



## Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air



### Caractérisation du comportement spatio-temporel des composés organiques volatils

Nadine LOCOGE, Caroline BADOL

Novembre 2007





## **PREAMBULE**

### **Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air**

**Le Laboratoire Central de Surveillance de la Qualité de l'Air est constitué de laboratoires de l'Ecole des Mines de Douai, de l'INERIS et du LNE. Il mène depuis 1991 des études et des recherches finalisées à la demande du Ministère chargé de l'environnement, sous la coordination technique de l'ADEME et en concertation avec les Associations Agréées de Surveillance de la Qualité de l'Air (AASQA). Ces travaux en matière de pollution atmosphérique supportés financièrement par la Direction des Préventions des Pollutions et des Risques du Ministère de l'Ecologie et du Développement Durable sont réalisés avec le souci constant d'améliorer le dispositif de surveillance de la qualité de l'air en France en apportant un appui scientifique et technique aux AASQA.**

**L'objectif principal du LCSQA est de participer à l'amélioration de la qualité des mesures effectuées dans l'air ambiant, depuis le prélèvement des échantillons jusqu'au traitement des données issues des mesures. Cette action est menée dans le cadre des réglementations nationales et européennes mais aussi dans un cadre plus prospectif destiné à fournir aux AASQA de nouveaux outils permettant d'anticiper les évolutions futures.**



**ECOLE DES MINES DE DOUAI**

**DEPARTEMENT CHIMIE ET ENVIRONNEMENT**

**Caractérisation du comportement spatio-temporel  
des composés organiques volatils**

**Convention : 000653**

**Nadine LOCOGE, Caroline BADOL**

**Novembre 2007**

## SOMMAIRE

### RESUME

1. Introduction : Présentation de la base de données et objectif	10
2. Description de la base de données	
2.1. Les différents champs renseignés	10
2.2. Les échantillons	11
2.3. Les COV mesurés	11
2.4. Renseignement des données complémentaires	13
3. Analyse préliminaire	
3.1. Représentativité temporelle	14
3.2. Sites retenus pour l'analyse des données	15
4. Analyse comparative des niveaux de concentration	
4.1. Distribution des teneurs en COV pour 9 sites de la base de données	16
4.2. Comparaison des teneurs avec des données en France	18
4.3. Comparaison des teneurs avec des données dans le monde	19
5. Hiérarchisation des composés et typologie de site	
5.1. Les composés majoritaires	20
5.2. Les composés formant le plus d'ozone	22
5.3. Etude des niveaux de COV spécifiques en lien avec la typologie des sites	24
6. Analyse des teneurs ambiantes sur le site « urbain » de Nancy	28
6.1. Evolution saisonnière des teneurs ambiantes	28
6.2. Evolution saisonnière des ratios de teneurs ambiantes	31
6.3. Evolution des teneurs ambiantes avec la direction du vent	32
6.4. Distribution des nuages de points	33
7. Conclusions et perspectives	

ANNEXE..... 35

## RESUME

**De l'Etude suivie par Nadine LOCOGE Tel : 03 27 71 26 19**

L'objectif de cette étude est d'étudier l'intérêt des campagnes de mesure des COV à l'aide de canisters à partir de l'exploitation scientifique des données de concentrations en COV mesurés par les AASQA depuis 2005 dans différentes régions. Elle devra permettre à terme un transfert à l'ensemble des AASQA d'éléments scientifiques relatifs à l'apport des canisters à la stratégie de surveillance des COV.

Au cours de l'année 2007, cette étude a démarré par l'exploitation des données COV à partir de la base de données CANIST'AIR fournie par l'ASPA. Cette base comporte (pour les années 2005 et 2006) 347 échantillons. Ces 347 échantillons se répartissent sur 17 sites de mesure, le nombre d'échantillons par site de mesure pouvant aller de 1 à 114.

Pour interpréter au mieux les analyses de données ultérieures, il apparaît important de connaître la représentativité temporelle des échantillonnages prélevés sur chacun des sites. L'analyse conduite sur cette représentativité temporelle a fait apparaître de manière nette que, selon les sites étudiés, elle est très hétérogène (ex : sur le site de l'Hôpital-Mairie, représentativité temporelle particulièrement déséquilibrée avec 90% des données sur automne et hiver). Ces observations sur la représentativité temporelle hétérogène pourront entraîner des biais dans l'évaluation des moyennes et médianes annuelles. Ceci devra également être pris en compte dans la poursuite de la constitution de la base CANIST'AIR de manière à avoir un échantillonnage pouvant permettre d'établir des comparaisons pertinentes.

Pour l'exploitation de la base de données, cette hétérogénéité temporelle des échantillons mais aussi le faible nombre d'échantillons sur certains sites a entraîné l'exclusion d'une part des données dans l'analyse qui a suivi. Ainsi, 8 sites présentant chacun plus de 19 prélèvements ont été retenus pour l'analyse des données, soit : 3 sites "trafic", 4 sites "urbain" et 1 seul site "industriel". Afin de compléter le jeu de données en termes de site industriel, les données concernant les différents sites de prélèvement d'ESPOL ont été regroupées et intégrées sous la forme d'un seul site industriel. Ainsi, au final un jeu de données de 9 sites : 3 sites "trafic", 4 sites "urbain" et 2 sites "industriel" a été exploité.

En termes de distribution des teneurs pour les 9 sites de typologie différente, les teneurs rencontrées sur les différents sites sont tout à fait cohérentes, pour un même composé la dispersion des points est faible surtout si l'on se limite aux sites de même type, indiquant comme précédemment que le comportement urbain des COV est dirigé par des mécanismes d'ampleur équivalente quel que soit le site à l'échelle nationale. Si on se place à une échelle plus grande au travers des études reportées au plan mondial dans la littérature, il apparaît, de manière générale, que les teneurs mesurées sur les sites français de type urbain sont en excellent accord avec celles mesurées dans plusieurs agglomérations européennes. Les sites français de type trafic présentent des concentrations supérieures mais qui restent néanmoins bien en deçà de ce qui est mesuré sur les agglomérations d'Asie ou d'Amérique.

En termes de composés majoritaires, qu'il s'agisse d'un site « trafic » ou « urbain », l'éthane et l'éthylène sont globalement les composés majoritaires. Le butane se retrouve également parmi les 5 composés majoritaires dans la plupart des sites

étudiés quelle que soit leur typologie. La présence de propane et de toluène traduirait plutôt un site de type « urbain » alors que la présence d'acétylène et d'isopentane révélerait un site de typologie « trafic ».

Plutôt qu'à la concentration, si on se réfère à la contribution de chaque composé à la production d'ozone, il est possible de constater une forte cohérence obtenue entre les deux types de sites étudiées puisque les 5 composés majoritaires en terme d'« équivalent propène » sur les sites « urbain » et « trafic » sont les mêmes : éthylène, propène, isoprène, m+p-xylène et 1,2,4-triméthylbenzène.

Une analyse a ensuite été conduite afin d'évaluer dans quelle mesure il est possible de mettre en évidence des composés pour lesquels une corrélation peut être établie entre un paramètre (médiane, moyenne, dispersion des teneurs et la typologie du site). Il apparaît, au travers des résultats obtenus, qu'il est difficile de tirer des conclusions univoques et d'établir un lien direct entre la typologie d'un site et la répartition des teneurs en un ou plusieurs composés spécifiques. On retiendra toutefois que le comportement de plusieurs COV sur le site « trafic » de Besançon M se rapproche de ce qui est observé sur les sites « urbains ». La difficulté de tirer des conclusions nettes peut être attribué à l'hétérogénéité des jeux de données, tant en nombre de données qu'en représentativité temporelle.

En dernier lieu pour ce qui est des analyses conduites en 2007, afin d'étudier dans quelle mesure une base de données relativement importante pourrait permettre une exploitation plus fine des données et ainsi de tirer des conclusions univoques, il a été jugé judicieux de débiter une analyse plus poussée des teneurs mesurées sur le site présentant le plus grand nombre d'échantillons en l'occurrence pour notre cas le site « urbain » de Nancy.

Cette étude se poursuivra en 2008 en se focalisant sur quelques sites pour lesquels le nombre d'échantillons plus important au regard des échantillonnages supplémentaires conduits en 2007 devrait permettre de pouvoir poursuivre de manière plus approfondie les analyses en particulier au travers :

- de l'étude de la représentativité des sites à partir de l'établissement des différentes typologies de sites (vraisemblablement sur la base du ratio des composés afin de s'affranchir des phénomènes de dilution qui peuvent induire une baisse significative des concentrations sur un site, non pas en lien avec l'intensité des sources présentes mais avec l'augmentation des phénomènes de dilution lors des échantillonnages),
- de l'identification des principales sources à l'origine des concentrations pour les sites sur lesquels un nombre suffisant d'échantillons pourra permettre la mise en œuvre de ce type d'exploitation des données.

Au final, au vu des résultats obtenus, il apparaît important, pour réaliser une exploitation scientifique valable d'une telle base de données, de disposer d'un nombre d'échantillons significatif et dont la représentativité temporelle est également répartie tout au long de l'année. Ainsi, même si il avait été envisagé au démarrage de cette étude de travailler initialement à partir de la base de données CANISTAIR fournie par l'ASPA puis ensuite d'élargir cette exploitation aux données compatibles fournies par d'autres AASQA volontaires, il apparaît désormais un intérêt très limité à réaliser cette même analyse à partir de données issues de quelques échantillonnages réalisés à des fins de campagne précises et dont seule l'AASQA détentrice des tenants et aboutissants est en mesure de justifier le plan d'échantillonnage réalisé.

## 1. Introduction : Présentation de la base de données et objectif

La base de données a été établie à partir des analyses de canisters prélevés dans 8 AASQA : AIRLOR, ATMO-CA, ASQAB, AERFOM, ASPA, ARPAM, ATMO-RA et ESPOL. Les différentes AASQA se chargent des prélèvements et le LIC gère les analyses et la compilation des données dans une base de type ACCESS. Chaque AASQA peut avoir plusieurs sites de mesure, la typologie des stations concernées par cette base de données est : urbaine ou trafic ou industrielle.

L'objectif est donc l'exploitation scientifique des données de concentrations en COV et d'étudier l'intérêt des campagnes de mesure des 31 COV précurseurs à l'aide de canisters et l'apport de ces campagnes sur le plan national.

## 2. Description de la base de données

Plus précisément, la base de données ACCESS livrée par le LIC le 9 mai 2007 contient 3 tables qui ne comportent aucune liaison entre elles. Une première, plus importante que les 2 autres, nommée « T\_03\_Méta\_données+mesures\_détail » contient les données des réseaux suivants : ESPOL, ARPAM, ASQAB, ASPA, ATMO-CA, AERFOM et AIRLOR. Les 2 autres bases contiennent les données d'ATMO RA et sont nommées « données ATMORA » et « Meta\_Donnees\_Atmo\_RA ».

### 2.1. Les différents champs renseignés

La première table « T\_03\_Méta\_données+mesures\_détail » contient les 38 champs suivants (Tableau 2.1) :

**Tableau 2.1 : Champs renseignés dans les tables**

Nom_rapport	date_debut_echantillonnage_TU	Moy_Jour_CO_ug_m3
Nom_reseau	date_fin_echantillonnage_TU	Moy_Jour_NO_ug_m3
Site_mesure	T_min	Moy_Jour_NO2_ug_m3
Long_Lambll	T_max	Eval_trafic_veh_j
Lat_Lambll	T_moy	Source_comptage
Altitude_m	Precipitations	Remarques
Hauteur_prelevement_m	Pression_hPa	Objectifs_particuliers
Distance_Chausee	Dir_Vent_Dominant	imesure
Typologie_ADEME	Vit_vent_ms	composé
Type_voie_circulation	Sous_Indice_SO2	concentration
Densite_pop_hbts/km2	Sous_Indice_NO2	temps_retenion
Emetteur_proche	Sous_Indice_O3	modifié
Type_Emetteur	Sous_Indice_PM10	

Pour les données d'ATMO-RA, réparties en 2 tables, elles permettent également à elles deux de renseigner globalement les mêmes champs que la table « T\_03\_Méta\_données + mesures\_détail », à l'exception du temps de rétention.

## 2.2. Les échantillons

Chaque échantillon est prélevé par canister durant 24 heures, quels que soient les sites et les typologies. De ce fait, il ne sera pas possible d'étudier les variations au cours de la journée de teneurs en COV avec cette base de données.

