} bissectrice. Il s'agit de points correspondant à des mailles comportant des autoroutes à très fortes émissions (Figure 44) :

- d'une part le tronçon de l'autoroute A10, au nord du domaine (en rouge) ;
- d'autre part, le tronçon de l'A11 au sud de la ville de Chartres (en bleu).

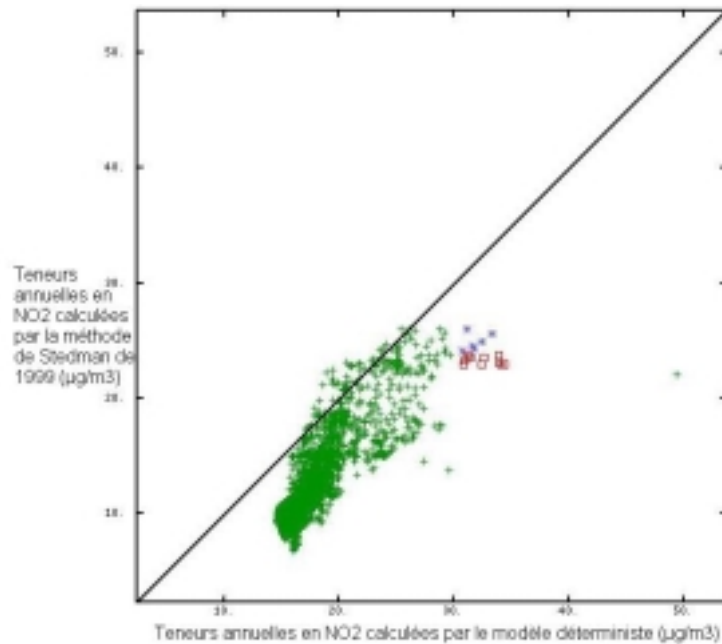


Figure 43 – Mailles pour lesquelles les estimations de Stedman diffèrent notablement des calculs déterministes, en rouge (tronçon de l'autoroute A10 au nord du domaine), en bleu (tronçon de l'autoroute A11 au sud de Chartres).

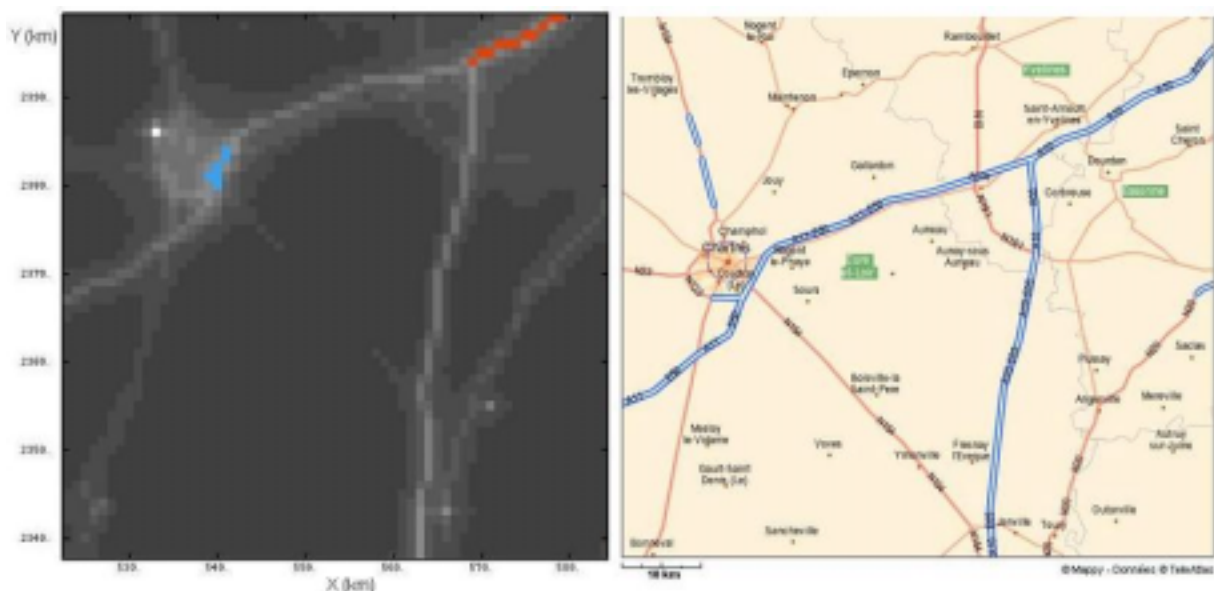


Figure 44 – Localisation des mailles correspondant à des teneurs moyennes annuelles en NO_2 supérieures à $30 \mu\text{g}/\text{m}^3$ en modélisation déterministe (en rouge, le tronçon de l'autoroute A10 au nord du domaine ; en bleu, le sud de Chartres).