La table « T\_03\_Méta\_données+mesures\_détail » contient au final 347 échantillons, ce qui représente 11275 lignes puisque chaque échantillon est composé d'au moins une trentaine de ligne (1 ligne par composé mesuré). Ces 347 échantillons se répartissent sur 17 sites de mesure, le nombre d'échantillons par site de mesure pouvant aller de 1 à 114. Le détail pour les 17 sites est présenté ci-dessous (chaque site étant repéré par le nom initialement introduit dans la base de données par les AASQA) :

- 1) Nancy-Charles III, station *urbaine* gérée par AIRLOR : **114 échantillons** ;
- 2) Mairie, station *urbaine* à Reims gérée par ATMO-CA : **50 échantillons** ;
- 3) Besançon-Planoise, station *urbaine* gérée par ASQAB : **31 échantillons** ;
- 4) Besançon-Mègevand, station *trafic* gérée par ASQAB : **30 échantillons** ;
- 5) Metz Borny, station *urbaine* gérée par AERFOM : **30 échantillons** ;
- 6) Clémenceau, station *trafic* à Strasbourg gérée par ASPA : **26 échantillons** ;
- 7) Audincourt centre, station *trafic* gérée par ARPAM : **19 échantillons** ;
- 8) L'Hôpital-Mairie, station *industrielle* gérée par ESPOL : **18 échantillons** (16+2) ;
- 9) STG Nord, station *urbaine* gérée par ASPA : **16 échantillons** ;
- 10) L'Hôpital Rond-point Sabatier, station *industrielle* gérée par ESPOL : **2 échantillons** ;
- 11) L'Hôpital Puits II, station *industrielle* gérée par ESPOL : **2 échantillons** ;
- 12) L'Hôpital Bois-Richard, station *industrielle* gérée par ESPOL : **2 échantillons** ;
- 13) Carling, station *industrielle* gérée par ESPOL : **2 échantillons** ;
- 14) Cité Jeanne d'Arc, station *industrielle* gérée par ESPOL : **2 échantillons** ;
- 15) Freyming-Merlebach, station *urbaine* gérée par ESPOL : **2 échantillons** ;
- 16) Robertsau, station *urbaine* gérée par ASPA : **1 échantillon**.

Les tables « données ATMORA » et « Meta\_Donnees\_Atmo\_RA » contiennent les données d'un seul site de mesure :

- Champagner, station *industrielle* gérée par ATMO RA : **54 échantillons**.

## 2.3. Les COV mesurés

Dans la table principale « T\_03\_Méta\_données+mesures\_détail », les concentrations sont exprimées en ppb. Pour chaque échantillon, 31 COV précurseurs de l'ozone dont la mesure est recommandée dans la directive 2002/3/CE<sup>1</sup> sont renseignés, sauf

<sup>1</sup> Directive Européenne 2002/3/CE, relative à l'ozone dans l'air ambiant. Journal officiel des Communautés européennes, L67/14-L67/30, 2002

quelques exceptions. Pour quelques échantillons (moins d'une centaine) une dizaine de composés supplémentaires sont renseignés, il s'agit de 9 composés chlorés et du styrène.

Le Tableau 2.2 présente tous les COV mesurés, ainsi que le nombre d'échantillons dans lesquels ils sont quantifiés.

**Tableau 2.2 : Les COV mesurés**

COV lourds	présents dans x échantillons	COV légers	présents dans x échantillons	COV chlorés + styrène	présents dans x échantillons
1,2,3-triméthylbenzène	347/347	1,3-butadiène	347/347	1,1,1-Trichloroéthane	100/347
1,2,4-triméthylbenzène	347/347	1-butène	347/347	1,1,2-trichloroéthane	99/347
1,3,5-triméthylbenzène	347/347	1-pentène	347/347	1,2-dichloroéthane	83/347
1-hexène	338/347	acétylène	347/347	1,2-dichloroéthylène	1/347
benzène	347/347	cis-2-butène	347/347	1,4-Dichlorobenzène	97/347
éthylbenzène	346/347	cis-2-pentène	346/347	chlorobenzène	95/347
iso-octane	347/347	éthane	347/347	styrène	100/347
m+p-xylène	347/347	éthylène	346/347	Tétrachloroéthylène	97/347
n-heptane	347/347	isobutane	347/347	Tétrachlorométhane	100/347
n-hexane	347/347	isopentane	347/347	Trichloroéthylène	95/347
octane	347/347	isoprène	347/347		
o-xylène	347/347	n-butane	347/347		
toluène	347/347	n-pentane	347/347		
		propane	347/347		
		propène	347/347		
		trans-2-butène	347/347		
		trans-2-pentène	347/347		

Pour les données provenant d'ATMORA, les concentrations de la table « Meta\_Donnees Atmo\_RA » sont exprimées en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Dans les tables relatives à ATMO RA on ne retrouve que les 31 COV précurseurs d'ozone, il n'y pas de composés chlorés. La seule différence par rapport à la base principale réside dans le fait le trans-2-pentène et le cis-2-pentène n'ont pas été différenciés, ce qui conduit à quantifier deux fois le 2-pentène dans chaque échantillon. A noter également qu'ATMO RA ne mesure pas l'isoprène sur le site de Champagnier. Le Tableau 2.3 présente tous les COV mesurés, ainsi que le nombre d'échantillons dans lesquels on les retrouve.

**Tableau 2.3 : Les COV mesurés par ATMO RA**

COV lourds	présents dans x échantillons	COV légers	présents dans x échantillons
1,2,3-Triméthylbenzène	40/54	1,3-butadiène	48/54
1,2,4-Triméthylbenzène	46/54	1-butène	48/54
1,3,5-Triméthylbenzène	46/54	1-pentène	48/54
1-Hexène	46/54	2-pentène*	48/54
Benzène	46/54	2-pentène*	48/54
éthylBenzène	46/54	acétylène	48/54
iso-octane	46/54	cis-2-Butène	48/54
m+p-Xylène	46/54	Ethane	48/54
n-Heptane	46/54	Ethène	48/54
n-Hexane	46/54	iso-butane	48/54
octane	46/54	iso-pentane	48/54
o-xylène	46/54	n-Butane	48/54
Toluène	46/54	n-Pentane	48/54
		Propane	48/54
		Propène	48/54
		trans-2-butène	48/54

## 2.4. Renseignement des données complémentaires

Les données complémentaires sont les autres champs renseignés spécifiés dans le Tableau 1 qui peuvent permettre d'aider à l'interprétation des données de COV. Cependant, même si le champ existe, les données ne sont pas toujours présentes, c'est pourquoi un bilan est pertinent car il permettra de mettre en évidence les champs trop souvent non-renseignés et donc difficilement exploitables. A noter que les données concernant le site de mesure (colonne 1 du Tableau 1) est renseignée, à l'opposé, les données relatives à chaque échantillon (colonnes 2 et 3 du Tableau 1) sont plus inégalement renseignées. L'investigation a été limitée ces derniers champs.

Le Tableau 2.4 présente le taux de données complémentaires manquantes (en %) pour chacun des sites.

**Tableau 2.4 : Taux de Données manquantes (%)**

site	nombre échantillons	T moy	Dir Vent	Vitesse vent	Sus indice	Uly	Uly	Uly	Uly	Uly	Uly	Uly	Uly	Uly				
Adourcourte	19		45.0			5.3				100		10.5						100
Beaumont-Hospital	30	6.7	63.3	100		6.7			3.3	10.0		10.0						100
Beaumont-Paroisse	31		61.3	86.3		6.5				10.5		9.7						100
Coligny	2								100	100		100						100
Dé. zone 4/6	2								100	100		100						100
Deneuville	29				65.4				61.5									100
Faumont-Hospital	2								100	100		100						100
Hôpital St-Jacques	2								100	100		100						100
Hôpital St-Jacques II	2								100	100		100						100
Hôpital St-Jacques III	2								100	100		100						100
Hôpital St-Jacques IV	2								100	100		100						100
Hôpital St-Jacques V	19								100	100.9		100						100
Maize	50		8.0	80.0	4.0	4.0			100.0	4.0		2.0						100
Metz-Dumy	30				10.0					3.3		13.3						100
Metz-Dumy II (2004)	14								15.0	0.9								100
Patecau	1																	100
STC Nord	18				50.0				50.0	50.0		55.3						100
Thampagne	54				100	100			100	100		100						100
Toul	491	6.5	11.2	27.2	20.9	15.2			28.9	12.7		16.4						100

Le nombre de données complémentaires manquantes diffère largement d'un site à l'autre et d'un type de données à l'autre. Le paramètre le mieux renseigné est la température moyenne durant l'échantillonnage, avec seulement 0,5 % de données manquantes, toutes concentrées sur le site de Bensaçon-Mègevand. A l'opposé la moyenne journalière en NO<sub>2</sub> n'est renseignée pour aucun site. La direction de vent est également un paramètre bien renseigné, avec seulement 11,2 % de données manquantes, mais les sites de Bensaçon-Mègevand et Bensaçon-Planoise sont particulièrement touchés, ce qui aura des conséquences puisque ces 2 sites présentent un nombre de prélèvements intéressant dans l'optique de l'analyse de données.

En ce qui concerne le site qui présente le plus grand nombre d'échantillons, « Nancy-Charles III », il est bien renseigné. Il ne manque que la moyenne journalière en NO<sub>2</sub>, 16 % du sous-indice de PM10 et quelques données de moyenne journalière en CO.

Dans le cas du site de Champagner, seules sont disponibles les données de température moyenne, direction et vitesse de vent, en effet, les sous-indices et les moyennes journalières ne sont pas disponibles.

### **3. Analyse préliminaire**

#### **3.1. Représentativité temporelle**

Afin de connaître la représentativité temporelle des échantillonnages prélevés sur chacun des sites et ainsi d'interpréter au mieux les analyses de données ultérieures, la Figure 3.1 présente la répartition du nombre d'échantillons par saison et par sites en pourcentage.

Cette figure montre que la saison d'hiver est sous représentée à Nancy Charles III ainsi que le printemps à Mairie et à Metz-Borny. Sur le site de Clémenceau, le printemps est quant à lui surreprésenté alors que la saison d'automne est absente dans les échantillons d'Audincourt Centre.

Sur le site de l'Hôpital-Mairie, la représentativité temporelle est particulièrement déséquilibrée avec 90% des données sur automne et hiver. ESPOL qui gère cette station industrielle a ponctuellement utilisé les prélèvements par canister pour assurer la continuité de la mesure en benzène à L'Hôpital-Mairie pendant la période de tests de qualification de l'analyseur BTX.

Ces observations sur la représentativité temporelle devront être prises en compte lors des analyses ultérieures. En effet, cette représentativité temporelle inhomogène pourra entraîner des biais dans l'évaluation des moyennes et médianes annuelles.

Ceci devra également être pris en compte dans la poursuite de la constitution de la base CANIST'AIR de manière à avoir un échantillonnage pouvant permettre d'établir des comparaisons pertinentes

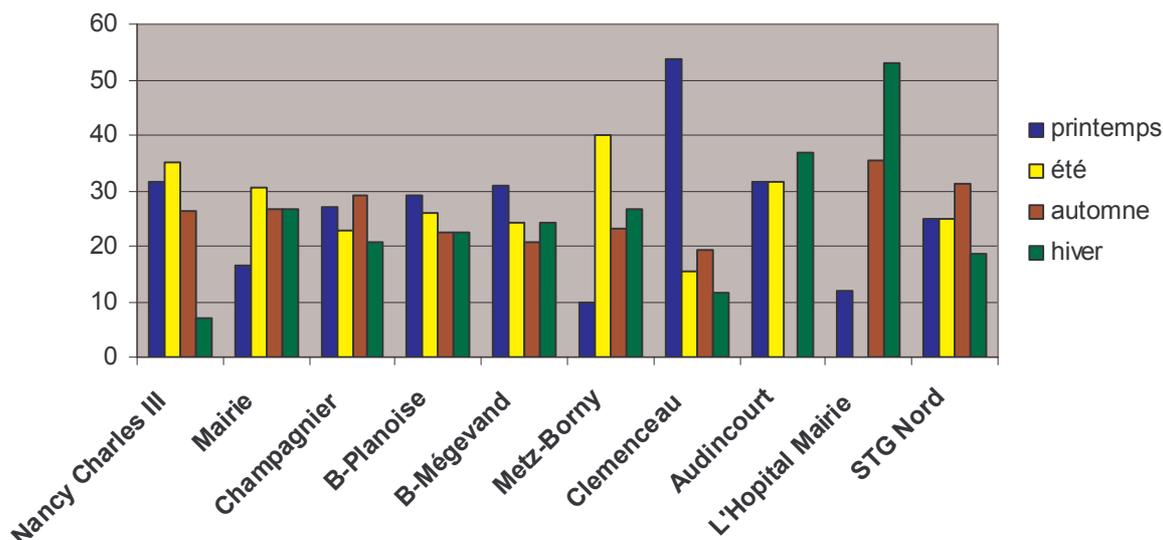


Figure 3.1 : Répartition du nombre d'échantillons par saison et par sites (en %)

Pour la poursuite de l'exploitation de la base actuelle cette inhomogénéité temporelle des échantillons mais aussi le faible nombre d'échantillons sur certains sites va entraîner l'exclusion d'une part des données dans l'analyse qui va suivre.

### 3.2. Sites retenus pour l'analyse des données

8 sites (numérotés de 1 à 7 et 16 dans le § 2.2), présentant chacun plus de 19 prélèvements ont été retenus pour l'analyse des données, soit : 3 sites "trafic", 4 sites "urbain" et 1 seul site "industriel".

Afin de compléter le jeu de données en termes de site industriel, les données concernant les différents sites de prélèvement d'ESPOL ont été regroupés et intégrés sous la forme d'un site industriel. Les prélèvements concernés sont les suivants :

- 7 sites (numérotés 8 et 10 à 15 dans le § 2.2) comprenant 2 prélèvements chacun qui ont permis à ESPOL l'identification des COV émis par la zone industrielle de Carling)
- 16 prélèvements au site de l'Hopital-Mairie (site 8) qui avaient pour but d'assurer la continuité de la mesure en benzène sur cette station pendant la période de test de qualification de l'analyseur BTEX.

Nous obtenons au final un jeu de données de 9 sites : 3 sites "trafic", 4 sites "urbain" et 2 sites "industriel". Dans le but d'alléger et de faciliter l'analyse de données ultérieure, les sites ont été rebaptisés.

- ❖ **U Mairie** (Mairie), station Urbaine de Reims dans une rue avec moins de 1000 véhicules par jour, pas d'émetteurs proches signalés, ATMO-CA, 50 échantillons.
- ❖ **U Metz** (Metz Borny), station Urbaine dans une rue 3000 à 6000 véhicules par jour, pas d'émetteurs proches signalés, AERFOM, 30 échantillons.

- ❖ **U Besançon P** (Besançon-Planoise), station **Urbaine** sur une voie large comptant 6000 à 15000 véhicules par jour, pas d'émetteurs proches signalés, ASQAB, 31 échantillons.
- ❖ **Uc Nancy** (Nancy Charles III) : station **Urbaine** avec rue canyon, 6000 à 15000 véhicules par jour et chauffage urbain et stations essence citées comme émetteurs proches, AIRLOR, 114 échantillons.
- ❖ **Tc Besançon M** (Besançon-Mègevand), station **Trafic** sur rue canyon comptant 6000 à 15000 véhicules par jour, pas d'émetteurs proches signalés, ASQAB, 30 échantillons.
- ❖ **T Strasbourg C** (Clemenceau), station **Trafic** sur une voie large comptant 15000 à 45000 véhicules par jour, pas d'émetteurs proches signalés, ASPA, 26 échantillons.
- ❖ **T Audincourt** (Audincourt centre), station **Trafic** dans une rue comptant 6000 à 15000 véhicules par jour, pas d'émetteurs proches signalés, ARPAM, 19 échantillons.
- ❖ **I Champagnier** (Champagnier), station **Industrielle** proche d'une industrie chimique, avec une nationale où le trafic est de 24000 veh/j passant à environ 1km du site, site dédié à la surveillance du benzène et du 1,3-butadiène, ATMO RA, 54 échantillons.
- ❖ **I Carling** (plusieurs stations dans la zone industrielle), station **Industrielle** sur une rue comptant 1000 à 3000 véhicules par jour, proche d'une zone regroupant pétrochimie, cokerie et centrale thermique, ESPOL, 30 échantillons.

## 4. Analyse comparative des niveaux de concentration

### 4.1. Distribution des teneurs en COV pour 9 sites de la base de données

8 sites, présentant chacun plus de 19 prélèvements ont été retenus pour cette analyse. Les données concernant les stations d'ESPOL qui permettent l'identification des COV émis par la zone industrielle de Carling, soit 7 sites comprenant 2 prélèvements ont également été intégrées à cette analyse sous forme d'une moyenne. Ainsi 9 sites ont été étudiés : 3 sites "trafic", 4 sites "urbain" et 2 sites "industriel".

Pour ces 9 sites la moyenne en 14 COV a été calculée et reportée sur un graphique (Figure 3.2). Les sites trafic sont représentés en rouge, les sites urbains en bleu et les sites industriels en gris.

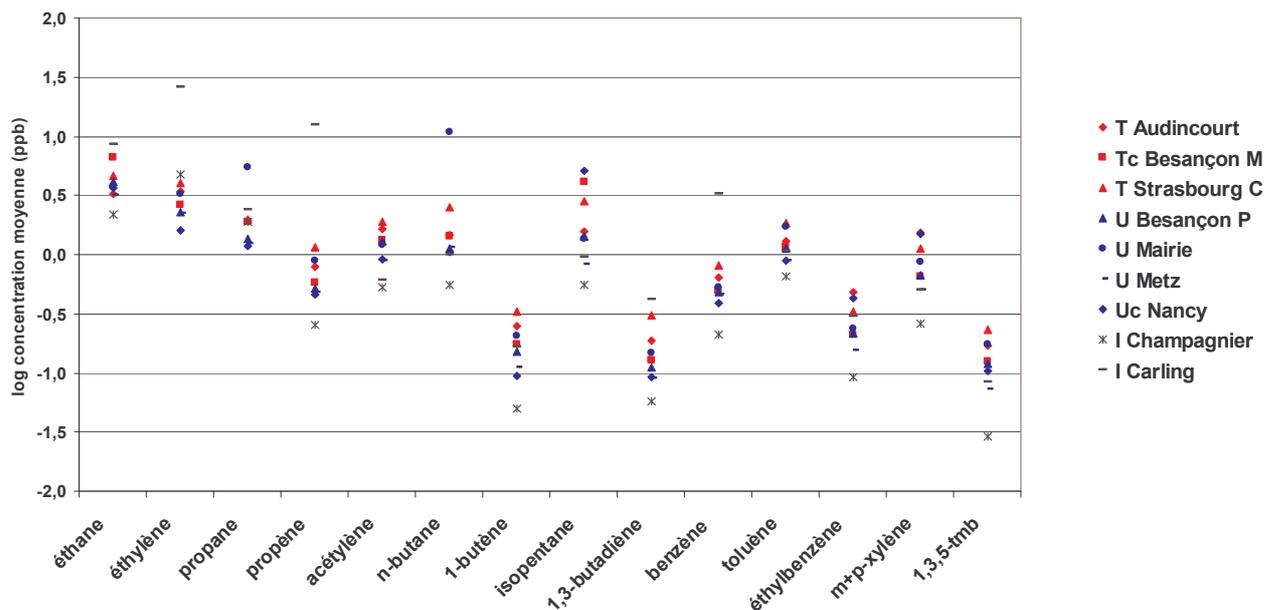


Figure 3.2 : Distribution des teneurs en COV pour 9 sites de typologie différente

Les teneurs rencontrées sur les 9 sites sont tout à fait cohérentes, pour un même composé la dispersion des points est faible surtout si l'on se limite aux sites de type urbain et trafic. De plus, la distribution hiérarchique des composés au regard de leur abondance est globalement respectée d'un site à l'autre. Ce constat rend compte d'un comportement urbain des COV dirigé par des mécanismes (source, dispersion, réactivité) d'ampleur équivalente sur ces sites.

On peut remarquer aussi une très légère supériorité des teneurs sur les sites trafic par rapport aux sites urbains, même si il y a des exceptions, notamment pour le site « U Mairie » où les teneurs en propane, butane et toluène sont plus fortes que sur les sites trafic, et pour le site « Uc Nancy » où les teneurs en isopentane et m+p-xylène sont plus fortes que sur les sites trafic. Cependant, si pour le site de « Uc Nancy » la situation particulière en rue canyon avec un trafic important (6000 à 15000 veh/j) peut expliquer les observations, rien ne permet d'expliquer les teneurs légèrement plus élevées observées pour le site de « U Mairie ».

En ce qui concerne les teneurs mesurées sur les sites industriels, elles sont plus aléatoires car dépendantes de facteurs plus locaux, comme la direction des vents dominants et les composés particulièrement émis par les industries locales. Dans le cas de l'acétylène, du butane ou du m+p-xylène, les 2 sites industriels présentent des teneurs aux dessous de celles mesurées sur les sites trafic et urbain, les industries locales n'étant probablement pas émettrices de ces COV. A l'inverse, les teneurs en éthylène à Champagnier et dans la ZI de Carling sont supérieures à celles des sites urbain et trafic, de forts émetteurs d'éthylène jouxtent certainement ces 2 sites. On notera également des teneurs particulièrement fortes en propène, benzène, et dans une moindre mesure en 1,3-butadiène sur le site « I Carling ».

## 4.2. Comparaison des teneurs avec des données en France

Afin de permettre une comparaison aisée avec des données issues de plusieurs sites de mesure de COV en France (Troussier 2006<sup>2</sup>), deux sites de la base Canist'Air ont été retenus. Ce sont le site « trafic » de Besançon Mégevand et le site « urbain » de Besançon Planoise. Ces deux sites présentent une bonne représentativité temporelle (Figure 3.1), un nombre d'échantillons relativement important et permettent donc de représenter les 2 typologies de sites.

Les logarithmes des moyennes des teneurs (en  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ) pour 13 COV sont comparés à ceux d'autres sites (analyseurs on-line) de mesure en France :

- Marseille, trafic (de juin 2001 à décembre 2003) ;
- Lille Liberté, trafic (de mai 1997 à avril 1999) ;
- Paris Les Halles, urbain (en 2005) ;
- Lille Fives, urbain (de juillet 1999 à juin 2000) ;
- Dunkerque, urbain sous influence industrielle (de septembre 2002 à août 2003) ;
- Douai, suburbain (de mai 1995 à septembre 1996) ;
- Strasbourg, suburbain (de mars 2002 à décembre 2003).

La Figure 3.3 présente cette étude comparative.

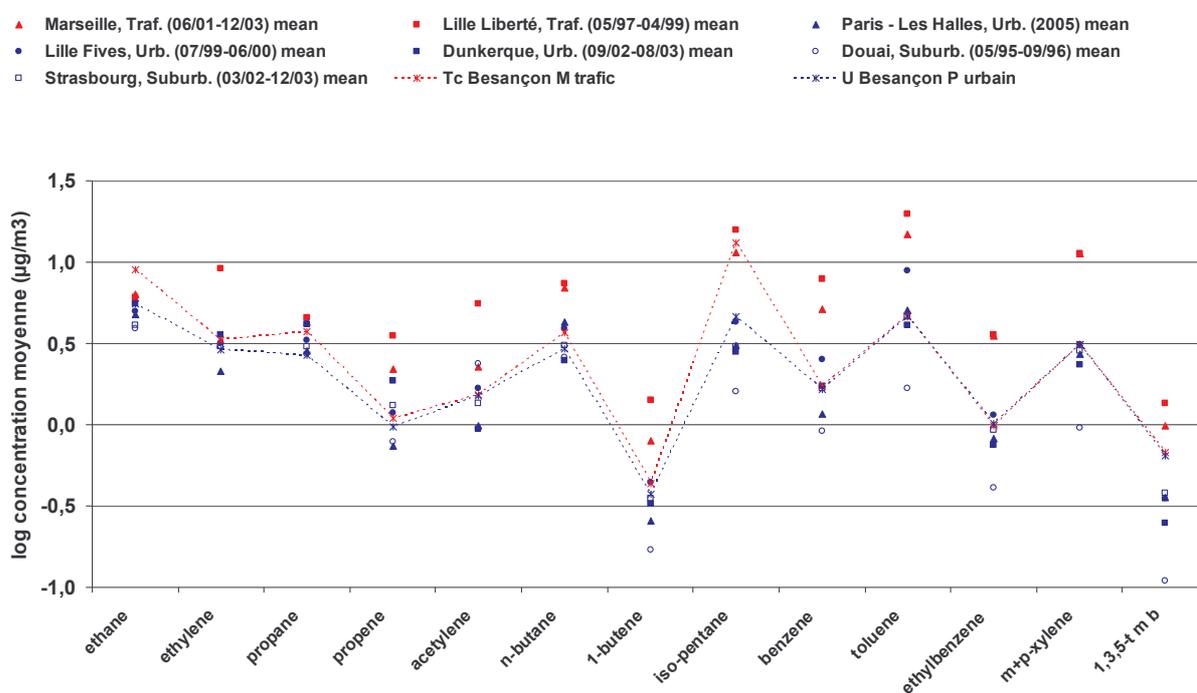


Figure 3.3 : Etude comparative de teneurs de COV mesurées en France

<sup>2</sup> Troussier F., Evolution spatio-temporelle des teneurs en composés organiques volatils en atmosphère urbaine et périurbaine et contribution de leurs sources. Thèse de doctorat présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2006

Les teneurs rencontrées sur les différents sites sont tout à fait cohérentes, pour un même composé la dispersion des points est faible surtout si l'on se limite aux sites de même type, indiquant comme précédemment que le comportement urbain des COV est dirigé par des mécanismes d'ampleur équivalente quel que soit le site à l'échelle nationale (Borbon, 2002<sup>3</sup> ; Locoge, 2006<sup>4</sup>). D'un côté, le site trafic de la base Canist'Air (Tc Besançon M Trafic) semble présenter des teneurs un peu inférieures aux autres sites trafic étudiés. Il est situé dans une rue canyon comptant 6000 à 15000 véhicules par jour. De l'autre côté, le site urbain de la base Canist'Air (V Besançon P urbain) présente des teneurs parmi les plus fortes valeurs pour les sites de cette typologie. Il est situé sur une voie large comptant 6000 à 15000 véhicules par jour et aucun émetteur proche n'est signalé.

### 4.3. Comparaison des teneurs avec des données dans le monde

Compte tenu des données analyses précédentes et afin de faciliter la comparaison, Les sites de la base Canist'Air retenus pour cette étude comparative sont les sites « urbain » de Besançon Planoise et de Nancy Charles III. Ces deux sites présentent une représentativité temporelle satisfaisante (Figure 1) et un nombre d'échantillons satisfaisant.

La Figure 3.4 représente cette étude comparative.