On peut reporter aussi, sur une carte, l'écart entre la modélisation déterministe et les calculs de corrélations de Stedman (par exemple Stedman 1998, Figure n°45). Si on exclut les écarts supérieurs à 60% générés par des différences de dimension de maillage aux bornes du domaine, on peut analyser les écarts suivant deux grandes régions :

- ✓ Les régions rurales, où l'écart est de l'ordre de 40%
- ✓ Les zones urbaines et de proximités automobiles où l'écart est plus faible de l'ordre de 20%

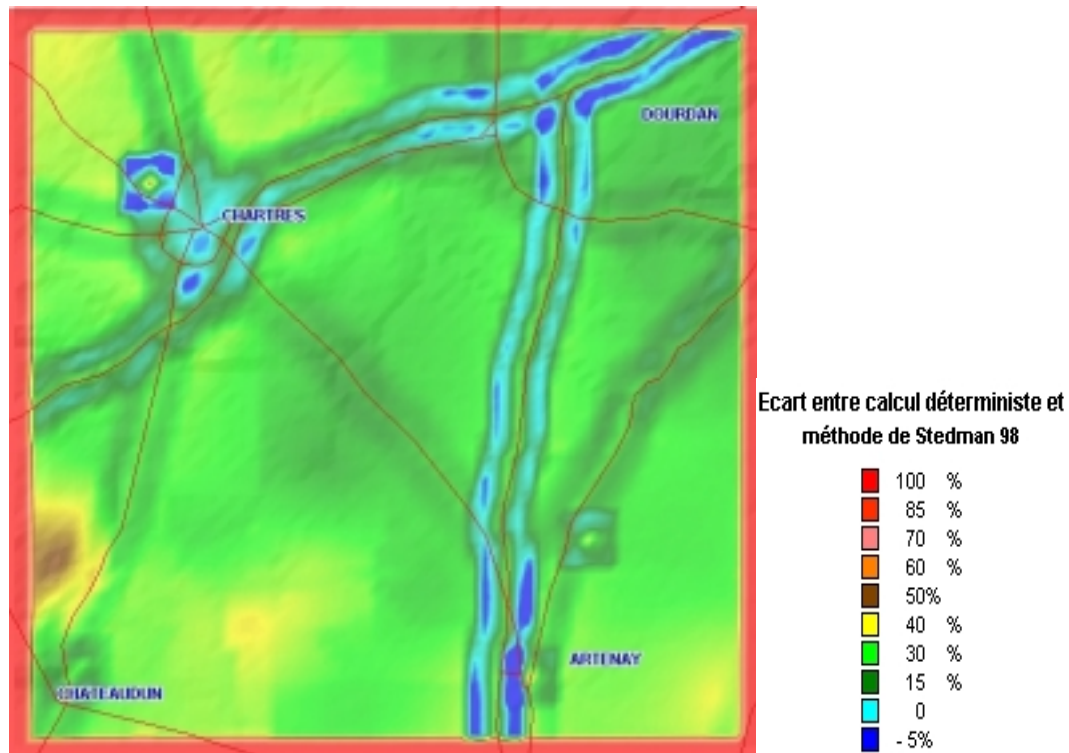


Figure n°45: Ecart relatif entre simulation déterministe et méthode de corrélation.

En zone rurale, il semble que ce soit la modélisation déterministe qui soit plus juste (Tableau 25 : station de Sonchamp) ; en zone urbaine ce serait plutôt la méthode de Stedman de 1998 (Tableau 25 : station de Chartres). Pour ces deux méthodes, les écarts relatifs sont inférieurs à 30%, incertitude maximale tolérée pour le calcul d'une teneur moyenne annuelle en NO₂ par modélisation.

Tableau 25 – Ecarts relatifs entre calcul et mesure pour les différentes méthodes.

Ecart relatif entre le calcul et la mesure (%)	Station de Chartres - Fulbert	Station de Chartres - Lucé	Station de Sonchamp
Modélisation déterministe	24,6	13,9	-3,1
Corrélations Stedman 1998	6,2	-5,6	-30,6
Corrélations Stedman 1999	25,8	9,0	-27,3

5.2) Comparaisons des coûts

5.2.1) Modélisation déterministe

La modélisation déterministe nécessite un certain nombre de données d'entrée : l'inventaire des émissions, des données de conditions aux limites ainsi que des données météorologiques.

Les données météorologiques ainsi que les données de conditions aux limites ont été choisies parmi les données standard accessibles aux AASQA et ne nécessitent donc pas de frais particuliers pour leur obtention

La méthode nécessite un cadastre des émissions relativement fin qui peut être pénalisant en terme de coût. Cependant un cadastre annuel avec une finesse de maille de 4 km² semble suffisant pour atteindre les objectifs de qualité requis.

Le coût matériel (informatique et logiciel) peut être considéré comme marginal dans le cadre de l'exploitation, de même les compétences requises pour l'utilisation opérationnelle de l'outil sont à la portée d'un ingénieur d'étude travaillant par intermittence sur le projet.

5.2.2) Méthode des corrélations

Tout comme la modélisation déterministe, la méthode des corrélations nécessite des données d'entrées : données de pollution de fond, cadastre des émissions.

Le coût et les contraintes concernant le cadastre sont les mêmes que pour la modélisation déterministe, par contre la méthode des corrélations nécessite des mesures de pollution de fond pour pouvoir réactualiser les cartes. Il faut donc envisager un échantillonnage de la zone d'étude afin de disposer de mesures représentatives de la pollution de fond annuelle.

Le coût matériel (informatique et logiciel) peut être considéré comme marginal dans le cadre de l'exploitation, de même les compétences requises pour l'utilisation opérationnelle de l'outil sont à la portée d'un ingénieur d'étude travaillant par intermittence sur le projet.

6) CONCLUSIONS

L'objectif de cette étude est de répondre aux préoccupations des associations de surveillance de la qualité de l'air vis à vis des contraintes de la directive européenne qui impose une surveillance sur l'ensemble du territoire. Nous nous sommes attachés à explorer deux méthodes pouvant répondre à ces besoins de cartographie : la modélisation déterministe et une méthode des corrélations développée par Stedman.