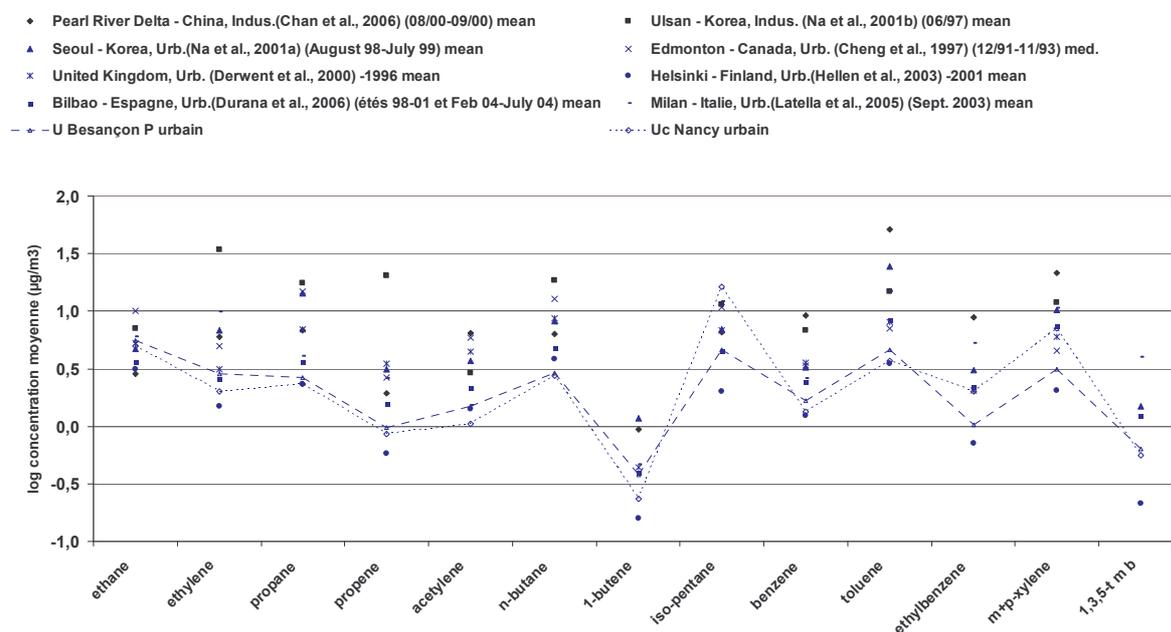


Figure 3.4 : Etude comparative de teneurs de COV mesurées dans le monde

<sup>3</sup> Borbon A., Le comportement des hydrocarbures non méthaniques en zone urbaine : identification et contributions des sources. Thèse de doctorat présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002

<sup>4</sup> Locoge N., Caractérisation des Composés Organiques Volatils dans l'air ambiant : de la mesure à l'étude des sources. Habilitation à Diriger des Recherches présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2006

Les teneurs rencontrées sur les différents sites sont tout à fait cohérentes, pour un même composé la dispersion des points est relativement faible. Pour l'ensemble des composés, les teneurs sur les 2 sites français se situent plutôt parmi les plus faibles. L'isopentane sur le site urbain de Nancy fait exception, avec des teneurs dépassant celles qui ont été enregistrées sur des sites de type « industriel ». Le site de Nancy est situé dans une rue canyon comptant 6000 à 15000 véhicules par jour et le chauffage urbain et des stations de distribution de carburants ont été signalées à proximité.

De manière générale, les teneurs mesurées sur les sites français de type urbain sont en excellent accord avec celles mesurées dans plusieurs agglomérations européennes. Les sites français de type trafic présentent des concentrations supérieures mais qui restent néanmoins bien en deçà de ce qui est mesuré sur les agglomérations d'Asie ou d'Amérique.

Il est également possible de constater que la distribution hiérarchique des composés au regard de leur abondance est globalement bien respectée d'un site à l'autre avec cependant une hétérogénéité plus importante que celle qui avait pu être observée sur l'ensemble des sites français en particulier pour les composés lourds. En effet, la dispersion des concentrations est bien plus importante pour des composés tels que le toluène qu'elle ne l'est pour l'acétylène ou le benzène, et la hiérarchisation des composés est beaucoup moins nette. Ceci reflète bien le fait que même si les sources d'émission restent globalement proches quels que soient les sites étudiés (émissions automobiles, usage des solvants, chauffage domestique...), les processus mis en œuvre sont sensiblement différents (carburants et motorisation, combustibles utilisés) et induisent donc une hétérogénéité qui n'existe que peu à l'échelle nationale. Toutefois l'éthane ne vérifie pas cette généralité, puisque les teneurs en éthane mesurées quel que soit le type de site et quel que soit le continent sont relativement comparables. A noter cependant que même si la distribution hiérarchique est globalement respectée (comportement essentiellement urbain des COV, présentant des sources identiques et les mêmes puits), les comparaisons des valeurs sont plus discutables car les années de mesures sont étalées dans le temps et que les efforts de réduction des émissions sont éventuellement à prendre en compte.

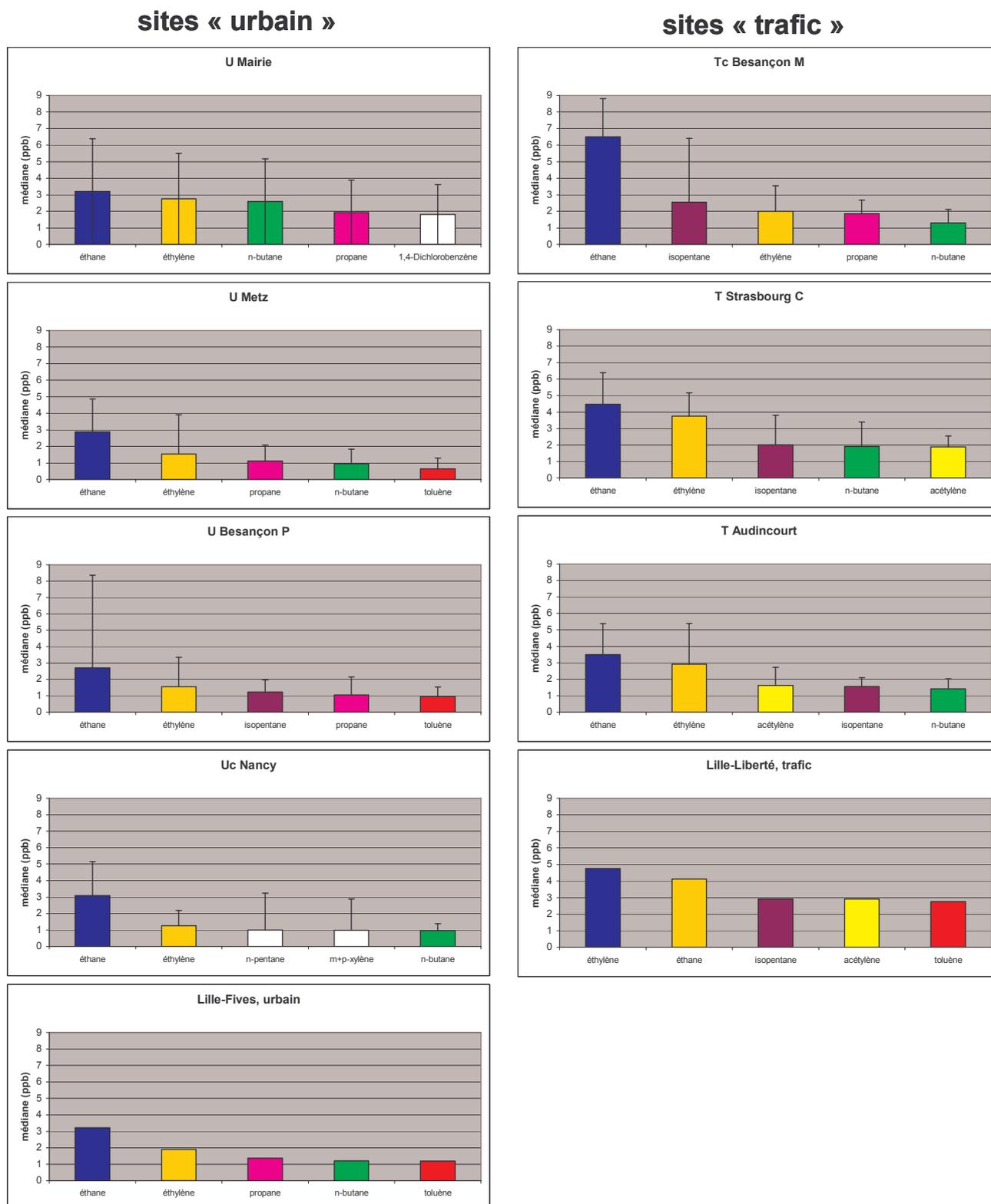
## **5. Hiérarchisation des composés et typologie de site**

### **5.1. Les composés majoritaires**

Les cinq composés majoritaires sur différents sites ont été étudiés : ils ont été classés par ordre d'abondance en fonction de leur médiane exprimée en ppb. Les 4 sites « urbain » et les 3 sites « trafic » de la base Canist'Air ont fait l'objet de cette étude, ainsi que les 2 sites (un urbain et un trafic) de l'agglomération Lilloise relatés par les études de Borbon (Borbon, 2002<sup>5</sup>). La Figure 3.5 présente les résultats obtenus.

---

<sup>5</sup> Borbon A., Le comportement des hydrocarbures non méthaniques en zone urbaine : identification et contributions des sources. Thèse de doctorat présentée à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, 2002



**Figure 3.5 : Etude des 5 composés majoritaires sur des sites « urbain » et « trafic »**

Dans le cas des sites « urbain », le premier et le second composé sont systématiquement l'éthane suivi de l'éthylène. Le propane arrive en troisième ou quatrième place suivant le site, sauf dans le cas de la station de Nancy où il n'est que 6<sup>ème</sup>. Le butane arrive en 3<sup>ème</sup>, 4<sup>ème</sup> ou 5<sup>ème</sup> place suivant le site, sauf sur la

station de Besançon P où il arrive en 6<sup>ème</sup> position. Le toluène est le cinquième composé le plus important pour 3 stations sur les 5. A ces composés largement majoritaires en site « urbain » s'ajoutent suivant les stations quelques autres composés : l'isopentane arrive en 3<sup>ème</sup> place sur le site de Besançon P, le pentane et le m+p-xylène arrivent respectivement 3<sup>ème</sup> et 4<sup>ème</sup> sur le site de Nancy (rue canyon), le 1,4-dichlorobenzène arrive en 5<sup>ème</sup> position sur le site de Mairie, notons qu'il est rare de trouver ce composé parmi les majoritaires bien qu'il ne soit pas fréquemment mesuré. Cette observation originale concernant le 1,4-dichlorobenzène était en corrélation avec de fortes teneurs quantifiées pour le même site en trichloroéthylène. Une étude plus poussée de l'environnement proche du lieu de prélèvement (compte tenu des fortes concentrations ayant été mesurées à plusieurs reprises) a permis d'établir une source très locale pour ces deux composés liée à la présence d'un local de stockage des services techniques accolée au site de prélèvement.

Dans le cas des sites « trafic », le premier et le second composé sont l'éthane suivi de l'éthylène pour 3 sites sur 4. En effet sur le site « trafic » de Besançon M, situé en rue canyon, l'isopentane devance l'éthylène. L'isopentane se place dans les 5 composés majoritaires sur tous les sites étudiés, entre la 2<sup>ème</sup> et la 4<sup>ème</sup> place. L'acétylène apparaît sur 3 sites sur 4, de la 3<sup>ème</sup> et la 5<sup>ème</sup> place. Le butane arrive en 4<sup>ème</sup> ou 5<sup>ème</sup> place sur 3 des 4 sites. En fin, le propane est en 4<sup>ème</sup> place à Besançon M et le toluène en 5<sup>ème</sup> place à Lille-Liberté.

Qu'il s'agisse d'un site « trafic » ou « urbain », l'éthane et l'éthylène sont globalement les composés majoritaires. Le butane se retrouve également parmi les 5 composés majoritaires dans la plupart des sites étudiés quelle que soit leur typologie. La présence de propane et de toluène traduirait plutôt un site de type « urbain » alors que la présence d'acétylène et d'isopentane révélerait un site de typologie « trafic ».

## **5.2. Les composés formant le plus d'ozone**

Il est avéré que les COV ont un impact sanitaire direct, variant d'une espèce à l'autre mais ils sont en plus impliqués dans le processus de formation d'ozone. La responsabilité de chaque composé dans la production d'ozone est non seulement la conséquence de sa concentration mais aussi de sa réactivité atmosphérique en termes de cinétique et de mécanisme réactionnel (Finlayson-Pitts and Pitts, 1986<sup>6</sup> ; Russel et al., 1995<sup>7</sup>, Finlayson-Pitts and Pitts, 1997<sup>8</sup>).

Nous avons donc appliqué la méthode dite des concentrations en équivalent propène établie pour chaque COV et comme définie par (Chameides et al., 1988<sup>9</sup>). Cet « équivalent propène » (exprimé en ppb) pour un composé j est égal au produit de sa concentration (en ppb) par le ratio de sa constante de réactivité avec le radical OH

<sup>6</sup> Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. Atmospheric chemistry : Fundamentals and experimental techniques. Ed. B.J. Finlayson-Pitts et J.N. Pitts, John Wilhey & Sons, New York: 1098, 1986.

<sup>7</sup> Russell, A., Milford, J., et al. Urban ozone control and atmospheric reactivity of organic gases. Science 169: 491-495, 1995.

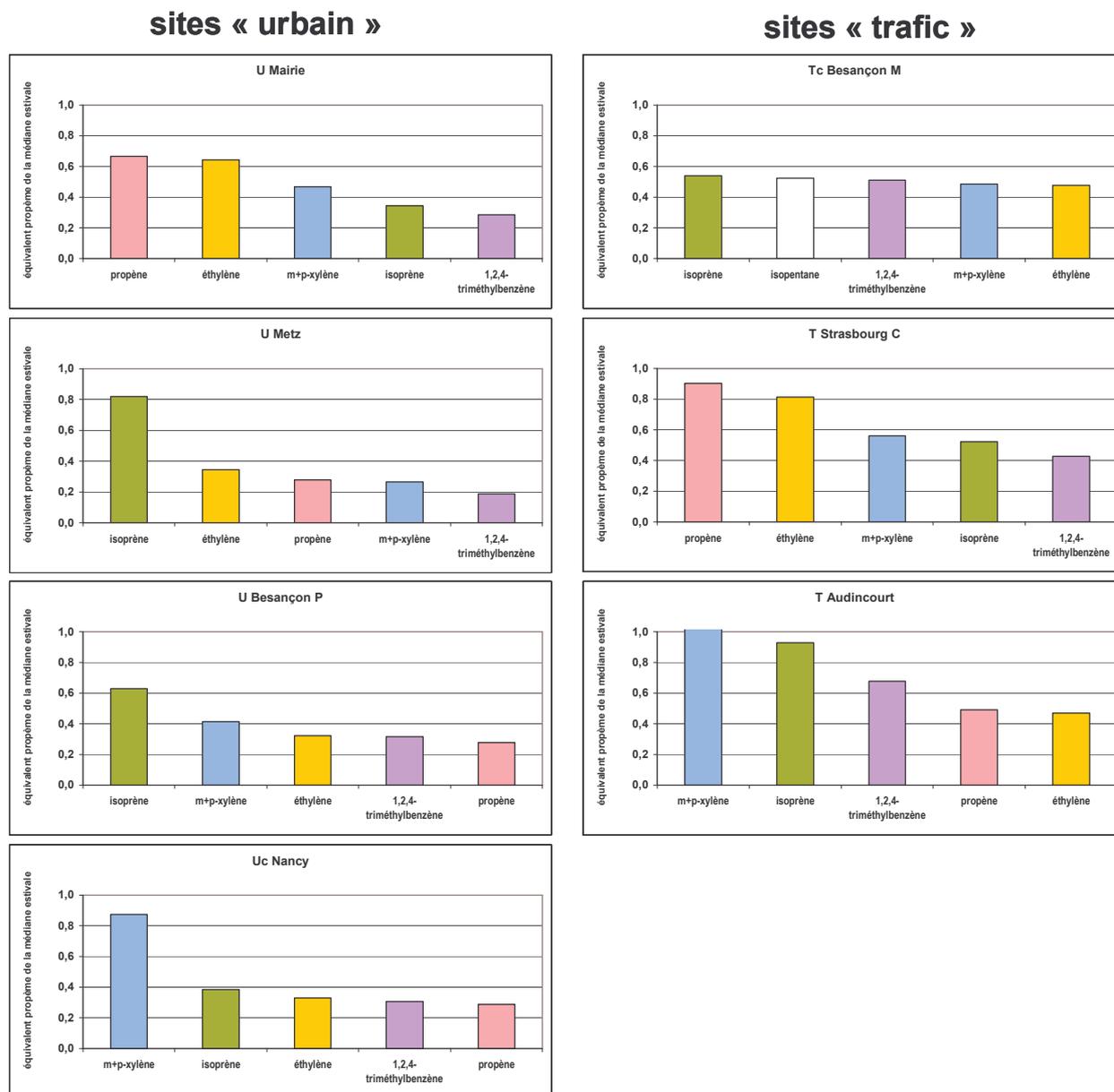
<sup>8</sup> Finlayson-Pitts, B. J. and Pitts, J. N. Tropospheric air pollution : ozone, airborne toxics, polycyclic aromatic hydrocarbons, and particles. Science 276: 1045-1052, 1997.

<sup>9</sup> Chameides, W. L., Lindsay, R. W., et al. The role of biogenic hydrocarbons in urban photochemical smog: Atlanta as a case study. Science 241(4872): 1473-5, 1988.

( $k_{OH}(j)$ ) et de celle du propène ( $k_{OH}(propène)$ ). Les valeurs de  $k_{OH}$  retenues sont celles reportées par Atkinson et Arey (2003)<sup>10</sup> ; celle du propène est égale à  $26,3 \cdot 10^{-12} \text{cm}^3 \cdot \text{molécule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ .

$$\text{équivalent propène}(j) = C_j \times \frac{k_{OH}(j)}{k_{OH}(propène)}$$

La Figure 3.6 présente les 5 composés présentant l'« équivalent propène » les plus élevés sur chacun des sites urbain et trafic de la base Canist'Air.



**Figure 3.6 : Etude des 5 composés majoritaires en terme d'« équivalent propène » sur les sites « urbain » et « trafic »**

<sup>10</sup> Atkinson, R. and Arey, J. Atmospheric degradation of volatile organic compounds. Chemical Reviews 103(12): 4605-4638, 2003.

Il est possible de constater une forte cohérence obtenue entre les deux types de sites étudiées puisque les 5 composés majoritaires en terme d'« équivalent propène » sur les sites « urbain » et « trafic » sont les même : éthylène, propène, isoprène, m+p-xylène et 1,2,4-triméthylbenzène L'isopentane apparaît sur le site trafic de Besançon M, du fait de sa forte concentration.

Leur ordre varie d'un site à l'autre mais aucun ordre particulier ne peut être attribué à une typologie précise de site.

Les teneurs en « équivalent propène » suivent les teneurs mesurées, et sont plus élevées sur les sites « trafic », et notamment à Audincourt.

Comparativement au classement suivant la concentration, seul l'éthylène (et le para+méta-xylène présent parmi les composés majoritaires sur le site urbain de Nancy) reste dans les composés majoritaires en termes d'« équivalent propène ». Les alcanes légers tels que éthane, propane ou butane, bien que quantitativement majoritaires, ne constituent pas une fraction photochimiquement réactive. En revanche, les composés appartenant à la famille des alcènes (éthylène, propène, isoprène) ou les composés aromatiques les plus réactifs (méta+para-xylène et 1,2,4-triméthylbenzène) viennent se placer parmi les premiers composés en termes d'« équivalent propène ». Ceci indique que bien que non majoritairement présents, ces composés présentent une contribution importante à la réactivité totale de la masse d'air.

### **5.3. Etude des niveaux de COV spécifiques en lien avec la typologie des sites**

L'objectif de cette analyse est de mettre en évidence des composés pour lesquels une corrélation peut être établie entre un paramètre (médiane, moyenne, dispersion des teneurs) et la typologie de site.

Pour se faire, plusieurs groupes de composés ont été ciblés afin d'être représentatifs des différentes sources à l'origine des teneurs.

- acétylène, benzène, traceurs des émissions automobiles ;
- éthane, propane associés aux fuites de gaz naturel et aux masses d'air les plus anciennes (composés à longue durée de vie) ;
- butane, isobutane, pentane, isopentane traceurs des évaporations des essences ;
- toluène, composés aromatiques en C<sub>8</sub> (éthylbenzène, xylènes), composés en C<sub>9</sub> (triméthylbenzènes), traceurs des sources des sources évaporatives associées généralement à l'utilisation de solvants.

Pour chacun des composés, une 'boîte à moustaches' représente la distribution de ses teneurs sur les différents sites (Figure 3.7 et 3.7 bis). Le diagramme en 'boîte à moustaches' permet de visualiser la médiane (trait horizontal), la moyenne (croix), les percentiles 25 et 75 (respectivement le bas et le haut de la 'boîte').

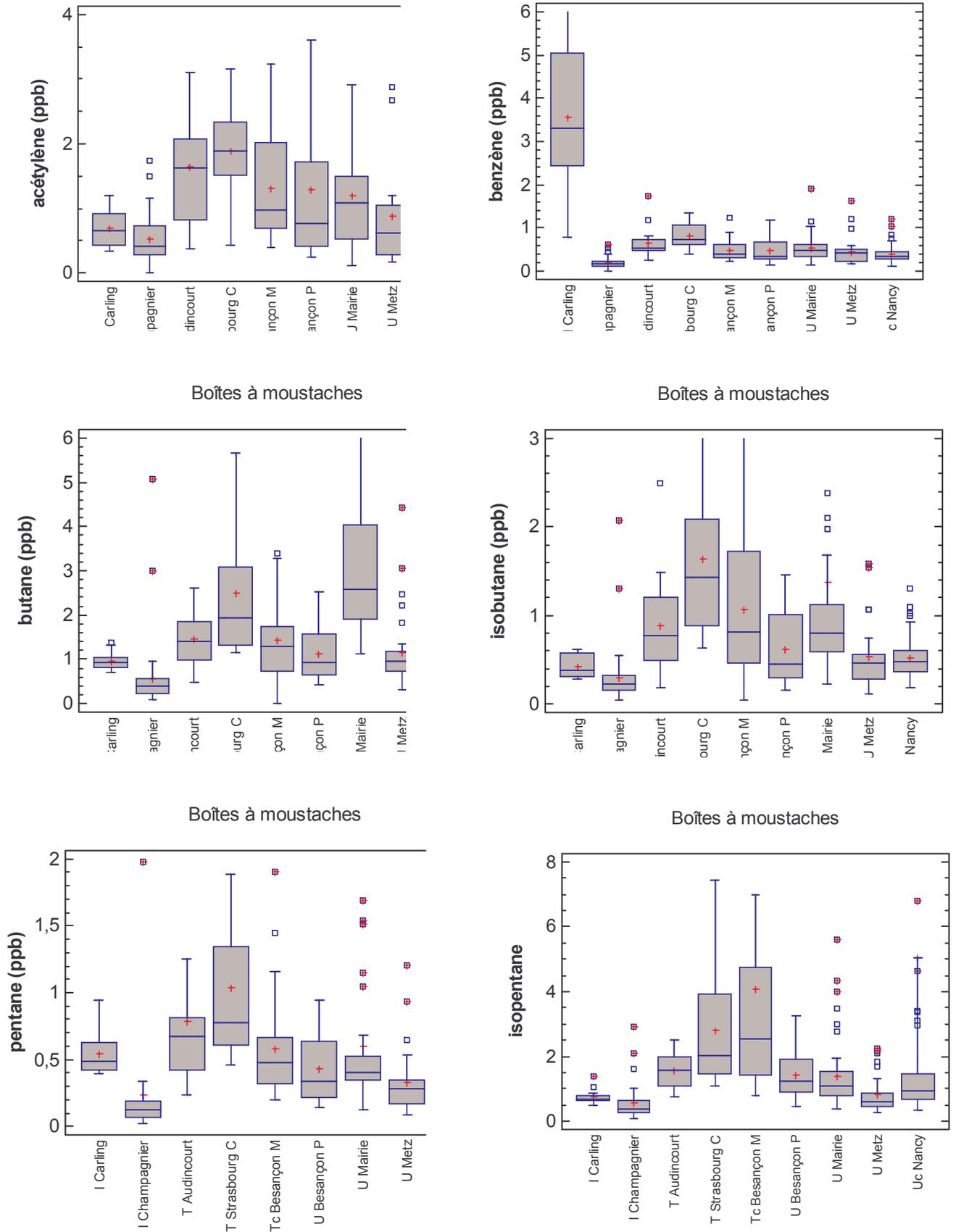
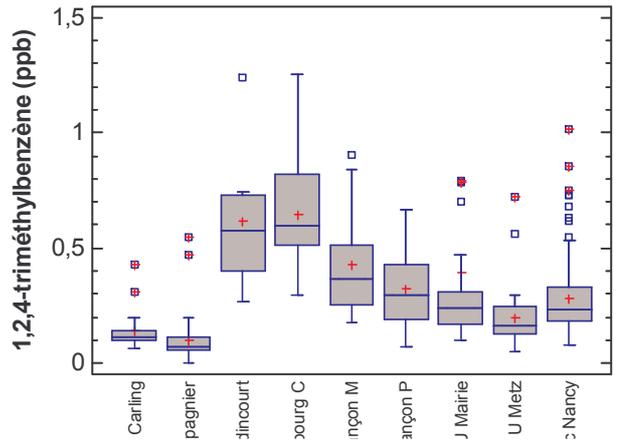
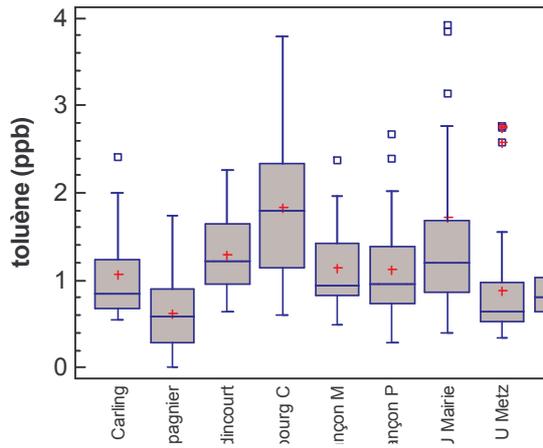
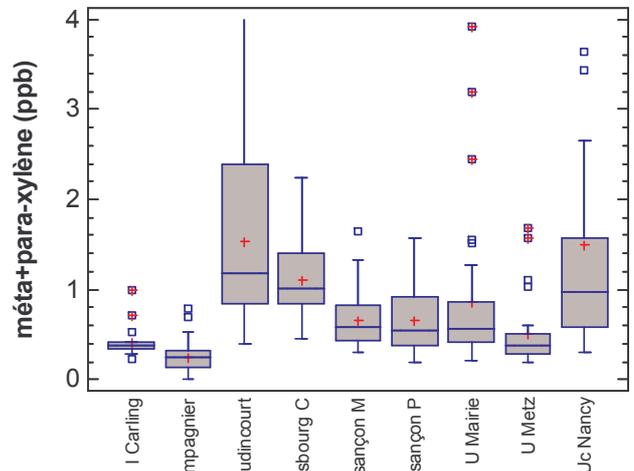
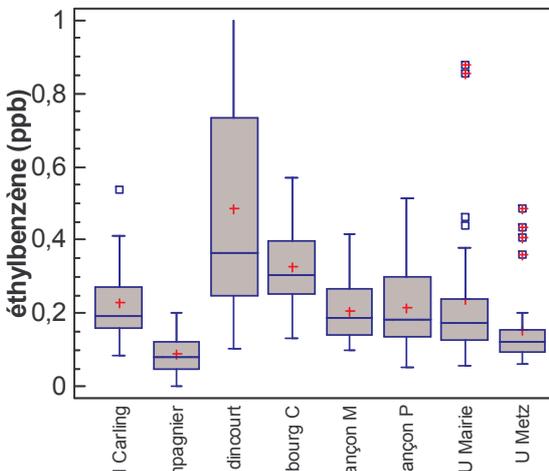