Les deux méthodes fournissent, après calage, des cartes annuelles avec une incertitude tout à fait compatible avec les requêtes de la directive européenne.

Les coûts d'exploitation sont relativement proches, cependant la méthode des corrélations nécessite des campagnes de mesures permanentes pour pouvoir réactualiser les cartes. La mise en œuvre des deux méthodes est comparable, avec cependant un besoin plus important en données d'entrée pour la modélisation déterministe (météorologie et conditions aux limites du domaine). Il faut tout de même noter que ces données sont disponibles de manière quotidienne dans la majorité des AASQA.

Ces premiers résultats, obtenus sur une région relativement plane (Nord de la région Centre), prouve qu'il est possible avec des outils robustes de cartographier la pollution en dioxyde d'azote avec une précision tout à fait compatible avec les directives européenne (incertitude inférieure à 30%).

7) REMERCIEMENTS

Nous remercions le Professeur Alexis COPPALLE du Laboratoire d'Aérodynamique Moteurs et Environnement de l'INSA de Rouen, pour avoir mis à notre disposition le logiciel Transchim et pour ses précieux conseils.

Nous tenons à remercier également M. Patrice COLIN, directeur de LIG'AIR, et son équipe pour leur collaboration à cette étude et plus précisément pour leur participation sur le terrain aux campagnes de mesures.

Nous remercions cordialement M. Sébastien CIBICK, Assistant émissions à l'ASPA, et M. Sylvain FAYET, Ingénieur Etudes à AIRMARAIX, pour la mise à disposition des données d'émission de NOx autour des stations de mesure et pour leur intérêt pour cette étude.

8) REFERENCES

- [1] Fraigneau Y., *Etudes numériques de l'évolution diurne de l'ozone dans la région d'une agglomération*, Thèse de Doctorat, Université de Rouen, 1996.
- [2] Rajaona T., *Raffinement local de maillage avec une méthode de décomposition de domaine: application au calcul de la dispersion des polluants dans le voisinage d'une source*, thèse de Doctorat, Université de Rouen, 2000.
- [3] Louis, J. F., *A parametric model of vertical eddy fluxes in the atmosphere*, Boundary-Layer Meteorology, 17,187-202, 1979
- [4] Wichmann-Fiebig, M., *Determining annual mean concentration values in complex terrain – An inter-comparison of modelling methods*, Proceedings of the 6th International Conference on Harmonisation within Atmospheric Modelling for Regulatory Purposes, Rouen, France, 1999.
- [5] Eugster, W., *Atmospheric Deposition of Nitrogen to the Swiss Seeland Region* (Ed. SAEFL). Environmental Documentation, 116, 1999.
- [6] Werner, E. et al., *Spatial variation in annual nitrogen deposition in rural region in Switzerland*, Environmental Pollution, 102, S1, 327-335, 1998.
- [7] Minguy Piechocki A., *Nouvel échantillonneur passif pour la mesure de l'exposition des personnes au dioxyde d'azote*, thèse de Doctorat, Université de sciences et technologies de Lille, 2003.
- [8] **Groupe de travail des AASQA « Echantillonneurs passifs »**, *Echantillonneurs passifs pour le dioxyde d'azote*, Atmo, version 1, octobre 2001.
- [9] Mc Clenny, W.A. et al., *Canister-based method for monitoring toxic VOCs in ambient air*. Journal of the Air and Waste Management 41, 1308-1318, 1991.
- [10] Stedman J.R., *Revised high resolution maps of background air pollutant concentrations in the UK: 1996*. AEAT – 3133, Issue 2, March 1998, <http://www.airquality.co.uk/archive/reports/list.php> .

- [11] **Stedman J.R., Goodwin J.W.L., King K., Murrels T.P., Bush T.**, *An empirical model for predicting urban roadside nitrogen dioxide concentrations in the UK*. Atmospheric Environment 35, 1451-1463, 2001.
- [12] **Stedman J.R. and Bush T.**, Mapping of nitrogen dioxide and PM10 in the UK for Article 5 Assessment. AEAT - env r0707, Issue 1, December 2000, 15 pages, <http://www.airquality.co.uk/archive/reports/list.php> .
- [13] **Atkins D.H.F. and Lee D.S.**, *Spatial and temporal variation of rural nitrogen dioxide concentrations across the United Kingdom*. Atmospheric Environment 29 (2), 223-239, 1995.
- [14] **Carslaw D.C., Beevers S.D Fuller G.**, An empirical approach for the prediction fo annual mean nitrogen dioxide concentrations in London. Atmospheric Environment 35, 1505-1515, 2001.
- [15] **BDQA**, base de données technique du système d'information sur la pollution atmosphérique, www.atmonet.org .
- [16] **EMEP**, Co-operative Programme for Monitoring and Evaluation of the Long-Range Transmission of Air Pollutants in Europe, www.emep.int .
- [17] **CITEPA**, <http://www.citepa.org/emissions/index.htm> .
- [18] **ASPA 02102501-I-D**, *Estimation de la pollution en proximité du trafic routier dans l'unité urbaine de Colmar*. Août 2002, 28 pages, http://www.atmo-alsace.net/pdf/Street_colmar-V2.pdf .

ANNEXE 1: MÉTHODE D'ANALYSE UTILISÉE POUR LES CAMPAGNES DE MESURE EN NO₂ PAR ÉCHANTILLONNAGE PASSIF EN ZONE RURALE

1) DESCRIPTION GÉNÉRALE DE LA MÉTHODE D'ANALYSE PAR CHROMMATOGRAPHIE IONIQUE

Le calcul des concentrations mesurées par la technique de l'échantillonnage passif passe par 3 étapes : l'extraction des ions nitrites du tube, l'analyse de la solution d'extraction et le calcul des concentrations en µg/m³.