Figure 3.7 : représentation des teneurs sur chaque site en « boîtes à moustaches »



Boîtes à moustaches

Boîtes à moustaches



Boîtes à moustaches

Boîtes à moustaches

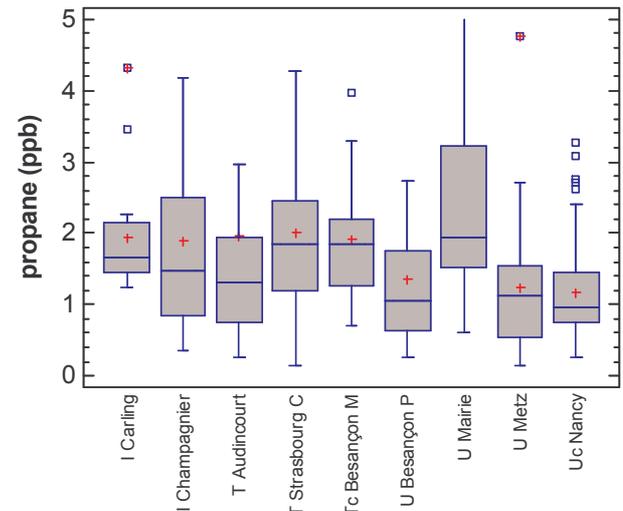
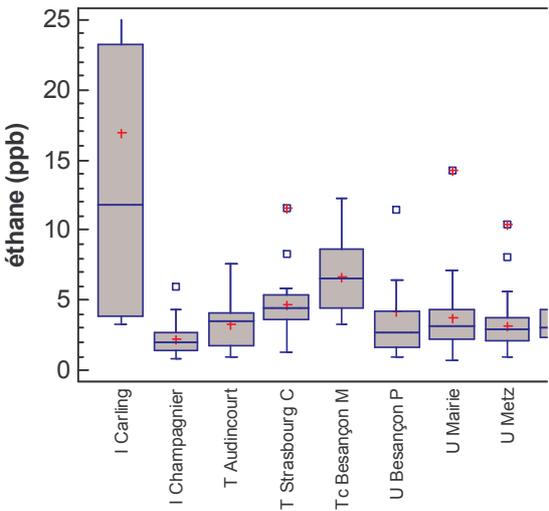


Figure 3.7bis : représentation des teneurs sur chaque site en « boîtes à moustaches »

Pour les traceurs des émissions automobiles, il apparaît de manière nette que les teneurs sont significativement plus élevées pour les sites « trafic » de Audincourt et de Strasbourg, par contre les teneurs mesurées sur le site « trafic » de Besançon M sont plus proches de celles rencontrées sur les sites « urbains ». Dans le cas de l'acétylène, traceur des émissions d'échappements automobiles, les teneurs sont plus faibles sur les sites « industriels », ce qui est justifié par l'absence de trafic important. Pour le benzène, le site de Carling présente une forte source ponctuelle à l'origine des teneurs importantes mesurées, alors que Champagnier se caractérise par des niveaux particulièrement faibles en lien direct avec sa situation rurale.

Pour les traceurs des évaporations d'essence, de manière générale, pour les 4 composés, des teneurs plus importantes pour les 2 sites « trafic » de Audincourt et de Strasbourg. De manière erratique pour chacun des composés des teneurs plus élevées sont observées pour des sites urbains. Par exemple, le n-butane à U Mairie, n-pentane à Uc Nancy et isopentane et isobutane à T Besançon M. Ainsi il apparaîtrait que les sites trafic puissent être caractérisés par une dispersion des teneurs (étendue de la boîte allant du P25 au P75) plus importante que pour les sites urbains, tout en tenant compte des comportements spécifiques déjà cités ci-dessus. Néanmoins la difficulté de tirer des conclusions nettes peut être attribuée à l'hétérogénéité des jeux de données disponibles pour chacun des sites, ainsi pour le site de Mairie 46% des prélèvements ont été réalisés en printemps-été alors que pour le site de Clemenceau près de 70% des prélèvements ont été réalisés à cette saison.

Le site de Besançon M présente un comportement proche des sites « trafic » pour l'isobutane et l'isopentane, et un comportement plus similaire aux autres sites « urbain » pour le pentane et le butane.

Pour ce qui est des composés associés aux sources évaporatives, pour le toluène et le 1,2,4-tmb des niveaux de concentrations supérieurs et une dispersion des teneurs plus importante peuvent être observés sur les sites « trafic » de Audincourt et de Strasbourg. Pour l'éthylbenzène et le m+p-xylènes il est plus difficile d'établir un comportement en lien direct avec la typologie du site. Cependant, la similitude de la distribution de teneurs met en évidence des sources communes et identiques quels que soient les sites.

Pour les composés à longue durée de vie, éthane et propane, généralement associé dans la littérature à des sources communes, il apparaît que une ou plusieurs sources en un seul des 2 composés est présente sur certains sites : une source d'éthane sur le site de T Besançon M et une source de propane sur le site de U Mairie.

Au vue de cette analyse de la dispersion des teneurs en fonction du site, il est difficile de tirer des conclusions univoques et d'établir un lien direct entre la typologie d'un site et la répartition des teneurs en un ou plusieurs composés spécifiques. On retiendra toutefois que le comportement de plusieurs COV sur le site « trafic » de Besançon M se rapproche de ce qui est observés sur les sites « urbains ». La difficulté de tirer des conclusions nettes peut être attribué à l'hétérogénéité des jeux de données, tant en nombre de données qu'en représentativité temporelle.

Il pourra être intéressant de compléter cette étude par la suite, en s'attachant à l'analyse des ratios afin de s'affranchir des phénomènes de dilution. En effet ces derniers peuvent induire une baisse significative des concentrations sur un site, non pas en lien avec l'intensité des sources présentes mais avec l'augmentation des phénomènes de dilution lors des échantillonnages. Ce travail sera conduit au cours de l'année 2008.

Afin d'étudier dans quelle mesure une base de données relativement importante pourrait permettre une exploitation plus fine des données et ainsi de tirer des conclusions univoques, il a été jugé judicieux de débiter une analyse plus poussée des teneurs mesurées sur le site présentant le plus grand nombre d'échantillons.

## **6. Analyse des teneurs ambiantes sur le site « urbain » de Nancy**

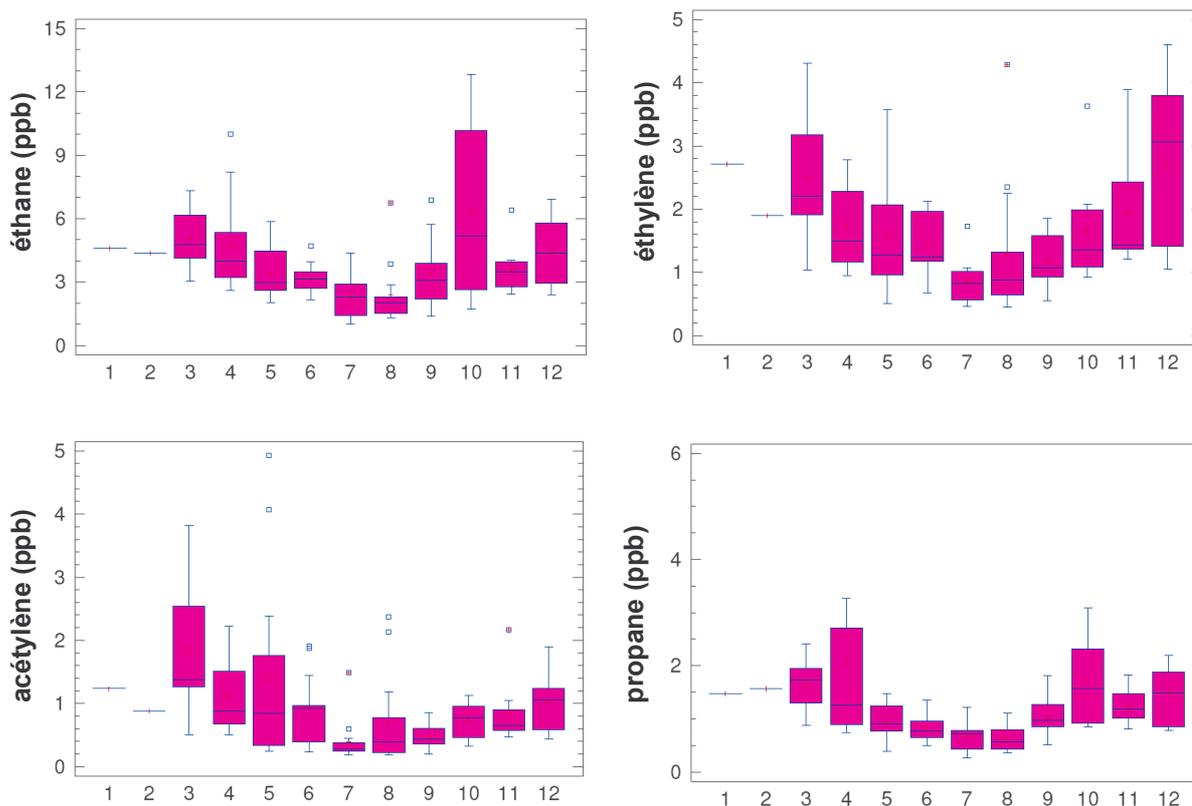
Le site de Nancy est un site « urbain » situé dans une rue canyon comptant 6000 à 15000 véhicules par jour. Les émetteurs proches inventoriés sont le chauffage urbain et les stations de distribution de carburants. Il a fait l'objet d'une étude approfondie puisque cette station de mesure compte 114 échantillons alors que les autres sites ne présentent pas plus de 50 échantillons.

### **6.1. Evolution saisonnière des teneurs ambiantes**

Les données de la base Canist'Air couvraient les années 2005 et 2006, avec des mois moins représentés une année, et plus représentés l'année suivante. Nous avons donc traité ensemble toutes les années d'un même mois, quelle que soit son année afin de mettre en évidence un profil saisonnier plus net.

La Figure 6.1 propose les évolutions saisonnières des teneurs des composés choisis précédemment (§ 5.3) comme étant représentatifs des différentes sources à l'origine des teneurs.

Pour les composés traceurs des émissions automobiles, l'acétylène et le benzène, mais aussi pour l'éthane, l'éthylène, l'acétylène et le propane sur le site « trafic » de Nancy. Ces 4 composés présentent des teneurs hivernales maximales pour des teneurs estivales minimales.



**Figure 6.1 : Evolution saisonnière des teneurs en éthane, éthylène, acétylène et propane à Nancy**

L'éthane et propane, sont des composés à longue durée de vie et ont une source majoritaire et considérée comme constante sur l'année : les fuites de gaz naturel. Les processus dispersifs sont donc les paramètres principaux influençant les teneurs : la hauteur de couche de mélange augmentant en été, les phénomènes de dilution expliquent directement la baisse des teneurs mesurées.