- L'extraction : 2,5 mL d'eau déminéralisée sont ajoutés dans le tube (préalablement stocké au réfrigérateur), qui est ensuite rebouché et agité pendant 2 mn.
- L'analyse de la solution obtenue : environ 0,4 mL sont prélevés directement dans le tube à l'aide d'une seringue de précision (préalablement rincée une dizaine de fois à l'eau déminéralisée) puis expulsés afin de rincer la seringue avec la solution. Le restant de la solution est prélevé à la seringue puis le piston est ajusté manuellement sur la graduation correspondant à 2mL. Les 2 mL sont injectés dans la vanne d'injection du chromatographe. L'analyse est lancée et dure 12mn. Pendant l'analyse, un autre tube est préparé afin de procéder à l'injection suivante immédiatement après l'analyse. Les analyses se succèdent ainsi sans temps mort.
- Calcul de la concentration correspondante : la concentration calculée par le chromatographe est exprimée en mg/L d'ions NO₂⁻. Nous en déduisons la masse d'ions NO₂⁻ qui étaient présents dans les 2,5 mL initiaux, puis nous calculons la concentration correspondante en µg/m³ par la relation :

$$C = (m - m_0) \cdot 10^9 / D \cdot t$$

Avec : C : concentration en NO₂, en µg/m³

m : masse de NO₂⁻ calculée pour le tube analysé, en µg

m₀ : moyenne des masses de NO₂⁻ calculées pour les blancs, en µg

D = 947 µL.mn⁻¹ : débit d'échantillonnage du tube Passam corrigé à partir des dimensions du tube mesurées au Département Métrologie et Qualité de l'Ecole des Mines de Douai

t = durée d'échantillonnage (en moyenne 14 jours), en mn

2) MODIFICATIONS APPORTÉES À L'ANCIENNE MÉTHODE SPÉCIALEMENT POUR LES CAMPAGNES DE MESURE EN ZONE RURALE

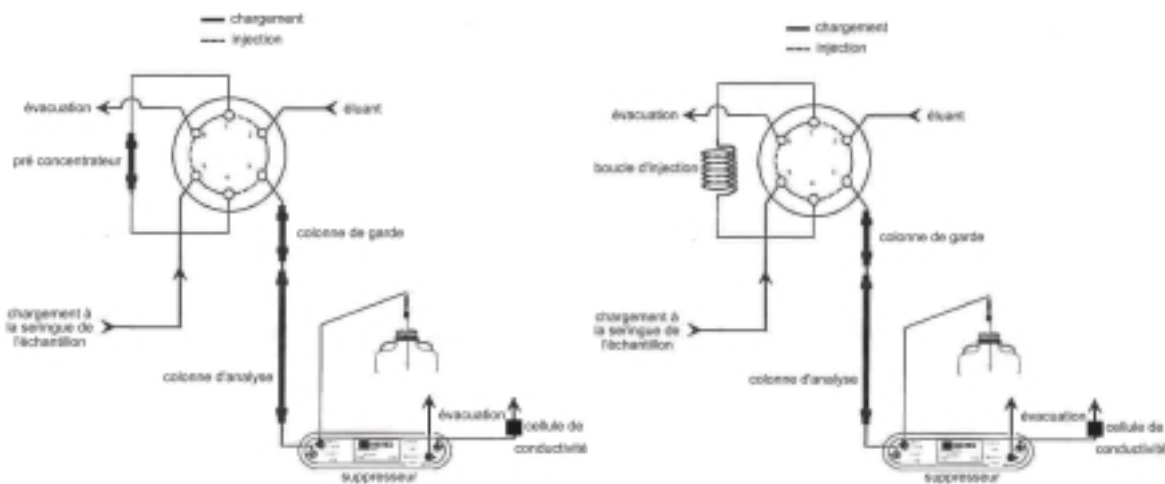
Le système d'injection du chromatographe ionique Dionex DX 300 a été modifié en remplaçant la boucle d'injection de 500 µL par un module de pré concentration d'anions (TAC-LP1, Dionex).

- L'avantage de ce pré concentrateur est de pouvoir injecter la quantité totale d'analytes contenue dans un volume de solution de plusieurs mL au lieu des 500 µL. La masse d'ions détectés est donc plus importante et permet d'augmenter le signal. Nous analysons dans notre cas 2mL d'échantillon, ce qui permet de gagner en théorie un facteur 4 en sensibilité.

Dans l'ancienne méthode utilisant une boucle d'injection, de 500 μ L, seule la quantité de l'analyte contenue dans ce volume d'échantillon est effectivement injectée dans la colonne et d'analysée. Dans la nouvelle méthode, 2 mL d'échantillon sont d'abord injectés manuellement à l'aide d'une seringue sur le pré concentrateur qui retient les anions, la vanne d'injection est ensuite basculée et l'éluant balaye la pré colonne, entraînant alors la totalité des anions « piégés » vers la colonne pour la séparation et la détection.

- Avec cette nouvelle méthode, se pose le problème de la répétabilité du volume injecté sur la pré colonne. En effet, le volume de solution analysée correspond dans un cas au volume de la boucle d'échantillonnage qui est très répétable et dans l'autre au volume d'une seringue qui est ajustée manuellement. Nous utilisons une seringue de précision (1002 TTL 2.5mL HAMILTON) qui limite convenablement la variabilité du volume injecté.

- Les dispositifs d'injection avec boucle ou pré concentrateur sont schématisés sur la figure 1.



Dispositif avec boucle d'injection dispositif avec pré concentrateur
Figure 1. Dispositif d'analyse avec boucle d'injection et avec pré concentrateur

Les analyses ont été réalisées dans les conditions suivantes :

Colonne de garde : Dionex AG4A-SC

Colonne analytique : Dionex AS4A-SC

Nature de l'éluant : NaOH, 10 mmol/L

Débit de l'éluant : 2mL/mn

Suppression chimique : Dionex ASRS-ULTRA utilisé avec H₂SO₄ (0,05 mol/L)

Temps d'analyse : 12 mn

- avec le pré concentrateur : Nature du pré concentrateur : Dionex TAC-LP1

- Volume injecté sur le pré concentrateur : 2mL

- avec la boucle d'injection : Volume de la boucle : 500 μ L

- Le volume d'échantillon analysé est multiplié par quatre par rapport à l'ancienne méthode. Nous avons pu vérifier que l'aire du signal correspondant aux ions NO_2^- est bien quatre fois plus importante (figures 2 et 3).

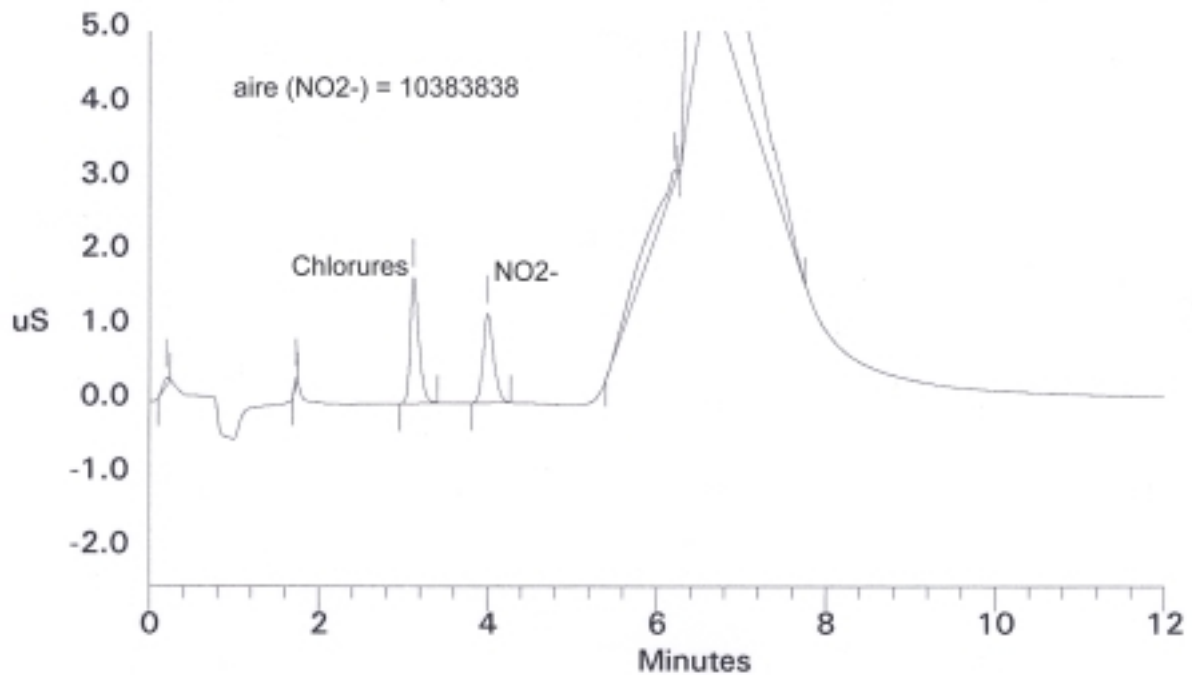


Figure 2. Chromatogramme obtenu avec l'ancienne méthode (boucle d'injection 500 µL) pour une solution à 0,1 mg/L de NO_2^-