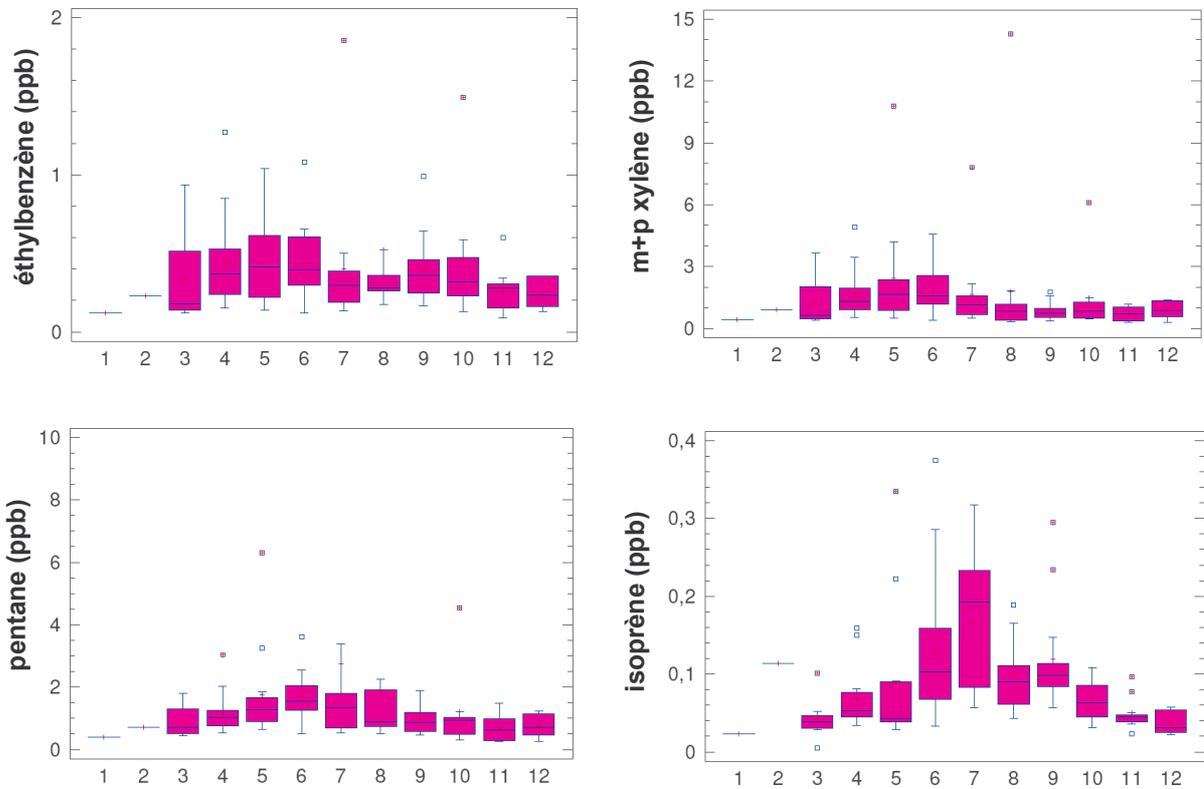
Pour l'éthylène, on peut retenir le même phénomène pour expliquer cette variation des teneurs. Dans le cas de l'éthylène, les principales sources sont des sources de combustion, comme le chauffage urbain, une source qui augmente donc en période hivernale et intensifie le phénomène.

L'acétylène est quant à lui associé aux émissions de gaz d'échappement automobiles, source relativement constante sur l'année, les processus dispersifs expliquent donc ce comportement.

La Figure 6.2 propose les évolutions saisonnières des teneurs en éthylbenzène, m+p xylène, pentane et isoprène sur le site « trafic » de Nancy. Ces quatre composés présentent des teneurs estivales plus élevées que les teneurs hivernales. Pour ces composés, il faut donc imaginer un renforcement des sources en été, suffisant pour effacer l'empreinte saisonnière des phénomènes dispersifs.

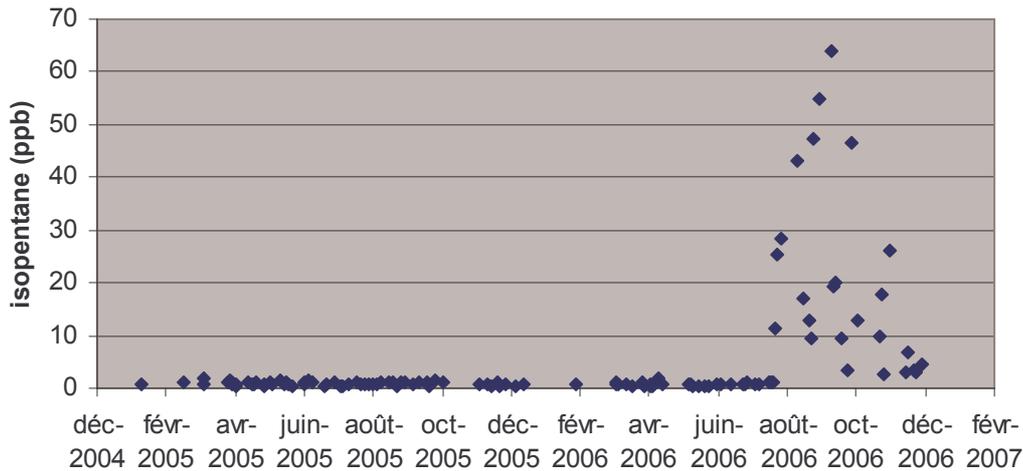
Les composés comme l'éthylbenzène, le m+p xylène et le pentane sont des composés présentant une source évaporative qui s'intensifie largement avec l'élévation de température.

Quant à l'isoprène, son profil saisonnier très marqué est dû à sa source biogénique, assez importante, qui vient s'ajouter à sa source « échappements automobiles » durant l'été.



**Figure 6.2 : Evolution saisonnière des teneurs en éthylbenzène, m+p xylène propane et isoprène à Nancy**

Enfin, ce paragraphe se termine par le cas particulier de l'isopentane (Figure 6.3). Ici le profil n'a rien d'une évolution saisonnière mais relève plutôt de l'apparition d'une source supplémentaire assez intense qu'il faudra identifier. A ce jour les personnes en charge des prélèvements n'ont pas réussi sur le terrain à identifier de manière précise cette source. Il faudra également voir si le phénomène se poursuit en 2007. Notons également qu'aucun phénomène de cette ampleur n'a été mis en évidence sur un autre HCnM si ce n'est les cas du 1,4-dichlorobenzène et du trichloroéthylène cités précédemment (cf § 5.1) et pour lesquels une source très locale a clairement pu être mise en évidence. Il est évident que compte tenu de cette observation, ces composés seront temporairement écartés des analyses de données menées sur ce site.



**Figure 6.3 : Evolution temporelle de l'isopentane à Nancy**

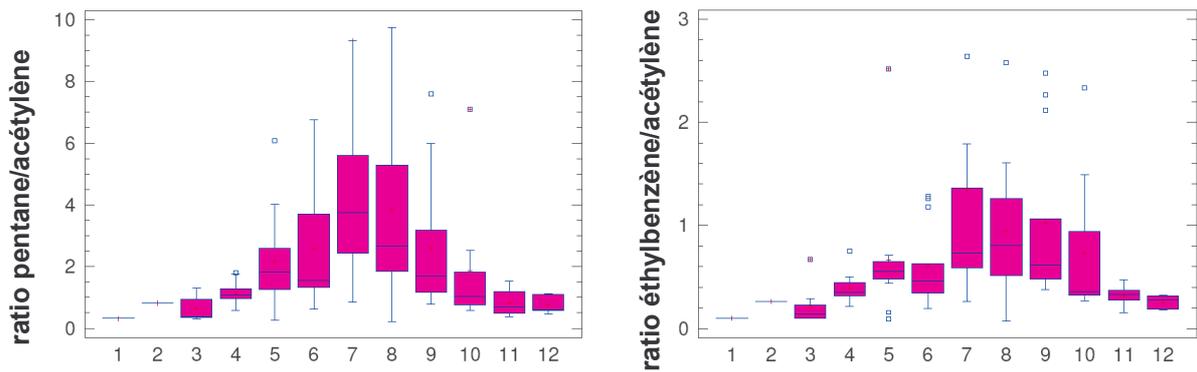
## 6.2. Evolution saisonnière des ratios de teneurs ambiantes

L'étude de l'évolution des rapports des teneurs ambiantes permet d'indexer l'absence ou la présence de mouvements saisonniers dans la distribution des COV à des modifications d'intensité de leurs sources d'émission. En effet, le calcul des rapports élimine les différences provenant des processus de dilution dans l'hypothèse où le temps de transport sources-récepteur est suffisamment court pour rendre les différences de réactivité entre les composés mineurs. Le choix du traceur doit se porter sur un composé faiblement réactif, d'origine unique et connue. Pour cette analyse, ce choix s'est tourné vers l'acétylène sur la base de ces considérations : (1) stabilité de l'acétylène au regard de sa chimie, en particulier avec le radical OH, (2) unicité de sa seule source significative d'émission que sont les gaz d'échappement automobile (Borbon, 2006<sup>11</sup>).

Dans le cas du pentane, comme de l'éthylbenzène présentés sur la figure 6.4, l'ajout d'une source estivale ne fait aucun doute et permet de mettre en évidence la présence de cette source additionnelle de manière beaucoup plus nette que cela n'apparaissait sur le tracé de l'évolution des concentrations (cf figure 6.2).

Les résultats obtenus lors de l'étude de l'évolution des ratios met en évidence toute l'importance de travailler sur ce type de données relatives.

<sup>11</sup> Borbon A., Locoge N., Badol C. Développement d'une méthodologie sources-récepteurs pour la caractérisation des COV dans l'air ambiant, Pollution Atmosphérique, N°188, pp 489-502, 2006.



**Figure 6.4 : Evolution saisonnière des ratios pentane/acétylène et éthylbenzène/acétylène à Nancy**

### 6.3. Evolution des teneurs ambiantes avec la direction du vent

Ce type d'analyse permet d'identifier les grandes sources ponctuelles autour d'un site de mesure. Cependant elle n'a pas pu être mise en œuvre dans le cas du site de Nancy, pour 2 raisons :

- Le relativement faible nombre d'échantillons fait que certaines directions de vent regroupe un nombre d'échantillons très faible (<7), Tableau 6.1
- Dans une rue canyon, les flux de polluants sont canalisés par les immeubles, ce qui pourrait fausser une telle analyse

**Tableau 6.1 : Nombre d'échantillons par direction de vent**

direction de vent	nombre d'échantillons
N	0
NE	18
E	3
SE	18
S	9
SO	60
O	4
NO	2

Il pourra être intéressant de conduire ce type d'analyse lors de l'année 2008 lorsque le nombre d'échantillons collectés sur ce site sera plus important et pourra donc permettre une meilleure représentativité spatiale des concentrations.

## 6.4. Distribution des nuages de points

L'analyse de la distribution des nuages de points pour une paire de composé donnée s'inspire de celle proposée par [Derwent \(2000\)](#) à partir du tracé des concentrations d'un composé en fonction de celles d'un traceur. Ici, l'acétylène reste le composé traceur des émissions de gaz d'échappement automobiles. L'allure du nuage de points renseignera alors sur la ou les origines communes de la paire de composés.

Afin d'évaluer la faisabilité de l'application de cette analyse sur le jeu de données dont nous disposons, nous avons dans un premier temps réalisé cette étude sur deux composés type. Ainsi, le pentane et le m+p xylène, avec une source gaz d'échappements automobiles et une source évaporation ont été choisis pour cette analyse (Figure 6.5). Les graphiques de gauche présentent tous les points de données (114 à Nancy) et les graphiques de droite présentent un zoom.

Même avec les zooms il n'est pas évident de distinguer les deux nuages de points, pourtant les analyses précédentes ont montré deux sources communes à ces deux paires de composés. Le nombre de données est jugé trop faible pour mener à bien ce type d'analyse.