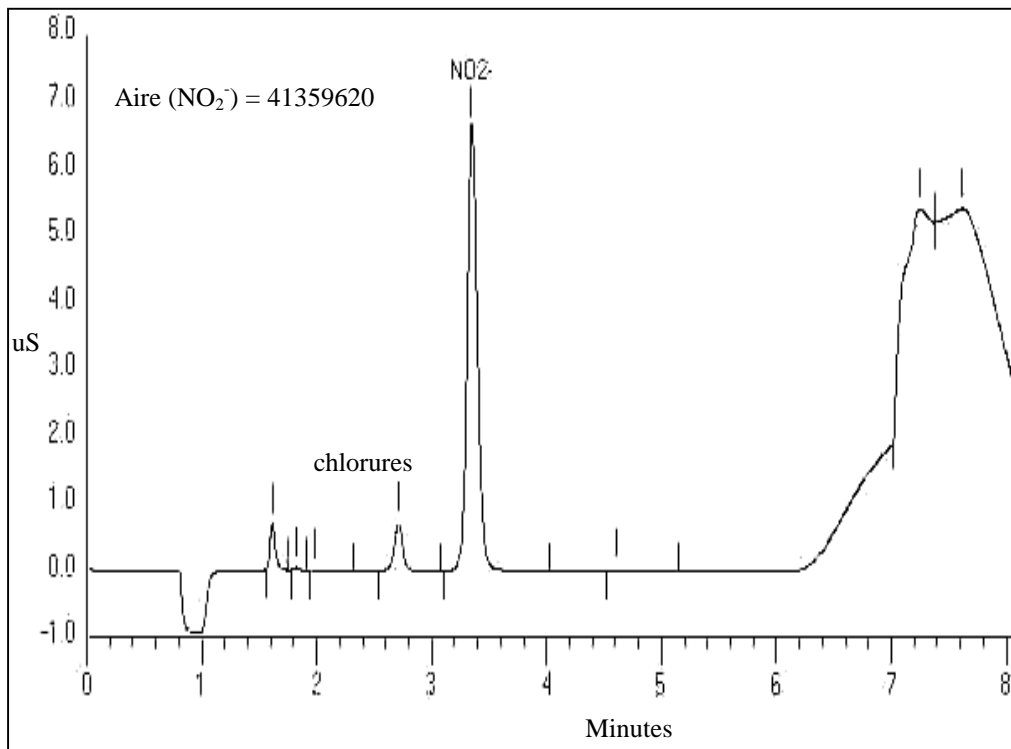


Figure 3. Chromatogramme obtenu avec la nouvelle méthode (avec pré concentrateur) pour une solution à 0,1 mg/L de NO_2^-

3) VALIDATION DE LA MÉTHODE

3.1) La sensibilité de la méthode

En traçant la droite d'étalonnage réalisée sur une gamme de concentration en NO_2^- allant de 0,05 mg/L à 0,25 mg/L, on observe que la sensibilité (représentée sur la figure 4 par la pente de la droite) est bien multipliée par 4 par rapport à l'ancienne méthode.

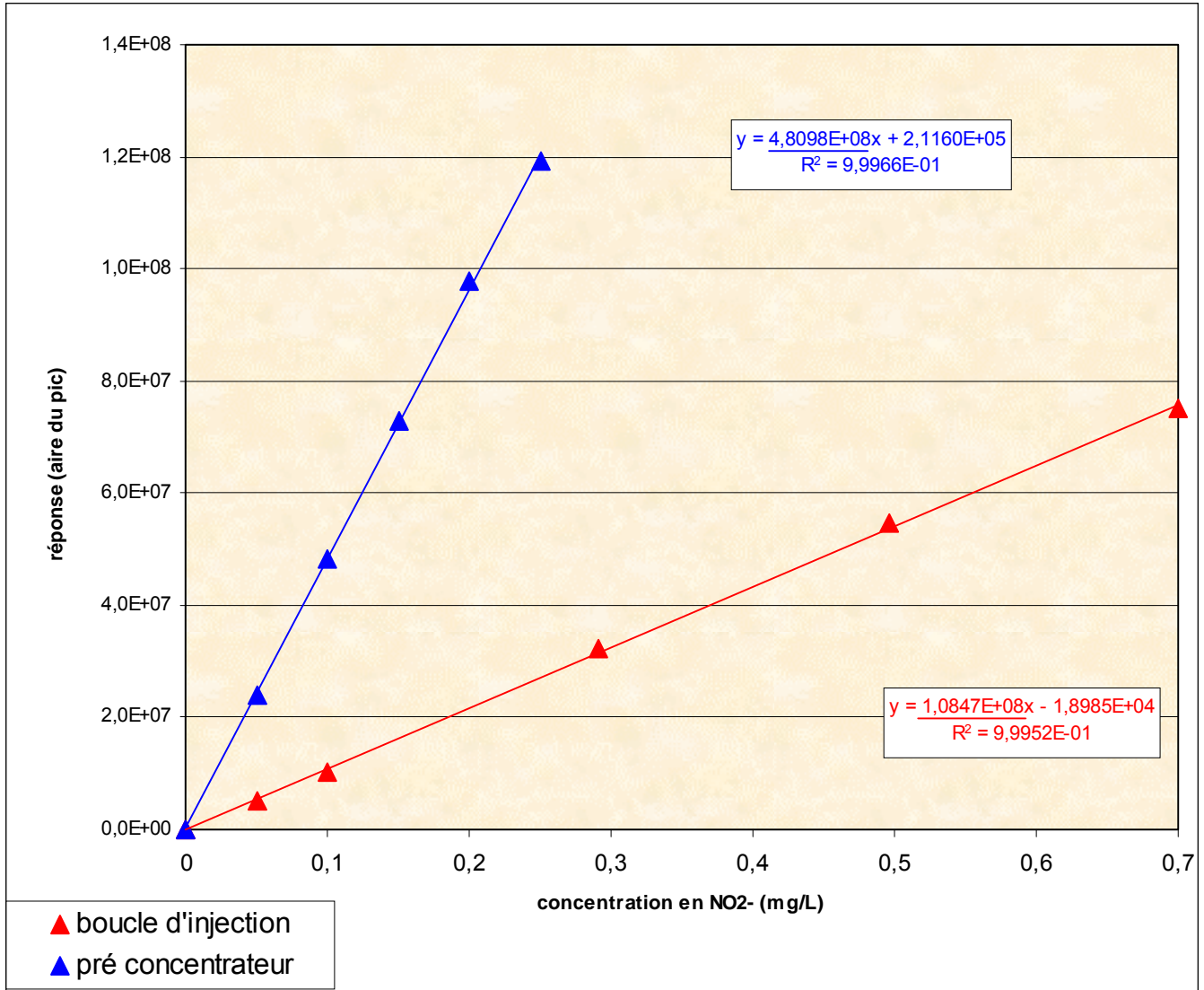


Figure 4. Droites d'étalonnage avec boucle d'injection et avec pré concentrateur

3.2) La limite de détection analytique

• Afin d'estimer la nouvelle limite de détection analytique, l'analyse d'un étalon à 0,09 $\mu\text{g/L}$ en NO_2^- a été répétée 7 fois. Puis la limite de détection a été calculée en utilisant la formule :

$$\boxed{LD = (k \times \sigma) / S}$$

Avec : LD : la limite de détection pour l'ion NO_2^- ($\mu\text{g/L}$)

σ : l'écart type des 7 mesures d'aire correspondant au pic de l'ion NO_2^- (pS.s)

S : la sensibilité de l'analyse de l'ion NO_2^- (pS.L/mg)

k : coefficient de Student égal à 3,14 du test unilatéral de 6 degrés de liberté et pour un niveau de confiance théorique de 99 %

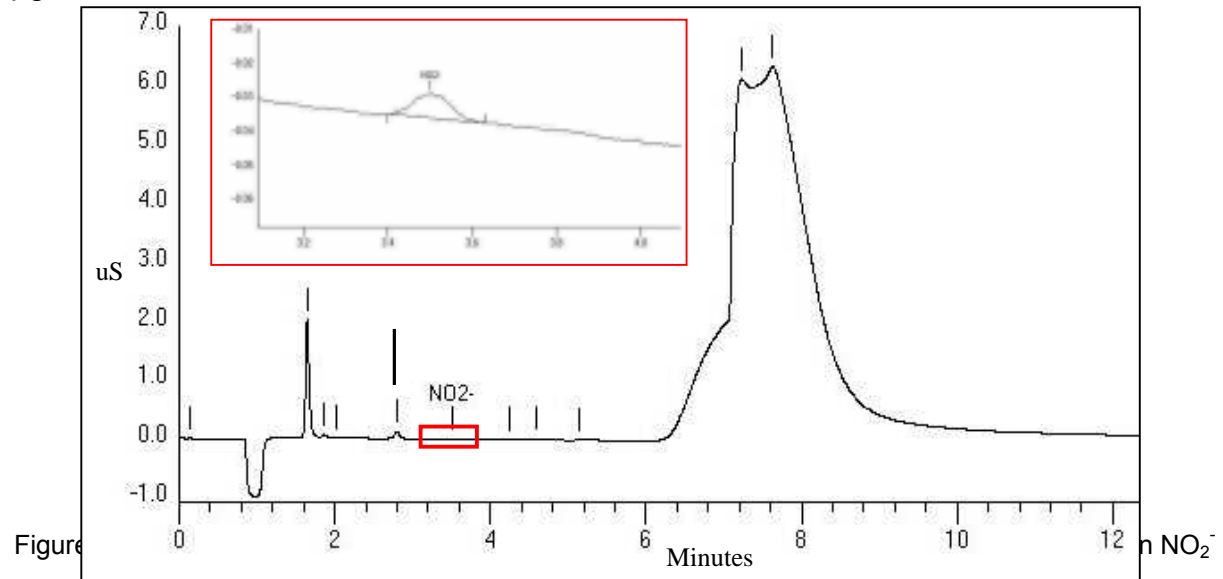
Le calcul (tableau 1) donne une limite de détection égale à 0,05 µg/L soit 0,006 µg/m³ (pour une exposition de 15 jours).

La limite de détection calculée avec l'utilisation d'une boucle d'injection de 500 µL était égale à 0,3 µg/L soit 0,04 µg/m³ (pour une exposition de 15 jours).

Tableau 1. calcul de la limite de détection analytique

Répétition	Aire du pic (pS.s)	Ecart type sur l'aire (pS.s)	Sensibilité (pS.L/mg)	Limite de détection en NO ₂ ⁻ (µg/L)	Limite de détection en NO ₂ (µg/m ³)
1	44320	6428,80	3,88 10 ⁸	0.05µg/L	0,006µg/m ³
2	38076				
3	58608				
4	47444				
5	39506				
6	49554				
7	43154				

• La figure 5 illustre le signal obtenu lors de l'analyse d'une solution étalon à 0,09 µg/L de NO₂⁻.



Le pic qui apparaît à la 7^{ème} minute est généré par l'augmentation de la concentration en soude de l'éluant de 10 mmol/L à 40 mmol/L, pendant 1,5 mn, afin d'éliminer rapidement les autres anions présents dans la solution et de ne pas rallonger exagérément la durée d'analyse.

3.3) La répétabilité

Afin d'estimer la répétabilité de la nouvelle méthode, l'analyse d'un échantillon à 0,05 mg/L en NO₂⁻ a été répétée 10 fois. Puis la répétabilité a été calculée en utilisant la formule :

$$CV = (\sigma / m) \times 100$$

Avec : CV : la répétabilité pour l'ion NO₂⁻

σ : l'écart type de l'aire du pic sur les 10 mesures (pS.s)
 m : la moyenne de l'aire du pic sur les 10 mesures (pS.s)

Le calcul (tableau 2) donne un coefficient de variation égal à 0,85 %.