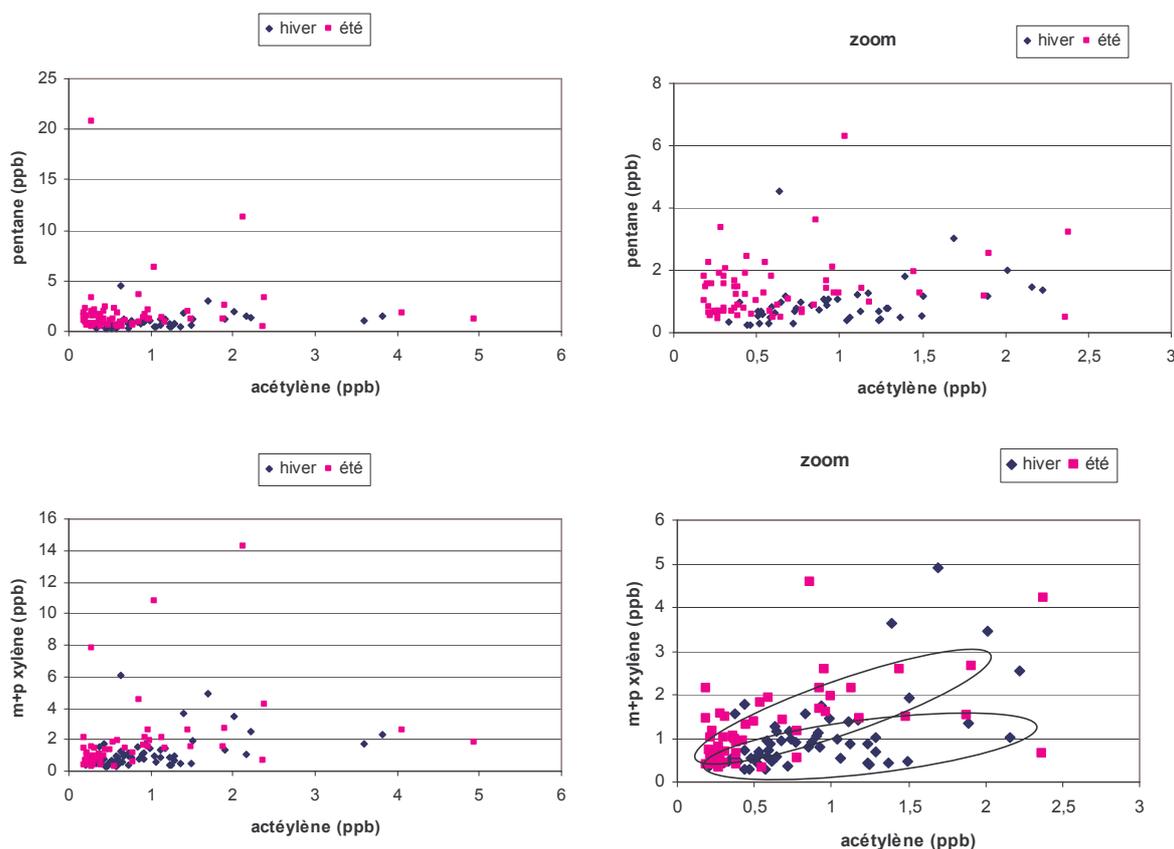


Figure 6.5 : Graphiques en nuages de points

## 7. Conclusions et perspectives

Cette étude a démarré par l'exploitation des données COV à partir de la base de données CANIST'AIR fournie par l'ASPA. Cette base comporte (pour les années 2005 et 2006) 347 échantillons. Ces 347 échantillons se répartissent sur 17 sites de mesure, le nombre d'échantillons par site de mesure pouvant aller de 1 à 114.

Dans un premier temps la base de données a été complétée et mise en forme en collaboration avec l'ASPA de manière à permettre une extraction des données en accord avec l'objectif de cette étude

Pour interpréter au mieux les analyses de données ultérieures, il apparaît important de connaître la représentativité temporelle des échantillonnages prélevés sur chacun des sites. L'analyse conduite sur cette représentativité temporelle a fait apparaître de manière nette que, selon les sites étudiés, elle est très hétérogène (ex : sur le site de l'Hôpital-Mairie, représentativité temporelle particulièrement déséquilibrée avec 90% des données sur automne et hiver). Ces observations sur la représentativité temporelle hétérogène pourront entraîner des biais dans l'évaluation des moyennes et médianes annuelles. Ceci devra également être également pris en compte dans la poursuite de la constitution de la base CANIST'AIR de manière à avoir un échantillonnage pouvant permettre d'établir des comparaisons pertinentes.

Pour l'exploitation de la base de données, cette hétérogénéité temporelle des échantillons mais aussi le faible nombre d'échantillons sur certains sites a entraîné l'exclusion d'une part des données dans l'analyse qui a suivi. Ainsi, 8 sites présentant chacun plus de 19 prélèvements ont été retenus pour l'analyse des données, soit : 3 sites "trafic", 4 sites "urbain" et 1 seul site "industriel". Afin de compléter le jeu de données en termes de site industriel, les données concernant les différents sites de prélèvement d'ESPOL ont été regroupées et intégrées sous la forme d'un seul site industriel. Ainsi, au final un jeu de données de 9 sites : 3 sites "trafic", 4 sites "urbain" et 2 sites "industriel" a été exploité.

En termes de distribution des teneurs pour les 9 sites de typologie différente, les teneurs rencontrées sur les différents sites sont tout à fait cohérentes, pour un même composé la dispersion des points est faible surtout si l'on se limite aux sites de même type, indiquant comme précédemment que le comportement urbain des COV est dirigé par des mécanismes d'ampleur équivalente quel que soit le site à l'échelle nationale. Si on se place à une échelle plus grande au travers des études reportées au plan mondial dans la littérature, il apparaît, de manière générale, que les teneurs mesurées sur les sites français de type urbain sont en excellent accord avec celles mesurées dans plusieurs agglomérations européennes. Les sites français de type trafic présentent des concentrations supérieures mais qui restent néanmoins bien en deçà de ce qui est mesuré sur les agglomérations d'Asie ou d'Amérique.

En termes de composés majoritaires, qu'il s'agisse d'un site « trafic » ou « urbain », l'éthane et l'éthylène sont globalement les composés majoritaires. Le butane se retrouve également parmi les 5 composés majoritaires dans la plupart des sites étudiés quelle que soit leur typologie. La présence de propane et de toluène traduirait plutôt un site de type « urbain » alors que la présence d'acétylène et d'isopentane révélerait un site de typologie « trafic ».

Plutôt qu'à la concentration, si on se réfère à la contribution de chaque composé à la production d'ozone, il est possible de constater une forte cohérence obtenue entre les deux types de sites étudiées puisque les 5 composés majoritaires en terme d'« équivalent propène » sur les sites « urbain » et « trafic » sont les mêmes : éthylène, propène, isoprène, m+p-xylène et 1,2,4-triméthylbenzène.

Une analyse a ensuite été conduite afin d'évaluer dans quelle mesure il est possible de mettre en évidence des composés pour lesquels une corrélation peut être établie entre un paramètre (médiane, moyenne, dispersion des teneurs et la typologie du site). Il apparaît, au travers des résultats obtenus, qu'il est difficile de tirer des conclusions univoques et d'établir un lien direct entre la typologie d'un site et la répartition des teneurs en un ou plusieurs composés spécifiques. On retiendra toutefois que le comportement de plusieurs COV sur le site « trafic » de Besançon M se rapproche de ce qui est observé sur les sites « urbains ». La difficulté de tirer des conclusions nettes peut être attribué à l'hétérogénéité des jeux de données, tant en nombre de données qu'en représentativité temporelle.

En dernier lieu pour ce qui est des analyses conduites en 2007, afin d'étudier dans quelle mesure une base de données relativement importante pourrait permettre une exploitation plus fine des données et ainsi de tirer des conclusions univoques, il a été jugé judicieux de débiter une analyse plus poussée des teneurs mesurées sur le site présentant le plus grand nombre d'échantillons en l'occurrence pour notre cas le site « urbain » de Nancy.

Cette étude se poursuivra en 2008 en se focalisant sur quelques sites pour lesquels le nombre d'échantillons plus important au regard des échantillonnages supplémentaires conduits en 2007 devrait permettre de pouvoir poursuivre de manière plus approfondie les analyses en particulier au travers :

- de l'étude de la représentativité des sites à partir de l'établissement des différentes typologies de sites (vraisemblablement sur la base du ratio des composés afin de s'affranchir des phénomènes de dilution qui peuvent induire une baisse significative des concentrations sur un site, non pas en lien avec l'intensité des sources présentes mais avec l'augmentation des phénomènes de dilution lors des échantillonnages),
- de l'identification des principales sources à l'origine des concentrations pour les sites sur lesquels un nombre suffisant d'échantillons pourra permettre la mise en œuvre de ce type d'exploitation des données.

Au final, au vu des résultats obtenus, il apparaît important, pour réaliser une exploitation scientifique valable d'une telle base de données, de disposer d'un nombre d'échantillons significatif et dont la représentativité temporelle est également répartie tout au long de l'année. Ainsi, même si il avait été envisagé au démarrage de cette étude de travailler initialement à partir de la base de données CANISTAIR fournie par l'ASPA puis ensuite d'élargir cette exploitation aux données compatibles fournies par d'autres AASQA volontaires, il apparaît désormais un intérêt très limité à réaliser cette même analyse à partir de données issues de quelques échantillonnages réalisés à des fins de campagne précises et dont seule l'AASQA détentrice des tenants et aboutissants est en mesure de justifier le plan d'échantillonnage réalisé.

**A N N E X E**

**DOCUMENT DE REFERENCE DE L'ETUDE**



## Etude n° 29 : Caractérisation du comportement spatio-temporel des COV à partir de l'exploitation des données canisters

**Responsable de l'étude : EMD**

### Objectif

L'objectif de cette étude est d'étudier l'intérêt des campagnes de mesure des 31 COV précurseurs à l'aide de canister à partir de l'exploitation scientifique des données de concentrations en COV mesurés par les AASQA depuis 2005 dans différentes régions. Elle devra permettre un transfert à l'ensemble des AASQA d'éléments scientifiques relatifs à l'apport des canisters à la stratégie de surveillance des COV.

### Contexte et travaux antérieurs

Depuis plusieurs années des travaux ont été menés dans la caractérisation du comportement spatio-temporel des COV à partir des données acquises à partir d'analyseurs automatiques mis en place dans plusieurs AASQA. En effet, pour trois d'entre elles, la mesure automatique et continue des COV depuis mai 2001.

Ces travaux ont porté essentiellement sur :

- des recherches bibliographiques concernant les expériences comparables à celle de la France et les exploitations scientifiques réalisées sur ces données
- l'établissement de la base de données d'exploitation globale comprenant les données de concentrations en COV et les données météorologiques
- les visites de chacun des sites de mesure et l'identification des différentes sources susceptibles d'influencer les teneurs ambiantes et la recherche concernant les profils des différentes sources influençant les teneurs mesurées sur les différents sites, en vue de mettre en place une modélisation des contributions, en réalisant éventuellement quelques prélèvements aux alentours des sources afin d'établir nos propres profils
- l'exploitation des résultats en vue d'identifier au travers de l'analyse statistique les différentes sources influençant le site récepteur avec l'analyse d'une part temporelle des résultats de mesures actuellement en cours et ce sur plusieurs pas de temps (horaire, saisonnier) et d'autre part spatiale compte tenu de la dispersion géographique des différents sites concernés (Marseille, Grenoble, Strasbourg, ...) notamment en terme de répartition des COV dans les différentes familles.
- le développement des différentes approches (approches monovariée, bivariée, multivariée au travers de l'analyse en composantes principales) permettant de conduire l'analyse fine des évolutions temporelles des COV. Ce travail a permis de mieux comprendre le comportement temporel des COV sur plusieurs sites soumis à des sources différentes compte tenu des typologies des sites très différentes. Cette analyse a également permis d'identifier les principales sources de COV influençant chacun des sites.
- la réalisation de différentes modélisations visant à évaluer la contribution des différentes sources influençant les teneurs ambiantes. Plusieurs modèles (modèle de régression linéaire simple, CMB, PMF) ont été testés afin de vérifier la cohérence des résultats et de choisir le modèle le mieux adapté à l'exploitation des données de COV. Afin de comparer les deux approches que sont les approches sources-récepteur et les inventaires d'émission, il paraît particulièrement intéressant de comparer les données du cadastre aux résultats obtenus à l'aide de méthodes permettant la quantification des

contributions de ces sources et ce sur au moins un site de mesure. En effet, les résultats des applications CMB ont déjà été utilisées à des fins de validation des inventaires d'émissions.

Depuis quelques années, l'ASPA réalise l'analyse des 31 COV précurseurs de l'ozone présents dans l'air prélevé à l'aide de canisters dans différentes régions (Alsace, Lorraine, Franche Comté, Champagne, Ardenne, Rhône Alpes et Languedoc Rousillon).

Une base de données appelée CANISTAIR a été construite par l'ASPA pour compiler l'ensemble des résultats. D'autres AASQA (Qualit'air, ...) ont également réalisé des campagnes de mesures des COV à l'aide de canisters dans différents cadres.

### **Travaux proposés**

A partir de la base de données CANISTAIR fournie par l'ASPA et complétée par des données compatibles d'autres AASQA volontaires, nous mènerons une exploitation qui portera sur

La première année :

- **l'étude de la répartition spatiale des COV sur des sites de typologies différentes et de l'évolution temporelle des concentrations**
- **la cohérence entre la classification des sites selon leur typologie et les niveaux et ratios des différents COV spécifiques.**

La deuxième année :

- **l'étude de la représentativité des sites** à partir de l'établissement des différentes typologies de sites
- **l'identification des sources.**

### **Renseignements synthétiques – étude 29**

Titre de l'étude		Caractérisation du comportement spatio-temporel des COV à partir de l'exploitation des données canisters	
Personne responsable de l'étude		Nadine LOCOGE	
Travaux	pluri-annuels		
Durée des travaux pluriannuels	2 ans		
Collaboration AASQA	ASPA + AASQA réalisant la mesure de COV par canisters		
Heures d'ingénieur	EMD : 250	INERIS :	LNE :
Heures de technicien	EMD :	INERIS :	LNE :
Document de sortie attendu	Rapport		
Lien avec le tableau de suivi CPT	3) Traitements numériques des données		
Lien avec un groupe de travail	non		
Matériel acquis pour l'étude	-		