Tableau 2. Calcul de la répétabilité

Répétition	Aire du pic (pS.s)	Ecart type sur l'aire (pS.s)	Moyenne (pS.s)	CV (%)
1	20906740	177516,87	20909200	0,85 %
2	20866924			
3	21195542			
4	20801860			
5	20768224			
6	20840414			
7	20779982			
8	21308206			
9	20826750			
10	20797358			

ANNEXE 2: CARTOGRAPHIE DES TENEURS EN NO₂ POUR LA 1ÈRE CAMPAGNE

Campagne 1 : du 10 au 25 juillet 2002

Tableau 1- Caractéristiques des teneurs en NO₂ (µg/m³) mesurées lors de la 1^{ère} campagne

Nombre de valeurs	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
43	5	14,93	8,49	4,32

Le variogramme expérimental, qui renseigne sur l'évolution de l'écart quadratique moyen des concentrations en NO₂ en fonction de la distance, est isotrope. Il est modélisé par la somme d'une structure pépitique (palier=0,1) et d'une structure exponentielle (portée = 55km, palier=4,8).

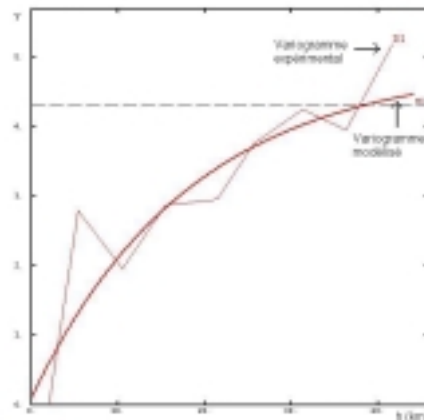


Figure 1 – Variogrammes expérimental et modélisé pour la campagne 1.

Tableau 2 - Statistiques de validation croisée pour 43 données

	moyenne	variance
erreur	-0,025	3,290
erreur standardisée	-0,014	2,013

Tableau 3 - Statistiques de validation croisée pour 39 données robustes

	moyenne	variance
erreur	0,176	2,001
erreur standardisée	0,156	0,949

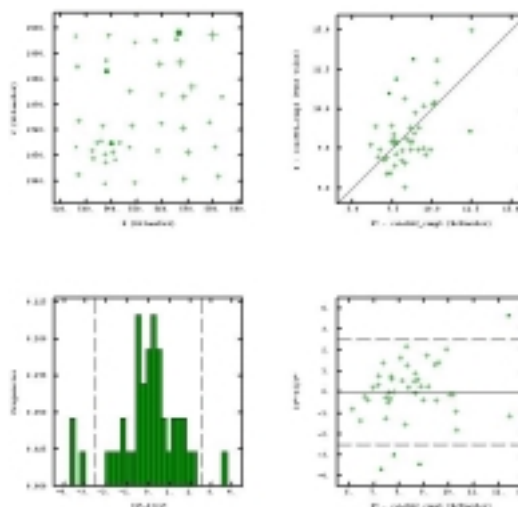


Figure 2 – Résultats de validation croisée pour la campagne 1.

ANNEXE 3: CARTOGRAPHIE DES TENEURS EN NO₂ POUR LA 2ÈME CAMPAGNE

Campagne 2 : du 3 au 17 avril 2003-12-23

Tableau 1- Caractéristiques des teneurs en NO₂ (µg/m³) mesurées lors de la 2^{ème} campagne

Nombre de valeurs	Minimum	Maximum	Moyenne	Ecart-type
77	8,72	26,36	15,03	3,52

Le variogramme expérimental, qui renseigne sur l'évolution de l'écart quadratique moyen des concentrations en NO₂ en fonction de la distance, est isotrope. 5 points (fortes valeurs) ont été masqués pour l'étude variographique, mais conservés pour l'estimation par krigeage. Le variogramme modélisé est la somme d'une structure pépitique (palier=2,1) et d'une structure exponentielle (portée=30,2km, palier=5,14).

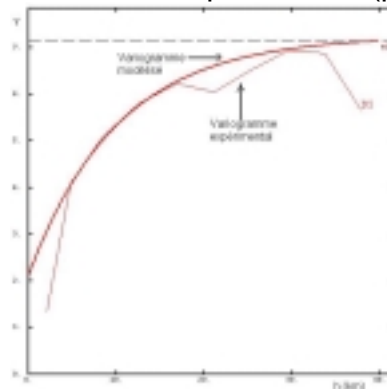


Figure 1 – Variogrammes expérimental et modélisé pour la campagne 21.

Tableau 2 - Statistiques de validation croisée pour 77 données

	moyenne	variance
erreur	0,034	10,13
erreur standardisée	0,001	2,076

Tableau 3 - Statistiques de validation croisée pour 69 données robustes

	moyenne	variance
erreur	0,575	3,677
erreur standardisée	0,251	0,712

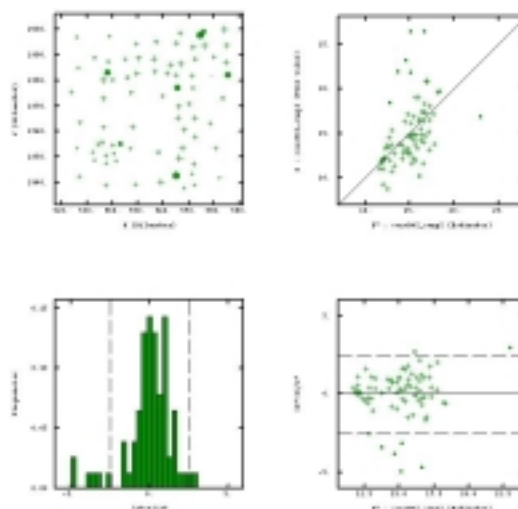


Figure 2 – Résultats de validation croisée pour la campagne 2.